

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

**“SÍNTESE DE WO₃ E DE HETEROESTRUTURAS
WO₃/TiO₂ PELO MÉTODO DE OXIDAÇÃO POR
PERÓXIDO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL COMO
FOTOCATALISADORES”**

Isabela Alves de Castro*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Caue Ribeiro de Oliveira

***bolsista FAPESP**

São Carlos - SP

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C355s Castro, Isabela Alves de
Síntese de WO₃ e de heteroestruturas WO₃/TiO₂ pelo método de oxidação por peróxido e avaliação do potencial como fotocatalisadores / Isabela Alves de Castro. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
144 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Fotodegradação. 2. Semicondutor. 3. Heteroestrutura. 4. Water splitting. 5. Fotocatalisador. I. Título.

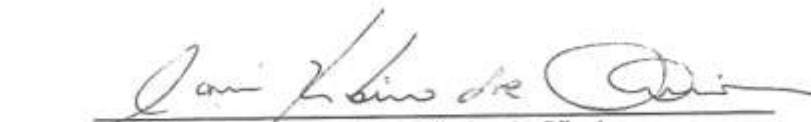


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS


Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

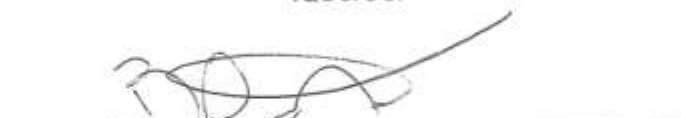
Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Isabela Alves de Castro, realizada em 08/12/2015:


Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira
Embrapa


Profa. Dra. Tânia Regina Giraldo
UNIFAL


Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza
IQSC/USP


Prof. Dr. Bruno Campos Janegitz
UFSCar


Prof. Dr. Waldir Avansi Junior
UFSCar

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais Magda e Sérgio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades e realizações ao longo deste período.

Ao meu orientador Dr. Caue Ribeiro pelos ensinamentos, pela dedicação e atenção durante o desenvolvimento do meu trabalho de doutorado.

Agradeço aos professores Udo Bach e Leone Spiccia, que me receberam durante o doutorado sanduíche na Monash University - Austrália, por todo o suporte, oportunidades e ensinamentos que vão além do aprendizado de química.

À UFSCar, em especial ao departamento de química pela oportunidade de realizar a pós-graduação e aos professores do departamento pelos ensinamentos e contribuições ao trabalho de doutorado, em especial ao LIEC pelo suporte para algumas das análises realizadas. Agradeço também ao LNLS-Campinas e IFSC.

À Embrapa Instrumentação e a todos os técnicos, pela colaboração e estrutura técnico-científica fornecida para o desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

À FAPESP pela bolsa de doutorado concedida (2011/07484-8) e apoio para o desenvolvimento do projeto de doutorado e aCAPES pela bolsa de doutorado sanduíche no exterior concedida (8218-13-7).

Agradeço aos amigos do grupo de pesquisa e também aos demais alunos e pesquisadores na Embrapa Instrumentação pelos bons momentos de trabalho e colaboração, em especial à Gabriela Byzynski.

Agradeço aos amigos de São Carlos e em especial aos amigos da “Vila doChaves”, pela amizade e longos churrascos.

Agradeço aos amigos na Austrália, que me receberam com todo o carinho e respeito e que fizeram com que a minha experiência fora do Brasil fosse a melhor possível.

Agradeço também ao meu namorado Bruno, por todo o amor e dedicação.

Por fim, agradeço imensamente à minha família, que suportaram a distância e à minha ausência por diversas vezes. Obrigada pelas orações, incentivo e confiança.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Nome dado aos materiais usados para produção dos filmes.	39
TABELA 3.2 – Descrição dos materiais sintetizados para obtenção das heteroestruturas HE-2, HE-3 e HE-4.	42
TABELA 3.3 – Descrição dos materiais sintetizados obtenção das heteroestruturas HE-5, HE-6 e HE-7.	43
TABELA 3.4 – Descrição dos materiais sintetizados para obtenção das heteroestruturas HE-8 a HE-14.	45
TABELA 4.1 – Propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais estudados.	61
TABELA 4.2 – Valores determinados para a $J_{\text{máx}}$ e IPCE para os eletrodos estudados em potencial de 1,2 V vs Ag/AgCl.	66
TABELA 4.3 – Descrição dos materiais estudados e correlação ao método de síntese empregado para obtenção de heteroestruturas.	79
TABELA 4.4 – Concentração de W no sobrenadante obtido após a síntese hidrotermal, analisado por ICP-OES.	82
TABELA 4.5 – Valores de pH determinados em cada condição de síntese realizada para obtenção dos materiais HE-3 e HE-4.	86
TABELA 4.6 – Concentração de W no sobrenadante obtido após a síntese hidrotermal para os materiais HE-3 e HE-4, analisado por ICP-OES.	87
TABELA 4.7 – Valores de pH determinados em cada condição de síntese realizada para obtenção dos materiais HE-7, HE-8 e HE-9.	89
TABELA 4.8 – Valores estimados para a energia de <i>band gap</i> dos materiais (E_g), determinados pela Equação de Tauc e valores da área superficial específica (A.S.) dos materiais, determinados pela Equação BET.	93
TABELA 4.9 – Determinação da concentração de W no sobrenadante das sínteses, analisados por ICP-OES.	99

TABELA 4.10 – Valores estimados para a energia de <i>band gap</i> dos materiais (E_g), determinados pela Equação de Tauc e valores da área superficial específica (A.S.) dos materiais, determinados pela Equação BET.	100
TABELA 4.11: Valores de k' obtidos por regressão linear para a cinética de primeira ordem obtida para os materiais precursores e HE-5 a HE-7 sob radiação visível (k'_{vis}) e UV (k'_{UV}).	108
TABELA 4.12: Valores de k' obtidos por regressão linear para a cinética de primeira ordem obtida para os materiais precursores, precursores tratados, HE-8 a HE-14 e misturas físicas, sob radiação visível (k'_{vis}) e UV (k'_{UV}).	113
TABELA 4.13 – Picos de luminescência observados para os materiais e a intensidade relativa normalizada em relação ao material que apresentou maior intensidade para os diferentes comprimentos de onda de excitação.	118
TABELA 4.14 – Valores estimados para o nível de Fermi, determinados através da relação de Mott Schottky e valores da energia de <i>band gap</i> determinados por DRS.	123

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1- Ilustração representativa do mecanismo fotocatalítico de um semicondutor. Fonte: Extraído de VERBRUGGEN.³⁷8
- FIGURA 1.2 - Representação esquemática do diagrama de energia para fotocatalise da quebra da água. (a) Utilização de fotocatalisador em uma etapa para a excitação eletrônica e (b) a utilização de estrutura em “Z” para catálise da quebra da água representada pela excitação eletrônica em duas etapas. Fonte: Extraído de HISATOMI et al.⁴²10
- FIGURA 1.3- Representação esquemática dos diagramas de bandas de energia dos três tipos de heterojunções. E_{vac} representa o ponto referencial de energia (vácuo); E_c é a energia da banda de condução; E_v é a energia da banda de valência; E_f é a energia de Fermi; ϕ é a função trabalho e χ é a eletroafinidade. Fonte: Extraído de MENDONÇA.⁵⁸14
- FIGURA 1.4 - Imagem HRTEM do material contendo as duas fases cristalinas caracterizadas por diferentes morfologias e diagrama ilustrando a estrutura de bandas de energia na separação dos pares elétron-buraco que ocorre na interface da heteroestrutura TiO_2 – anatase/brookite. Fonte: Extraído de JIAO et al.¹²16
- FIGURA 1.5 - Diagrama ilustrando a estrutura de bandas da heteroestrutura WO_3/TiO_2 (grandezas fora de escala). E_0 representa o ponto referencial de energia (vácuo); E_g representa a energia de *band gap*; E_f é a energia de Fermi; E_f' é a energia do nível de Fermi alinhada pelo contato entre as estruturas; ϕ é a função trabalho e χ é a eletroafinidade.17
- FIGURA 1.6 –Efeito da variação do potencial aplicado (E) na estrutura de bandas de um semicondutor tipo n (E_v , E_c , E_f). (a) $E > E_{BP}$. (b) Situação onde o semicondutor está no seu potencial de banda plana, $E = E_{BP}$. (c) $E < E_{BP}$. Fonte: Extraído de BOTT.⁷⁴22
- FIGURA 1.7 - Variação na densidade de corrente versus o potencial aplicado para as estruturas de WO_3 e TiO_2 . Fonte: Extraído de OLIVEIRA et al.⁹24

FIGURA 3.1 – Fluxograma descritivo das etapas do procedimento de síntese para obtenção do TiO ₂	37
FIGURA 3.2 – Representação esquemática das etapas de síntese realizadas para obtenção de heteroestruturas. Etapa I) precursores na forma de peroxo-complexos estáveis. Etapa II) peroxo-complexo de tungstênio e óxido pré-formado de TiO ₂ . Etapa III) óxidos pré-formados como “blocos de construção”.	39
FIGURA 3.3 – Fluxograma com as principais etapas da síntese para o material HE-1.....	40
FIGURA 3.4 – Fluxograma com as principais etapas da síntese das heteroestruturas HE-2, HE-3 e HE-4.	41
FIGURA 3.5 – Fluxograma com as principais etapas da síntese das heteroestruturas HE-5, HE-6 e HE-7.	43
FIGURA 3.6 – Fluxograma com as principais etapas da síntese das heteroestruturas HE-8 a HE-15, obtidas a partir dos óxidos pré-formados.	44
FIGURA 3.7 – Estrutura do corante Rho-B utilizado para os testes fotocatalíticos.....	49
FIGURA 3.8 – Imagem do fotoreator termostaticado utilizado nos experimentos fotocatalíticos.....	50
FIGURA 3.9 – Imagem da célula fotoeletroquímica utilizada e o eletrodo de trabalho imergido.	52
Figura 3.10 – (a) Célula eletroquímica para os testes com filmes sob iluminação UV e (b) detalhe dos eletrodos em contato com a solução do eletrólito.....	54
FIGURA 4.1 – (a) DRX analisado para os pós (material precursor e materiais obtidos por síntese hidrotérmica) e (b) para os filmes depositados para produção dos eletrodos. (c) DRX para o material precursor calcinado (H ₂ WO ₄).....	56
FIGURA 4.2 – MEV para os materiais na forma de pó (coluna da esquerda) e para os correspondentes filmes depositados em FTO (coluna da direita).	60

FIGURA 4.3 – Espectro de reflectância difusa UV-visível normalizados pela Equação de Tauc para os materiais após síntese hidrotérmica (a) e para os materiais após calcinação para produção dos filmes (b).	63
FIGURA 4.4 – (a) Fotocorrente versus potencial medidos para os filmes sob iluminação de intensidade correspondente a iluminação solar e sem iluminação (escuro). (b) Sob iluminação alternada (luz ligada e luz desligada - em intervalos pré-determinados). O eletrólito utilizado foi 0,2 molL ⁻¹ KCl/HCl a pH = 2 e o potencial foi aplicado a uma taxa de 5 mVs ⁻¹ de 0 a 1,7V vs Ag/AgCl.	65
FIGURA 4.5 – (a-c) Mott Schottky determinado para os filmes de WO ₃ em solução de KCl/HCl (pH 2) e frequência de 27 Hz.(d) Ilustração para o diagrama de energia dos filmes produzidos em relação aos potenciais padrão de eletrólise da água.	69
FIGURA 4.6 – Fotocorrente medida sob iluminação de 0 a 3 intensidades solares para os eletrodos (a) E-1, (b) E-2 e (c) E-3. Correlação entre a intensidade de luz e a densidade de corrente (<i>J</i>), para os diferentes eletrodos avaliados (d). O eletrólito utilizado foi 0,2 M KCl/HCl a pH = 2 e o potencial foi aplicado a velocidade de varredura de 5 mVs ⁻¹ de 0 a 1,7 V vs Ag/AgCl.	72
FIGURA 4.7 – Testes para avaliação da estabilidade dos eletrodos durante 12 horas. O eletrólito usado foi 0,2 M KCl/HCl, pH = 2 e potencial aplicado de 1 V vs Ag/AgCl.	73
FIGURA 4.8 – MEV obtido para E-1 antes do experimento de 12 horas (a) e após o experimento (b).	74
FIGURA 4.9 – IPCE versus comprimento de onda para os diferentes eletrodos estudados. Potencial aplicado de 1V vs Ag/AgCl em pH = 2. Filtros foram usados com largura da banda de 10 nm, nos comprimentos de 370, 390, 410, 430, 450, 470 e 490 nm acoplados para uso no simulador solar AM1,5G e 150W.	76

FIGURA 4.10 – DRX para as estruturas obtidas pelo tratamento hidrotérmico (a) P-2 e (b) P-6.	81
FIGURA 4.11. Padrão de DRX obtido para o material HE-1.	82
FIGURA 4.12 – Padrões de DRX dos precursores (P-2 e P-6) e dos materiais HE-2, HE-3 e HE-4.	84
FIGURA 4.13 – DRX para os materiais precursores (P-2 e P-7) e heteroestruturas HE-5, HE-6 e HE-7.	89
FIGURA 4.14 – Imagens por MEV com emissão de campo para os materiais (a) P-2, (b) P-7, (c) HE-5, (d) HE-6 e (e) HE-7.	90
FIGURA 4.15 – Imagem obtida por MEV para a amostra HE-7 (a) e mapas de EDX de Ti (b) e de W (c) para esta amostra. Gráfico EDX para a imagem analisada (d).....	92
FIGURA 4.16 – Espectro de reflectância difusa UV-visível corrigidos pela relação de Tauc. Óxidos precursores (a) e para os materiais HE-5, HE-6 e HE-7 (b).	92
FIGURA 4.17 – a) DRX para os materiais. b) Espectro Raman.....	96
FIGURA 4.18 – Imagem Raman para o material HE-9 (a) e seu espectro Raman característico para região 1 (b) e região 2 (c).	97
FIGURA 4.19 – DRX realizado para o material HE-11 obtido por síntese hidrotermal e para a correspondente mistura física MF-2, sem tratamento térmico.	98
FIGURA 4.20 – Espectro de UV-visível no modo reflectância difusa corrigidos pela relação de Tauc para os materiais precursores (P-2 e P-7) e para HE-8 a HE-14.	99
FIGURA 4.21 – MEV-FEG para o P-2 (a) e (b), HE-11 (c) e (d).	101
FIGURA 4.22 – Imagens por HRTEM para as amostras P-7 (a), P-2 (b), HE-11 (c) e (d), HE-14 (e) e (f).	102

FIGURA 4.23 – Perfil de fotodegradação para a Rho-B na presença de P-7 e iluminação UV (a). Cinética de fotodegradação da Rho-B sob radiação visível (b) e UV (c). Gráfico que representa a fotodegradação por unidade de área obtida para a cinética de fotodegradação sob iluminação UV (d).	108
FIGURA 4.24 – (a) Curvas de degradação fotocatalítica para os materiais sob iluminação visível, (b) sob iluminação UV e (c) para misturas físicas e materiais precursores tratados sob iluminação UV. (d) Gráfico que representa a fotodegradação por unidade de área obtida para a cinética de fotodegradação sob iluminação visível e (e) sob iluminação UV.	112
Figura 4.25 – Relação entre a concentração de tungstênio nas heteroestruturas e a constante de velocidade sob iluminação visível e UV.	117
FIGURA 4.26 – Espectros de luminescência obtidos para os materiais precursores e heteroestruturas (HE-8 a HE-14) para os comprimentos de onda de (a) 254 e (b) 440 nm.	118
FIGURA 4.27 – DRX (a) e DRS (b) obtido para os materiais na forma de filme.	121
FIGURA 4.28 – Gráfico de Mott Schottky obtido para os materiais na forma de filme com iluminação UV (a) filme P-2 e (b) filme P-7. Solução de eletrólito Na_2SO_4 0,05 mol.L ⁻¹ (pH 7) para a frequência de 9 kHz.....	123
FIGURA 4.29 – Potenciais de Fermi obtidos por meio da relação de Mott-Schottky para os materiais na forma de filme em solução de Na_2SO_4 0,05 mol.L ⁻¹ (pH 7).	124

RESUMO

SÍNTESE DE WO_3 E DE HETEROESTRUTURAS WO_3/TiO_2 PELO MÉTODO DE OXIDAÇÃO POR PERÓXIDO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL COMO FOTOCATALISADORES. O uso de semicondutores para aplicações ambientais e na fotoconversão solar tem sido amplamente explorado recentemente. Devido a pesquisas intensivas sobre energias renováveis como a reação de produção fotoeletroquímica de H_2 a partir da água, o desenvolvimento de novos catalisadores tem sido investigado. O óxido de tungstênio – WO_3 – é um material promissor para tais aplicações, entretanto, a posição da sua banda de condução possui valores mais positivos que o potencial de redução da água, e desta forma este material não tem a habilidade de reduzir diretamente o H^+ para H_2 . Na primeira parte, este trabalho aborda a síntese de WO_3 pelo método dos peróxidos oxidantes (OPM), como um catalisador promissor para esta reação. Foi observado deslocamento nas bandas de energia para o filme de WO_3 obtido pela rota OPM em relação ao óxido obtido pela rota convencional, determinado pela relação de Mott Schottky e estes resultados caracterizam a efetiva reação *water splitting*. Na segunda parte, foi investigado a formação de heteroestruturas de TiO_2 com WO_3 , no acoplamento entre as estruturas eletrônicas dos óxidos semicondutores para obtenção de sistemas mais ativos em processos fotocatalíticos. A síntese de heteroestruturas WO_3/TiO_2 foi avaliada pelo método hidrotérmico utilizando três rotas distintas: (I) precursores na forma de peroxo-complexos estáveis; (II) peroxo-complexo de tungstênio e óxido pré-formado de TiO_2 e (III) óxidos pré-formados como “blocos de construção”. De acordo com os resultados obtidos por caracterização eletroquímica, os parâmetros eletrônicos (posições de banda de energia, nível de Fermi e migração de cargas) influenciaram na atividade fotocatalítica de heteroestruturas obtidas por rotas sintéticas distintas. Os materiais foram investigados na reação defotodegradação do corante orgânico (Rodamina-B) sob

iluminação visível e UV. Observou-se que o mecanismo de crescimento das estruturas desempenha um papel significativo nas propriedades finais dos catalisadores produzidos, e uma influência direta sobre a fotoatividade destes. As posições do nível de Fermi para os materiais foi determinada a partir da caracterização eletroquímica pela relação de Mott Schottky e o diagrama de energia determinado experimentalmente é consistente com a formação de uma heteroestrutura tipo II para WO_3/TiO_2 e está de acordo com relatos recentes na literatura. Como consequência, os elétrons e buracos fotogerados podem estar espacialmente distribuídos nas fases cristalinas em contato e a taxa de recombinação é inibida, o que é eficaz para reações catalíticas. Além disso, em relação ao diagrama de energia obtida para as heteroestruturas, é possível do ponto de vista termodinâmico, a utilização como candidatos promissores para a reação fotoeletrocatalítica de *water splitting*, uma vez que os potenciais são energeticamente favoráveis para esta reação.

ABSTRACT

WO₃ AND WO₃/TiO₂ HETEROSTRUCTURES SYNTHESIZED THROUGH OXIDANT PEROXIDE METHOD AND THEIR POTENTIAL USE AS PHOTOCATALYSTS. The use of semiconductors for environmental applications and solar photoconversion has been widely explored recently. Due to the intensive researches on renewable energy such as the photoelectrochemical H₂ evolution from water splitting reaction, the design of new catalysts has been investigated. In this context, tungsten oxide – WO₃ – is a promising catalyst for such application, however its conduction band is located at a more positive potential than the potential of water reduction, as a result WO₃ does not have the ability to reduce H⁺ to H₂. In the first part, this work deals with the synthesis of WO₃ by the oxidant peroxide method, as a promising catalyst for this reaction. Tuning of the band-edge levels for the different synthesized catalysts was verified from Mott Schottky plot, and it represents the effective photoelectrocatalytic water splitting. In the second part, the study of heterostructuring TiO₂ with WO₃ was investigated because of the possibility to mitigate the recombination of electron–hole pairs and therefore obtain more active systems for photocatalytic applications. The synthesis of WO₃/TiO₂ heterostructures was evaluated by hydrothermal method using three different routes: (I) precursors used as peroxo-complexes; (II) tungsten peroxo-complex and TiO₂ pre-formed oxide; (III) pre-formed oxides as building blocks. The results showed by electrochemical characterization demonstrated how the electronic parameters (band edge positions, Fermi level energy and charge migration) affect the photocatalytic activity of heterostructures obtained by the distinct synthetic routes. The as-synthesized materials were investigated toward the photodegradation of organic dye (Rhodamine-B) under visible and UV illumination. The growth mechanism was observed to play a significant role in governing surface and interfacial properties, which has a direct influence on

materials photoactivity. The band edge positions for the materials was determined from Mott Schottky plot and the experimentally determined energy diagram is consistent with the formation of a type II heterostructure for WO_3/TiO_2 and it is well correlated to recent reports in literature. As a result, the photogenerated electrons and holes can be spatially distributed in two different crystalline phases in contact and the charge recombination is inhibited, which is efficient for photocatalytic reactions. Additionally, regarding the energy diagram obtained for the heterostructures, it is possible from the thermodynamic aspect the use of those structures as promising candidates for the photoelectrocatalytic water splitting, since the band positions are sufficiently large to overcome the character of this reaction.

PUBLICAÇÕES

1. CASTRO, ISABELA A., AVANSI, W., RIBEIRO, C. “WO₃/TiO₂ heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties”. *CrystEngComm*, **16**: 1514, 2014.
2. CASTRO, ISABELA A., OLIVEIRA, J. A., PARIS, E. C., GIRALDI, T., RIBEIRO, C. “Production of heterostructured TiO₂/WO₃ nanoparticulated photocatalysts through a simple one pot method”. *Ceramics International*, **41**: 3502, 2014.
3. CASTRO, I.A., BYZYNSKI, G., FEKETE, M., SPICCIA, L., BACH, U., RIBEIRO, C. “Photoelectrochemical water splitting process driven by WO₃ structures synthesized through hydrothermal method”. Artigo em submissão no *Journal of Power Sources*.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 –Considerações iniciais	1
1.2 – Estudos de processos fotocatalíticos	5
1.3 – A reação <i>water splitting</i>	6
1.4 – O potencial de utilização do WO_3 para reação <i>water splitting</i>	9
1.5 – Aplicação de semicondutores heteroestruturados em processos fotocatalíticos	13
1.6 – Estrutura de bandas para semicondutores.....	19
1.7 – Rotas sintéticas para obtenção das estruturas de semicondutores	25
1.8 – Comentários gerais	29
2 – OBJETIVOS	31
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 – Síntese dos óxidos precursores: WO_3 e TiO_2	33
3.1.1 – Síntese hidrotermal do WO_3 utilizando o método de oxidação por peróxidos – OPM	34
3.1.2 – Síntese hidrotermal convencional do WO_3	34
3.1.3 – Síntese do TiO_2 utilizando o método de oxidação por peróxido – OPM	35
3.2 – Síntese de filmes a partir de estruturas de WO_3	37
3.3 – Síntese das heteroestruturas $WO_3:TiO_2$ Método Hidrotermal.....	39
3.3.1 – Peroxo-complexos estáveis	40
3.3.2 – Peroxo-complexo de tungstênio e óxido pré-formado de TiO_2 ...	42
3.3.3 – Óxidos pré-formados como “blocos de construção”.....	43
3.4 – Caracterização dos materiais	45
3.4.1 – Medidas de difração de raios X (DRX).....	45
3.4.2 – Espectroscopia Raman	45
3.4.3 – Medidas de área superficial específica.....	46
3.4.4 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	46

3.4.5	– Espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis.....	47
3.4.6	– Espectros de emissão óptica com plasma acoplado individualmente (ICP-OES).....	48
3.4.7	– Fotoluminescência.....	48
3.4.8	– Atividade fotocatalítica	49
3.4.9	– Testes fotoeletroquímicos	51
4	– RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	- Síntese de estruturas de WO ₃	55
4.1.1	– Caracterização física e química das estruturas de WO ₃	55
4.1.2	– Caracterização fotoeletroquímica dos filmes obtidos	64
4.2	– Conclusões parciais	77
4.3	– Estudo comparativo sobre as rotas de síntese para obtenção de heteroestruturas WO ₃ /TiO ₂	78
4.3.1	– Precursores peroxo-complexos estáveis.....	79
4.3.2	– Precursores peroxo-complexo de tungstênio e TiO ₂ pré-formado	88
4.3.3	– Óxidos pré-formados como “blocos de construção”.....	94
4.4	– Análise da atividade fotocatalítica para as heteroestruturas WO ₃ /TiO ₂ obtidas por diferentes rotas	104
4.4.1	– Propriedades fotocatalítica na degradação da Rho-B	106
4.4.2	– Caracterização eletroquímica	120
4.5	– Conclusões parciais	127
5	– CONCLUSÕES	129
6	– SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
7	– REFERÊNCIAS.....	133

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações iniciais

Estudos envolvendo a captura da radiação proveniente do sol e utilização como fonte energética para diversos processos é uma estratégia importante para questões ambientais e de interesse econômico, como na remediação ambiental e na geração de energia limpa e renovável como, por exemplo, o hidrogênio. A energia proveniente da radiação solar tem sido muito explorada por se tratar de uma fonte energética inesgotável e com grande potencial.¹ Neste contexto, a utilização de semicondutores para conversão da energia – sistemas fotocatalíticos – tem se destacado devido ao baixo custo e eficiência. A atividade destes materiais pode ser associada a diversos fatores, tais como absorção da radiação luminosa e separação efetiva das cargas, que podem levar a formação de espécies oxidativas e promover, conseqüentemente, reações redox na superfície de semicondutores.²

O TiO_2 é um material conhecido por possuir elevada estabilidade e eficiência na absorção da energia luminosa, dessa forma, ele tem sido utilizado em processos de purificação de água e ar, controlador de odores, e principalmente em processos fotocatalíticos.³ Este material foi utilizado como catalisador em um estudo pioneiro onde foi realizado a fotólise da água em seus componentes H_2 e O_2 – reação denominada *water splitting* – sob iluminação na região UV do espectro eletromagnético.⁴ Este estudo foi o impulsionador de outros trabalhos baseados no potencial de utilização de estruturas de semicondutores para eficiente conversão da radiação luminosa. Entretanto, o TiO_2 apresenta algumas desvantagens para aplicações em processos fotocatalíticos como, necessidade de uma energia relativamente alta para sua ativação – é necessário radiação na região UV – e uma recombinação dos pares elétron-buraco relativamente rápida, o que pode acontecer em poucos

nanossegundos após a sua excitação eletrônica pela absorção da radiação incidida, eliminando grande parte da energia investida na forma de calor e não ocorrendo a formação das espécies oxidativas de interesse.^{5,6}

Durante as últimas décadas foi extensivamente estudada a utilização de semicondutores para a reação *water splitting*, sob iluminação UV e também visível.⁷ Dentre os materiais semicondutores estudados, o WO_3 tem se destacado devido a possibilidade de obtenção de estruturas cristalinas e tamanho de partículas variáveis que podem ser resultantes da metodologia de síntese empregada. Este semicondutor apresenta grandes vantagens para a aplicação na reação *water splitting* devido a possibilidade de utilização da radiação visível, o que torna esta reação ativa sob iluminação solar.^{8,7}

Já para processos de remediação ambiental, o WO_3 não apresenta elevada fotoatividade na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, quando comparado à fotoatividade do semicondutor mais estudado, o TiO_2 . O uso de fotocatalisadores para a remediação ambiental tem sido considerado uma alternativa promissora para tecnologias de tratamento de águas contaminadas e podem ser usados para degradação de compostos não biodegradáveis e/ou como um pré-tratamento de contaminantes orgânicos recalcitrantes.⁹

Diversos trabalhos têm reportado estratégias para obtenção de sistemas mais ativos. Entre elas estão envolvidos estudos de modificação da superfície, dopagem e o acoplamento de dois ou mais semicondutores.¹⁰ A utilização de semicondutores onde duas fases cristalinas distintas são sintetizadas com conseqüente formação de uma interface cristalina tem apresentado resultados promissores no aumento da absorção da radiação luminosa e principalmente da possibilidade de aumento do tempo de vida das cargas foto-geradas, diminuindo o processo de recombinação das mesmas e promovendo a eficiência fotocatalítica a partir da associação de estruturas distintas. Estes acoplamento entre duas estruturas de semicondutores são

denominados heteroestruturas e geralmente sistemas heteroestruturados são observados após tratamentos térmicos a elevadas temperaturas.^{11,12,13,14,15}

A síntese de sistemas heteroestruturados de TiO_2 com outros semicondutores ou até mesmo com fases mistas deste mesmo óxido, tem se mostrado como um caminho efetivo que pode levar a melhora no seu desempenho fotocatalítico. Conseqüentemente, o aumento na faixa de absorção da radiação também é esperado, com a combinação de diferentes estruturas eletrônicas.¹⁶

Um material bastante utilizado comercialmente, o P25, é um exemplo de material heteroestruturado que tem apresentado grandes vantagens na descontaminação de águas por contaminantes orgânicos. Este material consiste na junção das fases cristalinas anatase e rutilo do TiO_2 , com aproximadamente 70% da fase anatase ou mais, e o rutilo como fase minoritária. Para melhor investigação das propriedades fotocatalíticas destes materiais é necessário o entendimento e elucidação da estrutura eletrônica e distribuição dos potenciais de bandas e de Fermi na heterojunção.¹⁷ É bem conhecido que os potenciais energéticos são responsáveis pelos efeitos de transferência eletrônica e fotoativação para semicondutores. Neste contexto, os processos fotoeletroquímicos que ocorrem na superfície de semicondutores em contato com uma solução de eletrólito podem ser a chave para interpretação das propriedades intrínsecas de materiais semicondutores como a estrutura eletrônica e os fenômenos que ocorrem na interface.^{18,17}

Alguns trabalhos na literatura tem demonstrado a necessidade de melhor interpretação dos fenômenos que ocorrem na interface cristalina em sistemas heteroestruturados.^{19,20} Entre estes trabalhos, tem se destacado a investigação do efeito do alinhamento no nível de Fermi e a sua influência para os potenciais das bandas de valência e de condução na estrutura cristalina e na atividade em processos fotocatalíticos. Por meio destas investigações a otimização dos potenciais energéticos para os semicondutores podem ser

estudados para a eficiente coleta da radiação e aumento no tempo de vida das cargas fotogeradas.

O WO_3 é um material muito estudado no acoplamento com TiO_2 , e apresenta uma ampla faixa de valores de *band gap*, dependendo da sua fase cristalina.²¹ Alguns trabalhos têm reportado o aumento na absorção da radiação visível assim como a diminuição na recombinação das cargas (e^-/h^+), quando no acoplamento das estruturas de WO_3/TiO_2 . A diferença nos valores de *band gap* destes materiais é reportada como responsável pelo comportamento descrito por diversos autores.^{22,23,24}

Entretanto, a obtenção de heteroestruturas com elevada atividade fotocatalítica requer um processo de síntese controlado, para que não haja presença de contaminantes no material final.²⁵ Métodos simples e limpos para obtenção de semicondutores com um elevado controle de síntese e sem a necessidade de utilização de aditivos são extensivamente estudados. Entre eles, o método hidrotermal tem se destacado por se tratar de um método simples e com possibilidade de um maior controle de síntese, que se deve a possibilidade de variação de alguns parâmetros durante a síntese tais como temperatura, pH, tempo, entre outros, que podem levar a um maior controle do tamanho de partícula e da fase cristalina desejada, sem a presença de contaminantes no produto final, por se tratar de uma síntese realizada utilizando a água como solvente.¹⁴

A rota química de síntese pelo método de oxidação por peróxido (do inglês, *oxidant peroxide method* - OPM) é uma estratégia interessante por se tratar de uma rota limpa onde os produtos desta síntese são a água e o peróxido de hidrogênio. Diversos trabalhos tem reportado a utilização desta rota sintética, assistida pela síntese hidrotérmica, para obtenção de estruturas ativas para processos fotocatalíticos.^{26,11}

Neste contexto, a rota OPM foi utilizada para a obtenção das estruturas WO_3 e TiO_2 e cristalizadas pelo método hidrotermal. Foi realizado o

estudo da síntese de diferentes estruturas cristalinas de WO_3 e utilização na reação fotocatalítica *water splitting*. Foi também realizado um estudo detalhado para obtenção de heteroestruturas $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$ e avaliação dos parâmetros de síntese para produção de sistemas mais ativos em reações fotocatalíticas na degradação de contaminantes orgânicos em água. A formação de sistemas heteroestruturados pode ser conferida através de colisões entre partículas que são observadas durante o tratamento hidrotermal. Dessa forma, foi estudado como modelo o sistema $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$ para verificação do efeito das propriedades eletrônicas (*band gap*, energia de Fermi e migração de cargas) na atividade fotocatalítica para as heteroestruturas obtidas de acordo com a síntese empregada. É esperado com esse trabalho o entendimento dos efeitos que ocorrem na interface cristalina de heteroestruturas para melhor utilização destes materiais em processos fotocatalíticos.

1.2 – Estudos de processos fotocatalíticos

O desenvolvimento de materiais com potencial de aplicação em processos fotocatalíticos tem sido foco de diversas pesquisas científicas na atualidade. Segundo NAKATA e FUJISHIMA,²⁷ o estudo destes processos têm se direcionado basicamente para duas linhas de pesquisa de interesse: para a remediação ambiental e para a geração de energia.

A partir dos anos 70, após a crise do óleo e sob influência da possibilidade de um aquecimento global causado pelo uso extensivo de combustíveis fósseis, pesquisas foram direcionadas para a possibilidade de utilização da energia proveniente da radiação solar. Neste contexto, FUJISHIMA E HONDA²⁸ realizaram um estudo pioneiro, no qual eles demonstraram a possível reação fotocatalítica da quebra das ligações presentes na molécula de água em O_2 e H_2 . Estes experimentos foram conduzidos utilizando como catalisador o semicondutor de TiO_2 , uma vez que a reação

fotoquímica da quebra da água não é energeticamente favorável utilizando apenas a energia da radiação solar.

A eletrólise da água requer uma diferença de potencial maior que 1,23 V, entretanto, é possível através da utilização de semicondutores, a catálise da quebra da água em menores comprimentos de onda, como na região do espectro solar. Os autores realizaram o estudo desta reação fotocatalítica (conhecida como a sua denominação em inglês - *water splitting*) em comprimentos de onda menores que 415 nm, que corresponde a energia de *band gap* do semicondutor TiO₂. A partir deste estudo pioneiro, diversos trabalhos mostraram ser possível a utilização da radiação solar para a reação *water splitting* em sistemas fotoeletroquímicos.^{29,30}

A conversão da radiação solar para geração de energia utilizando semicondutores nanoestruturados tem apresentado grande potencial como alternativa limpa e economicamente viável para substituição da utilização de combustíveis fósseis através do armazenamento da energia solar, como exemplo na forma do gás H₂. A utilização do H₂ como fonte de energia limpa e renovável é bastante estudada devido a elevada capacidade energética por massa, conferida na ligação H-H, comparada a capacidade energética por massa para o petróleo. Devido a essas vantagens, o H₂ tem sido apontado como fonte de energia promissora. Além disso, os produtos de emissão da utilização de H₂ como combustível em veículos é a água, não emitindo produtos nocivos ao meio ambiente.^{31,32}

1.3 – Areakão *water splitting*

Uma célula fotoeletroquímica consiste em um ânodo e um cátodo que são responsáveis pela conversão da energia dos fótons em energia química. Nestes dispositivos um dos eletrodos apresenta atividade na presença de luz, geralmente o anodo, que é responsável pela absorção da radiação que fornecerá

energia para a reação química. A conversão da luz solar é realizada através da quebra da água nos gases oxigênio, que ocorre no fotoanodo, e hidrogênio, que ocorre no cátodo. O fotoanodo mais usado em células fotoeletroquímicas é o semicondutor TiO_2 .³³

Os materiais semicondutores possuem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores devido a suas estruturas eletrônicas. Devido a quantidade infinitesimal de átomos presentes, a estrutura eletrônica é definida em termos de bandas de energia constituídas por orbitais atômicos de átomos individuais. Estas bandas de energia constituídas por um grande número de orbitais podem ser consideradas como um nível energético contínuo e são caracterizadas por uma banda de valência preenchida (E_V) e uma banda de condução vazia (E_C), quando em seu estado fundamental. A diferença de energia entre estas bandas é denominada *band gap* (E_g) do semicondutor.^{34,35}

Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior à energia de E_g , um elétron (e^-) é promovido para a banda de condução, gerando uma lacuna ou buraco (h^+) na banda de valência. O elétron e o buraco podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor, como exemplificado na representação esquemática da Figura 1.1. Por exemplo, como na fotodegradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso, o h^+ pode reagir com doadores de elétrons, que são frequentemente os poluentes orgânicos ou íons hidroxila adsorvidos na superfície do catalisador para formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que podem oxidar contaminantes orgânicos devido ao seu elevado potencial de oxidação. Por outro lado, os aceptores de elétrons presentes na E_C neste sistema são moléculas de oxigênio que podem sofrer reação de redução que podem direcionar outras reações para formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$).¹⁷

É importante notar que a posição das bandas energéticas (E_V e E_C) fornecem o potencial de oxidação e de redução do semiconductor, como apresentado na Figura 1.1 em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (do inglês *Standard Hydrogen Electrode* – SHE). Na ausência de apropriados “sequestradores” para os buracos e elétrons, a energia armazenada é dissipada dentro de poucos nanossegundos pela recombinação destes, como dito anteriormente, inibindo subseqüentes reações. Caso um “sequestrador” consiga aprisionar o elétron na banda de condução, a recombinação é evitada e reações redox podem ocorrer na superfície deste semiconductor.^{36,37}

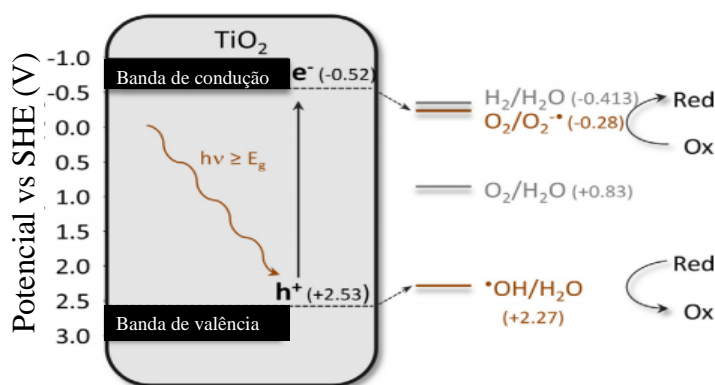


FIGURA 1.1 - Ilustração representativa do mecanismo fotocatalítico de um semiconductor. Fonte: Extraído de VERBRUGGEN.³⁷

Embora o TiO_2 seja um material muito estudado em aplicações fotocatalíticas devido a sua elevada estabilidade, não toxicidade e baixo custo, entretanto o desenvolvimento de fotocatalisadores com melhor performance ainda é um desafio em função de dois pontos principais como: (1) a rápida recombinação do par elétron-buraco fotogerado e (2) a baixa utilização da radiação solar. Uma vez que o TiO_2 apresenta um *band gap* de 3,2 eV para sua fase mais ativa em processos fotocatalíticos – fase anatase, ele pode ser excitado apenas em comprimentos de onda menores que 400 nm, na faixa de radiação UV, utilizando apenas 4% do espectro solar.³⁸

Neste contexto, a investigação de semicondutores que apresentem maior eficiência na absorção da radiação solar é de grande interesse para a

obtenção de sistemas mais ativos para aplicação na fotodegradação de contaminantes orgânicos e também para reações fotoeletroquímicas, como na reação *water splitting*.

1.4 – O potencial de utilização do WO₃ para reação *water splitting*

O óxido de tungstênio possui valores de *band gap* que variam entre 2,5-2,8 eV, e estende a faixa de absorção para a região visível do espectro eletromagnético quando comparado a outros semicondutores do tipo *n*, como o TiO₂, o que faz deste óxido um candidato interessante para eficiente fotoconversão solar.^{39,40} Dentre os semicondutores estudados, o WO₃ tem atraído a atenção em estudos na literatura para aplicação em processos eletroquímicos devido a posição da banda de valência (~3,0 V vs ENH – Eletrodo Normal de Hidrogênio), que é atribuído a geração de h⁺ que conseqüentemente irão promover a oxidação da água no desprendimento de O₂. Entretanto, a posição da sua banda de condução possui valores mais positivos que o potencial de redução da água, e desta forma este material não tem a habilidade de reduzir diretamente o H⁺ para H₂. A Figura 1.2 representa a estrutura eletrônica de um fotocatalisador hipotético, usado para a reação *water splitting*.^{1,41,42}

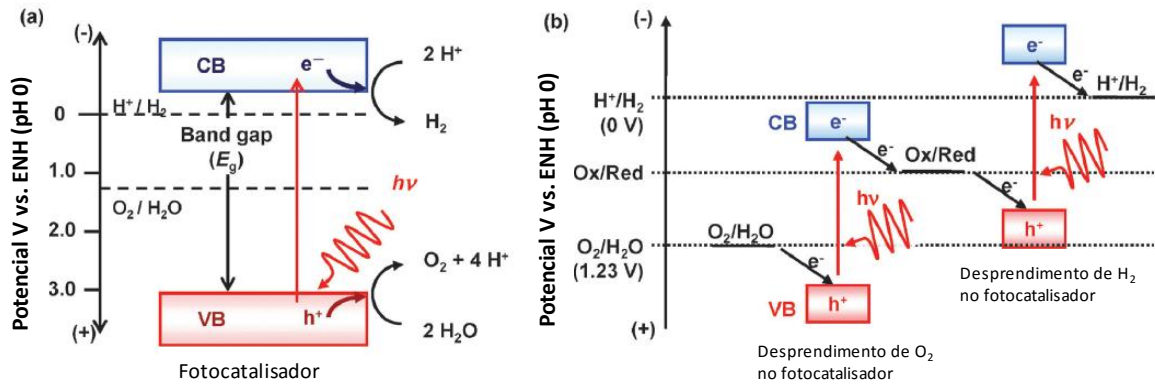


FIGURA 1.2 - Representação esquemática do diagrama de energia para fotocatalise da quebra da água. (a) Utilização de fotocatalisador em uma etapa para a excitação eletrônica e (b) a utilização de estrutura em “Z” para catálise da quebra da água representada pela excitação eletrônica em duas etapas. Fonte: Extraído de HISATOMI et al.⁴²

Para a eficiente reação *water splitting*, o semiconductor deve apresentar a E_C na posição em relação ao ENH mais negativa que o potencial de redução H^+ para H_2 , como pode ser observado na Figura 1.2-a (+0 V vs ENH em pH=0). Da mesma forma, a E_V deve ser mais positiva, em relação ao ENH, que o potencial de oxidação H_2O para O_2 (+1,23 V vs ENH em pH=0). Entretanto, no caso do WO_3 , onde a E_C está mais positiva que o potencial de redução H^+ para H_2 , o processo de quebra da água torna-se ineficiente. A utilização do esquema em “Z”, caracterizado pela reação de oxidação/redução da água em duas etapas, separados por um moderador (acceptor e doador de elétrons) tem sido reportado para materiais como o WO_3 que possuem posição da banda de condução não favorável à reação fotocatalítica para redução da água, Figura 1.2 – b. Neste caso, a transferência eletrônica entre as estruturas dos semicondutores em série fazem com que a oxidação e redução da água ocorram neste sistema, separadamente.⁴³

Além disso, estudos envolvendo a utilização de WO_3 para fotoconversão solar tem sido reportados a partir da aplicação de um potencial

externo positivo para que este processo seja possível. Este potencial pode ser aplicado entre o fotoeletrodo e o contra-eletrodo para compensar a deficiência de potencial no sistema, mesmo quando o nível de Fermi do fotoeletrodo está posicionado em potencial não favorável.⁴² Estudos relacionados ao design de novos materiais com propriedades que combine boa coleta da radiação solar, efetiva separação das cargas e elevada atividade e estabilidade para reutilização em diversos ciclos catalíticos têm sido o foco de diversos trabalhos para obtenção de catalisadores efetivos na reação *water splitting*.^{44,45,8}

A utilização do WO_3 para reação *water splitting* através da utilização da radiação solar é bastante reportada na literatura. Entretanto, os estudos realizados até o momento mostram que uma otimização da estrutura cristalina de WO_3 deve ser avaliada para obtenção de sistemas mais ativos na coleta da luz. De acordo com o limite de Shockley – Queisser descrito por QUEISSER⁴⁶ onde é estabelecido a fotocorrente máxima que pode ser atingida para um semicondutor, o WO_3 apresenta o valor de $6,0 \text{ mAcm}^{-2}$ (para estrutura monoclinica – $E_g = 2,6 \text{ eV}$), como citado no trabalho de ZOONTJES.⁴⁷ Dentre os trabalhos apresentados na literatura, o valor máximo observado para nanoestruturas de WO_3 para reação *water splitting* foi de $2,8 \text{ mAcm}^{-2}$. Entretanto estes resultados foram obtidos utilizando lâmpada com emissão de radiação de elevada intensidade, 500 W. Comparativamente ao valor dado pelo limite de Shockley – Queisser, a fotocorrente corresponde a menos da metade do valor máximo que pode ser atingido para eficiente coleta de luz. Desta forma, diversos estudos estão sendo realizados para otimização da fase cristalina e morfologia de nanopartículas de WO_3 , assim como na obtenção de estruturas com propriedades definidas para diminuição da taxa de recombinação das cargas foto geradas e com menor defeitos estruturais que podem levar a diminuição da eficiência da coleta da luz.^{45,48}

Diversas estratégias são estudadas como por exemplo a utilização de estruturas em uma dimensão (1D) e resultados promissores são observados

como a eficiente coleta da luz e diminuição da recombinação das cargas fotogeradas. É reportado que em estruturas em uma dimensão a migração das cargas é favorecida quando comparado à uma estrutura do tipo *bulk*. Neste contexto, diversos trabalhos têm reportado a síntese de estruturas de WO_3 com crescimento preferencial em uma direção cristalográfica. Através da rota hidrotermal e na presença de sais alcalinos como Rb_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a estratégia de síntese tem sido bem sucedida.^{49,50,51}

Outra característica importante que tem sido reportada para o aumento na fotoatividade de estruturas de WO_3 é a presença de poros, que são responsáveis pelo aumento da área superficial específica e conseqüentemente o aumento nos sítios ativos para a foto-oxidação da água. Um trabalho recente apresentou a síntese de estruturas de WO_3 mesoporosas com um aumento na área superficial específica de 9 para $197 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ quando comparado ao material *bulk*.⁴⁰ Considerando a elevada densidade para estrutura cristalina de WO_3 ($7,16 \text{ gcm}^{-3}$), os autores correlacionaram a área superficial encontrada para as partículas mesoporosas com o material SiO_2 mesoporoso. Entretanto, neste trabalho a fotocorrente gerada para a estrutura de WO_3 mesoporosa foi de apenas $0,66 \text{ mAcm}^{-2}$. Além disso um decaimento para $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ foi também observado, o que caracteriza a baixa foto-estabilidade das partículas estudadas.

Desta forma a obtenção de estruturas cristalinas mais estáveis torna-se de grande interesse para a eficiente utilização do WO_3 em processos heterogêneos, assim como em processos de remediação ambiental. Estudos envolvendo a oxidação de poluentes orgânicos em meio aquoso são uma estratégia para o melhor entendimento do mecanismo fotocatalítico.

1.5 – Aplicação de semicondutores heteroestruturados em processos fotocatalíticos

Recentes estudos em remediação ambiental têm mostrado que os poluentes orgânicos continuam como um grande problema ambiental a ser solucionado.^{52,10,42,53} Efluentes industriais, domésticos e principalmente provenientes da agricultura têm apresentado grande carga de poluição. Dentre as tecnologias para descontaminação de efluentes é bastante eficiente o tratamento por processos oxidativos avançados (POA), que podem envolver sistemas homogêneos e heterogêneos.

A utilização de semicondutores é uma alternativa viável, devido a possibilidade de recuperação do catalisador assim como a estabilidade durante vários ciclos de utilização nos sistemas heterogêneos. Neste contexto, o TiO_2 tem sido reportado como um material promissor.⁵⁴ Neste sistema, a formação de espécies com elevado potencial de oxidação são responsáveis pela efetiva fotodegradação, como o radical $\cdot\text{OH}$, um radical com potencial de oxidação de 2,80 eV. Desta forma, a decomposição de contaminantes orgânicos pode ser obtida através da fotodegradação destes em subprodutos relativamente de menor toxicidade como CO_2 , H_2O ou HCl .⁵⁵

Como alternativa para obtenção de sistemas mais ativos para reações de fotodegradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso estão as heteroestruturas.⁵³ Nanocristais heteroestruturados são aqueles onde duas ou mais fases distintas estão presentes em um único material de forma epitaxial, que pode resultar em propriedades químicas, ópticas, eletrônicas e magnéticas únicas.^{12,13,56} No entanto, a fim de desenvolver materiais de alta qualidade, com combinações de alta precisão, uma melhor compreensão do crescimento e dos mecanismos de formação, assim como a versatilidade de síntese torna-se fundamental. Em sistemas heteroestruturados é possível o controle de diversos parâmetros de importância em tecnologias envolvendo semicondutores, tais

como *band gap*, massas efetivas e mobilidade dos portadores de carga, índices de refração, entre outros, possibilitando melhores desempenhos quando comparados aos compostos individuais.^{56,57,42} Os estudos envolvendo heteroestruturas correspondem a mais de dois terços das pesquisas relacionadas a semicondutores, sendo inclusive o tema de pesquisa do alemão H. Kroemer e do russo Z. I. Alferov, laureados com o prêmio Nobel de Física em 2000.

De acordo com os valores de *band gap* e da eletroafinidade dos semicondutores, as heteroestruturas podem ser classificadas em três diferentes tipos de acordo com o alinhamento das bandas, como representado na Figura 1.3:

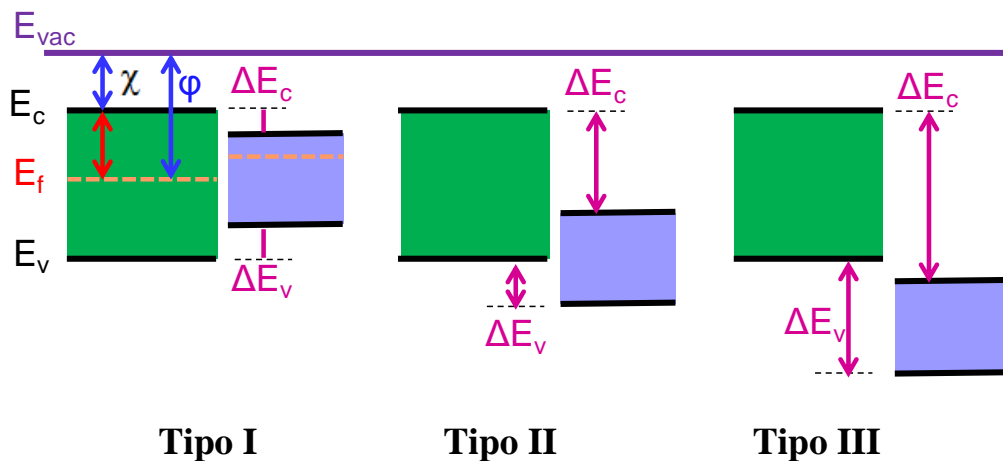


FIGURA 1.3- Representação esquemática dos diagramas de bandas de energia dos três tipos de heterojunções. E_{vac} representa o ponto referencial de energia (vácuo); E_c é a energia da banda de condução; E_v é a energia da banda de valência; E_f é a energia de Fermi; ϕ é a função trabalho e χ é a eletroafinidade. Fonte: Extraído de MENDONÇA.⁵⁸

Diferentes heterojunções (tipo I, II ou III) são observadas no acoplamento de semicondutores e a diferença entre as energias de *band gap* dos semicondutores envolvidos (como exemplo os semicondutores A e B na Figura 1.3) podem gerar uma descontinuidade nas bandas, que pode ser representado por ΔE_v e ΔE_c . Esta descontinuidade pode determinar as diferentes propriedades

apresentadas em heteroestruturas e são responsáveis pelos comportamentos observados nestes sistemas.

A possibilidade de modificação das propriedades eletrônicas em semicondutores tem sido uma estratégia eficiente para minimização da recombinação das cargas fotogeradas durante a excitação por uma radiação luminosa, que pode ocorrer através da descontinuidade formada por ΔE_v e ΔE_c . Durante o processo fotocatalítico, a taxa de recombinação das cargas pode ser minimizada a partir da formação de uma heterojunção pela possibilidade de migração de cargas de um semicondutor para outro, unidos de forma epitaxial. Esta migração é possível na interface formada devido a maior separação espacial das cargas que ocorre a partir do alinhamento do nível de Fermi das duas fases envolvidas. O nível de Fermi (E_f) é definido como o nível de energia a qual existe uma probabilidade de ocupação por elétrons igual a 0,5 e descreve a ocupação dos níveis de energia de um semicondutor no equilíbrio termodinâmico. Em um caso ideal, como por exemplo um semicondutor intrínseco, este nível encontra-se exatamente na metade do valor de E_g . Para semicondutores tipo n , como por exemplo o TiO_2 , E_f se localiza logo abaixo da E_c , já para semicondutores tipo p este nível encontra-se logo acima de E_v .¹⁷

A migração das cargas fotogeradas para lados opostos da heteroestrutura tipo II se dá por conta da diferença dos potenciais químicos das cargas (e^-/h^+) na estrutura cristalina. O sentido do movimento das cargas é regido pela função trabalho (ϕ) de cada material e ocorrerá até se estabelecer o equilíbrio termodinâmico requerido. Neste sentido, diversos trabalhos são reportados na literatura, onde a minimização da recombinação das cargas a partir da formação de uma heterojunção é observada quando da utilização de diferentes semicondutores.^{16,59,6,60}

A utilização de heteroestruturas na área fotocatalítica tem sido bastante estudada, obtendo resultados significativos na degradação de contaminantes orgânicos.^{41,61} Um estudo foi realizado na associação entre

diferentes fases cristalinas do TiO_2 e avaliada por JIAO¹² e colaboradores para diferentes proporções entre as fases anatase e brookite. Foi observado um aumento na eficiência fotocatalítica com a formação da heteroestrutura após a síntese hidrotérmica, quando comparado a uma simples mistura física das fases cristalinas isoladas do TiO_2 . Uma grande diferença na fotoatividade revelou a importância da interface observada entre as fases envolvidas, unidas de forma epitaxial, após a síntese hidrotermal e que não é formada apenas pela mistura física das fases. Uma representação esquemática foi proposta pelos autores e de acordo com o mecanismo proposto. A formação da heteroestrutura tipo II e a transferência das cargas de uma fase para outra caracteriza o aumento na fotoatividade observado, como exemplificado na Figura 1.4.

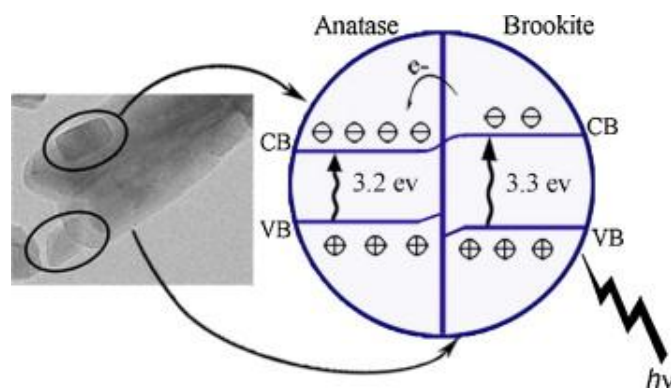


FIGURA 1.4 - Imagem HRTEM do material contendo as duas fases cristalinas caracterizadas por diferentes morfologias e diagrama ilustrando a estrutura de bandas de energia na separação dos pares elétron-buraco que ocorre na interface da heteroestrutura TiO_2 – anatase/brookite. Fonte: Extraído de JIAO et al.¹²

Vários óxidos semicondutores (como TiO_2 ,^{22,62} Cu_2O ,^{63,64,65} ZnO ,⁶⁶ H_2WO_4 ,⁶⁷ etc.) têm sido utilizados na formação de heteroestruturas com o WO_3 apresentando aumento na atividade fotocatalítica quando comparado aos óxidos isolados.

Devido à grande versatilidade de utilização do WO_3 e do interesse no desenvolvimento de materiais com propriedades fotocatalíticas com absorção

na região visível, BAZARJANI⁴¹ e colaboradores realizaram um trabalho recente onde heteroestruturas a base de WO_3 foram sintetizadas, obtendo as fases ortorrômbica e cúbica do WO_3 . Neste trabalho, assim como nos demais trabalhos apresentados, a eficiência fotocatalítica na degradação de contaminantes orgânicos, como o corante azul de metileno, foi observada e caracterizada pela redução na recombinação das cargas foto geradas e também pela obtenção de nanopartículas com conseqüente aumento na razão entre a área superficial e o volume.

A Figura 1.5 representa a estrutura de bandas de uma heteroestrutura WO_3/TiO_2 . Esta heteroestrutura WO_3/TiO_2 pode apresentar-se em geral na forma Tipo II, de acordo com o diagrama de energia que é característico de cada material.^{68,9}

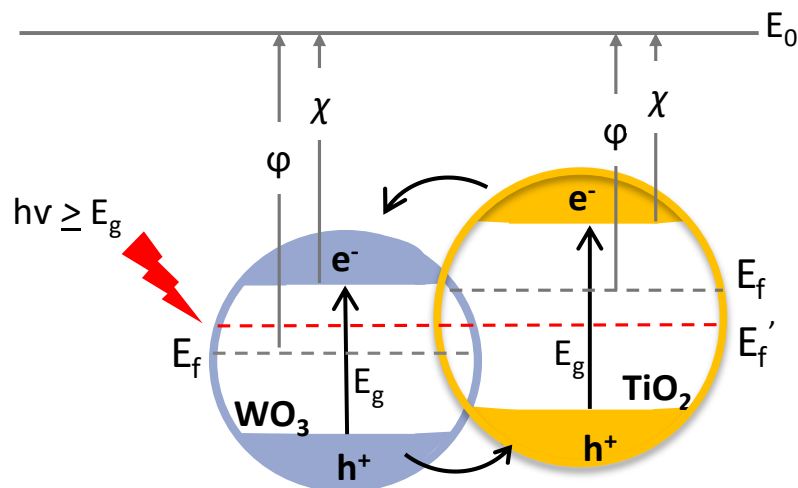


FIGURA 1.5 - Diagrama ilustrando a estrutura de bandas da heteroestrutura WO_3/TiO_2 (grandezas fora de escala). E_0 representa o ponto referencial de energia (vácuo); E_g representa a energia de *band gap*; E_f é a energia de Fermi; E_f' é a energia do nível de Fermi alinhada pelo contato entre as estruturas; ϕ é a função trabalho e χ é a eletroafinidade.

Neste sistema, quando uma radiação é incidida com energia maior ou igual à energia de *band gap* (E_g) dos semicondutores envolvidos, ambos são excitados. Como conseqüência do alinhamento do nível de Fermi na interface

entre as estruturas cristalinas, como apresentada na Figura 1.5. O acúmulo de elétrons é gerado na banda de condução do WO_3 e os buracos (h^+) se movem na direção contrária, acumulando-se na banda de valência do TiO_2 . Os h^+ presentes na banda de valência do TiO_2 possuem alto poder oxidativo, entre +1,0 e +3,5 V vs ENH, e são considerados os principais responsáveis pelo processo fotocatalítico. Já os elétrons presente na banda de condução são bons redutores (+0,5 a -1,5 V vs ENH).¹ O O_2 exerce uma grande função no mecanismo de fotodegradação pela captura do elétron excitado na banda de condução, e desta forma, inviabilizando processos de recombinação de cargas. Entretanto, a banda de condução do semiconductor deve ter um potencial de redução negativo o suficiente para que a redução do oxigênio molecular ocorra. Os valores para a energia de redução e de oxidação para os elétrons e buracos são dependentes do tipo de semiconductor e das condições do meio, como por exemplo o valor do pH.^{24,1}

A chave para a determinação da fotoatividade está na determinação dos níveis energéticos de semicondutores, como a posição das bandas de valência e de condução, assim como o nível de Fermi. O conhecimento do diagrama de energia é de grande importância para otimização da performance fotocatalítica das estruturas e poucos estudos experimentais tem apresentado esta importante propriedade de semicondutores para fotocatalise heterogênea, principalmente trabalhos onde são reportados a síntese de novos materiais fotocatalisadores.^{11,69} Uma comparação direta entre as propriedades fotocatalíticas dos semicondutores com suas estruturas eletrônicas é necessária para a compreensão dos efeitos de oxidação de contaminantes orgânicos e oxidação da água, no processo *water splitting*. Além disso, a formação de sistemas heteroestruturados pode ser elucidada a partir do estudo das estruturas eletrônicas dos semicondutores, assim como para as heterojunções. O entendimento do efeito de migração das cargas durante a fotoexcitação dos

semicondutores heteroestruturados é de grande contribuição para o desenvolvimento de materiais com maior eficiência.

1.6 – Estrutura de bandas para semicondutores

A determinação da posição das bandas de valência e condução de um semicondutor foi descrita por XU e SCHOONEN,⁷⁰ com exemplificado nas Equações 1.1 e 1.2.

$$E_V = -\chi - 0,5 E_g \quad (1.1)$$

$$E_C = -\chi + 0,5 E_g \quad (1.2)$$

Onde E_V e E_C representam o potencial das bandas de valência e condução, respectivamente; χ representa a eletronegatividade e E_g a energia de *band gap*. Pode ser observado que o fator que multiplica o *band gap* são iguais a 0,5 que seria o valor considerado ideal, onde a posição do nível de Fermi se encontra exatamente entre a banda de valência e condução de um semicondutor. Através destas equações é possível verificar a espontaneidade para os mecanismos de redução e oxidação que ocorrem durante o processo fotocatalítico na superfície de semicondutores.⁷⁰

Entretanto, em um sistema heteroestruturado a periodicidade da rede cristalina pode ser influenciada pelo efeito da interface, que leva a uma grande mudança na rede cristalina nesta região, que se difere das propriedades do *bulk*. Este fenômeno é causado pelo deslocamento da posição das bandas de valência e de condução na interface formada entre os óxidos semicondutores, como consequência do alinhamento do nível de Fermi nesta região e é denominado E_f' , como indicado na Figura 1.5. Este fenômeno foi estudado por ANDERSON⁷¹ em 1962, onde E_f' em relação ao valor ideal foram determinados para heterojunções p-n de Ge-GeAs.

Desde então vários estudos foram realizados para determinação da variação dos potenciais E_V e E_C em sistemas heteroestruturados a partir de medidas indiretas e recentemente diversos trabalhos têm também reportado a utilização de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – XPS para esta determinação.¹⁹ Entretanto para materiais do tipo *bulk* esta técnica tem uma limitação devido ao baixo nível de penetração da radiação utilizada. Os estudos realizados são apresentados na forma de filmes finos, onde são reproduzidos bons resultados para esta análise, como o trabalho de SHEN¹⁹ e colaboradores. Neste trabalho, a determinação da interface entre os óxidos foi estudada em diferentes camadas do filme de 0,7 a 7 nm. Neste estudo foi observado o deslocamento na banda de valência da heteroestrutura ($E_{ZnO}-E_{TiO_2}$) que foi correlacionado ao efeito de interface entre estes semicondutores. A partir deste estudo o tipo de heteroestrutura formada foi identificado como Tipo II. Dessa forma, as propriedades eletrônicas exibidas por diferentes heterojunções foram correlacionadas aos seus espectros de emissão obtidos por XPS.^{72,73,19}

Outra técnica interessante para esta análise são medidas fotoeletroquímicas. Em sistemas eletroquímicos onde há a presença de um eletrólito em contato direto com o semicondutor é necessário que se estabeleça o equilíbrio dos potenciais eletroquímicos entre o semicondutor e o eletrólito. O potencial eletroquímico para o semicondutor é determinado pela sua energia de Fermi (E_f) e para o eletrólito este potencial pode ser determinado como o potencial redox da solução ($E_{f,redox}$). Devido à diferença no valor para os níveis de Fermi na interface eletrólito/semicondutor, uma movimentação de cargas é esperada na solução. Esta movimentação de cargas pode ser deslocada além da superfície do semicondutor, e pode se estender a uma distância de 100-10000 Å,⁷⁴ formando uma região de cargas denominada região de carga espacial. Já na solução do eletrólito são formadas duplas camadas que são conhecidas como camada de Helmholtz e camada de Gouy-Chapman.^{17,1}

Além disso, quando um potencial é aplicado através da utilização de um potenciostato, os pares E_f e $E_{f,redox}$ são separados e como consequência é observado o efeito de curvatura de borda das bandas na interface semicondutor/eletrólito, que vai ser dependente do potencial aplicado (curvatura para cima ou para baixo), com relação a um eletrodo de referência. O valor para a energia de Fermi pode ser modificado de acordo com o potencial (E) aplicado. Entretanto, as energias para as bandas de valência (E_V) e de condução (E_C) do semicondutor não são modificadas.⁷⁴

Para semicondutores tipo n , como o caso do TiO_2 e WO_3 , o E_f é maior que $E_{f,redox}$ do eletrólito e assim, para que o equilíbrio seja atingido, os elétrons presentes na estrutura do semicondutor podem migrar para a solução do eletrólito, formando uma camada de cargas positivas na interface entre as duas fases. Neste caso, essa modificação da região de carga espacial pode gerar uma depleção de cargas no mesmo, denominado camada de depleção como apresentado pela Figura 1.6-a. Este efeito é comumente observado para semicondutores tipo n quando potencial aplicado é maior que o potencial de banda plana do semicondutor ($E > E_{BP}$). O efeito contrário pode ser observado quando da aplicação de um potencial negativo ($E < E_{BP}$), e uma acumulação de cargas (elétrons) na superfície do semicondutor podem ser observadas e são compensadas pela acumulação de cargas positivas pelo eletrólito na dupla camada levando a curvatura da banda para cima, que é denominado camada de acumulação(Figura 1.6-c). Neste caso o semicondutor pode apresentar comportamento semelhante a de um metal.^{1,75} Quando a tensão aplicada é de tal modo que não é observado a curvatura da banda, o semicondutor está no seu potencial de banda plana $E = E_{BP}$ (Figura 1.6-b) e, nesse caso, não ocorre transferência de carga efetiva.⁷⁴

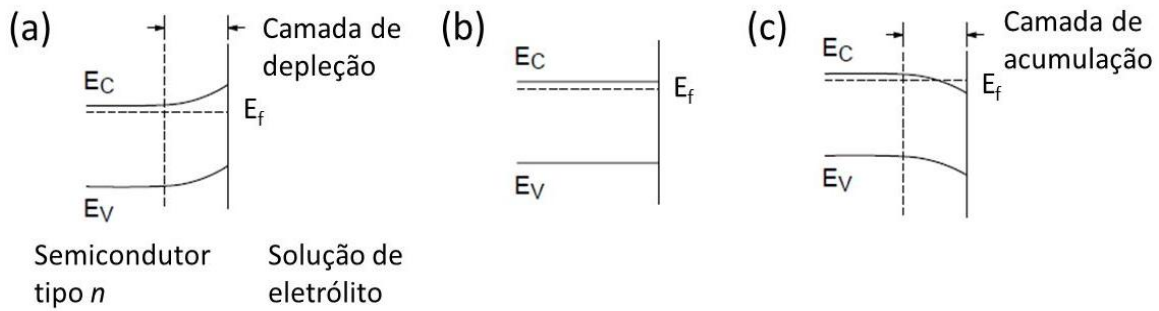


FIGURA 1.6 –Efeito da variação do potencial aplicado (E) na estrutura de bandas de um semicondutor tipo n (E_V , E_C , E_f). (a) $E > E_{BP}$. (b) Situação onde o semicondutor está no seu potencial de banda plana, $E = E_{BP}$. (c) $E < E_{BP}$. Fonte: Extraído de BOTT.⁷⁴

Além disso, a partir de medidas da dependência do potencial com a fotocorrente gerada, o princípio para determinação do E_{BP} pode ser explorado, como descrito por diversos autores.^{76,35,17} Para semicondutores imersos em solução contendo eletrólito e irradiado com iluminação igual ou maior à energia de *band gap* pode sofrer a excitação eletrônica com conseqüente formação dos pares e^-/h^+ que são separados pelo potencial gradiente na região de carga espacial. No caso de semicondutores tipo n , este gradiente leva ao direcionamento das cargas h^+ para a interface formada entre eletrólito/semicondutor e o contrário ocorre para as cargas e^- , que são direcionadas para o interior do eletrodo e conduzidas ao circuito externo da célula eletroquímica. A determinação da energia de Fermi do semicondutor (E_f) pode ser correlacionada ao potencial onde a fotocorrente é nula, ou seja, no valor correspondente ao potencial de banda plana (E_{BP}). Nestas condições o valor para E_C coincide com E_{BP} . A Equação 1.3 utilizada no trabalho de OLIVEIRA et al.⁹ e colaboradores foi usada como base para cálculo da fotocorrente resultante (I_{ph}) quando um semicondutor é irradiado e um potencial é aplicado (E) e esta relação entre E_f e E_{BP} é também exemplificada.

$$I_{ph} = W_0 q \varphi_0 \sqrt{E - E_{BP}} \quad (1.3)$$

Onde (I_{ph}) é dependente da intensidade da radiação (φ_0) e das propriedades do semicondutor, que incluem a energia de banda plana - E_{BP} , o coeficiente de absorção (α) e a espessura da camada de depleção (W_0). O termo (q) é correspondente à carga elétrica. Neste trabalho, a determinação do diagrama de energia foi realizada pela estimativa do valor da energia da banda de condução (E_C) dos semicondutores. Uma vez que a fotocorrente aumenta linearmente com o potencial aplicado, a E_{BP} pode então ser estimada pela extrapolação da curva obtida na Figura 1.7. A E_{BP} para um semicondutor pode ser associada à E_C de acordo com a Equação 1.4, onde esta relação é apresentada.

$$E_C = E_{BP} - \frac{KT}{q} \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (1.4)$$

E_C é dependente da mobilidade das cargas a uma determinada temperatura (T), especificamente a densidade de portadores de cargas (N_D) e da efetiva densidade dos estados na E_C (N_C). Na Equação 1.4 (K) é referente à constante de Boltzmann e (q) é a carga elétrica. Através da consideração de grandes valores para N_D , o segundo termo na Equação 1.4 deverá ser relativamente pequeno e então a consideração $E_{BP} \sim E_C$ torna-se válida. Como a energia de *band gap* (E_g) pode ser estimada através de Espectro de UV-vis no modo Reflectância Difusa, a posição da banda de valência (E_V) pode ser determinada e o diagrama de energia para o semicondutor pode ser construído.¹⁷

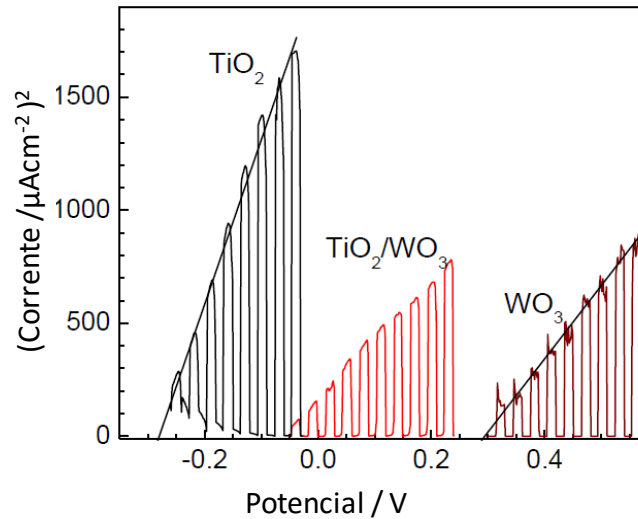


FIGURA 1.7 - Variação na densidade de corrente versus o potencial aplicado para as estruturas de WO_3 e TiO_2 . Fonte: Extraído de OLIVEIRA et al.⁹

Outro modelo eletroquímico muito utilizado é o modelo de capacitores baseado na Equação de Mott Schottky (Equação 1.5) e tem sido reportado em diversos trabalhos na literatura para a determinação da posição de E_{BP} para semicondutores em contato com uma solução de eletrólito.^{18,17}

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e_0 \epsilon \epsilon_0 N_D} \left(E - E_{BP} - \frac{K_B T}{e_0} \right) \quad (1.5)$$

onde (C) é a capacitância na interface semicondutor/eletrólito, (e_0) corresponde a uma carga fundamental constante, (ϵ) é a constante dielétrica para o semicondutor, (ϵ_0) a permissividade no vácuo, (N_D) a densidade de doadores, (E) o potencial aplicado e ($K_B T/e_0$) é o termo de correção dependente da temperatura. Através do gráfico (C^{-2}) versus o potencial (E) a E_{BP} pode ser determinada pelo intercepto com o eixo x a partir da inclinação obtida.¹⁷

O aumento na fotoatividade para heteroestruturas já é bem discutido na literatura e é atribuído à formação da interface entre os óxidos, entretanto, poucos trabalhos tem reportado a importância da determinação dos valores da

energia de *band gap* assim como o potencial das bandas de valência e condução, que devem ser relevantes para interpretação dos resultados fotocatalíticos.

Além disso, o controle de parâmetros de síntese é também importante para obtenção de estruturas com morfologia e cristalinidade definidas e maior entendimento da interface formada no acoplamento entre os óxidos para obtenção de heteroestruturas, que tem sido foco de interesse em diversos trabalhos. Desta forma, a estratégia de obtenção de heteroestruturas foi estudada em diferentes condições de síntese. Muitos fatores observados em heteroestruturas são consequência direta da metodologia de síntese utilizada. Dessa forma um estudo detalhado da formação de estruturas por meio de uma rota simples e limpa torna-se de grande interesse, assim como o entendimento do seu mecanismo de crescimento.

1.7 – Rotas sintéticas para obtenção das estruturas de semicondutores

Diferentes estruturas de WO_3 podem ser obtidas a partir de distorções da estrutura cristalina octaédrica hidratada, que pode ser obtida a partir da substituição de um oxigênio do octaedro por uma molécula de água ou pela intercalação de moléculas de H_2O entre as camadas da estrutura octaédrica do WO_3 . Polimorfos de WO_3 são observados para as diferentes fases cristalinas, como a fase monoclínica, ortorrômbica, hexagonal, tetragonal e cúbica.^{77,78} Dentre os trabalhos que envolvem a utilização de estruturas de WO_3 em diferentes áreas de aplicação, o método de síntese empregado é a chave observada para obtenção de nanoestruturas com propriedades definidas para determinada aplicação, e de catalisadores reproduzíveis para aplicações industriais.^{79,77,80,50}

Diversas rotas de síntese são descritas na literatura para obtenção de estruturas de WO_3 com maior controle da morfologia e fase cristalina, como por

exemplo o método hidrotermal.⁵¹

Diversos trabalhos tem sido realizados para o desenvolvimento de métodos de síntese de nanoestruturas com fase cristalina, tamanho de partícula e morfologia controlada. Estes fatores são determinantes para o potencial de aplicação de nanomateriais. Dentre os diversos métodos, os baseados em síntese química são promissores para o maior controle da fase cristalina e morfologia dos materiais. O tratamento hidrotermal tem sido reportado recentemente para a obtenção de novos materiais com propriedades definidas.^{81,82,83,25,84} A definição e estudo deste método de síntese foi apresentado no trabalho de BYRAPPA e colaboradores,⁸⁵ onde os autores propuseram utilizar o termo como “qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente acima da pressão ambiente e pressão maior que 1 atm em um sistema fechado”. Para tal, a água é o constituinte principal neste sistema e por possuir propriedade únicas sob diferentes condições de temperatura e pressão, mudanças podem ser observadas na viscosidade e na constante dielétrica durante o tratamento hidrotérmico.

Por este método, a combinação de diversos parâmetros de síntese podem ser avaliadas para a obtenção de materiais com propriedades definidas como a temperatura, concentração dos reagentes, utilização de aditivos, entre outros. Estas variações durante o tratamento hidrotérmico podem levar à variações na estrutura final dos materiais obtidos como morfologia, fase cristalina, tamanho de partículas, etc. Outra característica interessante deste método de síntese é a possibilidade de se obter quase 100% de eficiência na conversão do material precursor.^{81,82,83,86}

Estudos recentes mostraram ser possível obter diferentes nanoestruturas através da decomposição de peroxo-complexos metálicos com a cristalização em condições hidrotermais, possibilitando obter materiais com diferentes morfologias e/ou estruturas cristalinas, apenas pelo controle fino das condições de síntese.^{82,87} A rota química utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como complexante, denominada método de oxidação por peróxidos, do

inglês *Oxidant Peroxide Method* - OPM, tem despertado a atenção de muitos pesquisadores pela possibilidade de obtenção de nanoestruturas de uma maneira simples e sem a necessidade de utilizações de reagentes perigosos, solventes nocivos ou mesmo de surfactantes.⁸⁸ Estudos têm mostrado a possibilidade de obtenção de nanoestruturas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$,⁸² Nb_2O_5 ,⁶⁹ WO_3 ⁸¹ e TiO_2 ⁸⁹ através da decomposição de peroxocomplexos metálicos de V, Nb, W e Ti em condições hidrotermais, possibilitando obter materiais com diferentes morfologias e/ou estruturas cristalinas, apenas pelo controle fino das condições de síntese.

A decomposição de peroxo-complexos é uma rota interessante para estudo da síntese de nanomateriais, por se tratar de uma síntese limpa, possibilitando um mínimo de interferências que possam ser ocasionadas pela presença de contaminantes que possam alterar a estabilidade das fases formadas. A obtenção do WO_3 pela rota OPM foi proposta baseado em alguns trabalhos descritos na literatura envolvendo diferentes métodos de síntese utilizando o peroxo-complexo de tungstênio como precursor, como relatado por LAI⁹⁰ e colaboradores. Por estes métodos, diferentes estruturas podem ser obtidas, e podem ser aplicadas em diversas áreas de estudo como em dispositivos, em processos fotocatalíticos, purificação de água, geração de hidrogênio, etc.

A síntese do WO_3 utilizando o peroxo-tungstato foi descrita por KIM⁹¹ e colaboradores, pelo método sol-gel, a partir de 3 etapas, descritas como: (1) a dissolução do W metálico, (2) eliminação do excesso de H_2O_2 por evaporação, (3) mistura com etanol. A fase cristalina para o WO_3 foi obtida em temperaturas maiores que $400^\circ C$. Nanopartículas de WO_3 também foram obtidas por esta mesma rota de síntese por GIANNOULI⁹² e colaboradores, onde foi avaliado o tempo de envelhecimento da solução do peroxo-complexo estável de tungstênio na atividade eletrocromica das nanopartículas obtidas. Observou-se um aumento na atividade com o tempo de envelhecimento de 80 horas, que levou a formação de agregados maiores quando depositados nos filmes obtidos,

significando um aumento na área superficial das nanoestruturas com diâmetro entre 50 a 200 nm.

Outro estudo foi realizado por KWONG e colaboradores,⁹³ baseado na síntese do WO_3 pela dissolução de folhas de tungstênio metálico, pelo método de deposição química com posterior calcinação a temperatura de $450^\circ\text{C}/2\text{h}$, obtendo a fase monoclina para o WO_3 . Neste estudo foi avaliado o efeito da concentração do precursor e do tempo de deposição nas propriedades dos filmes finos nanoestruturados de WO_3 . Foi observado um aumento no tamanho de partículas e da cristalinidade com o aumento na concentração do precursor, o que está de acordo com os mecanismos de crescimento de cristais, não havendo correlação com o tempo de deposição dos filmes. Uma diminuição no *band gap* com o aumento da espessura dos filmes também foi observado.

ZHOU e colaboradores⁸¹ reportaram uma nova rota de síntese a partir da dissolução do ácido túngstico (H_2WO_4), utilizando o método hidrotermal para cristalização. Esta nova rota de síntese proposta teve como vantagem a obtenção da fase cristalina para o WO_3 em menores temperaturas de síntese, sem a necessidade de adição de surfactantes. Através da variação de alguns parâmetros de síntese como concentração do precursor, temperatura, tempo e concentração do peróxido de hidrogênio, diferentes fases cristalinas e morfologias foram encontradas para o WO_3 .

A síntese para obtenção de nanoestruturas de TiO_2 pela dissolução do Ti metálico através do peroxo-complexo também já é bem difundida na literatura.^{26,94} Por esta rota nanoestruturas de TiO_2 de diferentes fases cristalinas e morfologias foram encontradas, como relatado por MENDONÇA e colaboradores.⁹⁵ Neste trabalho, diferentes morfologias foram obtidas a partir do valor de pH de síntese utilizado, assim como diferentes atividades fotocatalíticas, que foram correlacionadas a presença de grupos hidroxilas superficiais e à presença de defeitos estruturais devido ao crescimento dos cristais.

Resultados semelhantes foram obtidos por SEOK e colaboradores,⁹⁴ para a síntese utilizando peroxo-titanatos por diferentes precursores de titânio. A fase anatase foi obtida utilizando o TiCl_4 como precursor e uma mistura das fases anatase e rutilo foi encontrada quando da utilização de tetra-isopropóxido de titânio. As diferentes fases obtidas foram correlacionadas aos processos de nucleação e crescimento das nanoestruturas de TiO_2 , que são fortemente influenciadas pelo pH de síntese, além do efeito menor causado por possíveis impurezas.

A síntese das estruturas isoladas de WO_3 e de TiO_2 pela rota OPM já é bem difundido na literatura, entretanto a síntese de heteroestruturas a partir destes óxidos ainda é um desafio devido a dificuldade de cristalização destes em um único meio reacional.

1.8 – Comentários Gerais

Diante dos estudos já realizados, fica clara a importância no desenvolvimento de materiais semicondutores mais ativos para aplicações fotocatalíticas. De acordo com o histórico de síntese de materiais semicondutores e às propriedades finais destes, métodos de síntese simples e limpos são de grande interesse para produção de materiais com potencial de aplicação em larga escala.

A síntese de heteroestruturas é uma alternativa interessante para obtenção de sistemas fotocatalíticos mais eficientes, onde o acoplamento de semicondutores com diferentes propriedades eletrônicas pode conferir melhor separação efetiva das cargas, assim como a otimização na estrutura de bandas dos materiais em relação aos substratos de interesse para reações fotocatalíticas.

O trabalho é apresentado em duas partes que consistem no estudo da formação de estruturas de WO_3 com melhores propriedades estruturais e eletrônicas para aplicação em reações fotocatalíticas, como por exemplo a

reação de eletrólise da água (*water splitting*). Além disso, a possibilidade de obtenção de heterojunções WO_3/TiO_2 por diferentes rotas de síntese, para formação de sistemas com propriedades superiores às dos óxidos de referência (WO_3 e TiO_2), foram avaliados na reação de fotodegradação de contaminantes orgânicos como a rodamina-b. Estes materiais são adequados para este estudo por diversos fatores, como por exemplo, às propriedades eletrônicas e estruturais que são interessantes para tais aplicações, e também a baixa probabilidade de dopagem dos óxidos, podendo então serem utilizados neste trabalho como um sistema modelo.

A finalidade deste estudo foi a melhor compreensão das propriedades eletrônicas e estruturais de materiais semicondutores e heteroestruturas para melhor correlação aos fenômenos fotocatalíticos que ocorrem na superfície destes.

2 – OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo investigar os principais fatores que determinam a fotoatividade de estruturas de WO_3 , considerando-se o histórico de síntese e a presença de interfaces, principalmente em heteroestruturas, a fim de otimizar as condições de preparação deste material e determinar os limites de aplicação em processos foto(eleto)químicos, como a reação de desprendimento de H_2 pela fotólise da água ou a degradação fotoativada de poluentes em água.

Para tal, foi realizada a síntese de estruturas de WO_3 pelo método de oxidação por peróxido e também pela rota hidrotermal convencional (sem H_2O_2) para otimização da estrutura de WO_3 com melhores propriedades para aplicações fotocatalíticas. Foi também avaliado a possibilidade de formação de heteroestruturas WO_3/TiO_2 através do método hidrotermal. Para tal, foram investigadas 3 etapas de síntese: Etapa I) precursores na forma de peroxo-complexos estáveis. Etapa II) peroxo-complexo de tungstênio e óxido pré-formado de TiO_2 . Etapa III) óxidos pré-formados como “blocos de construção”. Além disso, foi avaliada a influência das rotas de síntese empregadas nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos materiais estudados.

Como etapa final do trabalho, a propriedade fotocatalítica na degradação de contaminantes orgânicos, como a rodamina-b, para as heteroestruturas formadas foram investigadas e serviram como ferramenta para interpretação dos fenômenos de transferência de cargas na heterojunção. Além disso, a elucidação da distribuição dos níveis de energia na heteroestrutura e do tipo de heterojunção formada foram investigados por esta técnica, através da determinação dos parâmetros, energia de Fermi, energia das bordas das bandas, energia de *band gap* e migração de cargas para os sistemas obtidos.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as metodologias de síntese e caracterização dos materiais estudados. Primeiramente são apresentados os métodos de síntese para obtenção de estruturas de WO_3 e de TiO_2 . Posteriormente a síntese das heteroestruturas WO_3/TiO_2 em diferentes etapas a serem exemplificadas, assim como as técnicas analíticas empregadas na caracterização dos materiais e o estudo das propriedades associados a formação da heteroestruturas.

3.1 – Síntese dos óxidos precursores: WO_3 e TiO_2

Nesta parte do trabalho, o estudo da formação de estruturas cristalinas de WO_3 e de TiO_2 foram realizadas a partir da síntese hidrotérmica. Foram utilizadas duas condições de síntese para o WO_3 , pelo método hidrotermal assistido pela oxidação por peróxido (método OPM) e também na ausência de H_2O_2 , método convencional, para avaliação da melhor condição de síntese para obtenção de estruturas mais ativas para processos fotocatalíticos. Para as estruturas de TiO_2 , a síntese a partir do método OPM também foi utilizada, com a dissolução do Ti metálico e a cristalização do peroxo-complexo estável de Ti foi realizada na célula hidrotermal. Detalhes sobre a técnica de síntese hidrotermal podem ser encontradas no trabalho publicado por MOURÃO e colaboradores.⁹⁶

As estruturas isoladas obtidas foram utilizadas para a posterior síntese de heteroestruturas. Além disso, estrutura de TiO_2 comercial nanométrica foi utilizada para o estudo da formação de heteroestruturas com o WO_3 .

Todas as sínteses foram reproduzidas e os materiais finais foram misturados para minimização de possíveis erros envolvidos na metodologia de

síntese utilizada e para obtenção de quantidade de material necessário para os testes realizados.

3.1.1 – Síntese hidrotermal do WO_3 utilizando o método de oxidação por peróxidos – OPM

Para obtenção das partículas de WO_3 , primeiramente foi realizado o estudo da solubilidade do precursor H_2WO_4 em peróxido de hidrogênio. A razão molar encontrada foi de 1:100, para a total solubilização do precursor em peróxido de hidrogênio com a formação de um peroxo-complexo estável na temperatura ambiente após 4h em repouso da solução. Uma solução contendo $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada a partir de 0,3 g de H_2WO_4 (Aldrich, 99%) – denominado P-1 para o material precursor comercial, dissolvido em 12 mL de H_2O_2 (Synth, 29%). O peroxo-complexo obtido foi colocado em uma célula hidrotermal de 100 mL. O volume final foi ajustado para 100 mL com a adição de água destilada. A solução foi submetida ao tratamento hidrotermal, à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ com agitação magnética durante 24 h. Este material foi chamado de P-2.

Após o tratamento hidrotermal, o material foi separado por centrifugação e seco em estufa, à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h, para posteriores experimentos na formação de heteroestruturas com o TiO_2 .

3.1.2 – Síntese hidrotermal convencional do WO_3

O mesmo procedimento de síntese descrito acima foi realizado com o precursor H_2WO_4 na ausência de peróxido de hidrogênio, para verificação de possíveis modificações na fase cristalina que poderiam ser ocasionadas pelo tratamento hidrotermal convencional, utilizando-se apenas água deionizada durante este tratamento. É importante mencionar que o H_2WO_4 não apresenta solubilidade em água. Desta forma, o precursor foi disperso em água e a síntese

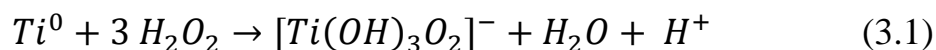
hidrotérmica foi realizada a partir de 1,0 g de H_2WO_4 (Aldrich, 99%) e submetido ao tratamento em uma célula hidrotermal de 100 mL, com o volume ajustado com a adição de água destilada, na temperatura de 200 °C com agitação magnética durante 24 h. Este material foi chamado de P-3.

Após o tratamento hidrotermal, o material foi separado por centrifugação e seco em estufa, à 80 °C durante 12 h, para posteriores caracterizações.

3.1.3 – Síntese do TiO_2 utilizando o método de oxidação por peróxido – OPM

O estudo para formação de estruturas cristalinas de TiO_2 foi realizada a partir da síntese hidrotérmica do peroxo-complexo de titânio. Esta síntese foi baseada no trabalho realizado por RIBEIRO et al.²⁶

Foi utilizado 250 mg de Ti metálico (Aldrich, 99,7 % de pureza) adicionado a 60 mL de H_2O_2 (Synth, 29%) e 20 mL de NH_4OH (Synth, 27%). Esta solução foi deixada em repouso em banho de gelo, por se tratar de um processo exotérmico, em um erlenmeyer por algumas horas até a completa dissolução do metal, através de sua oxidação. Uma solução amarela transparente foi obtida que foi denominado material Ti-peroxo.



Para obtenção do precursor do titânio, a solução contendo o íon solúvel $[Ti(OH)_3O_2]^-$ (material denominado P-4) foi mantida sob aquecimento à aproximadamente 100 °C até a ebulição, para degradação do complexo formado. No momento da ebulição, a solução foi colocada rapidamente em um banho de gelo para estabilização e depois colocada sob aquecimento novamente até a próxima ebulição. Este procedimento foi repedido até a formação de um

precipitado amarelo turvo, mudança de cor da solução, que ocorre no devido à precipitação do titânio na forma amorfa. Após este procedimento, o precipitado de titânio foi deixado durante 12 h sob agitação magnética para remoção de resíduos de amônia e de peróxido de hidrogênio, com posterior lavagem com água destilada até a completa remoção de possíveis contaminantes. O material obtido, com a consistência de um gel, foi congelado e posteriormente liofilizado, para obtenção do pó amorfo de titânio, que apresentou uma coloração amarelo intensa. Este material foi macerado em almofariz para obtenção de um pó fino, que foi denominado P-5.

Para obtenção do óxido de titânio puro cristalino, este material amorfo obtido após a precipitação do titânio (P-5), foi tratado em condições hidrotermais na presença de água destilada, a 200 °C por 24 h sob agitação magnética constante. Este material obtido após tratamento hidrotérmico foi denominado P-6.

Os materiais sintetizados foram centrifugados e secos em estufa à 80 °C por 12 h. A representação de todo o procedimento de síntese para obtenção dos precursores do TiO_2 são apresentadas na Figura 3.1.

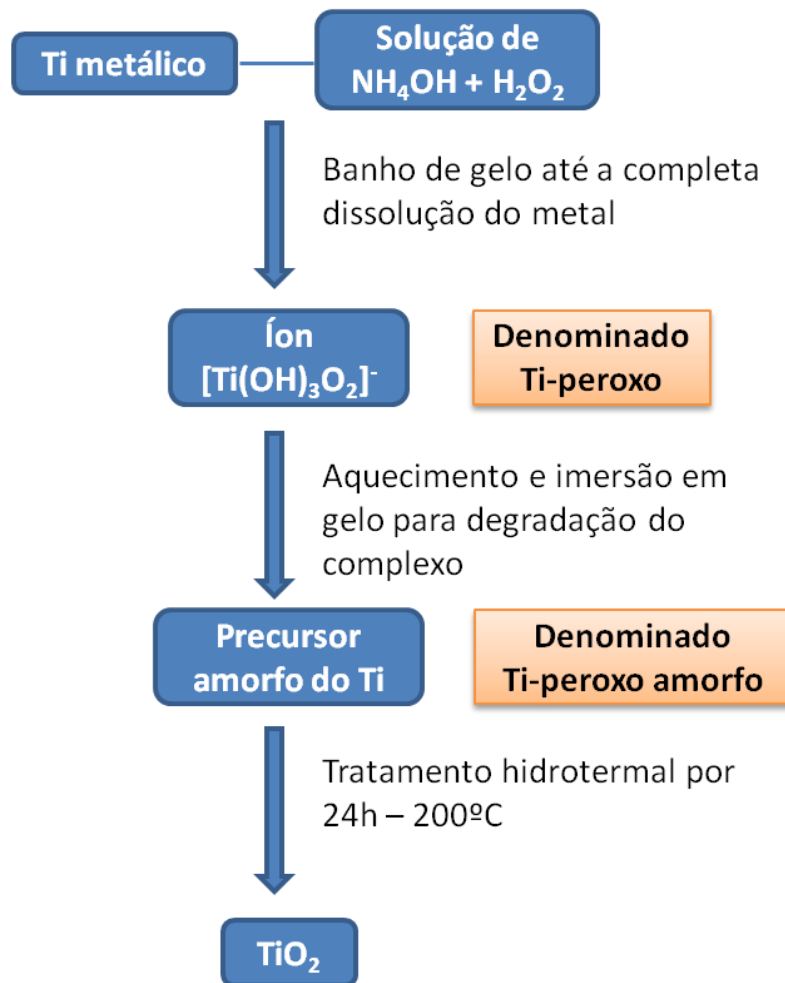


FIGURA 3.1 – Fluxograma descritivo das etapas do procedimento de síntese para obtenção do TiO_2 .

3.2 – Síntese de filmes a partir de estruturas de WO_3

Amostras de WO_3 foram utilizadas para produção de filmes sobre substratos de FTO (do inglês *fluorine-doped thin oxide*). Os materiais na forma de pó como o H_2WO_4 e os sintetizados pela rota OPM e pela rota convencional, descritos em 3.1.1 e 3.1.2, foram utilizados para realização de testes fotoeletroquímicos na reação *water splitting*.

Os pós obtidos após a síntese hidrotérmica foram submetidos a tratamento em um moinho de bolas universal. Este procedimento consiste em uma mistura física que por meio de rotação, promove a sucessiva colisão de

esferas, responsáveis pela quebra progressiva do material, reduzindo-o em partículas menores.

Esse moinho também foi empregado para a homogeneização da mistura dos reagentes utilizados para produção do filme. Foram utilizados 2 g de cada material, que foi deixado sob mistura física no moinho por 4 horas. Para a preparação da pasta que foi utilizada para produção dos filmes, 2,67 mL de terpineol (Aldrich) e 3,33 mL de uma solução 10% de etilcelulose (Aldrich, 46 cP, 5% em tolueno/etanol 80:20) em etanol de alta pureza (99,9%) foram adicionados ao moinho contendo o óxido de tungstênio (materiais utilizados são descritos na Tabela 3.1). Esta mistura foi deixada por mais 4 h no moinho até completa dispersão dos reagentes. As pastas obtidas foram então depositadas, utilizando um equipamento semi-automático *screen printer* contendo uma tela de mesh 90T, em vidro FTO (10 Ω /sq). Este vidro FTO foi primeiramente lavado com solução helmanex 5% por 20 minutos em um ultrasson, e também com água destilada e posteriormente com etanol.

As condições de deposição dos filmes foram: 1 camada de deposição com aquecimento por 120 °C por 15 minutos. Os filmes foram calcinados até 500 °C para completa eliminação dos compostos orgânicos presentes na pasta e para obtenção de filmes mais porosos. Os vidros FTO foram cortados em retângulos de dimensões aproximadas de 15 x 9 mm² de forma a se ajustarem a célula fotoeletroquímica. A área ativa do filme depositado foi de 4x4 mm². Os eletrodos foram preparados utilizando um fio que foi soldado ao FTO, sem interferir a área ativa do vidro composta pelo filme, para conferir o contato elétrico e conexão aos cabos do potenciostato. As conexões soldadas foram isoladas com parafilme para evitar possíveis contatos da solda com a solução na célula eletroquímica. Na Tabela 3.1 são apresentados os materiais precursores para obtenção dos filmes e os nomes dados aos materiais obtidos, onde “P” representa os materiais na forma de pó após a síntese hidrotérmica e “E” representa os materiais após a deposição dos filmes para obtenção dos eletrodos.

TABELA 3.1 – Nomenclatura dada aos materiais sintetizados e utilizados para produção dos filmes.

Material	Após síntese hidrotermal	Filmes
H ₂ WO ₄	P-1	E-1
WO ₃ – rota OPM	P-2	E-2
WO ₃ – rota convencional	P-3	E-3

3.3 – Síntese das heteroestruturas WO₃:TiO₂ Método Hidrotermal

Para a obtenção dos sistemas heteroestruturados, foi realizado um estudo detalhado para síntese hidrotérmica onde foram utilizados os precursores de tungstênio e de titânio em diferentes condições. Foram estabelecidos 3 procedimentos de síntese para estudo da formação da heteroestrutura WO₃/TiO₂. Sendo dividido em 3 etapas principais: I, II e III, como exemplificadas pela Figura 3.2.

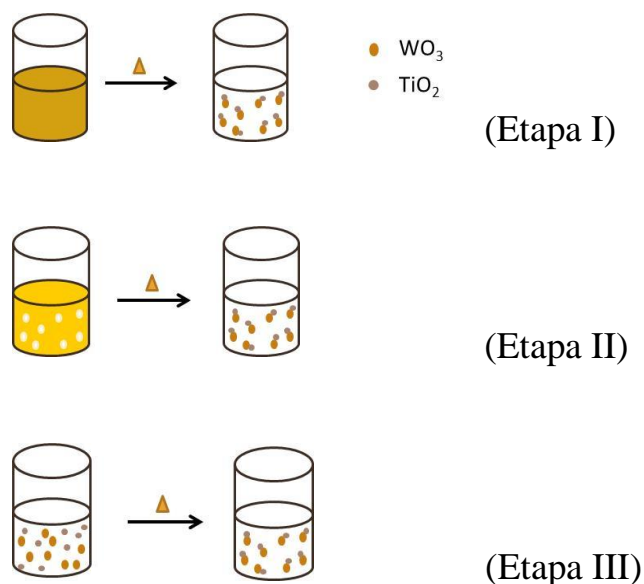


FIGURA 3.2 – Representação esquemática das etapas de síntese realizadas para obtenção de heteroestruturas. Etapa I) precursores na forma de peroxo-complexos estáveis. Etapa II) peroxo-complexo de tungstênio e óxido pré-formado de TiO₂. Etapa III) óxidos pré-formados como “blocos de construção”.

3.3.1 – Peroxo-complexos estáveis

Neste procedimento foram utilizados o peroxo-complexo de titânio (P-4) e o peroxo-complexo de tungstênio (como descrito na seção 3.1.1), para obtenção das heteroestruturas.

A razão mássica entre os peroxo-complexos de W e Ti foi calculada de acordo com a quantidade de Ti metálico utilizado para síntese e em relação à quantidade de W presente no H_2WO_4 , para a massa total de 0,15 g. Assim, foi utilizado 0,075 g de Ti metálico, 18 ml de H_2O_2 (Synth, 29%) e 6 ml de NH_4OH (Synth, 27%), para a dissolução do Ti metálico. Adicionalmente, 0,075 g de W (utilizando 0,102 g de H_2WO_4 solubilizado em 3,1 ml de H_2O_2) foram utilizados para a síntese da heteroestrutura (HE) contendo 50% em massa de W e de Ti, que foi denominada HE-1. A solução foi completada para 100 ml com a adição de água destilada e o tratamento foi feito na célula hidrotermal, por 200 °C durante 4 h. O material sintetizado foi centrifugado e seco em estufa à 80 °C por 12 h. Este procedimento de síntese está representado na Figura 3.3.

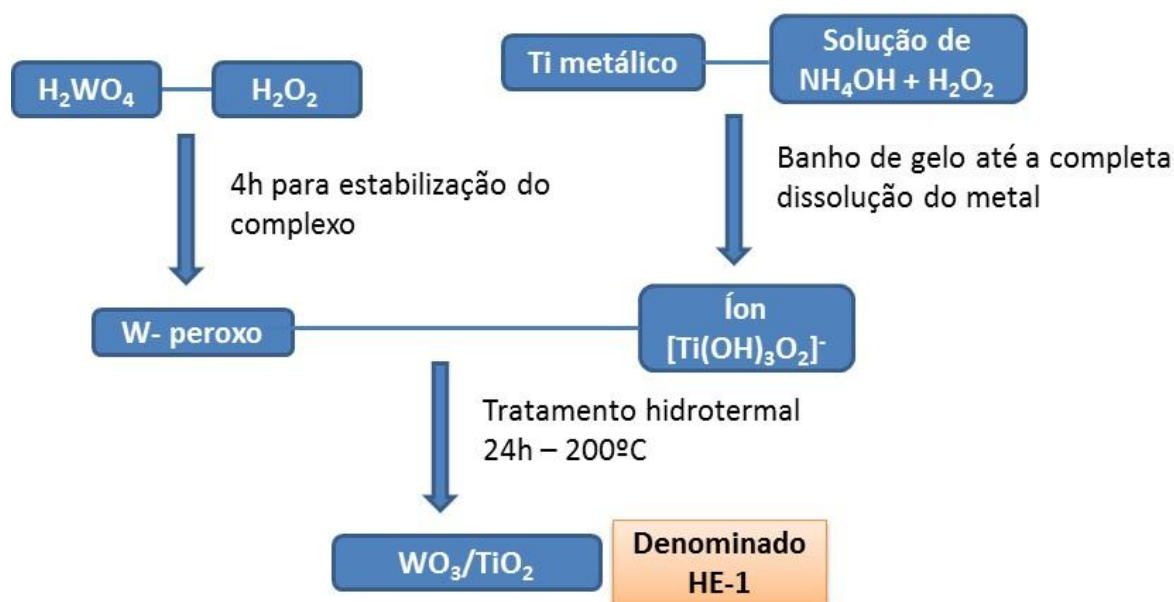


FIGURA 3.3 – Fluxograma com as principais etapas da síntese para o material HE-1.

Além disso foi também estudado a síntese a partir do P-5 para verificação da formação de heteroestruturas, uma vez que este precursor apresenta menores quantidades de resíduos da síntese, como por exemplo a amônia e o peróxido de hidrogênio. Neste procedimento foi utilizado o precipitado de titânio (pó) – amorfo – P-5, como descrito na seção 3.1.3 e o peroxo-complexo de tungstênio (W-peroxo) como descrito na seção 3.1.1, para obtenção das heteroestruturas, como representado na Figura 3.4. A razão mássica de W e Ti foi calculada de acordo com a quantidade de Ti metálico utilizado para síntese do TiO_2 e em relação à quantidade de W presente no H_2WO_4 levando em consideração uma massa total de 0,15 g (Tabela 3.2). O tratamento foi realizado a 200 °C por 24 h na célula hidrotermal. Os materiais sintetizados foram centrifugados e secos em estufa à 80 °C por 12 h.

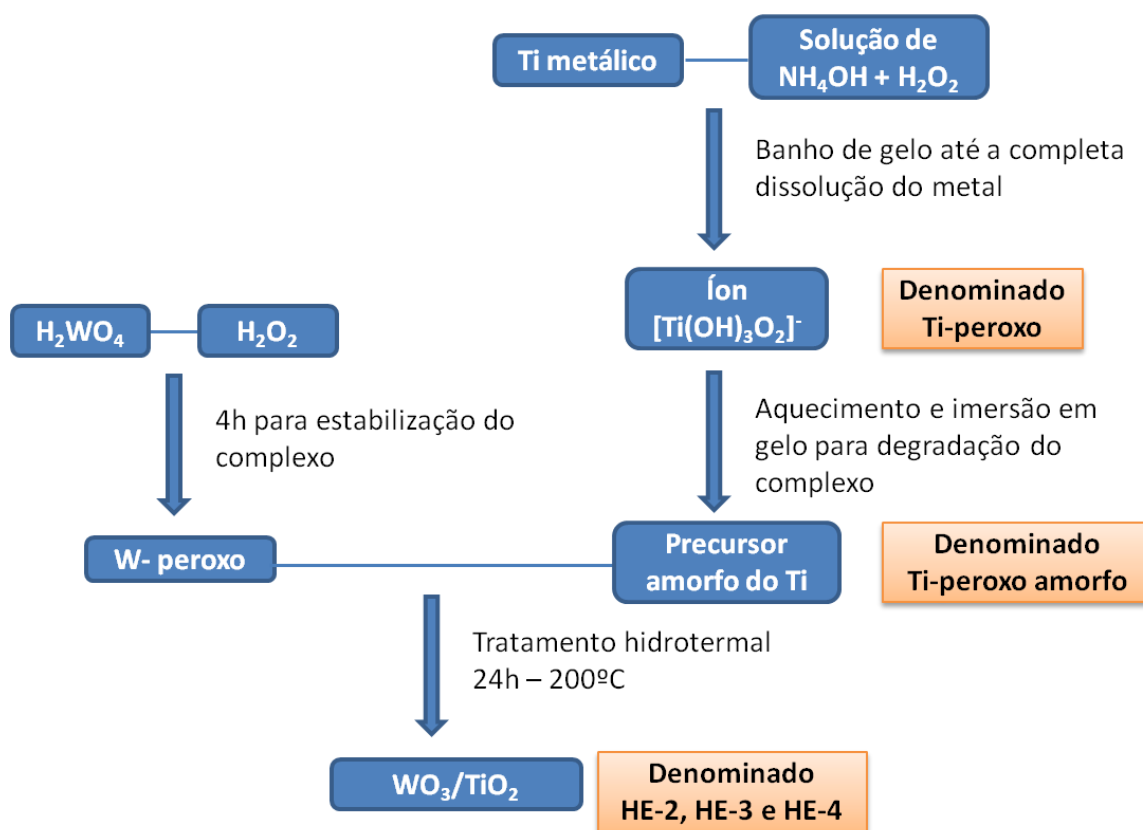


FIGURA 3.4 – Fluxograma com as principais etapas da síntese das heteroestruturas HE-2, HE-3 e HE-4.

TABELA 3.2 – Descrição dos materiais sintetizados para obtenção das heteroestruturas HE-2, HE-3 e HE-4.

Material	Razão WO ₃ /TiO ₂ (%)
HE-2	20/80
HE-3	50/50
HE-4	80/20

3.3.2 – Peroxo-complexo de tungstênio e óxido pré-formado de TiO₂

O estudo da formação de heteroestruturas também foi realizado utilizando uma das fases pré-formadas, para verificação do mecanismo de crescimento da heteroestrutura a partir do crescimento de uma fase sobre a outra, por meio de um óxido pré-formado para minimização na influência da nucleação e crescimento da segunda fase cristalina. Nesta rota foi utilizado TiO₂ comercial (Aldrich, nanopowder, 99,7%) denominado P-7.

A quantidade em massa para as heteroestruturas formadas foram calculadas com base na quantidade de WO₃ (síntese descrita na seção 3.1.1.) e de TiO₂ (proveniente do óxido comercial TiO₂ nanométrico – denominado P-7). Soluções contendo quantidades apropriadas do peroxo-complexo de W e TiO₂ (Aldrich, nanopowder, 99,7%) foram submetidas ao tratamento hidrotermal para a massa total de 0,15 g, em uma célula hidrotermal de 100 mL, o volume final foi ajustado para 100 mL com adição de água destilada. O tratamento hidrotermal foi realizado à 200 °C durante 24 h. Os materiais sintetizados foram separados por centrifugação e secos em estufa à 80 °C por 12 h. O fluxograma que representa a sequência da síntese para obtenção das heteroestruturas é apresentado abaixo na Figura 3.5, mostrando uma única etapa de tratamento hidrotérmico realizada.

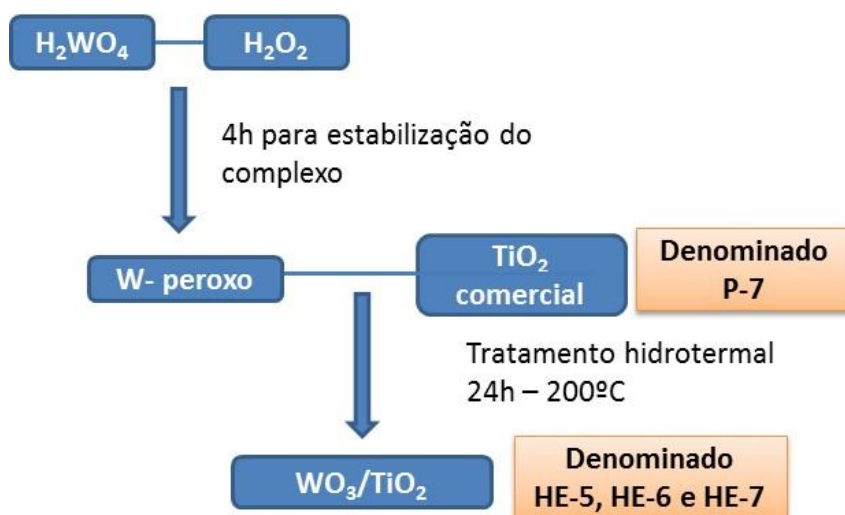


FIGURA 3.5 – Fluxograma com as principais etapas da síntese das heteroestruturas HE-5, HE-6 e HE-7.

TABELA 3.3 – Descrição dos materiais sintetizados para obtenção das heteroestruturas HE-5, HE-6 e HE-7.

Material	Razão WO ₃ /TiO ₂ (%)
HE-5	20/80
HE-6	40/60
HE-7	80/20

3.3.3 – Óxidos pré-formados como “blocos de construção”

Uma vez que a formação de heteroestruturas em um único sistema reacional é de difícil controle para a cristalização dos óxidos com consequente formação de uma interface cristalina, objetivou-se a síntese através da utilização de óxidos pré-formados, onde a possibilidade de choques entre as partículas já formadas pode ser favorável na formação de heterojunções.

Este estudo foi realizado utilizando TiO₂ comercial (Aldrich, nanopowder, 99,7%) – P-7 e partículas pré-formadas de WO₃ obtida pela rota OPM – P-2, como descrito na seção 3.1.1. Estes materiais foram submetidas ao tratamento na célula hidrotérmica, o volume final foi ajustado para 100 mL com

adição de água destilada. O tratamento térmico foi realizado na temperatura de 200 °C durante 24 h. Os materiais sintetizados foram separados por centrifugação e secos em estufa à 80 °C por 12 h.

O fluxograma que representa a sequência da síntese para obtenção das heteroestruturas é apresentado na Figura 3.6, com as etapas de tratamento hidrotérmico realizadas. As heteroestruturas sintetizadas foram nomeadas de acordo com a quantidade de WO_3 utilizada e em relação ao TiO_2 adicionado para a massa total de 0,15 g. Na Tabela 3.4 é apresentado a denominação para as heteroestruturas formadas em relação à razão mássica entre os óxidos.

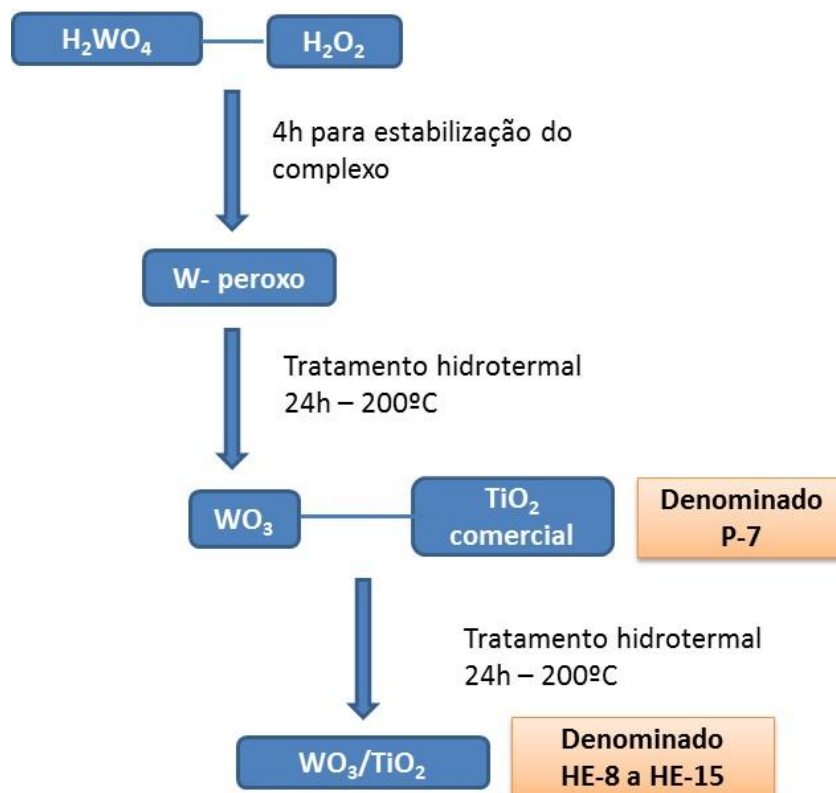


FIGURA 3.6 – Fluxograma com as principais etapas da síntese das heteroestruturas HE-8 a HE-15, obtidas a partir dos óxidos pré-formados.

TABELA 3.4 – Descrição dos materiais sintetizados para obtenção das heteroestruturas HE-8 a HE-14.

Material	Razão WO₃/TiO₂ (%)
HE-8	10/90
HE-9	20/80
HE-10	30/70
HE-11	40/60
HE-12	50/50
HE-13	60/40
HE-14	80/20

3.4 – Caracterização dos materiais

3.4.1 – Medidas de difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada na identificação das fases cristalinas presentes nos materiais. Estas medidas foram feitas no equipamento Shimadzu XRD 6000. Foi utilizado filtro de níquel resultando numa radiação de comprimento de onda de 0,154 nm, referente à linha de emissão Cu K α . As condições de rotina utilizadas nas análises foram passo angular e tempo de integração de 0,02° e 4 segundos, respectivamente, com valores de 2 θ de 10 a 70°. Detalhes sobre a técnica podem ser obtidos em livros textos dedicados.⁹⁷

3.4.2 – Espectroscopia Raman

Complementar a difratometria de raios X, espectros de espalhamento Raman foram obtidos para verificação das fases cristalinas. Estas análises foram obtidas a temperatura ambiente, coletados a 514,5 nm, em um microscópio Raman confocal (Witec – CRM200) entre os comprimentos de onda de 100 – 800 cm⁻¹, com resolução de 0.5 cm⁻¹. O sistema possui resolução de 0,5 cm⁻¹ e um filtro que evita a dispersão de Rayleigh, para cortar as linhas a

comprimentos de onda inferiores a 100 cm^{-1} . Imagens de Micro-Raman foram realizadas nas condições de $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}$ de largura, 100×100 pontos, e tempo de integração de 0,1 segundos.

3.4.3 – Medidas de área superficial específica

Neste trabalho análises de adsorção de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ foram utilizadas com o objetivo de determinar a área superficial específica dos materiais obtidos. Estes dados serão importantes uma vez que a fotocatalise é um fenômeno superficial, portanto, altamente correlato à medida de área superficial específica. A medida de área superficial foi realizada utilizando a modelagem BET, desenvolvida para descrição de adsorção em multicamadas, em equipamento Micromeritics ASAP 2020. Anteriormente à obtenção das isotermas de adsorção, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento (fase de degaseificação) sob baixa pressão à temperatura de aproximadamente $90 \text{ }^\circ\text{C}$, até atingirem pressão de degaseificação inferior a $6 \text{ }\mu\text{mHg}$.

3.4.4 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada no estudo da morfologia e tamanho das estruturas estudadas. Estas análises foram feitas no microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons do tipo canhão de emissão por campo - FEG (*field emission gun*) – denominado MEV-FEG (FE-SEM, JEOL JSM 6701F). A preparação das amostras para a análise de MEV foi realizada utilizando porta-amostras com a prévia deposição de uma camada de tinta carbono e após a secagem, o pó dos materiais sintetizados foram depositados com cuidado sobre o porta-amostras.

Já para a análise dos filmes, o MEV foi realizado no equipamento JEOL JSM-7001F FEG-SEM, operado a 15kV (equipamento disponível na Monash University onde foi realizado experimentos como parte do doutorado sanduíche). Os filmes depositados sobre vidro de FTO (do inglês *fluorine-doped thin oxide*) foram submetidos a tratamento com Pt (cobertura de 1 nm). As imagens foram realizadas para os filmes antes e após os testes fotoeletroquímicos.

Além disso foram estudados através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e também no modo de alta resolução (HRTEM) a característica microestrutural e nanoestrutural dos materiais.⁶⁷ O equipamento utilizado foi o microscópio JEOL JEM 2100 URP, operando a 200 kV. A composição semiquantitativa dos elementos foi analisada por energia dispersiva de raios X (EDX) em um EDX Link Analytical device (Isis System Series 200) acoplado ao microscópio LEO 440 SEM.

3.4.5 – Espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis

A determinação do valor da energia de *band gap* dos materiais foi realizado utilizando a técnica de Espectroscopia no UV-vis, utilizando o espectrômetro Cary 5G – Varian, no modo de reflectância difusa, disponível no LIEC - UFSCar. Através da incidência de luz sobre o material, dois tipos de reflexão podem ocorrer, como: reflexão especular, quando a luz é refletida de forma simétrica e a reflexão difusa, quando a luz sofre espalhamento e reflete em vários ângulos diferentes. Por se tratar da análise de materiais no estado sólido, pó, com superfície irregular, a reflexão de forma difusa pode ocorrer e como consequência, através do sinal emitido por este material, a medida da luz espalhada pode ser mensurada através da comparação com um material de referencia, que não sofre espalhamento. A razão entre a luz espalhada pela

amostra e pelo material de referência é então registrada em função do comprimento de onda.^{10,104}

3.4.6 – Espectros de emissão óptica com plasma acoplado individualmente (ICP-OES)

Esta técnica é frequentemente utilizada na determinação de elementos presentes em baixas concentrações, em virtude da alta sensibilidade e adequada exatidão e precisão dos resultados. Esta técnica foi empregada para determinação do tungstênio (W) presente no sobrenadante após a síntese para obtenção das heteroestruturas, para quantificação do W solúvel após a síntese dos materiais. Espectros de emissão óptica por plasma acoplado (ICP-OES VISTA AX, Varian, Mulgrave, Australia) foi utilizado observando a emissão em 207,912 nm, em um equipamento disponível na Embrapa Pecuária Sudeste – São Carlos. O comprimento de onda foi escolhido de acordo com a menor interferência espectral e a maior intensidade da emissão do elemento avaliado - W. a curva padrão foi realizada utilizando diferentes concentrações de H₂WO₄ solubilizados em peróxido de hidrogênio (1 – 20 mg L⁻¹ de W).

3.4.7 – Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada para estudo da estrutura eletrônica dos materiais. O experimento foi conduzido em um equipamento Perkin Elmer luminescence spectrometer (modelo LS-50b). As amostras foram dispersadas em água na concentração de 0,5 mg L⁻¹ e o comprimento de excitação utilizado foi de 254 e 440 nm.

3.4.8 – Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada na oxidação do corante Rodamina-b (Rho-B). A escolha do corante foi realizada levando em consideração a simplicidade para análise de sua degradação por medidas de UV-vis, em ensaios de fotocatalíticos. O corante apresenta uma absorção máxima na região de 550 nm e os subprodutos formados não absorvem nas regiões próximas ao pico máximo de absorção da molécula original, o que facilita a análise do decaimento de sua concentração.

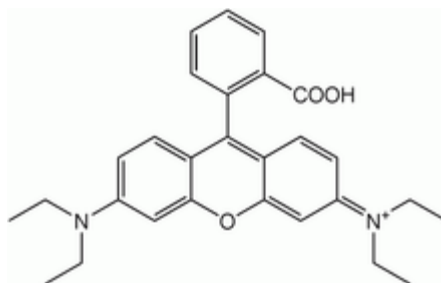


FIGURA3.7 – Estrutura do corante Rho-B utilizado para os testes fotocatalíticos.

Quantidades equivalentes de catalisador (150 mg L^{-1}) e da solução do corante Rho-B na concentração de 5 mg L^{-1} foram submetidos a radiação UV (lâmpada Phillips TUV, 15W, máxima emissão em 254 nm) e radiação visível (OSRAM, 15 W, máxima emissão em 440 nm) utilizando um fotoreator termostaticado com temperatura controlada de $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A oxidação da Rho-B foi monitorada por espectroscopia de UV-vis (Shimadzu UV-1601PC), em diferentes intervalos de exposição às diferentes radiações luminosas para avaliação da atividade fotocatalítica para os materiais estudados.

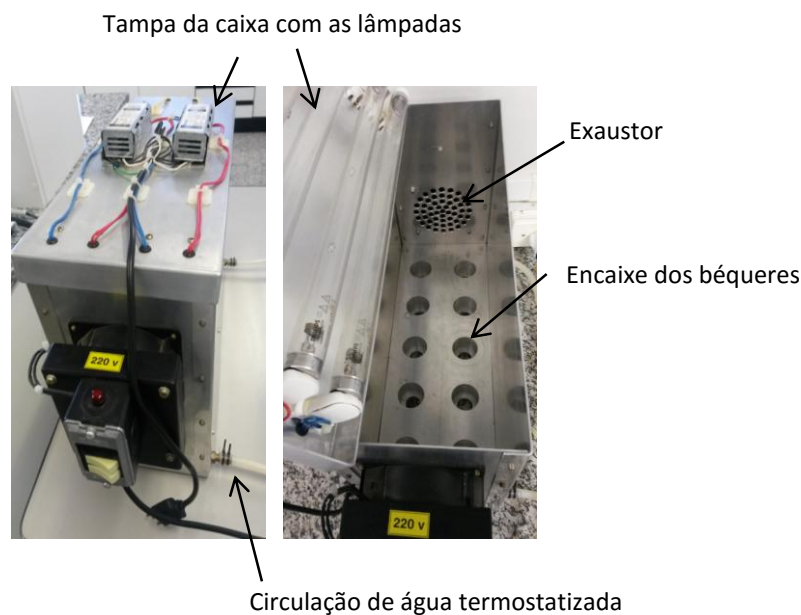


FIGURA3.8 – Imagem do fotoreator termostalizado utilizado nos experimentos fotocatalíticos.

Para comprovação da atividade das heteroestruturas na reação de fotodegradação, foram realizados testes fotocatalíticos com o WO_3 e TiO_2 obtidos a partir de uma mistura física, sem tratamento térmico, preparados nas mesmas quantidades em massa das heteroestruturas contendo 30% e 40% de WO_3 que são correspondentes aos materiais HE-10 e HE-11. As misturas físicas foram denominadas MF-1 e MF-2 contendo a mesma quantidade em massa de HE-10 e HE-11, respectivamente. Para avaliação do efeito do tratamento hidrotermal, os óxidos precursores foram submetidos ao tratamento hidrotermal, nas mesmas condições em que foram obtidas as heteroestruturas, e a atividade fotocatalítica foi investigada e os resultados foram comparados com os outros experimentos. Os materiais denominados HT-1 e HT-2 são TiO_2 comercial (P-7) e WO_3 (P-2) que foram submetidos ao tratamento hidrotérmico nas mesmas condições que as heteroestruturas (200 °C por 24 h).

3.4.9 – Testes fotoeletroquímicos

A performance das estruturas de WO_3 foram estudadas em reações fotoeletroquímicas na reação *water splitting*. Esta parte do trabalho foi desenvolvida durante o doutorado sanduíche que foi realizado na Monash University em Melbourne – Austrália, sob a orientação dos professores Udo Bach e Leone Spiccia.

Os filmes obtidos a partir dos pós resultantes da rota hidrotermal foram estudados. O equipamento Bio-Logic VCP Modular composto por cinco canais conectados a um potenciostato foi utilizado em temperatura ambiente (20 °C) e conectados a uma célula fotoeletroquímica do tipo Zhaner-Elektrik PECC-1 (Figura 3.9). Os eletrodos foram caracterizados por voltametria cíclica (5 mVs^{-1} de 0 a 1,7 V vs Ag/AgCl), em solução $0,2 \text{ molL}^{-1}$ KCl/HCl, pH = 2 e também por voltametria linear $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ de 0 a 1,7 V vs Ag/AgCl na mesma solução de eletrólito, com iluminação de intensidade equivalente a 1 sol (850-900 μA). Cada eletrodo foi utilizado uma vez para os testes realizados e foram iluminados com simulador solar Oriel 150 W (AM 1,5G - filtro para simular o espectro solar) equipado com lâmpada de Xe, livre de O_3 .

A dependência da fotocorrente de acordo com a luz incidida foi medido por voltamogramas de varredura linear para cada eletrodo nas condições de 0 a 1,7 V vs Ag/AgCl, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e pH = 2 (solução tampão $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ KCl/HCl). A intensidade da luz foi ajustada para as intensidades de 0 a 3 vezes a iluminação do simulador solar através da utilização de filtros de densidade neutra.

O teste de estabilidade dos eletrodos foi realizado em um experimento durante 12 h. O potencial foi controlado e as condições experimentais foram 1 V vs Ag/AgCl e pH = 2 (solução tampão $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ KCl/HCl), sob iluminação equivalente a uma unidade de iluminação solar.

A eficiência dos eletrodos (do inglês *incident photon to charge carrier conversion efficiency* - IPCE) foi também estudada na conversão da radiação incidida. O simulador solar 150 W Oriel com iluminação horizontal equipado com filtro AM1,5G e também filtros para os diferentes comprimentos de onda equivalentes a 370, 390, 410, 430, 450, 490 nm foram utilizados. O cálculo para IPCE é dado na Equação 4.3.

$$IPCE = EQE(\lambda) \frac{\text{eletrons/cm}^2\text{s}^{-1}}{\text{fótons/cm}^2\text{s}^{-1}} = \frac{J_{\text{fóton}} \times 1240}{P_{\text{mono}} \times \lambda \text{ (nm)}} \quad (4.3)$$

Onde ($J_{\text{fóton}}$) é a fotocorrente, (P_{mono}) é a energia da luz monocromática e (λ) é o comprimento da iluminação. O termo numérico (1240) corresponde ao valor obtido pela relação hc (constante de plank versus a velocidade da luz).

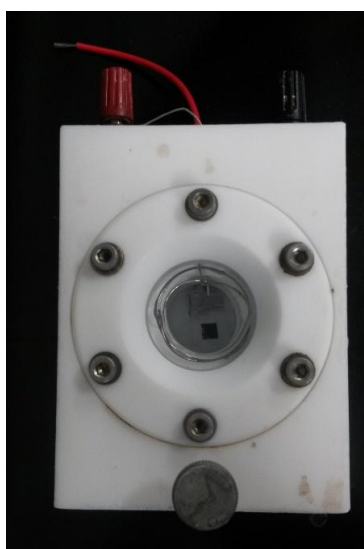


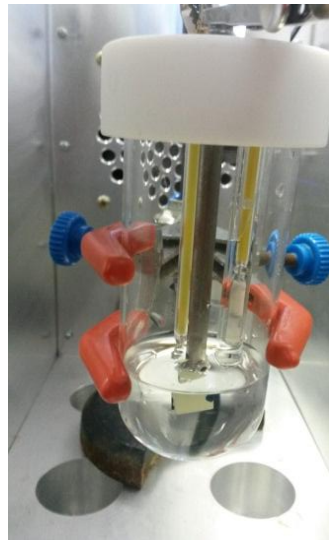
FIGURA 3.9 –Imagem da célula fotoeletroquímica utilizada e o eletrodo de trabalho imergido.

Para as medidas de Mott Schottky foram utilizados eletrodos de WO_3 na forma de filmes. Os parâmetros experimentais foram obtidos para frequência de 27 Hz, 10 mV de amplitude e potencial de -1,0 a 1,2 V vs SCE (Eletrodo concentrado de calomelano). Estes testes foram realizados na Embrapa

Instrumentação – São Carlos, no potenciostato AUTOLAB PGSTAT® 30 equipado com FRA – do inglês *frequency response analyzer*.

Experimentos eletroquímicos foram também realizados para caracterização dos óxidos precursores (P-2 e P-7) para avaliação das propriedades fotoeletroquímicas. Estes experimentos foram conduzidos em sistema convencional constituído por três eletrodos, conectados ao potenciostato AUTOLAB PGSTAT® 30. Os materiais na forma de filmes foram usado como eletrodo de trabalho, a Pt como contra eletrodo e o eletrodo saturado de calomelano (SCE) como eletrodo referência.

Foram utilizados 2 g de cada material (P-2 e P-7) para a preparação da pasta onde foi adicionado 2,67 mL de terpineol (Aldrich) e 3,33 mL de uma solução 10% de etilcelulose (Aldrich, 46 cP, 5% em tolueno/etanol 80:20) em etanol de alta pureza (99,9%). Esta mistura foi deixada por 24 h sob agitação constante para mistura homogênea e eliminação do etanol presente nas mesmas. As pastas obtidas foram então depositadas pelo método *tape casting*⁹⁸ em vidro FTO (10 Ω /sq) dimensões de 2x1 cm². Este vidro FTO foi primeiramente lavado com etanol por 20 minutos em um ultrasson, e também com água destilada e posteriormente com etanol. As condições de deposição dos filmes foram 1 camada de deposição com aquecimento por 120 °C por 20 minutos. Os filmes foram calcinados até a temperatura de 500 °C para completa eliminação dos compostos orgânicos presentes na pasta e para obtenção de filmes mais porosos. Os vidros FTO foram utilizados na célula eletroquímica apresentada pela Figura 3.10 de material quartzo. Para as medidas de Mott Schottky os parâmetros experimentais foram obtidos para frequência de 9 Hz, 10 mV de amplitude e potencial de -1,0 a 1,2 V vs SCE. Estes testes foram realizados dentro do reator termostaticado utilizado nos testes de fotodegradação. A iluminação foi feita através de lâmpadas UV posicionadas de frente para o eletrodo de trabalho.



(a)

Eletrodos em contato com a solução de eletrólito



(b)

Figura 3.10 – (a) Célula eletroquímica para os testes com filmes sob iluminação UV e (b) detalhe dos eletrodos em contato com a solução do eletrólito.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados obtidos pela extensiva investigação das propriedades físicas e químicas dos materiais obtidos, assim como a avaliação da atividade em processos fotocatalíticos.

4.1 - Síntese de estruturas de WO₃

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados da síntese e caracterização de estruturas de WO₃ obtidas pelo método hidrotermal por diferentes rotas sintéticas. Com a finalidade de melhor investigar as propriedades físicas e químicas das fases cristalinas de WO₃ obtidas através do tratamento hidrotermal, estas serão avaliadas em função da síntese utilizando como precursor o H₂WO₄ *i*) na presença de H₂O₂ durante a síntese hidrotérmica - OPM, *ii*) na ausência de H₂O₂ durante a síntese hidrotérmica, tratamento hidrotermal convencional. Finalmente, as amostras de WO₃ serão utilizadas na produção de filmes e serão avaliadas na reação fotocatalítica *water splitting*. Os materiais avaliados nesta parte são sumarizados na Tabela 3.1. para facilitação na discussão dos resultados.

4.1.1 – Caracterização física e química das estruturas de WO₃

Para investigação das propriedades cristalinas e morfológicas das estruturas de WO₃ obtidas pela síntese hidrotermal e também para os filmes produzidos para obtenção de eletrodos, a difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas para estudo dos materiais.

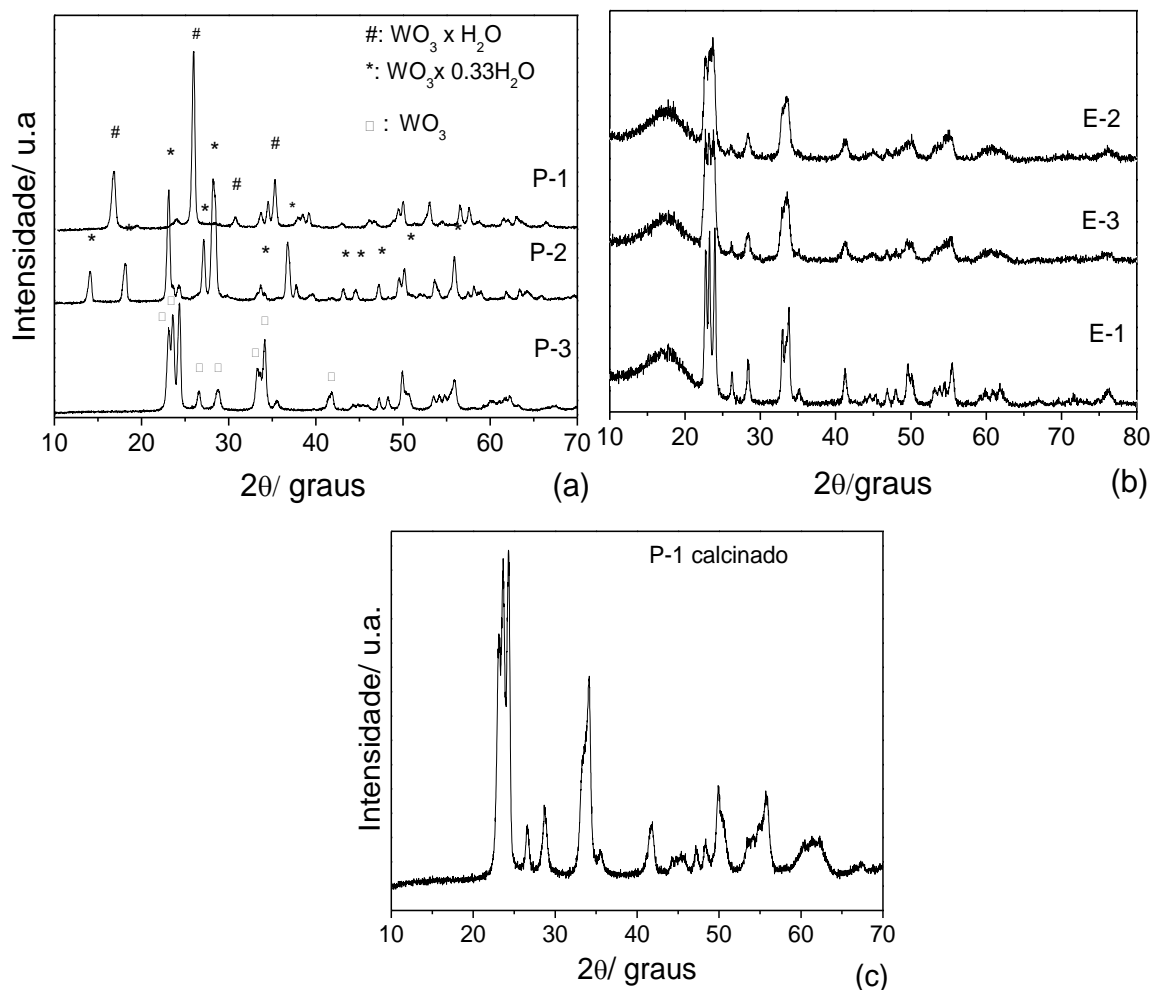


FIGURA 4.1 – (a) DRX analisado para os pós (material precursor e materiais obtidos por síntese hidrotérmica) e (b) para os filmes depositados para produção dos eletrodos. (c) DRX para o material precursor calcinado (H_2WO_4).

De acordo com o DRX realizado para os materiais na forma de pó (Figura 4.1 – a) foi possível verificar mudanças na fase cristalina a partir dos diferentes tratamentos realizados. As estruturas cristalinas apresentaram a fase cristalina ortorrômbica com variações no teor de hidratação (nH_2O). Fases hidratadas de WO_3 tem sido reportadas na literatura com diferentes organizações cristalográficas e morfologias e estas são utilizadas como eficientes materiais para aplicações fotocatalíticas.⁹⁹

O efeito dos parâmetros de síntese na estrutura cristalina e no grau de hidratação das estruturas de WO_3 formadas foi estudado. Foi verificado para

o material denominado P-1 a fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que foi indexada a ficha JCPDS No. 18-1418, Figura 4.1-a. Por outro lado, os materiais tratados no reator hidrotermal, P-2 e P-3 apresentaram fases cristalinas distintas do precursor utilizado (P-1), que pode estar correlacionado às condições de síntese empregadas e variações na hidratação da fase cristalina encontrada de acordo com a rota sintética.

O material tratado na ausência de peróxido de hidrogênio, rota convencional (P-3), apresentou a fase cristalina indexada na ficha JCPDS No. 01-089-4480, que corresponde a fase ortorrômbica sem hidratação. Já o material P-2 apresentou fase cristalina distinta do tratamento hidrotérmico convencional. Foi identificado a fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No. 35-0270) como fase majoritária e WO_3 sem hidratação WO_3 (JCPDS No. 01-071-0131), como fase secundária e identificada pelos picos de difração em $2\theta = 23,6, 33,2$ e $34,2^\circ$.

A fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ apresenta uma estrutura constituída por dois tipos de octaedros.^{100,77} O primeiro octaedro do tipo $[\text{WO}_6]$ onde quatro átomos de oxigênio são compartilhados com o octaedro adjacente no plano equatorial ab e dois outros átomos de oxigênio no plano superior e inferior do plano ab . O segundo tipo de octaedro é constituído por $[\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})]$ e contém uma molécula de água coordenada.¹⁰⁰ Em um recente estudo ZHANG et al.⁷⁷ também reportou a síntese hidrotérmica de estruturas de WO_3 e foi também observado a mistura de fases quando a síntese hidrotérmica foi realizada na presença de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em HCl e ácido málico. De acordo com os autores, essa mistura de fases é caracterizada pela presença de estruturas cristalinas com diferentes teores de hidratação.

As variações na fase cristalina para as estruturas de WO_3 mostram que a síntese hidrotérmica exerce grande influência na obtenção de materiais com diferentes teores de hidratação e estabilização das estruturas cristalinas. Durante o tratamento hidrotérmico os materiais são expostos a elevada

temperatura e pressão, onde é esperado a perda de moléculas de água instáveis (adsorvidas na superfície dos materiais e também fracamente ligadas) da estrutura inicial do material precursor.⁷⁷ Neste estudo, a presença de peróxido de hidrogênio durante o tratamento hidrotermal, rota OPM, foi responsável pela formação de estruturas cristalinas com diferentes teores de hidratação quando comparado ao material obtido pelo tratamento convencional (sem H₂O₂).

É conhecido a propriedade de formação de complexos estáveis pela presença de [O₂]₂⁻, e durante a síntese assistida pela rota OPM a reação entre o peroxo-complexos e íons de tungstênio resultam na formação de precipitados cristalinos livres de contaminantes. Particularmente, grande quantidade de oxigênio é liberado na forma de gás quando o precipitado é formado, o que leva ao aumento de pressão observado e que contribui nas propriedades finais do material obtido.⁷⁷ Na síntese convencional, a estabilização do material precursor P-1 (H₂WO₄) em água não é observado, uma vez que este material não apresenta solubilidade em água nas condições ambiente. Foi verificado para esta síntese convencional a redução no teor de água de hidratação no material final como consequência do tratamento hidrotérmico realizado.⁸¹

Foi investigado também a fase cristalina obtida para os filmes produzidos. Após a produção dos filmes a modificação das fases cristalinas pode ser verificada para os materiais estudados quando comparado aos materiais na forma de pó. (comparação entre as Figuras 4.1-a e 4.1-b). Entre os filmes produzidos (E-1, E-2 e E-3) não foi possível verificar diferenças nas estruturas cristalinas obtidas por diferentes rotas sintéticas (Figura 4.1 –b).

Os eletrodos E-1, E-2 e E-3 apresentaram como fase majoritária a fase ortorrômbica sem hidratação, JCPDS No. 01-089-4480. Uma vez que os filmes foram calcinados até a temperatura de 500 °C, transições na estrutura cristalina podem ser observadas e correlacionadas à temperatura de calcinação. Os filmes foram produzidos em temperatura superior à utilizada na síntese hidrotérmica para melhor estabilização dos óxidos no substrato e dessa forma a

fase WO_3 sem hidratação foi a fase cristalina mais estável para os filmes obtidos. Adicionalmente, foi observado uma banda de difração em $2\Theta = 17,5^\circ$ que não corresponde a fase cristalina do material calcinado. Este pico pode ser resultado de resíduos do substrato FTO. Dessa forma, foi investigado a fase cristalina obtida pela calcinação do H_2WO_4 na forma de pó (foi denominado P-1 calcinado), na mesma rampa e temperatura em que foram produzidos os filmes (500°C).

O DRX é apresentado na Figura 4.1 –c e pode ser observado a fase cristalina para o WO_3 sem hidratação (JCPDS No. 01-089-4480) e não foi verificado nenhum pico adicional à esta fase cristalina, o que sugere que o pico observado para o DRX dos filmes (Figura 4.1- b) seja característico de resíduos da produção dos filmes. Além disso, a baixa cristalinidade observada nos DRX para os filmes pode ser relacionada à menor quantidade de amostra utilizada para esta análise, onde o filme foi removido do substrato de FTO para eliminação da interferência do sinal referente ao FTO nos difratogramas realizados. Assim, a possibilidade da presença de resíduos do filme pode ser confirmada.

De acordo com os resultados apresentados, pode ser verificado que o mecanismo para estabilização da fase cristalina é governado pela etapa de calcinação. A transição de fases para o WO_3 tem sido reportada por ser parcialmente reversível e os filmes foram tratados na temperatura de 500°C para obtenção de materiais mais estáveis, sem a presença de moléculas de água na estrutura cristalina. Estes filmes obtidos na fase ortorrômbica sem hidratação foram utilizados para testes fotocatalíticos na reação *water splitting*.

Para investigação de possíveis modificações na morfologia das partículas de WO_3 na forma de pó (Figura 4.2 - coluna da esquerda) e também na forma de filme depositados no substrato de FTO (Figura 4.2 -coluna da direita), foram realizadas análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

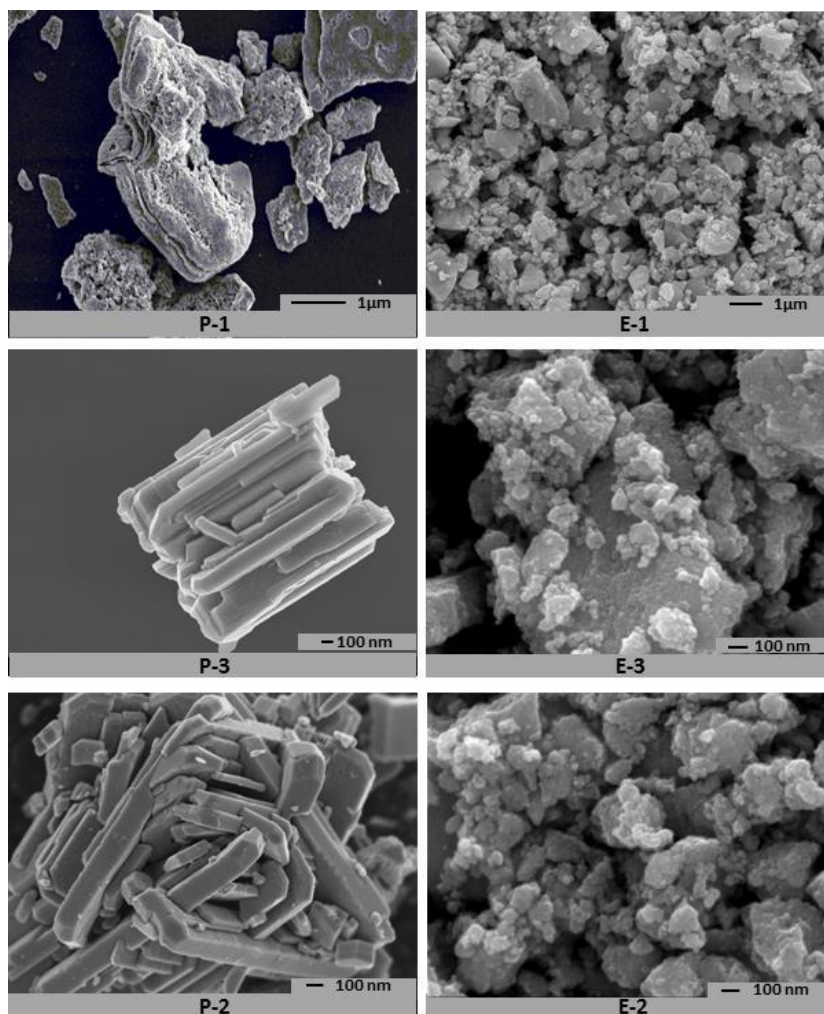


FIGURA 4.2 – MEV para os materiais na forma de pó (coluna da esquerda) e para os correspondentes filmes depositados em FTO (coluna da direita).

Pelas imagens obtidas é possível observar a presença de agregados de partículas de WO_3 em escala micrométrica. Para o P-1, foi observado uma morfologia na forma de cluster com partículas de tamanho e distribuição irregulares. Para os materiais na forma de pó obtidos pelo tratamento hidrotérmal convencional (P-3) e pela rota OPM (P-2), foi verificado uma diminuição no tamanho dos agregados e além disso foi também verificado maior regularidade e distribuição das partículas com morfologia melhor definida – na forma de placas alongadas.

Após a obtenção dos filmes (Figura 4.2 – coluna da direita), a morfologia das partículas é significativamente modificada. Adicionalmente, foi

observado grande redução no tamanho dos agregados de partículas, de aproximadamente 3µm para 1µm, como pode ser observado principalmente entre os materiais P-1 e E-1. Essa redução no tamanho de partículas pode ser correlacionada ao processo de obtenção dos filmes onde foi utilizado um moinho de bolas para a efetiva mistura da pasta para ser depositada no substrato de FTO. Este equipamento é utilizado para mistura mecânica de materiais diversos e a partir da energia fornecida durante a mistura este promove a quebra progressiva das partículas por efeito da colisão entre as esferas de zircônia do moinho de bolas.

A espessura dos filmes foi também analisadas por medidas do perfil da superfície e rugosidade, realizadas em um perfilômetro que avalia o perfil da superfície do material (do inglês *profilometer*). De acordo com os resultados, Tabela 4.1, os filmes apresentaram uma espessura média de 3,2 µm. Foi verificado grande homogeneidade na espessura dos filmes obtidos e pode ser correlacionado ao método de deposição utilizado. O método de *screen print* é bastante reportado por conferir boa adesão do filme ao substrato além de proporcionar uma distribuição homogênea do material e reprodutibilidade na produção dos filmes.⁷⁷

TABELA 4.1 – Propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais estudados.

Material	*E _g / eV	**E _g / eV	*A.S. (m ² g ⁻¹)	**A.S. (m ² g ⁻¹)	Espessura dos filmes (µm)
1	2,31	2,44	9,2	13,9	3,13
2	2,66 e 2,86	2,63	1,0	16,9	3,11
3	2,62	2,58	2,4	16,6	3,38

*Antes do tratamento em moinho de bolas

**Após tratamento em moinho de bolas

Um estudo da estrutura eletrônica dos materiais foi realizado por medidas de UV-vis no modo reflectância difusa. A determinação da energia do *band gap* (E_g) de materiais semicondutores é de grande importância para a caracterização e interpretação dos resultados fotocatalíticos, uma vez que este

parâmetro está diretamente relacionado a quantidade necessária de luz a ser absorvida pelo semicondutor para excitação eletrônica. De acordo com as diferentes condições de síntese empregadas para as estruturas de WO₃, espera-se que a E_g seja correlacionada. O modelo utilizado para interpretação das curvas e determinação do valor da energia do *band gap* (E_g) foi descrito pela Equação de Tauc 4.1.⁶⁷

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

onde (α) corresponde ao coeficiente de absorção, ($h\nu$) corresponde a energia do fóton, (E_g) é o valor da energia do *band gap* e (A) é um parâmetro característico utilizado para este modelo de transição indireta. De acordo com a Equação 4.1, os valores de E_g podem ser estimados através do gráfico ($\alpha h\nu$)² versus $h\nu$. Uma tangente à curva é traçada e o intercepto com a linha de base nos dá o valor aproximado da energia de *band gap*.

Os resultados para o valor de E_g são apresentados na Tabela 4.1. O material P-2 apresentou duas regiões de absorção, como pode ser observado na Figura 4.3 através da linha pontilhada destacada para este material, que correspondem aos valores de E_{g1} = 2,66 eV e E_{g2} = 2,86 eV. Estes resultados caracterizam a presença de duas fases cristalinas em um mesmo material, corroborando com os dados de DRX para este material onde uma fase cristalina secundária foi identificada como fase minoritária e estes dados estão de acordo com trabalhos recentes na literatura para estruturas de WO₃.⁷⁷

Além disso, os materiais obtidos através da rota hidrotermal apresentaram um deslocamento na energia de *band gap* para valores de menores comprimentos de onda (λ), o que caracteriza a modificação eletrônica dos óxidos sintetizados, quando comparados ao óxido precursor, P-1. Esta característica exerce grande influência para a resposta fotocatalítica de semicondutores e será investigada através de testes fotoeletroquímicos sob

iluminação correspondente à radiação solar. Modificações nas propriedades eletrônicas dos materiais sintetizados são esperadas como consequência do tratamento e da rota sintética utilizada que foram responsáveis pela obtenção de materiais com diferentes fases cristalinas e morfologia.

Para os filmes de WO_3 , foi verificado um aumento na energia de *band gap* quando comparado aos materiais precursores obtidos pela rota hidrotermal, como consequência da etapa de calcinação realizada. É também possível correlacionar o deslocamento na E_g para valores de maiores comprimentos de onda com a redução no tamanho de partículas, que foi conferido para os filmes produzidos e pela modificação na fase cristalina. Por outro lado, observando somente as variações dos filmes (E-1, E-2 e E-3), foi verificado modificações no E_g de acordo com o método de síntese empregado, o que está de acordo com as propriedades exibidas pelos filmes, onde os mesmos exibiram variações para o tamanho de cristalito.

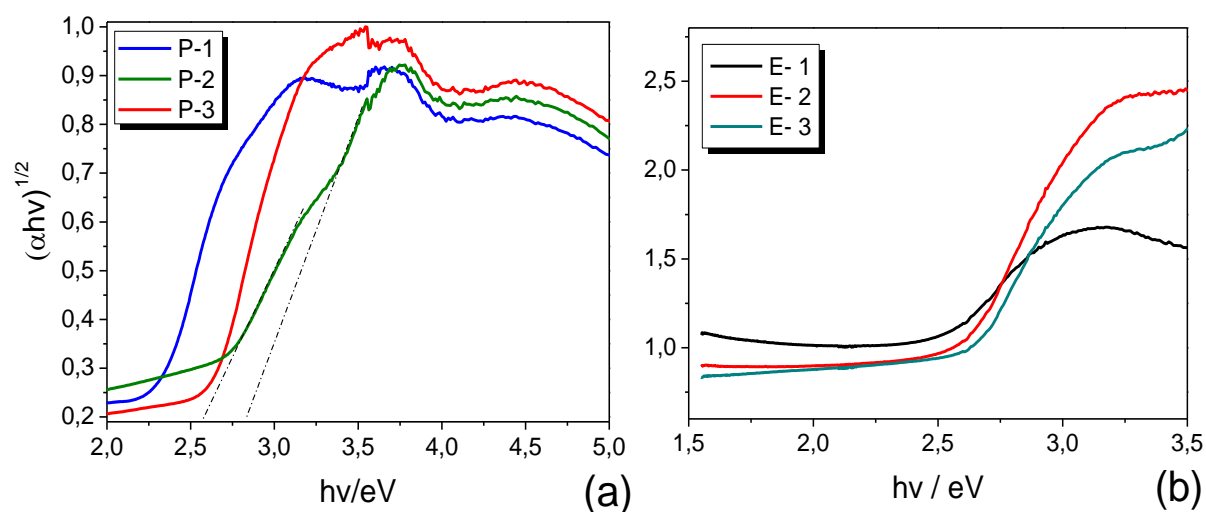


FIGURA 4.3 – Espectro de reflectância difusa UV-visível normalizados pela Equação de Tauc para os materiais após síntese hidrotérmica (a) e para os materiais após calcinação para produção dos filmes (b).

Outra caracterização importante para estudo das propriedades dos materiais para possíveis aplicações em reações fotocatalíticas é a determinação da área superficial específica (A.S.). As amostras foram submetidas a

adsorção/dessorção de N_2 e os resultados foram analisados pelo método BET. Através dos resultados obtidos e sumarizados na Tabela 4.1, foi observado que as estruturas de WO_3 não apresentam elevada área superficial específica, o que está de acordo com outros estudos na literatura.^{77,99} É reportado que devido a baixa solubilidade do precursor utilizado para a síntese das estruturas de WO_3 , estas estruturas tendem a cristalizar pelo mecanismo de agregação. Desta forma, com base nos resultados anteriores, é possível afirmar que a baixa área superficial específica obtida é resultado da estrutura cristalina formada.

Foi também avaliado a A.S. para os materiais após processamento no moinho de bolas, anteriormente à produção dos filmes. Os materiais na forma de pó passaram por uma mistura em moinho de bolas por 4 horas para conferir melhor dispersão e também para possibilitar a redução do tamanho inicial das partículas.

Foi observado um aumento na A.S. dos materiais após processamento no moinho de bolas, quando comparado os materiais antes do processamento em moinho de bolas (após a síntese hidrotérmica). Este aumento na A.S. é consequência do processamento mecânico para mistura dos materiais e corroboram com os dados de MEV, onde foi possível observar esta redução no tamanho dos agregados de WO_3 já nos materiais após a deposição sobre o FTO. Este aumento na A.S. pode significar um aumento na eficiência fotocatalítica dos filmes, uma vez que esta propriedade pode conferir maior quantidade de sítios ativos para reações catalíticas.

4.1.2 – Caracterização fotoeletroquímica dos filmes obtidos

A voltametria de varredura linear foi utilizada para interpretação do comportamento dos filmes na absorção da luz incidente para a avaliação da eficiência na reação *water splitting*. Curvas da densidade de corrente versus o

potencial aplicado (J - V) foram estudadas para ataxa de 5 mVs^{-1} sem iluminação (escuro) e sob iluminação equivalente ao espectro solar (utilizando um simulador solar com filtro AM 1,5G), Figura 4.4-a.

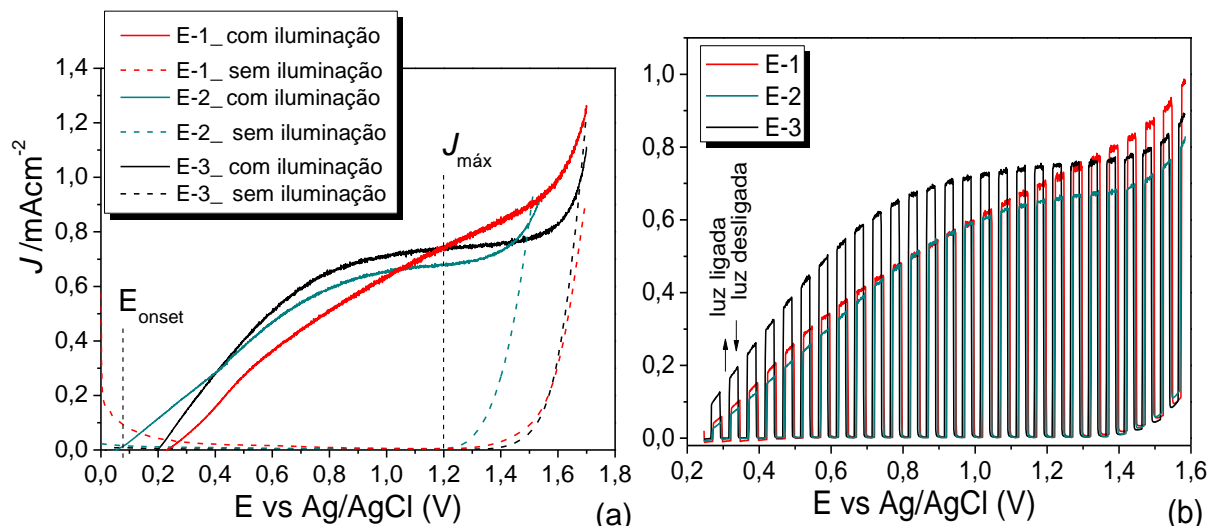
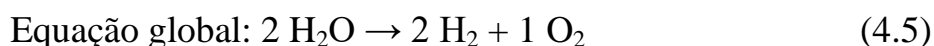
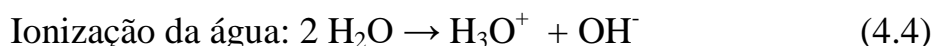
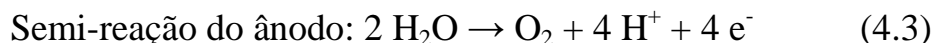
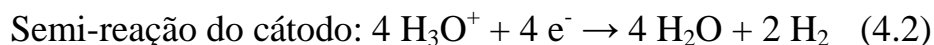


FIGURA 4.4 – (a) Fotocorrente versus potencial medidos para os filmes sob iluminação de intensidade correspondente a iluminação solar e sem iluminação (escuro). (b) Sob iluminação alternada (luz ligada e luz desligada - em intervalos pré-determinados). O eletrólito utilizado foi $0,2 \text{ molL}^{-1}$ KCl/HCl a $\text{pH} = 2$ e o potencial foi aplicado a uma taxa de 5 mVs^{-1} de 0 a $1,7 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

Os filmes estudados apresentaram aumento na densidade de corrente (J) para os testes realizados sob iluminação solar (linha sólida na Figura 4.4-a) e, nos testes sem iluminação, estes não apresentaram atividade entre os potenciais de aproximadamente $0,3\text{--}1,3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (linha pontilhada na Figura 4.4-a). Para potenciais positivos, $1,3 \text{ V}$, é possível observar a catálise da quebra da água no escuro devido ao elevado valor para o potencial aplicado. É reportado que o aumento na fotocorrente pode corresponder a iniciação da reação de oxidação da água, que normalmente ocorre a $1,23 \text{ eV vs ENH}$ para a reação não catalisada (Equação 4.2). Além disso foram observadas bolhas na superfície dos eletrodos durante os testes fotoeletroquímicos que corresponde à formação dos gases O_2 e H_2 .^{33,47}

Assim, o H^+ da água sofre redução no eletrodo negativo (cátodo) e produz gás hidrogênio, H_2 . Enquanto isso, o ânion OH^- da água sofre oxidação no eletrodo positivo (ânodo), produzindo gás oxigênio, O_2 :



Para os filmes E-3 e E-2, um patamar de estabilização em $J_{m\acute{a}x}$, como destacado na Figura 4.4-a, pode ser estabelecido em aproximadamente 1,04 V vs Ag/AgCl e atinge um máximo de $0,76 \text{ mAcm}^{-2}$. Já para o E-1, a esta estabilização não é observada e um comportamento de crescimento linear nos experimentos J -V, atingindo o valor de $0,86 \text{ mAcm}^{-2}$ em 1,43 V vs Ag/AgCl. Estes resultados sugerem elevada fotoresposta dos materiais à iluminação incidida. Os valores médios para $J_{m\acute{a}x}$ determinados em 1,2 V vs Ag/AgCl com experimentos realizados em triplicata são apresentados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Valores determinados para a $J_{m\acute{a}x}$ e IPCE para os filmes estudados em potencial de 1,2 V vs Ag/AgCl.

Material	$J_{m\acute{a}x} \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$	IPCE (%)	
		370 nm	390 nm
E-1	$0,757 \pm 0,038$	$10,40 \pm 1,53$	$8,20 \pm 1,37$
E-2	$0,640 \pm 0,010$	$8,945 \pm 0,63$	$7,75 \pm 0,65$
E-3	$0,763 \pm 0,023$	$12,63 \pm 2,49$	$9,72 \pm 1,54$

Comparado aos valores encontrados na literatura para estruturas de WO_3 , foi verificado boa correlação aos valores obtidos nos testes realizados para as medidas de J -V.^{45,8,47} Os resultados foram calculados em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio (do inglês *Reversible Hydrogen Electrode- RHE*) para melhor comparação aos resultados reportados na literatura,⁷⁷ Equação 4.6.

O fator de correção ($0,059 \times \text{pH}$) inserido nesta equação corresponde a uma derivação da equação de Nerst no equilíbrio, e representa a variação do potencial por unidade de pH no meio reacional que varia das condições padrão ($\text{pH} = 0$ e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

$$V_{RHE} = V_{Ag/AgCl} + V_{Ag/AgCl \text{ vs } RHE} + (0,059 \text{ pH}) \quad (4.6)$$

A fotocorrente máxima para estruturas de WO_3 foi reportada por JIN et al.,⁴⁵ como $1,3 \text{ mAcm}^{-2}$ em $1,2 \text{ V vs RHE}$, onde foi utilizado a síntese hidrotérmica para o crescimento de estruturas manométricas 1-D com morfologia de agulhas sob substrato de FTO como camada de germinação. De acordo com os resultados obtidos para os eletrodos E-1, E-2 e E-3, ($1,2 \text{ V vs RHE}$ que corresponde a $0,9 \text{ V vs Ag/AgCl}$ na Figura 4.4-a) $J_{\text{máx}}$ foi observado em aproximadamente $0,70 \text{ mAcm}^{-2}$. Estes resultados estão de acordo com os valores máximos para fotocorrente observadas em estruturas nanométricas de WO_3 na literatura recente.^{45,8,47}

Experimentos foram também realizados com iluminação alternada (luz ligada e luz desligada em intervalos pré-determinados), Figura 4.4-b. Este experimento é interessante para provar a fotoatividade dos materiais quando a luz incidida é cessada em pequenos intervalos de tempo. O mesmo comportamento dos filmes foi observado para voltametria com varredura linear (Figura 4.4-a), onde os mesmos não apresentaram atividade no escuro de aproximadamente $0,3 - 1,3 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Entre os materiais avaliados, a melhor resposta em relação à luz incidida foi observada para o E-3, que apresentou elevada absorção da radiação e rápida resposta à iluminação incidente. Pode ser observado também que os materiais não apresentam atividade quando a luz é desligada (escuro), o que comprova que a atividade apresentada pelos filmes é consequência da resposta à iluminação incidida.

Outra característica interessante apresentada pelos filmes foi o deslocamento do potencial onde se inicia a fotocorrente (denominado como E_{onset} na Figura 4.4-a). Para os materiais E-1, E-2 e E-3 os valores observados foram 0,210, 0,081 e 0,250 V vs Ag/AgCl, o que corresponde a um deslocamento de 1,0 V quando comparado à catalise no escuro (linhas pontilhadas da Figura 4.4 -a). Estes resultados são importantes para entendimento do processo fotoeletroquímico na superfície dos diferentes filmes avaliados. O valor obtido para E_{onset} nos experimentos J - V podem representar a energia necessária para efetiva ativação do eletrodo sob iluminação. Uma vez que este valor pode ser correlacionado à energia do nível de Fermi para as estruturas dos semicondutores (E-1, E-2 e E-3), como reportado por ZHANG et al.¹⁰¹

É reportado que para estruturas de WO_3 o E_f se localize em posição não favorável para a reação H^+/H_2 .⁴³ Desta forma, é conhecido a utilização de potencial externo (sobrepotencial) para suprir a deficiência de potencial na estrutura de WO_3 (E_f) e para que a reação *water splitting* para o desprendimento de H_2 ocorra.^{42,1}

Dessa forma, o potencial de Fermi para os filmes de WO_3 foram estudados para a otimização deste potencial, com a possibilidade de deslocamento deste para potenciais negativos em relação ao potencial padrão para a reação H^+/H_2 .

Para melhor investigação das propriedades eletrônicas dos materiais estudados foi realizado medidas através da relação de Mott Schottky sob iluminação visível (440 nm) como descrito pela Equação 1.5. Os resultados são apresentados na Figura 4.5 (a-c). Através destas medidas a estrutura de bandas pode ser elucidada através da determinação da energia de banda plana, que corresponde à energia da banda de condução (E_C), como em geral é reportado em alguns trabalhos na literatura para semicondutores em contato com uma solução de eletrólito.^{17,18} Além disso, é reportado que o valor para E_C pode

ser obtido por uma variação de 0,1-0,3 V da energia do nível de Fermi (E_f) estimada pela relação de Mott Schottky para semicondutores tipo n cristalinos, uma vez que os elétrons são as cargas majoritárias nos materiais estudados. Dessa forma, o valor obtido para E_f pode ser estimado de acordo com esta variação em relação a E_C .¹⁷ Já o valor para E_V pode ser obtido pela soma do valor para E_C e a energia de *band gap* (E_g), que foram obtidas por medidas de Espectroscopia de Reflectância difusa no UV-vis.

O diagrama de energia para os filmes foi construído de acordo com os valores obtidos experimentalmente por medidas de Mott Schottky, utilizando como referência o eletrodo concentrado de calomelano – SCE, Figuras 4.5 (a-c).

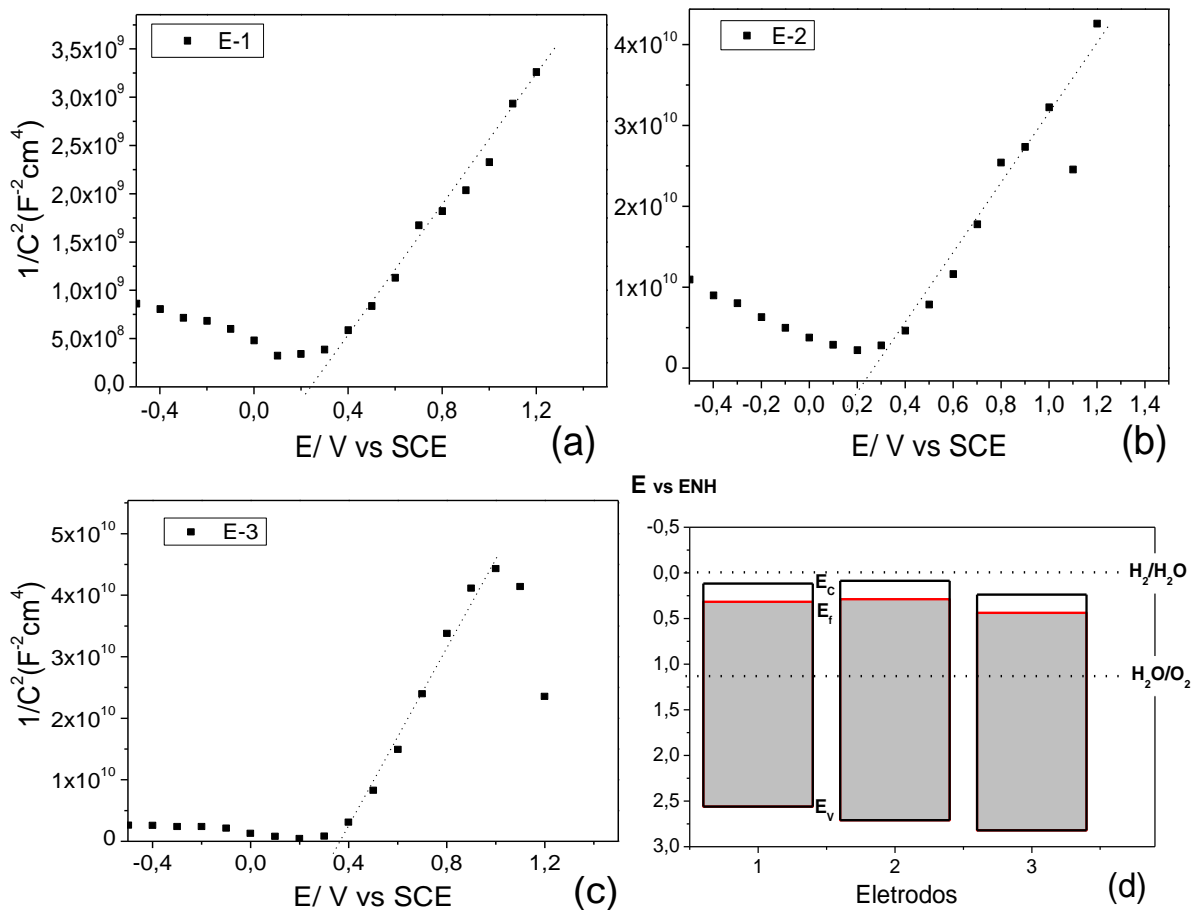


FIGURA 4.5 – (a-c) Mott Schottky determinado para os filmes de WO₃ em solução de KCl/HCl (pH 2) e frequência de 27 Hz.(d) Ilustração para o diagrama de energia dos filmes produzidos em relação aos potenciais padrão de eletrólise da água.

Os valores determinados para E_f foram inseridos na Figura 4.5-d no diagrama de energia para os filmes de WO_3 , em relação ao ENH. A conversão de potencial para diferentes escalas de referência pode ser realizada de acordo com a relação estabelecida pela Equação 4.6, onde o potencial obtido experimentalmente utilizando SCE foi convertido para o potencial de referência ENH. Esta conversão foi realizada para melhor comparação dos potenciais de energia apresentado para os filmes e comparação com os valores de potencial estabelecidos para reações padrão, como por exemplo as reações para a eletrólise da água (H_2/H_2O e H_2O/O_2) que são destacadas na figura 4.5-d.

Para E-1, E-2 e E-3 foram observados os valores de potencial para E_f de 0,1174, 0,0874 e 0,2374 (V vs ENH) respectivamente, o que representa um deslocamento negativo de potencial para E-1 e E-2 quando comparado ao eletrodo E-3, como pode ser melhor visualizado pela Figura 4.5-d. Desta forma, é possível concluir que o deslocamento negativo de E_f caracteriza a efetiva separação e transporte das cargas fotogeradas, assim como para a síntese hidrotérmica realizada pela rota OPM (E-2), que foi responsável pela obtenção de sistemas com propriedades eletrônicas favoráveis para a reação *water splitting*, onde menor valor de sobrepotencial deve ser aplicado para que a reação de desprendimento de H_2 ocorra, concordando com os resultados observados para E_{onset} .

A dependência da densidade de fotocorrente gerada em relação à radiação incidida também foi investigada para verificação da resposta à absorção de diferentes radiações sobre os eletrodos. Foi utilizado intensidades de 0 até 3 intensidades de luz solar, denominado Sol nas Figuras 4.6 (a-d), a partir de filtros para ajuste da radiação incidida e faixa de potencial de varredura de 0 a 1,7 V vs Ag/AgCl. Os gráficos representam a resposta de cada eletrodo às diferentes intensidades de luz avaliada, sendo demonstrada uma boa correlação para a absorção das diferentes intensidades de luz. Para cada eletrodo estudado, variações no comportamento da absorção da radiação foram verificadas, sendo

identificado melhor fotoresposta para os materiais E-1 e E-3. Um gráfico da Figura 4.6-d apresenta uma melhor visualização do efeito do aumento na iluminação com a resposta apresentada pelos eletrodos E-1, E-2 e E-3. Como pode ser observado, os materiais E-1 e E-3 apresentaram melhor resposta às diferentes intensidades de luz incidida, o que caracteriza melhor desempenho por parte destes eletrodos na reação fotocatalítica estudada.

Levando-se em consideração a estrutura eletrônica elucidada para os materiais (Figura 4.5-d), é importante observar que o material E-2 apresentou menor valor de potencial, onde apenas um sobrepotencial mínimo deve ser aplicado para a eficiente reação de oxidação (E_{H_2O/O_2}) e redução (E_{H_2/H_2O}) da água. Entretanto, para os resultados das Figuras 4.6 (a-d) é possível observar que o E-2 não apresenta efetiva coleta de luz quando comparado aos eletrodos E-1 e E-3. De acordo com estes resultados pode-se concluir que sistemas ativos para a reação *water splitting* devem apresentar: i) estrutura eletrônica (E_C , E_V e E_f) favorável para os potenciais eletroquímicos do substrato a ser convertido e ii) efetiva absorção da iluminação solar. Dessa forma, o material E-2 seria um material promissor para a reação *water splitting*, com absorção da radiação efetiva quando comparado a dados já apresentados na literatura recente.^{8,102}

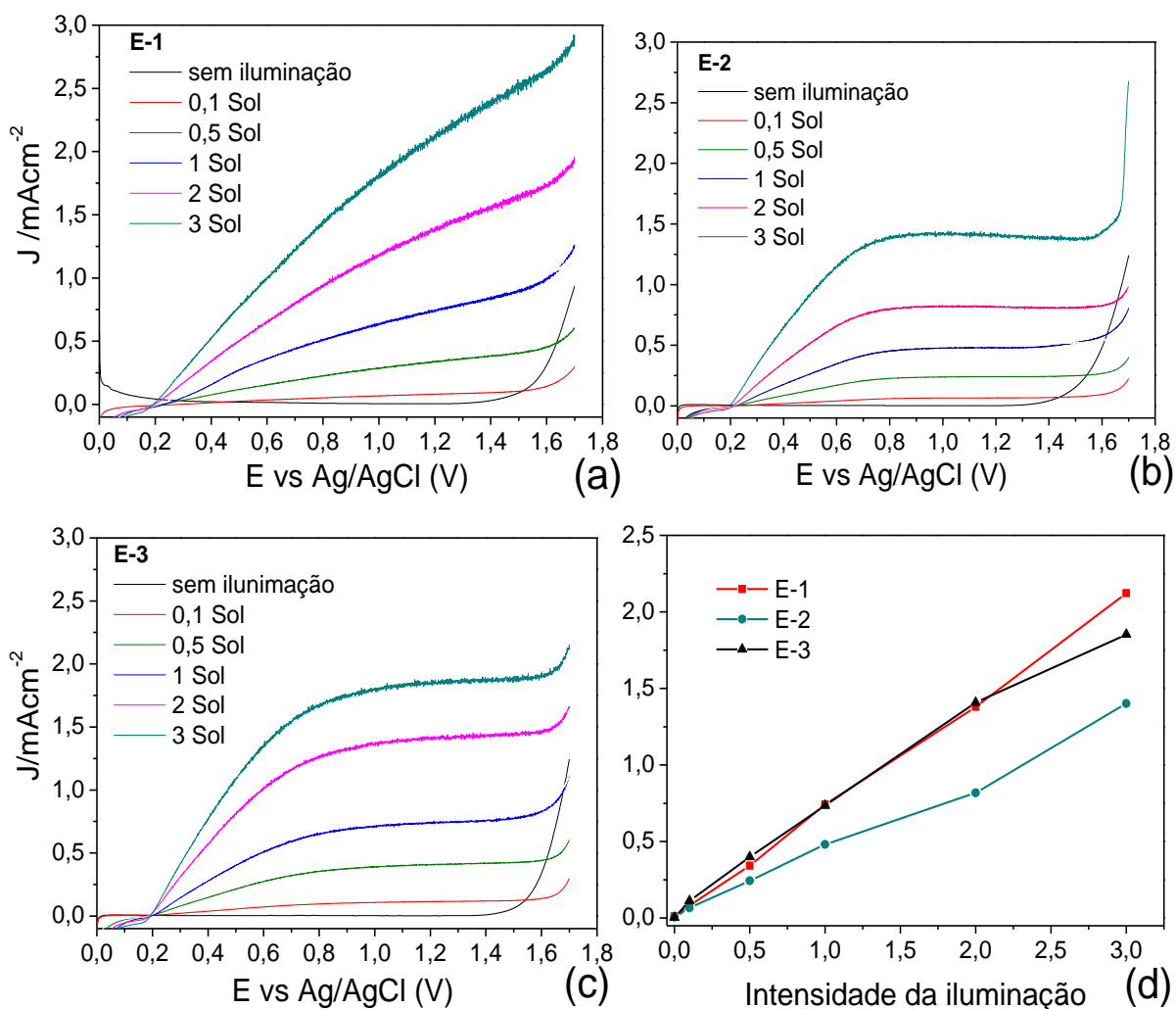


FIGURA 4.6 – Fotocorrente medida sob iluminação de 0 a 3 intensidades solares para os eletrodos (a) E-1, (b) E-2 e (c) E-3. Correlação entre a intensidade de luz e a densidade de corrente (J), para os diferentes eletrodos avaliados (d). O eletrólito utilizado foi 0,2 M KCl/HCl a pH = 2 e o potencial foi aplicado a velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} de 0 a 1,7 V vs Ag/AgCl.

Para verificação da estabilidade dos eletrodos durante os testes fotoeletroquímicos, foi realizado um experimento durante 12 h onde os eletrodos foram deixados sob iluminação equivalente a iluminação solar. Na Figura 4.7 pode ser observada a elevada estabilidade apresentada pelos eletrodos. Por estes dados é possível determinar a % de perda da eficiência em diferentes tempos.

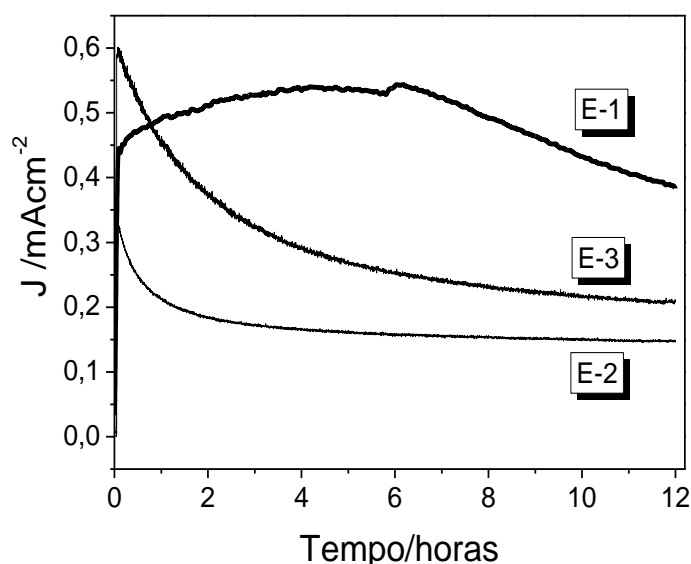


FIGURA 4.7 – Testes para avaliação da estabilidade dos eletrodos durante 12 horas. O eletrólito usado foi 0,2 M KCl/HCl, pH = 2 e potencial aplicado de 1 V vs Ag/AgCl.

De acordo com os dados na literatura, é observado grande perda na eficiência de diferentes estruturas de WO_3 estudadas, como no trabalho de QI et al.¹⁰³ onde foi verificado perda de 50% após 10 horas em potencial de 0,8 V vs RHE. Para aumento na estabilidade dos materiais, foi reportado a utilização de uma camada de TiO_2 (10 nm) sobre os eletrodos e com isso a estabilidade foi aumentada, apresentando perda da eficiência de 17% após 10 horas.

Os resultados apresentados pelos eletrodos estudados são interessantes pois após 6 horas a perda da eficiência foi de 34% e 18% para E-3 e E-2, respectivamente. E após 12 horas apenas 16%, 38% e 19% para os materiais na ordem E-1, E-3 e E-2. Isto sugere elevada estabilidade nas condições estudadas. É de grande interesse o desenvolvimento de materiais com elevada estabilidade para possíveis aplicações em larga escala, desta forma, os materiais estudados mostraram-se promissores.

Além disso, a investigação por MEV foi realizada para verificação de possíveis efeitos de corrosão na superfície do eletrodo E-1, que foi usado devido ao melhor desempenho de estabilidade apresentado. É apresentado as

imagens para o E-1 anteriormente ao teste 12 horas (Figura 4.8 – a) e após o teste (Figura 4.8 – b). Nenhum efeito de corrosão na superfície do eletrodo foi observado. As imagens são bastante semelhantes e mostram que o material possui a mesma característica morfológica antes e após a realização do teste de estabilidade. Em alguns trabalhos é reportado a formação de uma camada amorfa após extensivo uso do eletrodo além de remoção de parte do material do substrato. Entretanto, após 12 horas de exposição à iluminação equivalente a 1 intensidade solar e na presença de eletrólito pH = 2, os materiais estudados (E-1, E-2 e E-3) apresentaram elevada estabilidade, o que sugere a possibilidade de reutilização para outros ciclos catalíticos.

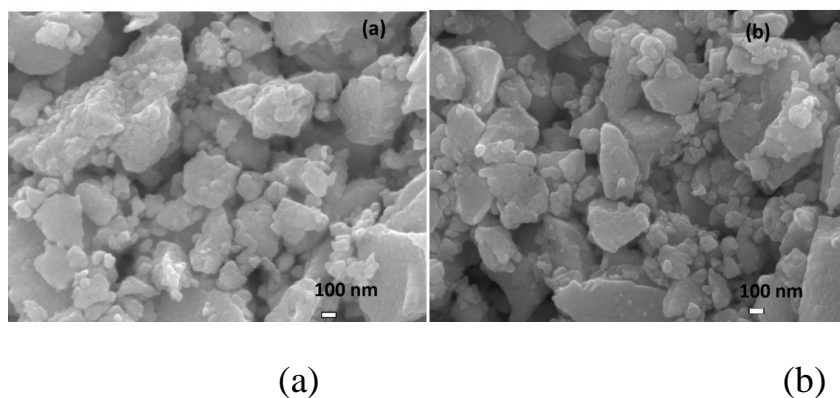


FIGURA 4.8 – MEV obtido para E-1 antes do experimento de 12 horas (a) e após o experimento (b).

Outra característica interessante apresentada pelos eletrodos foi o efeito fotocromico. Os eletrodos que inicialmente apresentaram cor amarelo claro, apresentaram modificação após os testes fotoeletroquímicos para coloração azul escuro. Este fenômeno já é largamente estudado para o WO_3 devido a propriedade eletrocromica, que ocorre devido a presença de metais como Pd, Pt ou Au sob potencial aplicado catalisarem a oxidação/redução dos estados de valência $\text{W}^{+6}/\text{W}^{+5}$. A modificação na coloração é característica da reação do WO_3 em contato com H_2 .¹⁰⁴ Uma vez que metais como Pt (que foi usado nos experimentos como contra eletrodo) catalisam a quebra de H_2 , a formação de íons H^+ pode ser responsável pela redução do WO_3 nos estados de

oxidação W^{6+} para W^{5+} . Através da observação deste fenômeno pode ser inferida a formação de H_2 durante o experimento fotoeletroquímico realizado e confirma a possibilidade de utilização de estruturas de WO_3 para a efetiva reação *water splitting*.

A avaliação da eficiência dos eletrodos na conversão da radiação foi estudada para diferentes comprimentos de onda, de acordo com o teste IPCE (do inglês *Incident photon to charge carrier conversion efficiency*). A absorção da radiação por semicondutores é diretamente dependente do comprimento de onda da luz emitida e pode ser correlacionado às suas propriedades eletrônicas. Diferentes filtros foram utilizados para determinados comprimentos de onda a serem analisados. Na Figura 4.9 são apresentados os resultados para os eletrodos em relação aos diferentes comprimentos de onda avaliados, abrangendo o espectro solar e UV.

De acordo com as propriedades eletrônicas dos materiais, Tabela 4.1 é esperada maior efetividade na absorção de comprimentos de onda na faixa UV do espectro eletromagnético. Entretanto foi possível observar absorção inicial em $\lambda = 430$ nm atingindo o máximo de absorção em $\lambda = 370$ nm. O valor máximo foi de 9-11% considerando a margem de erro em testes realizados em triplicata, utilizando diferentes filmes de WO_3 . Os resultados apresentados na Figura 4.9 são sumarizados na Tabela 4.2.

O E-3 apresentou melhor eficiência na conversão da radiação com aumento de aproximadamente 2% na eficiência quando comparado ao material E-2, que pode ser caracterizado pelo efeito da área superficial específica apresentado para estes materiais (Tabela 4.1). Através destes resultados é possível observar que estes materiais apresentam elevada fotoatividade na conversão da radiação incidida e que a rota hidrotermal para síntese das estruturas de WO_3 foram importantes para obtenção de materiais com maior efetividade na absorção da luz e na separação das cargas fotogeradas.

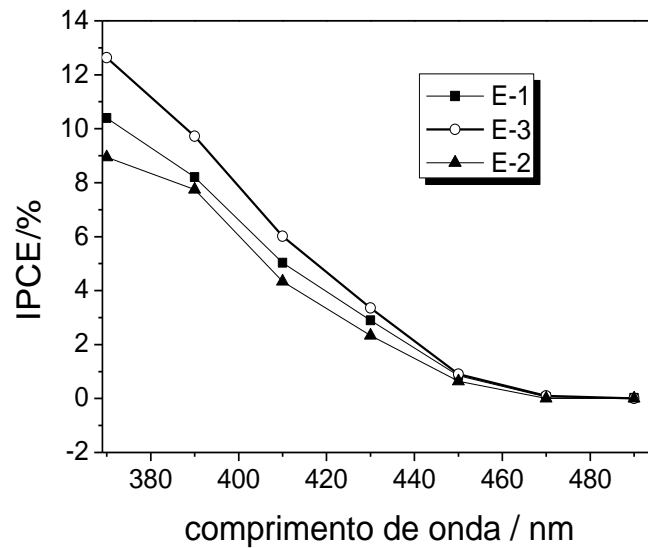


FIGURA 4.9 – IPCE versus comprimento de onda para os diferentes eletrodos estudados. Potencial aplicado de 1V vs Ag/AgCl em pH = 2. Filtros foram usados com largura da banda de 10 nm, nos comprimentos de 370, 390, 410, 430, 450, 470 e 490 nm acoplados para uso no simulador solar AM1,5G e 150W.

4.2 – Conclusões parciais

De acordo com estes resultados obtidos algumas considerações podem ser feitas:

Foi possível sintetizar estruturas de WO_3 ativas para a reação *water splitting*. A síntese hidrotérmal realizada por diferentes rotas foi efetiva para a produção de materiais com propriedades controladas como o deslocamento no nível de Fermi para menores valores de potencial. Estes resultados podem contribuir para o desenvolvimento de novos catalisadores para a eficiente fotoeletrocatalise na evolução de H_2 .

Fotocorrente máxima obtida foi de aproximadamente $0,76 \text{ mAcm}^{-2}$ para os eletrodos E-1 e E-3 e está de acordo com os resultados apresentados na literatura recente para estruturas de WO_3 . Além disso, foi verificada a eficiência máxima de 9-11% em 370 nm para conversão da radiação, de acordo com o teste realizado por IPCE.

Os fotoeletrodos apresentaram elevada estabilidade para os testes fotoeletroquímicos que pode ser correlacionado ao método de deposição dos filmes, por *screen print*, e também a etapa de calcinação dos materiais. Não foi verificada a completa desativação dos eletrodos com perda significativa da fotocorrente gerada para os testes realizados após 12h.

Estes resultados suportam a capacidade de utilização destes eletrodos na reação *water splitting* e o potencial de utilização em processos de larga escala devido à elevada fotoestabilidade e da necessidade de desenvolvimento de catalisadores ativos para aplicações industriais.

A estrutura de WO_3 sintetizada pela rota OPM (material denominado P-2 na forma de pó) apresentou propriedades interessantes para aplicação em fotocatalise e esta foi utilizada para o estudo da formação de heteroestruturas com o TiO_2 e o potencial destes catalisadores foram avaliados na fotodegradação do corante orgânico rodamina b.

4.3 – Estudo comparativo sobre as rotas de síntese para obtenção de heteroestruturas WO₃/TiO₂

A partir do estudo da síntese de estruturas de WO₃ e também com base em trabalhos já publicados na literatura, foi verificado o potencial de utilização deste óxido semiconductor para reações foto(eleto)catalíticas. Além disso, a síntese hidrotermal assistida pela rota OPM foi efetiva na obtenção de materiais na forma de pó com propriedades distintas da rota hidrotermal convencional, o que levou a utilização deste material P-2 para o estudo de formação de heteroestruturas com o TiO₂ (WO₃/TiO₂).

Além disso, os materiais na forma de filmes apresentaram o deslocamento negativo no nível de Fermi, o que sugere o potencial de utilização do material obtido pela rota OPM para a efetiva reação fotoeletrocatalítica para produção de H₂. Entretanto este óxido ainda apresenta algumas restrições para aplicações fotocatalíticas como por exemplo a necessidade de aplicação de sobrepotencial para que a reação de formação de H₂ ocorra, a rápida recombinação das cargas fotogeradas e energia de *band gap* com absorção máxima na região UV do espectro eletromagnético.

Para obtenção de sistemas mais ativos para aplicações fotocatalíticas estão a síntese de heteroestruturas, em que a diminuição na taxa de recombinação das cargas e a otimização da absorção da radiação podem ser conferidos quando na junção de duas estruturas cristalinas distintas.

Nesta parte são apresentados os resultados de um estudo detalhado acerca da formação de heteroestruturas WO₃/TiO₂ pelo método hidrotermal de síntese. Diferentes rotas foram empregadas para estudo da formação de sistemas heteroestruturados e foram separados em 3 etapas principais, como exemplificado na parte experimental – seção 3.3. Este estudo é fundamental para o entendimento da condição ótima de síntese para efetiva formação da interface cristalina entre os óxidos de WO₃ e de TiO₂, o que caracteriza a obtenção de um

sistema heteroestruturado com propriedades distintas dos óxidos individuais. Na Tabela 4.3 são apresentados os materiais avaliados nesta parte do trabalho e correlacionados à rota de síntese empregada. Foram utilizados óxidos precursores obtidos por diferentes rotas de síntese e também heteroestruturas WO_3/TiO_2 com variações no método de síntese e na % em massa de WO_3 nas mesmas.

Tabela 4.3 – Descrição dos materiais estudados e correlação ao método de síntese empregado para obtenção de heteroestruturas.

Material	Descrição	Denominação
WO_3	Rota de síntese OPM	P-2
TiO_2	Síntese OPM – íon	P-4
TiO_2	Síntese OPM – precursor amorfo	P-5
TiO_2	Síntese OPM – cristalizado na célula hidrotermal	P-6
TiO_2	Comercial nanométrico	P-7
WO_3/TiO_2 (W 50%)	Peroxo-complexos estáveis	HE-1
WO_3/TiO_2 (W %)	Peroxo-complexos estáveis	HE-2 a HE-4*
WO_3/TiO_2 (W %)	Peroxo-complexo de tungstênio e óxido pré-formado	HE-6 a HE-7**
WO_3/TiO_2 (W %)	Óxidos pré-formados como “blocos de construção”	HE-8 a HE-14***

*Quantidades em massa de WO_3 variando de 20%, 50% e 80%.

**Quantidades em massa de WO_3 variando de 20%, 40% e 80%.

*** Quantidades em massa de WO_3 variando de 10% a 80%.

4.3.1 – Precursores peroxo-complexos estáveis

A síntese realizada a partir dos precursores na forma de complexos estáveis foi realizada para o estudo da formação de heteroestruturas com a cristalização das fases de interesse concomitantemente em uma única etapa de tratamento hidrotermal. É bem conhecido que a cristalização de óxidos distintos em um meio reacional pode ser dificultada, devido às condições ótimas de

cristalização de cada óxido em particular se diferirem em termos da temperatura utilizada, pH reacional e tempo para cristalização. Além disso, a inibição de formação de uma fase cristalina pode ser observada em detrimento do crescimento preferencial da outra, de acordo com as condições empregadas durante a síntese. Desta forma, um estudo detalhado foi realizado em diferentes rotas de síntese para investigação da formação de heteroestruturas e do mecanismo de crescimento das fases de WO_3 e de TiO_2 em um único sistema.

Os precursores de tungstênio e de titânio (peroxo-complexo de tungstênio e material P-4) foram estudados na forma de peroxo-complexos estáveis para a síntese da heteroestrutura WO_3/TiO_2 . O estudo da cristalização de óxidos metálicos pela decomposição por peróxidos já é bem reportado na literatura e foi utilizado como base para a síntese das heteroestruturas.^{81,95}

Os materiais precursores utilizados foram cristalizados pela rota hidrotermal (P-2 e P-6) e analisados por DRX como os óxidos de referência, Figura 4.10. Para o material P-2 foi identificada a fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No. 35-0270) como fase majoritária e WO_3 sem hidratação (JCPDS No. 01-071-0131), como fase secundária e identificada pelos picos de difração em $2\theta = 23,6; 33,2$ e $34,2^\circ$ (Figura 4.10-a), como discutido na seção 4.1.1. Já para o P-6 foi identificado a fase cristalina anatase do TiO_2 e indexada pela ficha JPDS nº: 86-1157 (Figura 4.10-b).

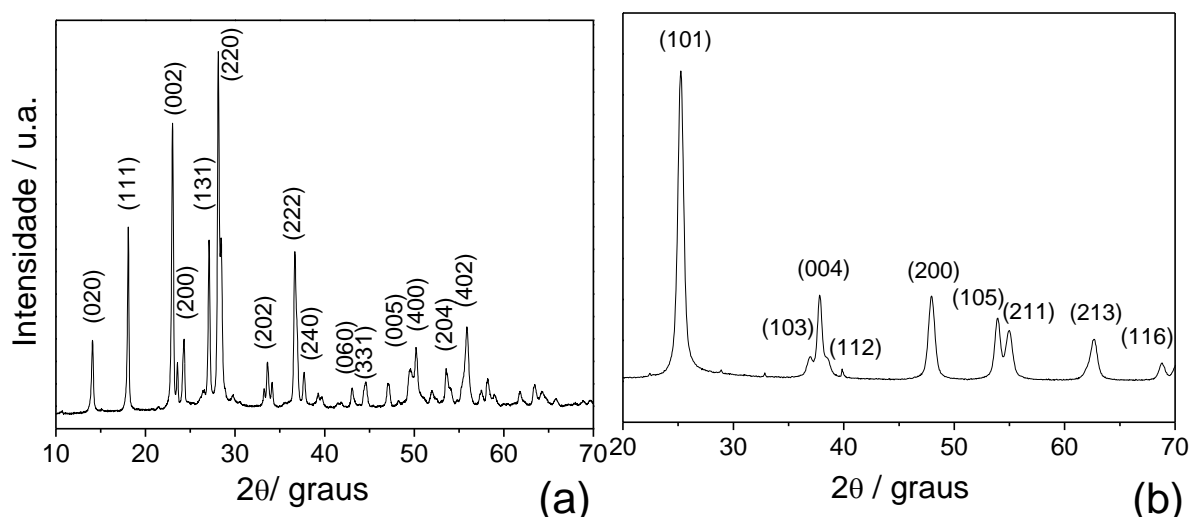


FIGURA 4.10 – DRX para as estruturas obtidas pelo tratamento hidrotérmico (a)P-2 e (b) P-6.

Pela análise por DRX do material obtido por esta rota de síntese (HE-1), foi observado a formação de uma fase pura, a fase anatase do TiO_2 e foi indexado na ficha JPDS n°: 86-1157 (Figura 4.11). A fase cristalina correspondente ao WO_3 não foi observada através dos picos de difração obtidos para esta rota de síntese. Este resultado é importante e mostra que a formação de múltiplas fases cristalinas, como o TiO_2 e WO_3 não ocorre nas condições de síntese empregadas, não havendo a formação da heteroestrutura esperada.

A possibilidade de perda de W por lixiviação durante o procedimento de síntese pode estar ocorrendo e somente a fase cristalina do TiO_2 está sendo formada nas condições reacionais e estas não favorecerem a formação da fase cristalina do WO_3 . Além disso, nesta condição de síntese, o Ti foi utilizado na forma de peroxo-complexo estável, e também na presença de resíduos de amônia provenientes de sua rota sintética. A amônia presente no meio reacional pode ter o comportamento de um ligante monodentado forte, que se liga facilmente ao W (VI). Um complexo solúvel pode ser formado na reação entre NH_4^+ e W (VI), impedindo sua cristalização durante o tratamento hidrotermal nas condições estudadas.

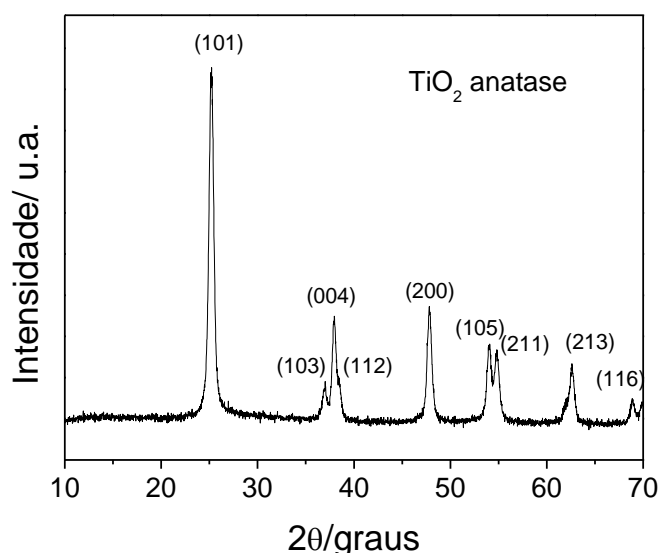


FIGURA 4.11 – Padrão de DRX obtido para o material HE-1.

A análise do sobrenadante obtido após a síntese do material foi realizada por ICP-OES, Tabela 4.4. Uma curva padrão contendo $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ na proporção de (1:1) e o volume ajustado para 100 ml com a adição de água destilada, em diferentes concentrações foi utilizada como curva de calibração. As concentrações utilizadas foram 0, 2, 4, 8, 10 e 20 mgL^{-1} de W. Os resultados obtidos indicam a presença de aproximadamente 46% de W em solução, proveniente do precursor de tungstênio utilizado para esta síntese. Desta forma, a formação da heteroestrutura utilizando os peroxo-complexos de tungstênio de titânio não foi possível devido ao crescimento preferencial de estruturas de TiO_2 em detrimento de estruturas de WO_3 , nas condições de síntese empregadas, que foram realizadas em $\text{pH} = 10$ e na presença de íons NH_4^+ residuais.

TABELA 4.4 –Concentração de W no sobrenadante obtido após a síntese hidrotermal, analisado por ICP-OES.

Material	Concentração de W antes da síntese ^a / mgL^{-1}	Concentração de W após a síntese ^b / mgL^{-1}
HE-1	41,0	19,0

^a: concentração de W utilizado na síntese hidrotermal.

^b: concentração de W encontrado no sobrenadante após a síntese e analisado por ICP-OES.

Desta forma, foi realizado outro estudo no qual o precursor de titânio utilizado foi o Ti-peroxo amorfo (P-5) para a obtenção de heteroestruturas WO_3/TiO_2 . Objetivou-se investigar a possibilidade de cristalização do WO_3 na presença do precursor P-5, uma vez que os resíduos de amônia e peróxido foram removidos na etapa de síntese para degradação do peroxo-complexo por aquecimento para obtenção do precipitado de titânio e o pH nestas condições de síntese foram mais brandos.

A análise dos materiais obtidos por DRX é apresentada na Figura 4.12 para identificação das fases cristalinas obtidas. O difratograma das estruturas isoladas foi utilizado para efeito de comparação e melhor visualização das fases cristalinas obtidas para as heteroestruturas formadas. Os materiais sintetizados apresentaram como fase majoritária a fase anatase, referente ao TiO_2 e a fase ortorrômbica, característica do WO_3 , só foi observada em maiores proporções de WO_3 na síntese realizada para obtenção do material HE-4. Através dos difratogramas obtidos para os materiais, deslocamentos na posição dos picos de difração referentes ao TiO_2 não foram observados, o que pode ser esperado quando não ocorre a intercalação de W na rede cristalina do TiO_2 . Desta forma podemos desconsiderar a dopagem por parte do W na rede cristalina do TiO_2 . Também não foi observada a presença de deslocamento da linha base nos difratogramas que é característico da formação de material amorfo. Desta forma, a formação de WO_3 amorfo também não ocorre para as sínteses destes materiais.

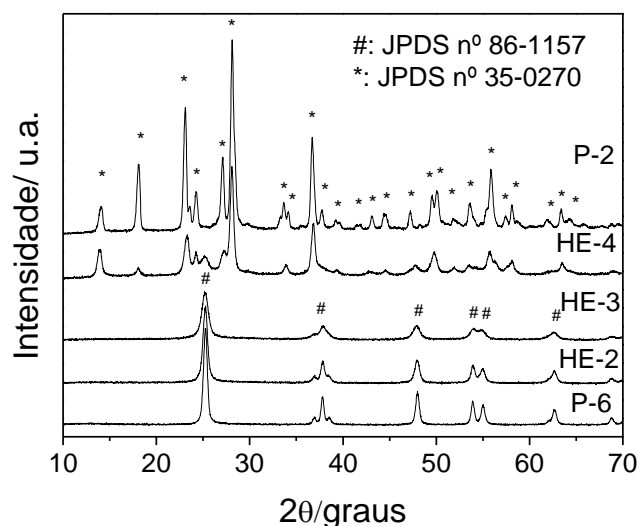


FIGURA 4.12 – Padrões de DRX dos precursores (P-2 e P-6) e dos materiais HE-2, HE-3 e HE-4.

Estes resultados indicam que o W-peroxo pode também sofrer solubilização durante a síntese realizada na presença do Ti-peroxo amorfo e apenas a cristalização do TiO_2 ocorre pelo efeito das condições de síntese realizadas, em baixas concentrações de W utilizadas. Estes resultados indicam que a cristalização do WO_3 é fortemente dependente do pH do meio. Diversos trabalhos são reportados na literatura com o estudo detalhado da influência do pH de síntese na formação de estruturas cristalinas de TiO_2 e também de WO_3 .^{26,95,105,106} Entretanto, na literatura poucos estudos tem sido reportados na formação de diferentes óxidos e o efeito do pH de síntese, assim como outros fatores correlacionados às condições ótimas de síntese, em sistemas de mais de um íon metálico como no caso dos íons aqui utilizados de titânio de tungstênio (W^{6+} e Ti^{4+}).

A formação de mais de uma fase cristalina em um único procedimento de síntese, onde múltiplas fases cristalinas são formadas concomitantemente ainda é pouco estudado para o WO_3 , assim como o estudo do mecanismo de crescimento para estes cristais. A partir dos resultados obtidos na formação de heteroestruturas com TiO_2 , o efeito do pH de síntese pode ser determinante para a formação das múltiplas fases cristalinas de interesse, como

o WO_3 e o TiO_2 concomitantemente. No trabalho de SONIA et al.¹⁰⁶ o estudo da formação de estruturas de WO_3 foi avaliado utilizando diferentes sais de sulfato para obtenção de diferentes morfologias e fases cristalinas de WO_3 . Neste trabalho foi reportado a importância do pH de síntese na nucleação e crescimento de cristais de WO_3 , onde foi verificado que a presença de íons H_3O^+ podem favorecer o processo de nucleação através da diminuição na tensão superficial e também podem conferir maior estabilização para germinação do cristal. Em condições de baixa concentração de íons H_3O^+ , ou da utilização de sais que podem formar complexos estáveis com o W, a precipitação e consequente formação de cristais de WO_3 pode ser prejudicada. Em pH 1-2 a cristalização do WO_3 é favorecida, entretanto em pH 5-6 a formação do WO_3 não foi observada para todas as condições estudadas. Este estudo pode ser estendido aos resultados apresentados neste trabalho, onde grande correlação entre pH do meio e cristalização do WO_3 foi também verificado, como também na presença de outro íon no meio reacional.

Já para obtenção de cristais de TiO_2 , é reportado que o pH de síntese pode influenciar apenas na morfologia e fase cristalina do material final, como observado no estudo de RIBEIRO²⁶ e colaboradores. Neste, o estudo detalhado da obtenção de estruturas cristalinas de TiO_2 foi realizado variando o pH de síntese e foi observado que o material obtido é fortemente influenciado pelo pH de síntese utilizado, assim como da dependência da energia de superfície, que pode ser afetada pelo mecanismo de crescimento envolvido. O crescimento de cristais de TiO_2 foi observado para os diferentes valores de pH avaliados. Notou-se o crescimento preferencial para a fase rutilo do TiO_2 em pH = 0, em pH maior que 2 o crescimento da fase anatase foi preferencial e próximo a pH=14 a fase favorecida foi na forma de titanatos, como reportado pelos autores.

O pH foi analisado antes e depois de cada síntese realizada (Tabela 4.5). De acordo com o pH observado, podemos correlacionar a não formação de

estruturas cristalinas de WO₃ na síntese do material HE-3 devido à baixa concentração de íons H₃O⁺ que são necessários para a estabilização e posterior germinação do cristal, assim como estudado no trabalho de SONIA.¹⁰⁶

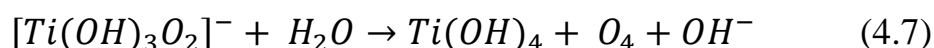
TABELA 4.5 –Valores de pH determinados em cada condição de síntese realizada para obtenção dos materiais HE-3 e HE-4.

Material	pH (inicial)*	pH (final)**
HE-4	2	5
HE-3	4,5	8,9

*pH determinado anteriormente à síntese hidrotérmica

**pH determinado no sobrenadante obtido após a síntese hidrotérmica

É importante observar que variações no pH após a síntese hidrotérmica foram identificadas (Tabela 4.5). Isto sugere que o aumento no pH observado após a síntese pode ser caracterizado pela estabilização dos precursores utilizados. Anteriormente à síntese hidrotérmica, as diferenças no valor do pH são correlacionadas à concentração do precursor ácido tungstico (H₂WO₄) utilizado em cada síntese realizada. Quanto maior a concentração de H₂WO₄ na síntese, menor o valor do pH inicial em solução. Durante a síntese hidrotérmica o peróxido de hidrogênio utilizado em excesso é consumido e também parte é liberada na forma de gás oxigênio. Dessa forma, o aumento no pH observado no sobrenadante das sínteses pode ser devido principalmente à precipitação do TiO₂ com a consequente formação de OH⁻ que é bastante reportada através da síntese OPM para estruturas de titânio (Equação 4.7).^{89,107,26}



A partir dos dados apresentados, é possível observar que esta rota sintética não foi favorável para cristalização do WO₃. Apenas para grandes concentrações de W-peroxo utilizadas a fase cristalina referente ao WO₃ foi identificada. Dessa forma, análise por absorção atômica foi realizada no

sobrenadante obtido após a síntese dos materiais HE-3 e HE-4, para avaliar a possibilidade de lixiviação do íon tungstênio em solução do sobrenadante. A confirmação da presença de W^{6+} em solução, proveniente da solubilização do tungstênio durante a síntese dos materiais, foi observado como apresentado na Tabela 4.6. Desta forma fica evidente a solubilização do W-peroxo nas condições de síntese realizadas. Para o material HE-4, cerca de 46% de W também é encontrado no sobrenadante da síntese, o que sugere que parte do W-peroxo que não foi cristalizado também sofre solubilização. Estes resultados são conclusivos para o estudo da síntese de estruturas de WO_3 , assim como na obtenção de heteroestruturas através da cristalização de fases mistas em uma única etapa de síntese.

Foi verificado que o pH de síntese exerce grande influência na fase cristalina obtida, assim como na inibição da formação de estruturas de WO_3 em valores de pH elevados em detrimento da cristalização de estruturas de TiO_2 , que não são afetadas pelos valores de pH empregados nas condições avaliadas, assim como reportado em trabalhos recentes na literatura.^{106,105,26,95} Estruturas cristalinas de WO_3 apenas foram observadas em condições de elevada concentração de WO_3 , em relação ao TiO_2 utilizado para a síntese das heteroestruturas e pH=2 durante a síntese hidrotermal.

TABELA 4.6 – Concentração de W no sobrenadante obtido após a síntese hidrotermal para os materiais HE-3 e HE-4, analisado por ICP-OES.

Material	Concentração de W antes da síntese^a/ mgL⁻¹	Concentração de W após a síntese^b/ mgL⁻¹
HE-3	59	31,2
HE-4	98	44,8

^a: concentração de W utilizado na síntese hidrotermal.

^b: concentração de W encontrado no sobrenadante após a síntese e analisado por ICP-OES.

4.3.2 – Precursores peroxo-complexo de tungstênio e TiO_2 pré-formado

Os resultados do estudo da formação de heteroestruturas utilizando uma fase pré-formada foi realizado para investigação do crescimento da segunda fase a partir da utilização de peroxo-complexo de tungstênio. A possibilidade de obtenção de heteroestruturas nesta condição de síntese foi avaliada para o estudo da cristalização de uma fase de interesse, sem a interferência de crescimento de uma fase em detrimento da outra. Em síntese de materiais a utilização de um óxido pré-formado pode possibilitar a nucleação e crescimento de outra fase cristalina e conseqüentemente a formação de duas fases cristalinas em contato através de uma interface pode ser favorecida e caracterizar a formação de heterojunções.

Para esta rota sintética foi utilizado o TiO_2 comercial nanométrico (material denominado P-7) como fase pré-formada para minimização na interferência para a cristalização da estrutura de WO_3 . De acordo com a análise da estrutura cristalina dos materiais, realizada por DRX (Figura 4.13), pode ser observado a formação das fases cristalinas de interesse, referentes ao TiO_2 e também ao WO_3 , para as amostras HE-5, HE-6 e HE-7. As fases cristalinas observadas são caracterizados pela presença de picos de difração relacionados à fase cristalina anatase (A) do TiO_2 como fase majoritária (JPDS nº: 86-1157) e a presença de uma pequena quantidade da fase rutilo (R), caracterizada pelo pico de difração em $2\theta = 27^\circ$ e destacado no difratograma como R(101). Picos de difração referentes à fase ortorrômbica do WO_3 também foram observados (JCPDS nº: 35-0270 e 01-071-0131), assim como observados na síntese realizada para este óxido puro (dados apresentados na seção 4.1.1, denominado material P-2).

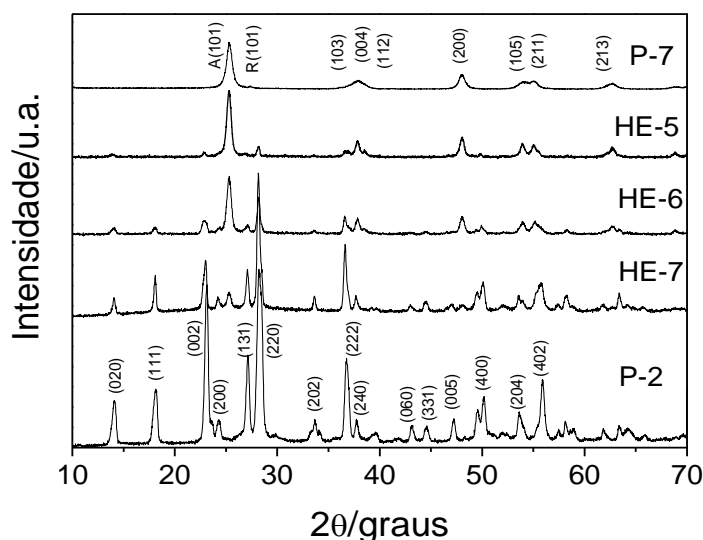


FIGURA 4.13 – DRX para os materiais precursores (P-2 e P-7) e heteroestruturas HE-5, HE-6 e HE-7.

De acordo com os valores de pH medidos foi verificado um pequeno aumento e pode estar relacionado à decomposição do peroxo-complexo de tungstênio com a consequente cristalização do WO_3 no sistema (Tabela 4.7).

TABELA 4.7 – Valores de pH determinados em cada condição de síntese realizada para obtenção dos materiais HE-7, HE-8 e HE-9.

Material	pH (inicial)*	pH (final)**
HE-7	3	6
HE-6	4	6
HE-5	5	6

*pH determinado anteriormente à síntese hidrotérmica

**pH determinado no sobrenadante obtido após a síntese hidrotérmica

A morfologia dos materiais obtidos foi avaliada por imagens de MEV/FEG. De acordo com as imagens (Figura 4.14) foi verificado que o material HE-5 apresenta aglomerados de forma arredondada, característicos da presença de TiO_2 nanoparticulado, o que se deve a maior quantidade em massa do P-7 nesta rota sintética. Já os materiais HE-6 e HE-7 apresentam partículas com morfologia de placas micrométricas e de nanopartículas arredondadas depositadas sobre a superfície destas placas foi observado e pode caracterizar a

formação de fases de TiO_2 e WO_3 associadas, o que indica a cristalização de uma fase sobre a outra durante a síntese hidrotérmica. Uma vez que durante a síntese hidrotérmica as colisões entre as partículas podem ser favorecidas devido às condições de temperatura e pressão, o que possibilita a cristalização de uma partícula sobre a outra com a consequente formação da interface cristalina.

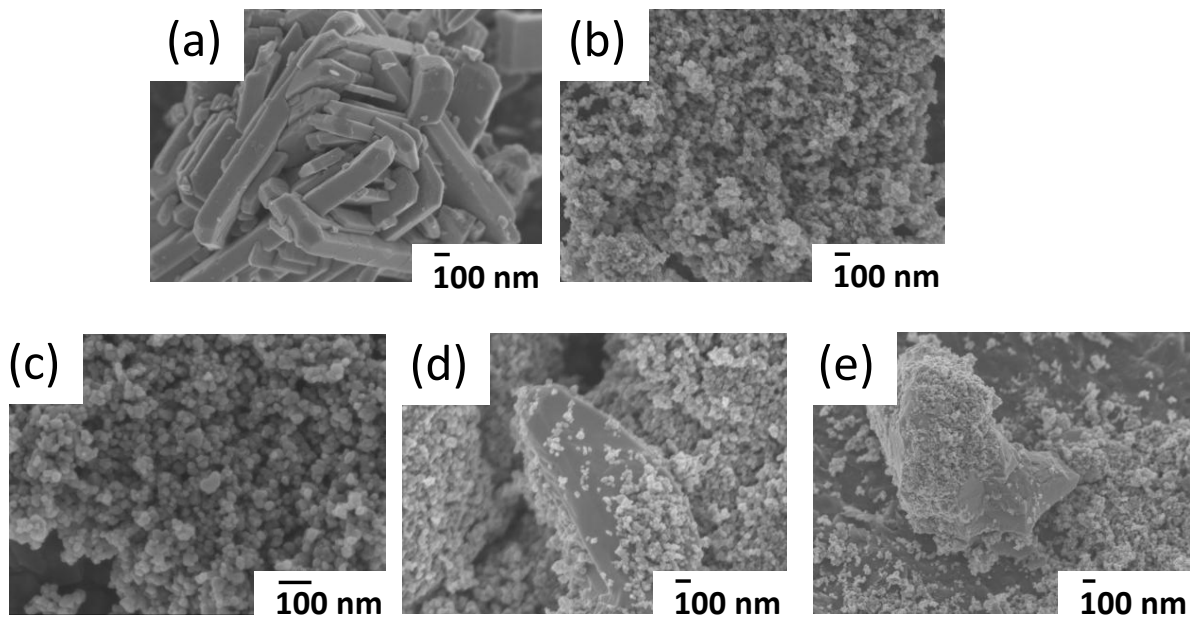


FIGURA 4.14 – Imagens por MEV com emissão de campo para os materiais (a) P-2, (b) P-7, (c) HE-5, (d) HE-6 e (e) HE-7.

Análise por EDX indica que as partículas de WO_3 e TiO_2 estão em contato, como observado para o material HE-7 (Figura 4.15). A distribuição das partículas de TiO_2 estão dispostas de forma não homogênea, caracterizado pelo aglomerado que foi localizada em contato com as partículas de WO_3 , como foi observado pela região do Ti na figura 4.15-b. As partículas de WO_3 são caracterizadas pelo aglomerado com morfologia de placas irregulares e tamanho na ordem micrométrica, como identificado pela Figura 4.15-a e foi indicada pela Figura 4.15-c pela região com maior concentração de tungstênio. Além disso, o espectro obtido para a análise semiquantitativa dos elementos W e de Ti nesta amostra HE-7 é apresentado na Figura 4.15-d, onde é possível observar as intensidade relativas do W e do Ti presentes nesta amostra. Outros elementos

que foram identificados podem ser provenientes de possíveis contaminações no material durante o preparo para a análise e também devido ao sinal característico do porta amostra, que é coberto por fita de carbono. É possível observar através desta análise que a heteroestrutura é obtida pela cristalização do WO_3 na célula hidrotermal na presença de nanopartículas de TiO_2 pré-formadas e que estas encontram-se associadas de forma não homogênea através de aglomerados de partículas maiores. Além disso, devido à cristalização de estruturas micrométrica de WO_3 no meio reacional, as partículas de TiO_2 pré-formadas tendem a se agregar pelo mecanismo de aglomeração e conseqüentemente diminuindo a superfície ativa para associação com as partículas de WO_3 . A associação entre os óxidos WO_3 e TiO_2 por este método de síntese pode resultar em materiais com propriedades de baixa área superficial como consequência da aglomeração entre as partículas dos óxidos precursores.

A estrutura eletrônica dos materiais sintetizados foi avaliada por medidas de UV-vis no modo de refletância difusa (Figura 4.16). Os dados sumarizados para os valores de energia de *band gap* são apresentados na Tabela 4.8 e foram calculados de acordo com a Equação 4.1.

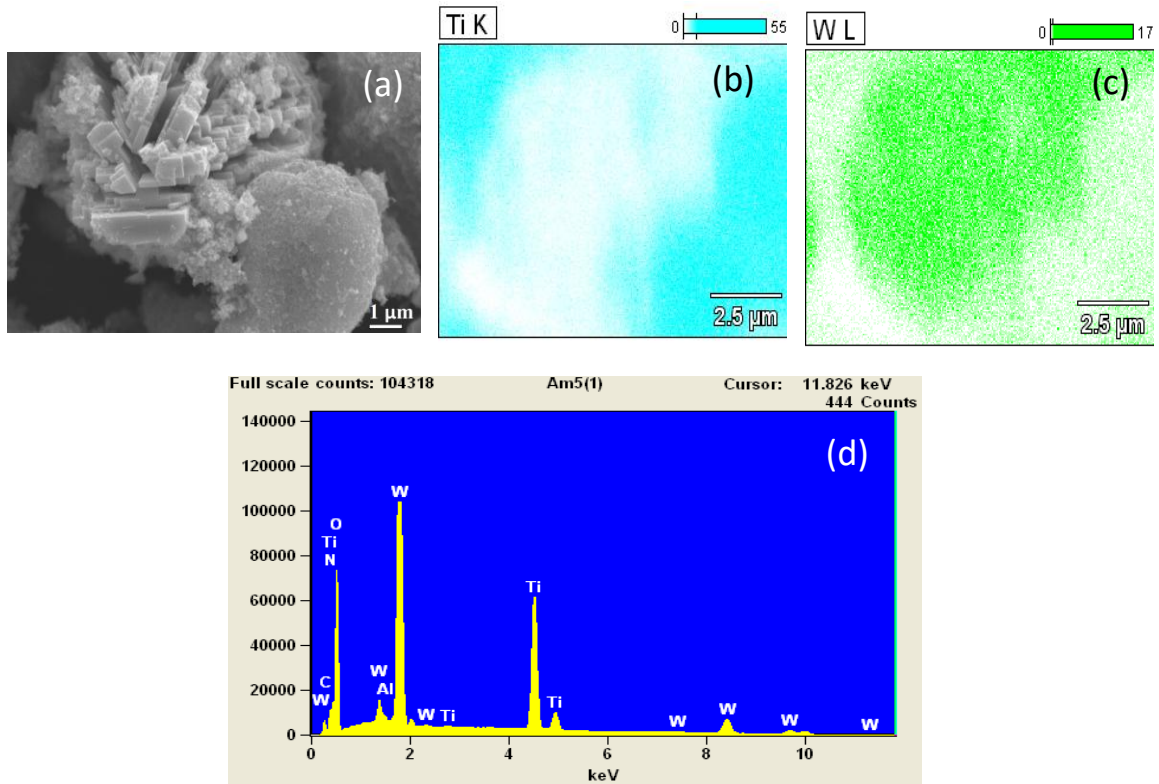


FIGURA 4.15 – Imagem obtida por MEV para a amostra HE-7 (a) e mapas de EDX de Ti (b) e de W (c) para esta amostra. Gráfico EDX para a imagem analisada (d).

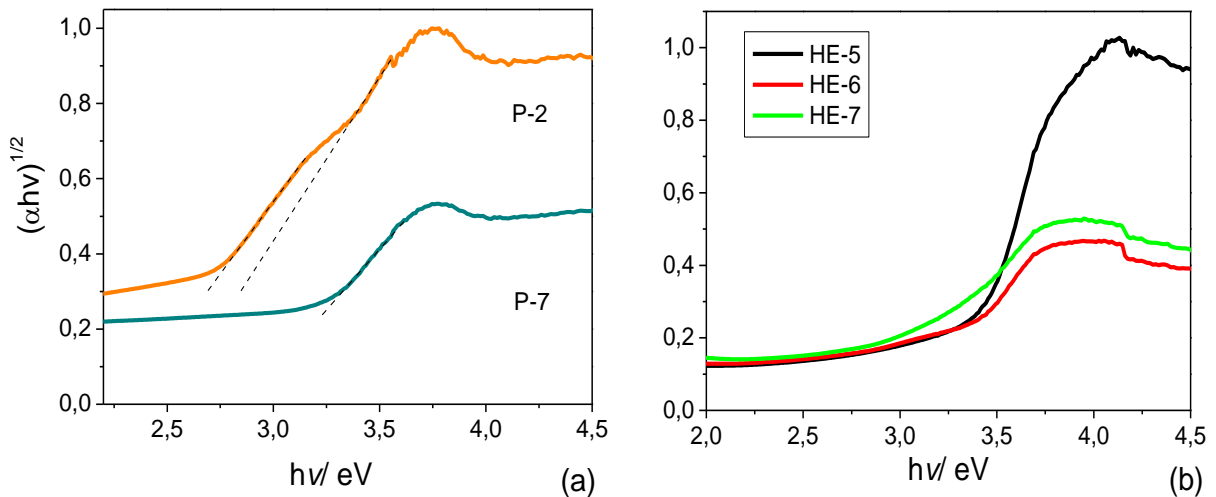


FIGURA 4.16 – Espectro de reflectância difusa UV-visível corrigidos pela relação de Tauc. Óxidos precursores (a) e para os materiais HE-5, HE-6 e HE-7 (b).

TABELA 4.8 – Valores estimados para a energia de *band gap* dos materiais (E_g), determinados pela Equação de Tauc e valores da área superficial específica (A.S.) dos materiais, determinados pela Equação BET.

Material	E_g / eV	A.S./m ² g ⁻¹
P-2	2,66 e 2,86	1,0
HE-7	3,04	5,5
HE-6	3,27	31,3
HE-5	3,37	35,8
P-7	3,20	123,90

Foi observado para os óxidos precursores valores de E_g equivalentes a 3,2 eV para P-7 e 2,66 e 2,86 para o P-2, correspondentes ao E_{g1} e E_{g2} apresentados para este material. Foi também verificado um aumento do E_g com a diminuição de m% de WO_3 nas heteroestruturas obtidas (de HE-7 para HE-5). Esta variação na propriedade eletrônica dos materiais pode ser relacionada à interação entre os óxidos quando associados. Uma vez que a associação entre os óxidos pode levar à formação de uma interface cristalina entre os semicondutores e conseqüentemente ao alinhamento no nível de Fermi na interface cristalina formada na heterojunção. Desta forma, é esperado que as propriedades eletrônicas destes materiais apresentem valores distintos aos valores de E_g para os óxidos individuais. As variações de E_g observadas para as heterojunções são governadas pelo efeito causado na região da interface que se difere das propriedades do *bulk*, e caracterizam a efetiva associação entre os óxidos semicondutores.

Além disso, foi determinada a área superficial específica para os materiais. De acordo com os resultados que são apresentados na Tabela 4.8, a área obtida para o P-7 foi de 123,9 m²g⁻¹. Foi observadapara os materiais heteroestruturados uma drástica diminuição para A.S. E dessa forma, a associação entre os óxidos WO_3 e TiO_2 nesta condição de síntese realizada não foi favorável para a obtenção de catalisadores com elevada área superficial, o que pode resultar em materiais com baixa eficiência para aplicação em processos heterogêneos. O efeito negativo pode ser esperado quando a formação

de heterojunções e também pode afetar na diminuição de grupamentos superficiais, como grupos hidroxilas na superfície dos óxidos semicondutores, que podem ser significativamente reduzidos, como reportado em trabalhos recentes.¹¹ Além disso, a baixa A.S. para os materiais produzidos pode estar relacionada às partículas micrométricas de WO_3 que foram identificadas através de imagens por MEV na forma de aglomerados.

4.3.3 – Óxidos pré-formados como “blocos de construção”

Uma vez que a eficiência na síntese de heteroestruturas WO_3/TiO_2 não foi observada pelas etapas de síntese I e II, a formação de sistemas heteroestruturados foi também estudada a partir dos precursores pré-formados (etapa III). É esperado, por esta rota de síntese, a possibilidade de formação de interfaces cristalinas que caracterizama formação de heteroestruturas, a partir de colisões efetivas entre os óxidos pré-formados.

Na Figura 4.17-a são apresentados os dados de DRX obtidos para os óxidos de TiO_2 comercial e WO_3 pré-formados e também para os materiais obtidos em diferentes razões mássicas de WO_3 . As fases cristalinas anatase (JPDS n°: 86-1157) e ortorrômbica (JCPDS No. 35-0270 e 71-0131) podem ser observadas como fases cristalinas majoritárias, respectivamente para os óxidos de TiO_2 e WO_3 , como já apresentados nas seções anteriores.

Os materiais HE-10 a HE-14 exibiram a coexistência de ambas as fases cristalinas presentes no TiO_2 e no WO_3 , indicando a formação de fases separadas e não o efeito de dopagem. Entretanto, para as amostras HE-8 e HE-9 os picos de difração relativos à fase ortorrômbica do WO_3 não foram identificados, provavelmente devido ao efeito de segregação do WO_3 nas mesmas. Outro fato importante de se notar é que deslocamentos nos picos de

difração referentes ao TiO_2 não foram observados, o que pode ser esperado no caso de não haver dopagem do W na estrutura do TiO_2 .

Para verificação da presença de WO_3 nas amostras contendo HE-8 e HE-9, a espectroscopia Raman foi realizada para a identificação das fases cristalinas presentes, como uma técnica complementar ao DRX. Para o P-7 bandas em 398, 514 e 638 cm^{-1} são observadas, características dos modos de vibração da fase anatase, como esperado (Figura 4.17-b).¹⁰⁸

Para os espectros Raman obtido para o P-2 os picos mais intensos são observados em 802 e 708 cm^{-1} relativos aos modos (O-W-O) de vibração W^{6+} -O simétrico e assimétrico, respectivamente. Em 260 e 325 cm^{-1} bandas correspondentes a vibrações W-O-W também são observadas.¹⁰⁹ A amostra HE-9 apresenta todos os modos de vibração relatados para o TiO_2 anatase e um pico em 802 cm^{-1} que indica a presença de WO_3 na mesma, confirmando a presença de ambas as fases referentes aos óxidos precursores (P-2 e P-7). Para a amostra HE-8 nenhum modo de vibração referente ao WO_3 é observado, apenas modos de vibração característicos da fase anatase do TiO_2 puderam ser identificados por esta técnica.³²

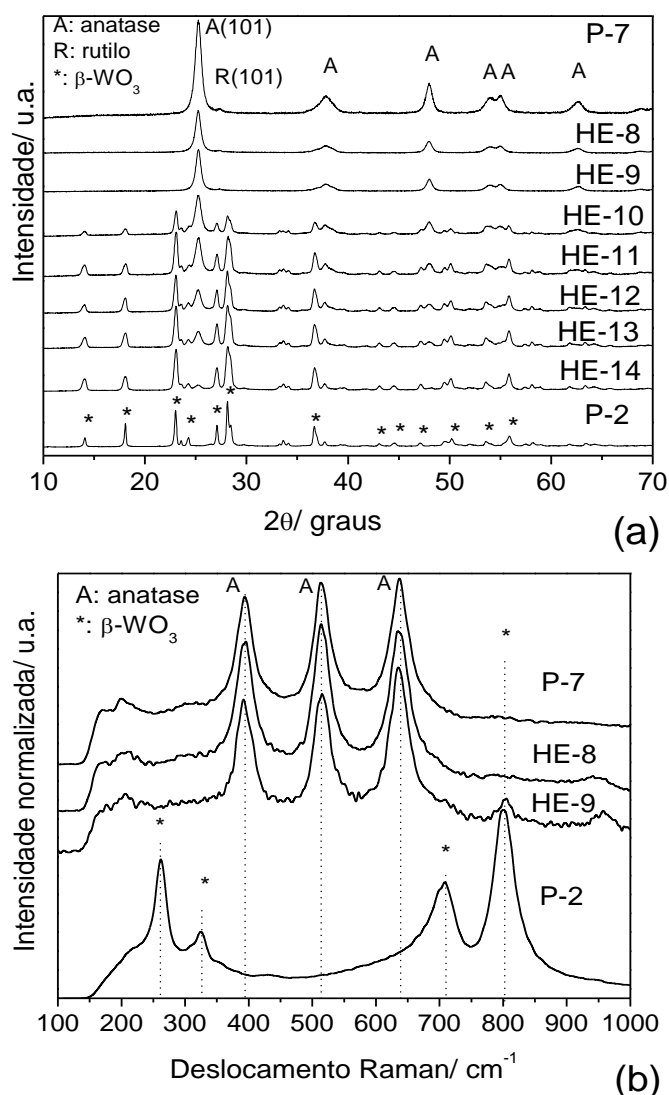


FIGURA 4.17 – a) DRX para os materiais. b) Espectro Raman.

Para avaliação da distribuição da fase WO₃ no material HE-9 imagens por Raman confocal foram obtidas, Figura 4.18. De acordo com a imagem confocal Raman as áreas claras da Figura representam a presença da fase ortorrômbica do WO₃ e anatase do TiO₂ associadas (Figura 4.18-b), enquanto as áreas escuras da imagem indicam a presença da fase anatase do TiO₂ (Figura 4.18-c), de acordo com os modos de vibração característicos. A partir destes resultados foi possível concluir que as partículas de WO₃ estão distribuídas de forma não homogênea nesta amostra e que estão associadas às

partículas de TiO_2 , uma vez que não foi observado a região característica do WO_3 .

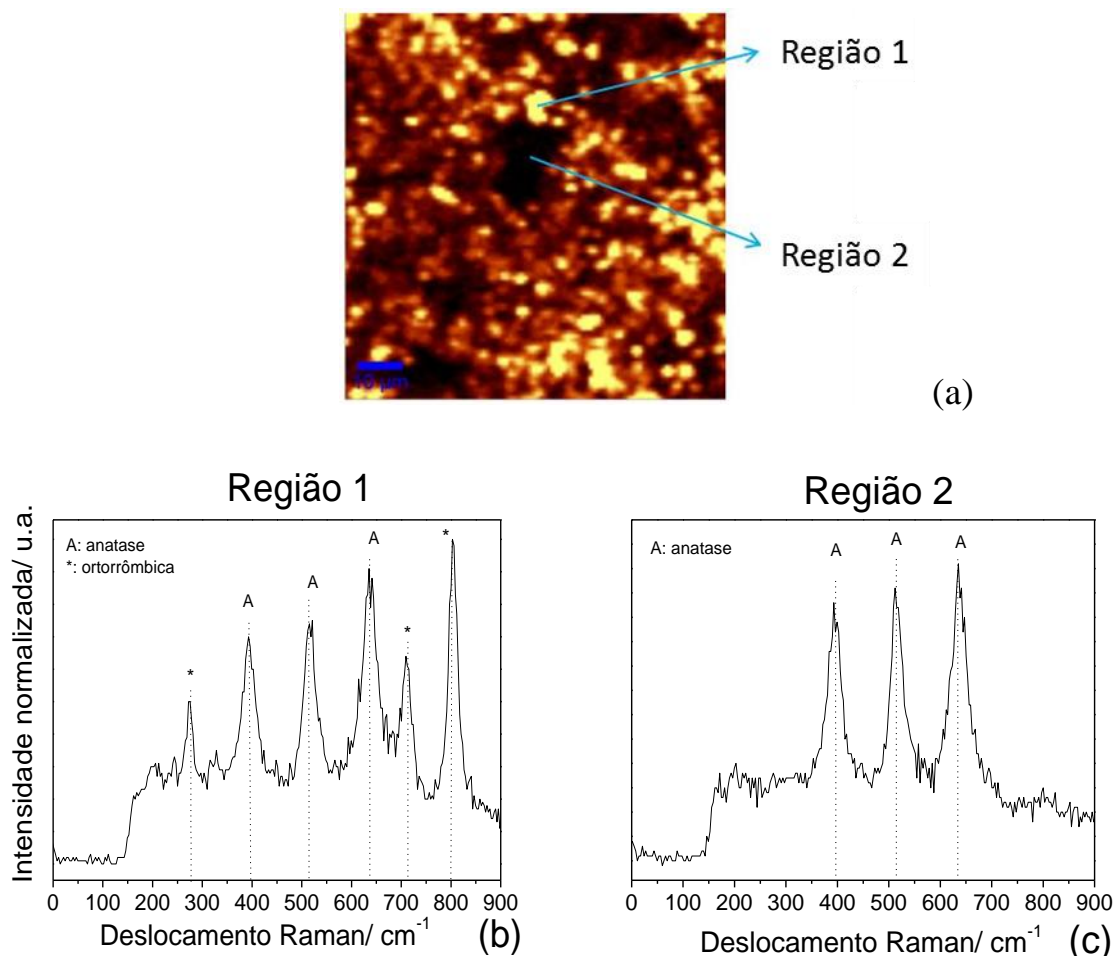


FIGURA 4.18 – Imagem Raman para o material HE-9 (a) e seu espectro Raman característico para região 1 (b) e região 2 (c).

Devido a não identificação da fase cristalina referente ao WO_3 no material HE-8, tanto por DRX quanto por Raman, uma avaliação da relação entre as fases foi avaliada levando em consideração os difratogramas obtidos para confirmação da razão entre as massas reportado para os materiais. Como exemplo, utilizamos a amostra HE-11. Uma mistura física foi preparada na mesma proporção, de quantidade em massa conhecida, e o difratograma obtido foi comparado ao difratograma para o material obtido por síntese hidrotermal – denominado MF-2. Esta análise foi realizada baseado no trabalho de GRIBB e

BANFIELD,¹¹⁰ onde esta relação é estabelecida. Os difratogramas são apresentados na Figura 4.19.

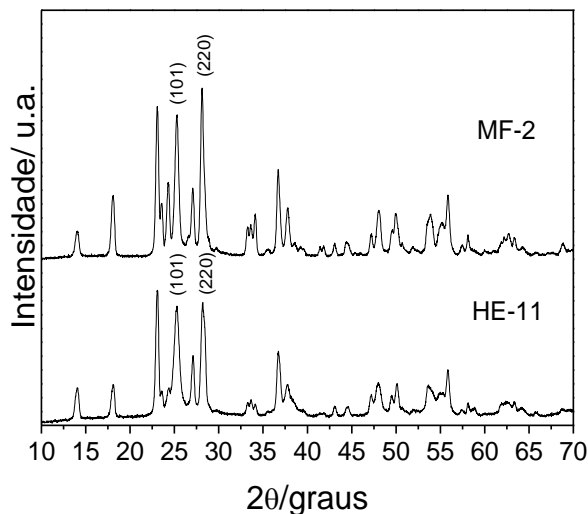


FIGURA 4.19 – DRX realizado para o material HE-11 obtido por síntese hidrotermal e para a correspondente mistura física MF-2, sem tratamento térmico.

A relação entre os picos mais intensos referentes a fase cristalina anatase (101) para o TiO_2 e para a fase ortorrômbica (220) para o WO_3 foram analisados em cada difratograma para verificação da composição da heteroestrutura em relação a mistura física. Foi observado uma pequena diferença na intensidade dos picos mais intensos do material sintetizado quando comparado à correspondente mistura física, o que sugere que a massa de WO_3 permanece praticamente constante após a síntese hidrotérmica, confirmando a porcentagem em massa reportada para esta síntese. Entretanto, para os materiais sintetizados HE-8 e HE-9, esta relação entre as massas não foi válida. Através da análise do sobrenadante da síntese dessas amostras e também da amostra HE-11 foi verificado a lixiviação de W no sobrenadante após as sínteses, sendo mais pronunciado nas amostras HE-8 e HE-9 (Tabela 4.9). Estes resultados foram analisados por ICP-OES, onde a determinação de W foi avaliada em 207,912 nm. Os dados revelaram uma significativa lixiviação do W, em relação à massa

inicial utilizada. Dessa forma, estes resultados justificam a baixa detecção do WO_3 nas amostras HE-8 e HE-9, por DRX e Raman.

TABELA 4.9 – Determinação da concentração de W no sobrenadante das sínteses, analisados por ICP-OES.

Material	Concentração de W antes da síntese ^a / mgL^{-1}	Concentração de W depois da síntese ^b / mgL^{-1}
HE-8	120	42,75
HE-9	240	100,51
HE-11	480	117,72

^a: concentração de W utilizado na síntese hidrotermal.

^b: concentração de W encontrado no sobrenadante após a síntese e analisado por ICP-OES.

As propriedades eletrônicas dos materiais foram avaliadas por DRS para determinação da energia de *band gap* para os diferentes materiais produzidos (Figura 4.20). Através da Equação 4.1 os valores estimados para E_g foram determinados (Tabela 4.10). Foi verificado de acordo com os valores aproximados uma diminuição nos valores de E_g para proporções intermediárias entre os óxidos WO_3/TiO_2 até um valor ótimo que foi encontrado para o material HE-11 ($E_g = 3,00$ eV).

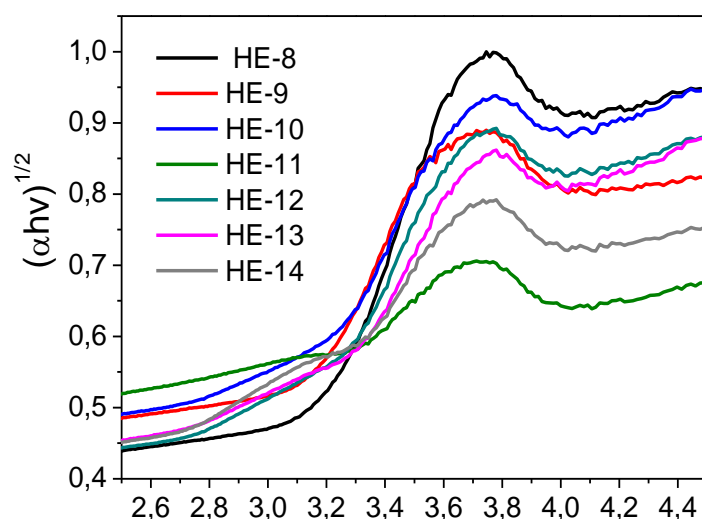


FIGURA 4.20 – Espectro de UV-visível no modo reflectância difusa corrigidos pela relação de Tauc para os materiais precursores (P-2 e P-7) e para HE-8 a HE-14.

Na Tabela 4.10 também são apresentados os resultados obtidos para área superficial específica para os materiais heteroestruturados e para os óxidos individuais para efeito de comparação. Uma diminuição na área específica superficial é observada nos materiais sintetizados na presença de WO₃. Foi observado que o aumento de WO₃ nas estruturas leva a uma correspondente redução na área superficial específica (como observado a diminuição da A.S. para os materiais HE-8 a HE-14). O valor extremamente baixo da área superficial do WO₃ puro, P-2, deve ser correlacionado a baixa solubilidade do precursor P-1 em meio aquoso, o que leva à cristalização pelo mecanismo de aglomeração. De fato, esta análise mostrou baixa reprodutibilidade comparada às demais, e demonstra também o efeito da associação com o TiO₂.

TABELA 4.10 –Valores estimados para a energia de *band gap* dos materiais (E_g), determinados pela Equação de Tauc e valores da área superficial específica (A.S.) dos materiais, determinados pela Equação BET.

Material	E_g/eV	A.S. /m²g⁻¹
P-7	3,20	123,90
HE-8	3,14	111,57
HE-9	3,11	111,94
HE-10	3,12	71,84
HE-11	3,00	61,11
HE-12	3,10	49,21
HE-13	3,14	43,49
HE-14	3,07	20,39
P-2	2,66 e 2,86	0,99

A morfologia dos materiais foi investigada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), Figura 4.21. Uma morfologia irregular formada por micro-placas foi observada para o P-2 (Figura 4.21-a e 4.21-b). Nas Figuras 4.21-c e 4.21-d é possível observar a presença de placas recobertas por nanopartículas de TiO₂, para a amostra HE-11.

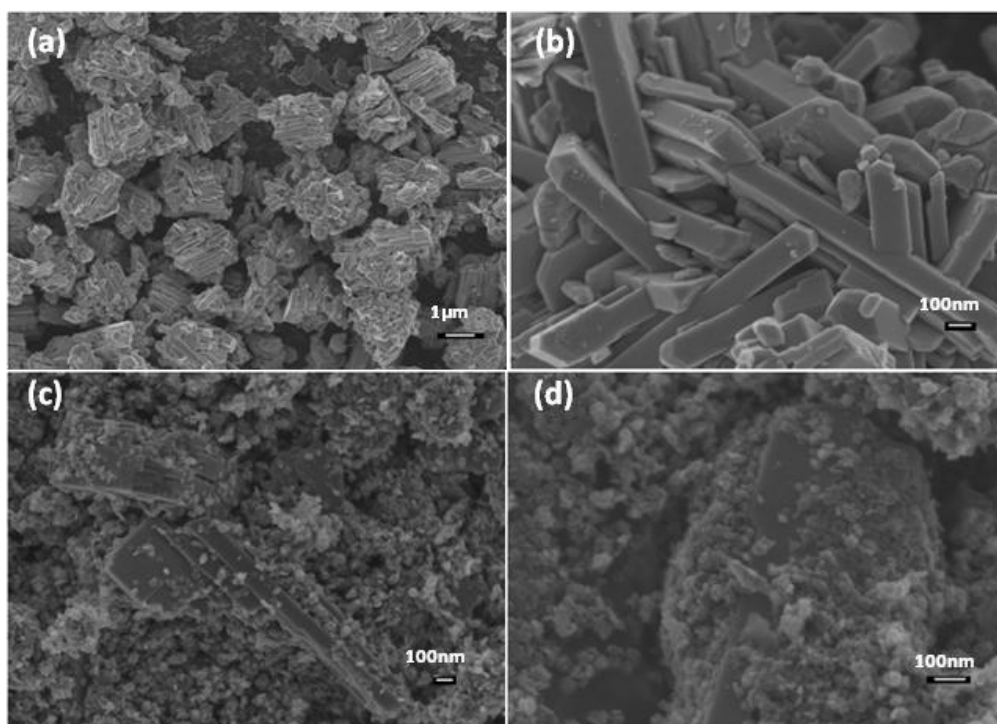


FIGURA 4.21 – MEV-FEG para o P-2 (a) e (b), HE-11 (c) e (d).

Imagens por HRTEM foram também obtidas para as amostras P-7, P-2, HE-11, HE-14, como apresentado na Figura 4.22. Foi observado nanopartículas de tamanho médio entre 5-10 nm, com parâmetro de rede consistente com o plano (101) para a fase anatase do TiO_2 para o material P-7 (Figura 4.22 –a). Para o P-2, Figura 4.23-b, a morfologia formada por placas é confirmada, como observado por MEV. A transformada de Fourier (FFT) foi realizada, Figura 4.22-b, confirmando a natureza de uma única fase cristalina na forma de placas, com orientação ao longo do eixo de zona [100]. As imagens por HRTEM para os materiais HE-11 e HE-14 revelam a presença simultânea de ambas as fases cristalinas observadas para as partículas de P-2 e P-7.

Uma visão expandida da região indicada na Figura 4.22-c para o material HE-11 foi observado a fase cristalina do TiO_2 , com rede correspondente a distância interplanar (101) do plano cristalino (Figura 4.22-d). A imagem HRTEM obtida para HE-14 (Figura 4.22-f) revela a presença de franjas relacionadas a distância interplanar de 0,35 e 0,33 nm, o que está de acordo com

o espaçamento interplanar das redes (101) e (002) para os planos cristalográficos das fases anatase e ortorrômbica para o TiO_2 e WO_3 , respectivamente.

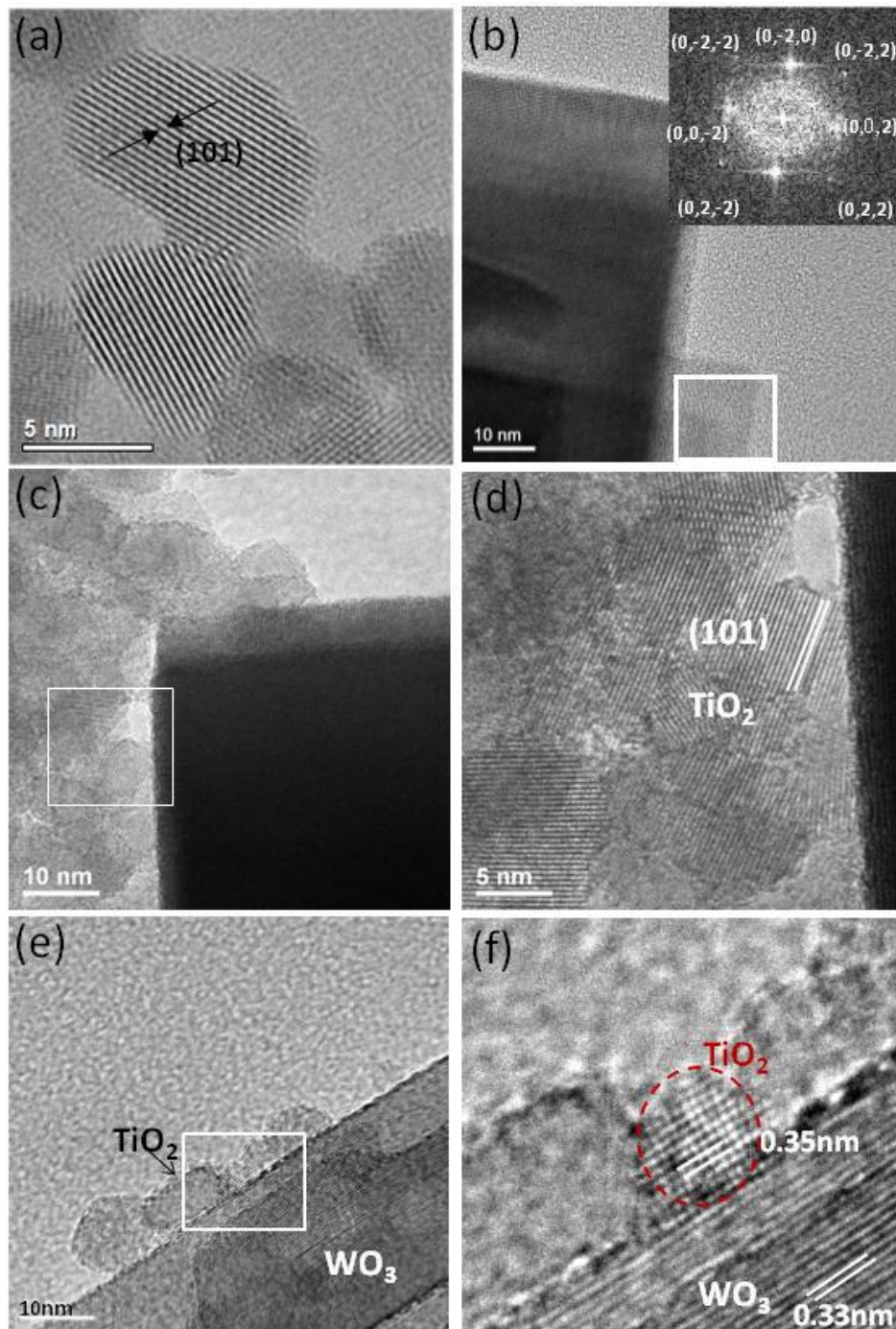


FIGURA 4.22 – Imagens por HRTEM para as amostras P-7 (a), P-2 (b), HE-11 (c) e (d), HE-14 (e) e (f).

Dessa forma, a associação entre os óxidos WO_3 (P-2) e TiO_2 (P-7) foi confirmada através da identificação dos planos cristalinos para estas fases em contato através de uma interface. Além disso, é importante notar nas Figuras 5 (d-f) a coalescência orientada ou agregação orientada (AO) de nanopartículas de TiO_2 sobre a superfície do WO_3 , o que indica a formação de heteroestruturas.

Estes resultados são interessantes e é possível observar que as partículas matêm a mesma característica morfológica antes e após o tratamento hidrotermal dos óxidos mistos e demonstra o mecanismo de coalescência AO que é responsável pela formação de heterojunções.

De acordo com os resultados apresentados é possível supor o mecanismo de síntese das heteroestruturas. Como observado, as partículas de WO_3 são maiores do que as nanopartículas de TiO_2 , e que elas estão em contato entre si. Além disso, fica claro a formação de nanopartículas de WO_3 com morfologia de placas alongadas, que podem crescer quando o soluto é disponível, formando estruturas maiores. Logo, podemos supor que em menor proporção, a formação das nanopartículas de WO_3 é irregular e, provavelmente, as placas muito pequenas são segregadas. Em proporções intermediárias, a mistura de fases ocorre de forma mais eficaz, e o contato entre as fases ocorre.

Assim, a transferência eletrônica entre os óxidos de WO_3 e TiO_2 tem um papel importante no processo fotocatalítico, onde proporções intermediárias destes óxidos poderão apresentar melhores respostas fotocatalíticas.

Podemos observar que as heteroestruturas são formadas por colisões randômicas entre as partículas de TiO_2 sobre a superfície do WO_3 e que este mecanismo de crescimento pode ser correlacionado ao crescimento de partículas por (AO). Este mecanismo favorece o crescimento de cristais anisotrópicos e com uma interface em comum entre as partículas, indicando que o crescimento começa a partir do contato entre as partículas através da interface formada. A coalescência orientada entre as partículas ocorre pelo alinhamento

cristalográfico de duas ou mais partículas, onde partículas pré-formadas sofrem colisões, através da coalescência de partículas em um determinado plano de simetria do cristal (hkl).¹¹¹

De fato, diversos trabalhos reportam a formação de heteroestruturas a partir de colisões orientadas entre partículas, resultando em materiais com formação de interfaces cristalinas, que é o resultado de colisões efetivas em dispersões coloidais ou pela rotação de uma partícula sobre a superfície de outra pré-formada, até que o alinhamento entre as estruturas cristalinas ocorra.^{112,113} Em geral, estes estudos reportam a síntese e intensiva investigação das estruturas formadas assim como os mecanismos de crescimento, entretanto uma análise aprofundada do efeito destas estruturas mistas deve ser avaliada em relação ao potencial para reações fotocatalíticas.

4.4 – Análise da atividade fotocatalítica para as heteroestruturas WO₃/TiO₂ obtidas por diferentes rotas

Uma análise comparativa entre as heteroestruturas formadas por diferentes rotas sintéticas foi realizada para melhor interpretação e investigação das propriedades finais dos materiais obtidos. Através do estudo da atividade fotocatalítica e fotoeletrocatalítica, as heteroestruturas foram investigadas de acordo com a propriedade de transferência de cargas entre as estruturas dos semicondutores. Esta propriedade foi extensivamente estudada para caracterização dos materiais.

A chave para obtenção de sistemas mais ativos em reações fotocatalíticas está no estudo da síntese de materiais com maior controle nos parâmetros de interesse, como morfologia, fase cristalina e energia de *band gap*, que visam a obtenção de sistemas avançados na absorção do fóton, na separação efetiva das cargas fotogeradas (e^-/h^+) e nos processos de transporte das cargas. Uma alternativa interessante é a formação de sistemas heteroestruturados onde

um principal absorvedor de fóton (semicondutor) é combinado com um outro para suprir as restrições como por exemplo de elevados valores para energia de *band gap* e conseqüentemente favorecer no processo fotocatalítico.^{53,11}

A verificação da formação de tais sistemas pode ser realizada a partir de caracterização eletroquímica, onde a estrutura eletrônica dos semicondutores, assim como as propriedades de densidade de cargas no sistema podem ser elucidadas. Além disso, a determinação do diagrama de energia para as estruturas obtidas é necessário para correlacionar a posição dos potenciais E_V , E_C , E_g em relação ao potencial do substrato a ser fotodegradado. No trabalho de OLIVEIRA e colaboradores,⁹ a atividade fotocatalítica na degradação de contaminantes orgânicos em água foi assistida pela técnica eletroquímica. Através do diagrama de energia obtido por caracterização eletroquímica na determinação do potencial de banda plana E_{BP} , os autores observaram o potencial de utilização do sistema TiO_2/WO_3 para a fotodegradação do composto orgânico de interesse devido a determinação da posição relativa dos potenciais de bandas para as estruturas que foram estudadas.

É conhecido o efeito de alinhamento do nível de Fermi na interface formada entre os óxidos semicondutores para que o equilíbrio termodinâmico entre as estruturas eletrônicas seja atingido e dessa forma para sistemas heteroestruturados é esperado deslocamentos para a energia de Fermi quando comparados aos valores obtidos para os óxidos individuais. Estes resultados são importantes para a comprovação da formação de sistemas heteroestruturados para as diferentes rotas sintéticas estudadas e pode ser estendido aqui para o estudo que foi realizado com os materiais WO_3/TiO_2 . Além disso, ensaios fotoeletrocatalíticos foram empregados para melhor compreensão das propriedades eletrônicas dos materiais e também os processos de transferência de cargas nas heteroestruturas.

As heteroestruturas HE-5 a HE-14 foram estudadas aqui para caracterização das propriedades fotocatalíticas e do diagrama de energia para as

estruturas obtidas quando da associação com os precursores P-2 e P-7 por diferentes rotas de síntese.

4.4.1 – Propriedades fotocatalítica na degradação da Rho-B

A atividade fotocatalítica de semicondutores é um processo no qual as cargas fotogeradas (e^-/h^+) são usadas para oxidar moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor. Existem duas formas distintas que podem ocorrer em processos fotocatalíticos heterogêneos, a oxidação direta e indireta. No primeiro caso, a adsorção do corante sobre a superfície do semicondutor ocorre e posteriormente, as cargas fotogeradas podem migrar para a superfície do semicondutor e o buraco (h^+) pode ser responsável pela oxidação direta da molécula orgânica. No caso da oxidação indireta, não é observada a adsorção do corante na superfície do semicondutor e o mecanismo de oxidação ocorre por meio da migração das cargas para a superfície do semicondutor, com consequente oxidação/redução de moléculas adsorvidas (como exemplo: H_2O , OH^- , O_2) que serão responsáveis pela oxidação de moléculas orgânicas. Devido à possibilidade de migração das cargas fotogeradas de uma fase cristalina para a outra em uma heteroestrutura, diferenças na fotoatividade poderão ser observadas.

Outro mecanismo que pode estar atuando para os ensaios fotocatalíticos sob iluminação visível é o de sensibilização por corantes.¹ Neste, uma molécula que apresenta absorção na região visível do espectro luminoso (como por exemplo a Rho-B) pode ser excitada e realizar espontaneamente a injeção de elétrons na superfície de um semicondutor com energia de *band gap* larga, na região UV, passando de seu estado fundamental (HOMO) para seu estado excitado (LUMO).⁶⁹ Desta forma, o semicondutor não pode ser excitado pela radiação visível incidida e logo, a efetiva geração de cargas na superfície

deste semicondutor será o resultado do processo de sensitização. Uma vez que a molécula de corante é adsorvida na superfície do semicondutor, este processo de sensitização pode ser o mecanismo que governa a fotodegradação do corante e esta será a primeira etapa de sua degradação.

A atividade fotocatalítica foi investigada utilizando como molécula modelo o corante orgânico Rho-B. O pico de absorção máxima para este corante orgânico é observado em 554 nm. Quando o corante orgânico é exposto à iluminação com radiação nas faixas UV-visível, é esperado uma redução do pico máximo de absorção devido ao processo de fotólise com a consequente oxidação da estrutura do corante. Entretanto, é reportado a grande estabilidade deste corante orgânico sob iluminação visível e UV a longos períodos de exposição.¹¹⁴ Quando na presença de fotocatalisador, a redução do pico máximo de absorção para este corante é drasticamente reduzido.²⁷

Na Figura 4.23 é apresentado o resultado para a fotodegradação da Rho-B em função do tempo de irradiação (visível e UV, respectivamente). A Figura 4.23-a é uma representação do perfil de fotodegradação para a Rho-B na presença do P-7 utilizado como catalisador, onde C_0 representa a concentração inicial da Rho-B (5 mg L^{-1}) e C representa a concentração medida em diferentes intervalos de tempo para a cinética de fotodegradação realizada sob iluminação UV.

Uma solução contendo apenas a Rho-B sem catalisador, foi utilizada como branco para observação de sua fotodegradação apenas pela ação da luz (processo de fotólise). De acordo com os resultados apresentado e indicados nas Figuras 4.23-b e 4.23-c, não foi observado um decaimento significativo na concentração do corante durante a cinética de fotodegradação realizada, o que caracteriza a elevada estabilidade do corante orgânico sob as diferentes radiações estudadas (visível e UV).

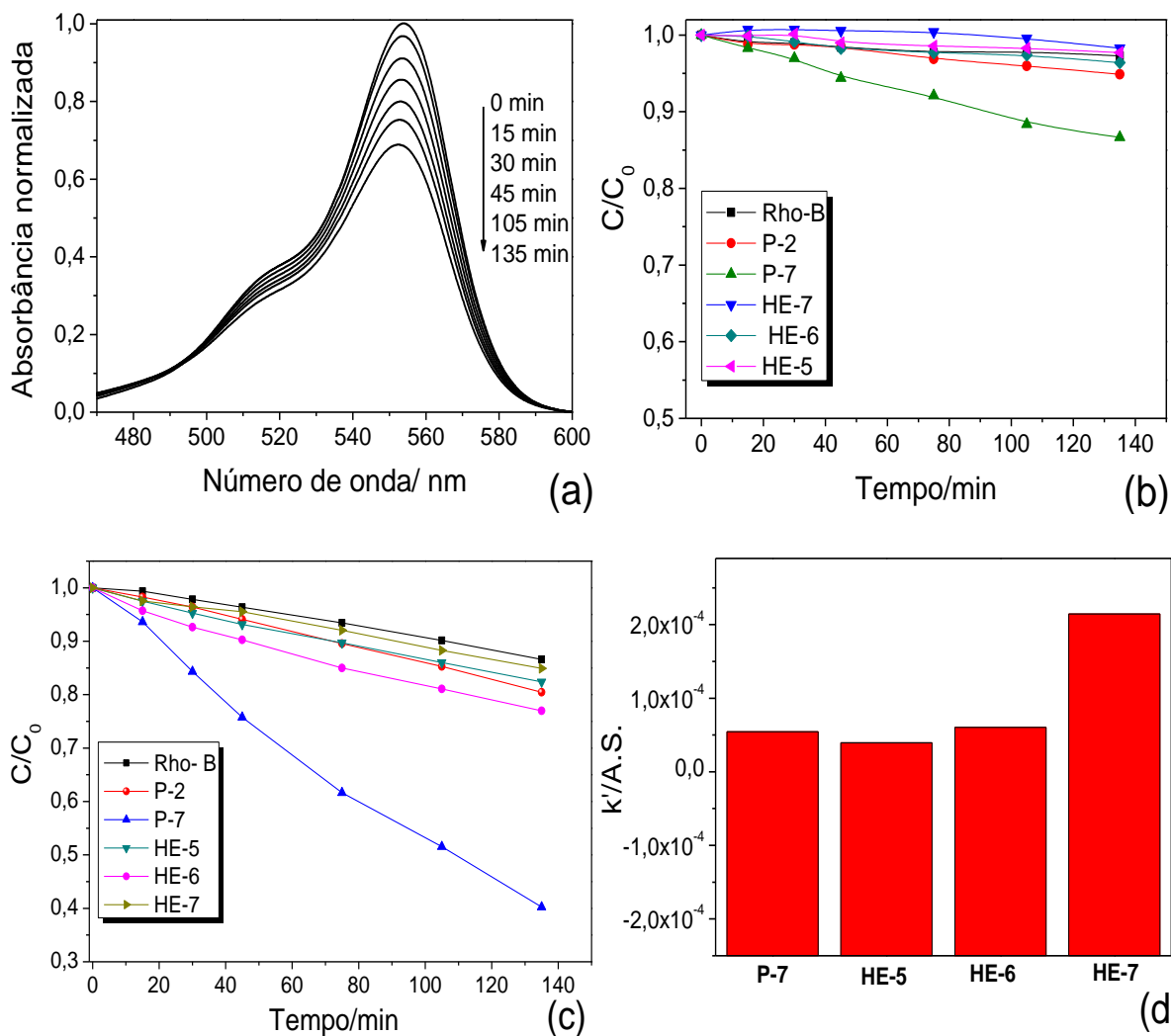


FIGURA 4.23 – Perfil de fotodegradação para a Rho-B na presença de P-7 e iluminação UV (a). Cinética de fotodegradação da Rho-B sob radiação visível (b) e UV (c). Gráfico que representa a fotodegradação por unidade de área obtida para a cinética de fotodegradação sob iluminação UV (d).

TABELA 4.11: Valores de k' obtidos por regressão linear para a cinética de primeira ordem obtida para os materiais precursores e HE-5 a HE-7 sob radiação visível (k'_{vis}) e UV (k'_{UV}).

Material	$k'_{vis}/10^{-3} (\text{min}^{-1} \text{mol m}^{-2})$ erro $\times 10^{-4}$	$k'_{UV}/10^{-3} (\text{min}^{-1} \text{mol m}^{-2})$ erro $\times 10^{-3}$
P-7	$1,09 \pm 0,457$	$6,76 \pm 0,156$
HE-5	-	$1,41 \pm 0,022$
HE-6	-	$1,89 \pm 0,069$
HE-7	-	$1,18 \pm 0,05$
P-2	-	$1,62 \pm 0,047$

As heteroestruturas obtidas pela rota de síntese utilizando um óxido pré-formado e o peroxo-complexo de tungstênio foram avaliadas (Etapa II de síntese), Figuras 4.23 (b-d). De acordo com o perfil observado para cinética de degradação da Rho-B sob radiação visível e UV (Figura 4.23-b e 4.23-c), a reação pode ser considerada como de primeira ordem em relação a Rho-B.^{115,59,14} Um modelo simples da cinética da reação, o qual expressa a cinética de primeira ordem pode ser proposto como:

$$v = - \frac{d [Rho-B]}{dt} = k [Rho - B]. [S. A.] \quad (4.8)$$

onde v é a velocidade da reação, $[Rho-B]$ é a concentração do corante, k é a constante da reação e $[S.A.]$ é a concentração do fotocatalisador (assumido como sendo a quantidade de sítios ativos), o qual é constante para uma determinada amostra. Assim temos:

$$v = - \frac{d [Rho-B]}{dt} = k' [Rho - B] \quad (4.9)$$

Integrando a Equação 4.9, tem-se a seguinte relação matemática entre o tempo decorrido e a concentração residual do contaminante:

$$- \frac{\ln [Rho-B]}{[Rho-B]_{inicial}} = k' t \quad (4.10)$$

De acordo com a Equação 4.10, o gráfico de $-\ln ([Rho-B]/[RhoB]_{inicial})$ por t deve mostrar uma reta com coeficiente angular igual ao negativo da constante de velocidade da reação aparente k' . A concentração de sítios ativos, $[A.S.]$ mostrada na Equação 4.8, pode ser correlacionada à área superficial específica dos materiais estudados. Desta forma, pode-se atribuir a esta grandeza a unidade de mol.m^{-2} .⁵⁹

O valor para a constante de velocidade sob iluminação visível foi determinado apenas para o material P-7 que apresentou uma cinética de fotodegradação no período de tempo avaliado (Tabela 4.11). De acordo com os resultados obtidos para a fotodegradação da Rho-B com iluminação visível na presença dos catalisadores, foi observado um pequeno aumento na fotoatividade. O P-7 apresentou eficiência fotocatalítica mais significativa que os demais catalisadores e estes resultados podem ser correlacionados às propriedades eletrônicas, onde a energia de *band gap* exibida para os catalisadores foram observadas na faixa UV (3,04 – 3,37 eV). Como esperado, os testes fotocatalíticos realizados com iluminação visível não foram efetivos para o processo de excitação eletrônica da estrutura de bandas dos semicondutores e dessa forma, os pares elétron/buraco não são formados na superfície do semicondutor para que reações redox ocorram, como a fotodegradação do corante orgânico Rho-B.

Sob iluminação UV (Figura 4.23-c) a taxa de fotodegradação para Rho-B foi significativamente aumentada na presença dos fotocatalisadores. Os valores determinados para k'_{UV} são sumarizados na tabela 4.11. No gráfico de barras da figura 4.23-d é apresentado a razão k' dividido pelo valor obtido para a área superficial específica dos materiais. Uma vez que os testes fotocatalíticos foram realizados com a mesma massa para os fotocatalisadores, uma análise mais efetiva para a taxa de fotodegradação é obtida analisando-se a razão entre k' e a área superficial específica dos materiais (A.S.), que foram determinadas por medidas de adsorção/dessorção de N_2 e apresentadas na Tabela 4.8. Os dados para a $k'/A.S.$ para a fotodegradação da Rho-B sob iluminação UV são apresentados na forma de gráfico de barras (Figura 4.23-d) para melhor visualização dos valores obtidos. Os valores obtidos por $k'/A.S.$ podem ser entendidos como a fotoatividade por unidade de área dos fotocatalisadores.

Foi possível verificar que a fotoatividade dos materiais é fortemente dependente do número de sítios ativos, que aqui foram correlacionados à

propriedade de área superficial específica. Já para o material P-2, a determinação para A.S. foi dificultada devido a propriedade de aglomeração deste material durante a análise realizada, o que impossibilitou a determinação para o valor da área superficial exata, como foi discutido anteriormente na caracterização desta amostra. Além disso, outro fator que pode levar a redução da área específica superficial para o P-2 (WO_3) é o valor para a densidade para a sua fase cristalina ortorrômbica ($7,16 \text{ g cm}^{-3}$), quando comparado ao P-7 (TiO_2) é de ($3,8 \text{ g cm}^{-3}$). Desta forma, os valores obtidos para a determinação das constantes de velocidade divididas pelo fator de A.S. torna-se inválida para este material (P-2). Os valores para $k'/\text{A.S.}$ para os materiais P-7, HE-5, HE-6 e HE-7 foram calculados e de acordo com os dados apresentados é possível verificar que a fotoatividade é caracterizada pelo efeito benéfico na associação entre os óxidos semicondutores P-2/P-7 (WO_3/TiO_2) para a eficiente separação das cargas fotogeradas em reações fotocatalíticas heterogêneas. Entretanto, uma otimização para a síntese de heteroestruturas deve ser avaliada para investigação do aumento na fotoatividade em comparação ao material de referência (P-7).

Desta forma, as heteroestruturas obtidas pela rota de síntese através da utilização de precursores pré-formados como “blocos de construção” (Etapa III de síntese), foram estudadas e os resultados são apresentados na Figura 4.24.

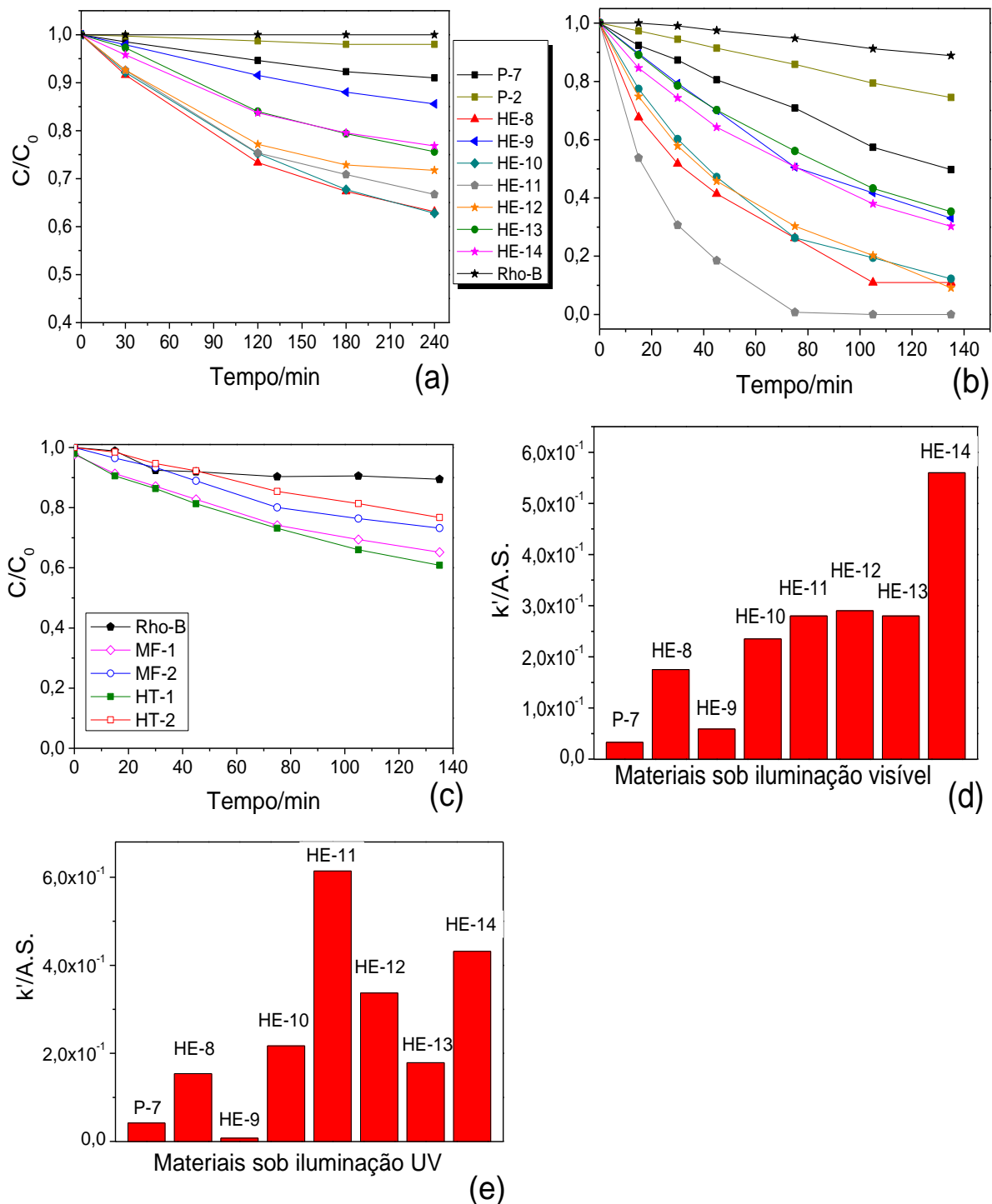


FIGURA 4.24 – (a) Curvas de degradação fotocatalítica para os materiais sob iluminação visível, (b) sob iluminação UV e (c) para misturas físicas e materiais precursores tratados sob iluminação UV. (d) Gráfico que representa a fotodegradação por unidade de área obtida para a cinética de fotodegradação sob iluminação visível e (e) sob iluminação UV.

TABELA 4.12: Valores de k' obtidos por regressão linear para a cinética de primeira ordem obtida para os materiais precursores, precursores tratados, HE-8 a HE-14 e misturas físicas, sob radiação visível (k'_{vis}) e UV (k'_{UV}).

Material	$k'_{vis}/ 10^{-4}(\text{min}^{-1}.\text{mol}.\text{m}^{-2})$	$k'_{UV}/ 10^{-3}(\text{min}^{-1}.\text{mol}.\text{m}^{-2})$
	erro x 10^{-4}	erro x 10^{-3}
P-7	$4,04 \pm 0,25$	$5,2 \pm 0,17$
HE-8	$19,5 \pm 1,96$	$17,2 \pm 1,45$
HE-9	$6,6 \pm 0,31$	$8,4 \pm 0,25$
HE-10	$16,9 \pm 1,34$	$15,6 \pm 0,55$
HE-11	$17,1 \pm 1,92$	$37,5 \pm 1,23$
HE-12	$14,4 \pm 2,35$	$16,6 \pm 0,83$
HE-13	$12,2 \pm 0,95$	$7,8 \pm 0,09$
HE-14	$11,4 \pm 1,15$	$8,8 \pm 0,16$
P-2	$0,9 \pm 0,121$	$2,2 \pm 0,04$
MF-1	-	$3,0 \pm 0,16$
MF-3	-	$2,44 \pm 0,16$
HT-1	-	$2,03 \pm 0,06$
HT-2	-	$3,5 \pm 0,11$

De acordo com resultados obtidos sob iluminação visível (Figura 4.25-a), a fotoatividade apresentada pelos fotocatalisadores foi significativa no período de tempo avaliado. Entretanto, ambos os óxidos isolados, P-7 e P-2, não apresentam elevada atividade nestas condições devido aos seus valores de energia *debandgap* (dados apresentados na Tabela 4.10). Os valores determinados para a constante de velocidade são apresentados na Tabela 4.12.

Já as heteroestruturas HE-10 a HE-14 apresentaram maior fotoatividade levando-se em consideração os valores obtidos para a razão $k'/A.S.$ como pode ser observado pelo gráfico de barras da Figura 4.25-d, quando comparadas ao material de referência, P-7. Entretanto, para o material HE-14 a análise para a determinação da eficiência fotocatalítica a partir da razão $k'/A.S.$ torna-se ineficiente, uma vez que este material, assim como o material P-2, apresenta baixa área superficial específica e dessa forma o comportamento observado na Figura 4.25-d para este material pode indicar um erro na determinação da eficiência fotocatalítica, nestas condições analisadas. Isso se deve à maior quantidade em massa de P-2 neste material.

Basedo nos resultados apresentados é importante notar que, sob estas condições (iluminação visível), a formação dos radicais livres não ocorre pelo mecanismo de excitação eletrônica do semicondutor, uma vez que a fonte de iluminação não é energética o suficiente para gerar os pares e^-/h^+ como esperado em um processo fotocatalítico. Dessa forma, a transferência direta de elétrons do corante para a heteroestrutura pode ocorrer (processo de sensitização por corantes) com a formação subsequente de radicais livres na superfície do semicondutor.¹ Assim, a separação dos pares elétron-buraco torna-se mais efetiva, aumentando a atividade fotocatalítica por este mecanismo.

As curvas de degradação fotocatalítica da Rho-B para os materiais sob iluminação UV são apresentados na Figura 4.24-b, a atividade fotocatalítica foi similar para as amostras TiO_2 e WO_3 , obtendo uma constante de velocidade para a cinética de degradação de 2,2 e 5,2 ($10^{-3}/min^{-1}$) respectivamente, após 135 minutos (Tabela 4.12). Entretanto, uma elevada fotoatividade foi obtida para as heteroestruturas de acordo com as respectivas constantes de velocidade para as reações (k') de fotodegradação. De acordo com o gráfico de barras da Figura 4.24-e, foi verificado que a razão $k'/A.S.$ foi mais efetiva para o material HE-11, quando comparado aos demais materiais.

Já para as heteroestruturas HE-12 a HE-14, um decaimento significativo na atividade fotocatalítica foi observado, o que pode estar relacionado à baixa quantidade em massa do material P-7 nas mesmas (Figura 4.24-e). Isso é coerente com a hipótese previamente discutida, em que, para proporções intermediárias dos óxidos precursores (WO_3/TiO_2) a atividade fotocatalítica pode ser maior devido a efetiva transferência de elétrons entre as fases cristalinas, como observado para HE-11. É importante notar que, nestas condições de radiação, é esperado que o mecanismo de geração de radicais livres através de moléculas de água adsorvida seja mais significativo (mecanismo de oxidação indireta).

Foi reportado por MENDONÇA et al.¹¹ que o aumento na proporção de um óxido, como exemplo o SnO₂, pode acarretar na diminuição da eficiência fotocatalítica para a heteroestrutura SnO₂/TiO₂. Uma vez que a proporção ótima entre os óxidos pode ser obtida pela efetiva colisão entre partículas no sistema reacional, foi verificado que as taxas de reação induzidas por colisão entre partículas é fortemente dependente do tamanho das partículas, havendo uma relação inversa entre estes. Ou seja, quanto maior o tamanho das partículas menor o número de colisões efetivas. Da mesma forma, colisões entre partículas do mesmo óxidos pode afetar negativamente na formação de heterojunções e acarretar na formação de aglomerados segregados. Além disso, em proporções de alta concentração de um óxido em relação ao outro, como por exemplo 50% ou mais de SnO₂ na síntese da heteroestrutura, é esperado um recobrimento da superfície ativa de TiO₂, que pode ocasionar a diminuição área superficial específica da heteroestrutura e como consequência a diminuição na eficiência fotocatalítica. O mesmo comportamento para a síntese de heteroestruturas pode ser estendido para este trabalho, para os materiais sintetizados em maiores concentrações de P-2 (WO₃) em relação ao P-7 (TiO₂), como exemplo os materiais HE-13 e HE-14.

Na Figura 4.24-c são apresentados os resultados realizados para misturas físicas para evidenciar a efetiva fotoatividade das heteroestruturas. Deve ser levado em consideração que o tratamento térmico, independente da presença ou não do outro óxido, pode acarretar em modificações nas propriedades dos materiais, especialmente com relação à sua superfície. De modo a se verificar este ponto, os materiais precursores TiO₂ comercial (P-7) e WO₃ (P-2) foram submetidos ao tratamento hidrotérmico nas mesmas condições que as heteroestruturas (200 °C por 24 h). Os materiais tratados foram denominados HT-1 e HT-2 referentes ao TiO₂ e WO₃, respectivamente. Além disso, misturas físicas foram obtidas nas razões em massas de 30 e 40% de P-2 em relação a P-7. Foi verificado que estes materiais não apresentam eficiência

na fotodegradação da Rho-B sob iluminação UV. De acordo com as constantes de velocidade apresentadas na Tabela 4.12, é possível uma comparação entre os óxidos precursores P-2 e P-7 e estes óxidos tratados na célula hidrotermal para verificação de efeito do tratamento térmico na fotoatividade das estruturas. A taxa de fotodegradação foi semelhante para estes materiais antes e após o tratamento térmico, indicando que a fotoatividade apresentada para as heteroestruturas é um efeito sinérgico entre os óxidos. Além disso, os testes fotocatalíticos realizados com as misturas físicas MF-1 e MF-2, com razão mássica correspondentes aos materiais HE-10 e HE-11, são também apresentados na Figura 4.24-c. É possível notar, através de uma comparação para os testes de fotodegradação para estes materiais, uma grande variação para o perfil de fotodegradação e na constante de velocidade para a cinética realizada sob iluminação UV. Por exemplo, a constante de velocidade para a MF-2 foi de 2,44 (10^{-3} min^{-1}) e quando comparado ao material com a razão mássica correspondente (HE-11), a constante de velocidade foi de 37,5 (10^{-3} min^{-1}). Através destes resultados é possível atribuir a elevada fotoatividade apresentada pelas heteroestruturas à interface cristalina que é formada durante o tratamento na célula hidrotermal, o que não ocorre para os materiais obtidos apenas pela mistura física entre os óxidos precursores. Para as misturas, a fotoatividade pode ser atribuída à eficiência dos óxidos precursores (P-2 e P-7). Quando na formação de heteroestruturas, como por exemplo os materiais HE-10 e HE-11, o mecanismo de transferência de cargas pode ser favorecido e como consequência, o aumento na fotoatividade é observado.

Uma análise da relação entre a concentração de tungstênio utilizada para produção dos materiais (HE) e às constantes de velocidade sob iluminação visível e UV é apresentada na Figura 4.25. É possível notar que em proporções intermediárias para [W], a associação entre os óxidos é favorecida, pois são observados os maiores valores para as constantes de velocidade na fotodegradação da Rho-b, e isso pode estar relacionado principalmente à

colisões efetivas para formação de HE que é aumentada até uma proporção ótima entre os óxidos de 30 - 50% de W. Estes resultados mostram mais uma vez que a atividade fotocatalítica é aumentada de forma proporcional à formação de interfaces cristalinas entre os óxidos.

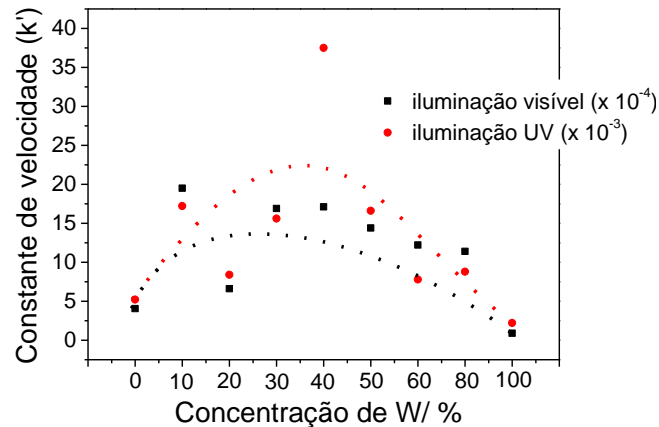


Figura 4.25 – Relação entre a concentração de tungstênio nas heteroestruturas e a constante de velocidade sob iluminação visível e UV.

Para melhor investigação dos processos de migração eletrônica na estrutura dos semicondutores e das heteroestruturas, a espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada. Na Figura 4.26 são apresentados os espectros de luminescência obtidos para os diferentes comprimentos de onda utilizados para excitação dos materiais de 254 e 440 nm, equivalentes aos comprimentos de onda utilizados para os testes fotocatalíticos sob iluminação UV e visível, respectivamente.

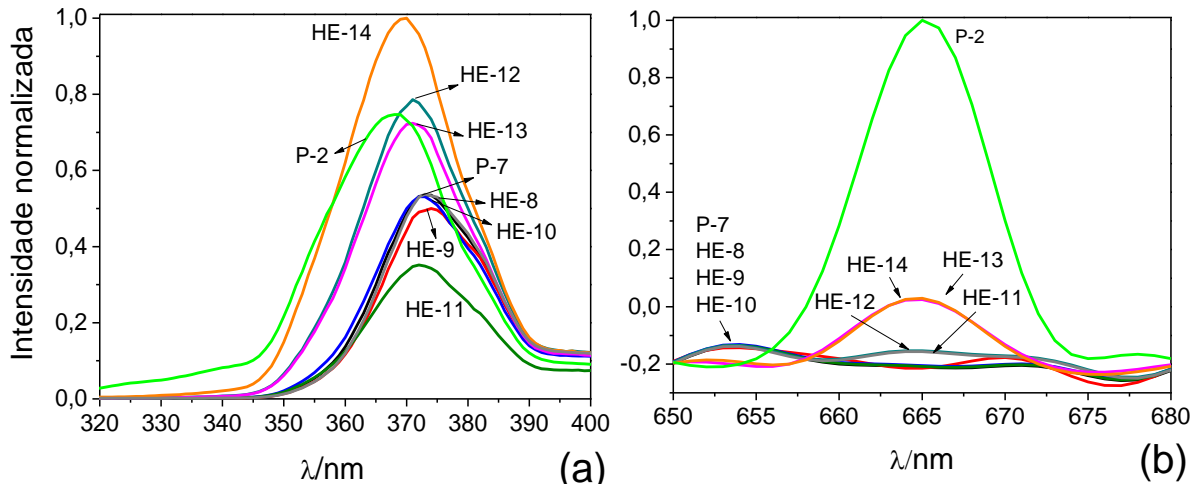


FIGURA 4.26 – Espectros de luminescência obtidos para os materiais precursores e heteroestruturas (HE-8 a HE-14) para os comprimentos de onda de (a) 254 e (b) 440 nm.

TABELA 4.13 – Picos de luminescência observados para os materiais e a intensidade relativa normalizada em relação ao material que apresentou maior intensidade para os diferentes comprimentos de onda de excitação.

Material	Pico de P.L. (λ /nm)		Intensidade (%)	
	Exc.*	Exc.*	Exc.*	Exc.*
	254 nm	440 nm	254 nm	440 nm
P-7	373	-	54	-
HE-8	374	-	54	-
HE-9	374	-	50	-
HE-10	373	-	53	-
HE-11	372	-	35	-
HE-12	371	-	79	-
HE-13	371	665	72	3
HE-14	370	665	100	3
P-2	368	665	75	100

* Exc.:Excitação nos comprimentos de onda de 254 nm e 440 nm.

As transições observadas podem representar o comportamento para as estruturas dos semicondutores e para as heteroestruturas que são caracterizadas pelos processos de recombinação eletrônica e migração de cargas na heterojunção formada, que pode resultar na emissão de fóton de energia com intensidades distintas. Desta forma, a intensidade relativa apresentada nos

espectros de luminescência para os óxidos semicondutores são relacionadas às transições banda-banda, que é uma propriedade intrínseca de cada semicondutor. Para óxidos puros, a intensidade relativa pode então ser entendida como inversamente proporcional à presença de centros de recombinação, que correspondem ao decaimento não radiativo.

Já para as heteroestruturas, a intensidade observada pode ser característica de transições entre as E_C de um semicondutor para o outro através da interface cristalina formada na heterojunção. É esperado valores de energia de menor intensidade para esse tipo de transição eletrônica. Os valores obtidos para a intensidade relativa nos espectros de luminescência são sumarizados na Tabela 4.13. Além disso é observado o deslocamento na posição para os picos de luminescência apresentados para as heteroestruturas. Estes deslocamento é outro indicativo da efetiva associação entre os óxidos.

De acordo com as transições eletrônicas observadas pela Figura 4.26-a, foi possível identificar a transição característica para o material P-7 em 373 nm, que corresponde a transição banda-banda para a fase cristalina anatase do TiO_2 .⁹⁵ Estes resultados estão de acordo com o valor para a energia de *band gap* obtida para esta fase cristalina para o material P-7 (3,2 eV). Para o material P-2, o pico de emissão característico foi observado em 367 nm, na faixa UV do espectro eletromagnético, o que pode caracterizar a presença de uma transição de maior energia que a energia da transição banda-banda para este material. Este resultado suporta a presença de transições indiretas para o material semicondutor P-2.

A variação na intensidade dos espectros de luminescência foi observada para os espectros dos materiais heteroestruturados. A diminuição na intensidade relativa dos espectros são um indicativo que os elétrons e buracos estão, de fato, migrando entre as fases cristalinas em contato através da interface. Desta forma, o espectro de menor intensidade deve representar a composição ótima para formação da heteroestrutura, onde a taxa de

recombinação é minimizada. Este efeito pode ser observado na Figura 4.26-a, para HE-10 e HE-11, onde os espectros apresentaram menor intensidade relativa e estes resultados se correlacionam bem com as propriedades fotocatalíticas na degradação da Rho-B (Figura 4.24-b).

Os espectros obtidos para a excitação eletrônica em 440 nm são apresentados na Figura 4.26-b. Um pico intenso de luminescência em 665 nm foi observado para o material P-2 e caracteriza a possível excitação eletrônica deste material em comprimento de onda de menores energias. Além disso, para as heteroestruturas HE-13 e HE-14, este pico de luminescência é também observado em menor intensidade. Estes materiais apresentam maior razão mássica de P-2 e dessa forma este comportamento indica o efeito deste material nestas heteroestruturas e a menor intensidade observada pode ser relacionado ao efeito sinérgico entre P-2 e P-7. Para HE-8 a HE-10 o efeito é mais pronunciado pela presença de P-7 e os picos de emissão não são observados para este comprimento de onda utilizado para excitação dos materiais. Estes experimentos podem corroborar com a existência da transferência eletrônica entre os óxidos na heterojunção formada.

4.4.2 – Caracterização eletroquímica

Uma análise comparativa dos resultados apresentados entre as heteroestruturas sintetizadas pela Etapa II e as heteroestruturas sintetizadas pela Etapa III apresentam grandes variações nas estruturas obtidas e também na fotoatividade. Estas variações na fotoatividade podem estar relacionadas principalmente às propriedades estruturais, onde, para os materiais heteroestruturados obtidos pela Etapa II, a área superficial foi aproximadamente 4 vezes menor à obtida pela síntese da Etapa III (comparação entre os valores apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.10). Como o processo de catálise heterogênea é dependente da superfície ativa para reação, os materiais produzidos com maior

área superficial, conseqüentemente, apresentam maiores eficiências nas reações fotocatalíticas. Outra característica que pode afetar a eficiência das heteroestruturas é a interface formada entre os óxidos no sistema onde são acoplados. Desta forma, pelos resultados apresentados é esperado que na síntese utilizando os “blocos de construção” – Etapa III, a interface formada entre os óxidos foi mais efetiva quando comparado à rota descrita pela Etapa II, baseando nos resultados fotocatalíticos apresentados pelas Figuras 4.23 e 4.24.

A caracterização eletroquímica pela relação de Mott Schottky pode ser uma estratégia interessante para a interpretação da migração eletrônica e do tipo de heterojunção formada. Além disso, esta técnica pode fornecer evidências das propriedades eletrônicas intrínsecas dos materiais semicondutores, assim como a densidade dos portadores de carga como apresentado pela Equação 1.5.

Os materiais foram estudados na forma de filmes e a caracterização destes filmes foi também realizada para verificação de possíveis modificações estruturais e eletrônicas, uma vez que os processos de produção dos filmes e de calcinação, para melhor aderência do material ao substrato, podem levar a modificações nas propriedades finais dos materiais obtidos (Figura 4.27).

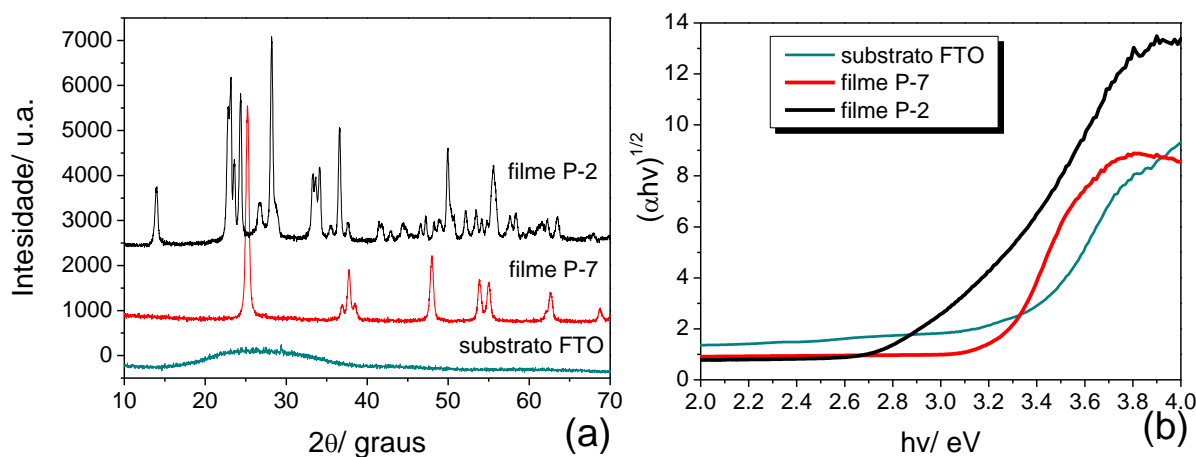


FIGURA 4.27 – DRX (a) e DRS (b) obtido para os materiais na forma de filme.

A fase cristalina dos materiais na forma de filmes foi investigada através da DRX (Figura 4.27-a). Foi observado a elevada estabilidade do material P-7 após a produção de filmes, onde a fase cristalina anatase foi

indexada à ficha JPDS n°: 86-1157, assim como a fase cristalina majoritária do material correspondente na forma de pó (P-7). Para o filme P-2, foi verificado a mesma fase cristalina obtida para o material P-2 (fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ - JCPDS No. 35-0270), entretanto o pico de difração em $2\theta = 18^\circ$ é suprimido após a formação do filme. Estes resultados indicam que a estrutura dos materiais é pouco influenciada após os processos para produção dos filmes.

A estrutura eletrônica dos filmes foi estudada por DRS e deslocamentos para valores de menores comprimentos de onda foram observados para os filmes quando comparados aos materiais correspondentes na forma de pó (Figura 4.27-b e Tabela 4.14). Para o filme P-2 foi observado um aumento significativo para o valor de E_g (3,03 eV) quando comparado ao material P-2 (2,66 e 2,86 eV). Entretanto, considerando que as análises foram realizadas em diferentes condições (materiais na forma de pó e materiais na forma de filmes depositados sobre substrato de FTO) é possível correlacionar este desvio no valor para a energia de *band gap* ao erro envolvido para esta análise. Além disso, foram investigadas as propriedades cristalinas e eletrônicas para o substrato de FTO utilizado como suporte para deposição dos filmes. Os resultados para o substrato são também apresentados nas figuras 4.27 (a-b) e podemos concluir que não há influência do substrato nos resultados observados para os filmes. Dessa forma, torna-se viável o estudo da caracterização eletroquímica dos materiais na forma de filmes e correlação às propriedades dos materiais na forma de pó.

Para investigação entre a efetiva formação de interfaces cristalinas na associação dos precursores P-2 e P-7 e a atividade fotocatalítica, a relação de Mott Schottky foi utilizada para estes materiais na forma de filmes (Figura 4.28). É conhecido o fenômeno de transporte de cargas onde os elétrons podem ser transferidos entre E_C de estrutura cristalina para outra e o contrário acontece para o fluxo de buracos entre E_V neste sistema, quando o alinhamento no nível

de Fermi é estabelecido na interface cristalina. Dessa forma, através dos valores estabelecidos pela Equação de Mott Schottky (Equação 1.5) a energia para a banda de condução (E_C) pode ser determinada para as estruturas cristalinas dos óxidos isolados e assim torna-se possível a determinação do tipo de heterojunção formada na associação entre os óxidos semicondutores e correlacionar ao mecanismo de transferência de cargas nas mesmas. Como discutido anteriormente, para semicondutores cristalinos tipo n pode-se assumir que a diferença entre a posição da banda de condução (E_C) e o nível de Fermi (E_f) seja pequena o suficiente com uma variação de apenas 0,1-0,3 V.¹⁷

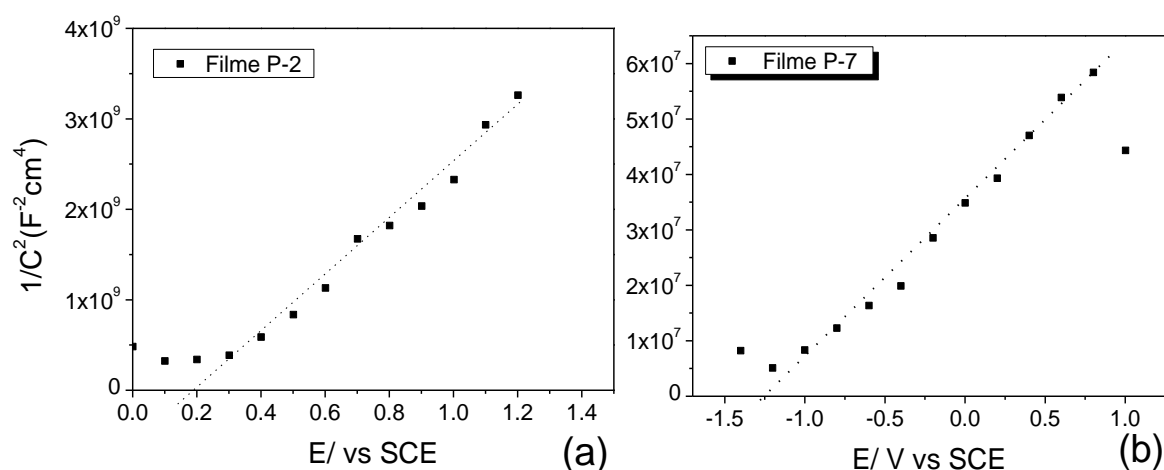


FIGURA 4.28 – Gráfico de Mott Schottky obtido para os materiais na forma de filme com iluminação UV (a) filme P-2 e (b) filme P-7. Solução de eletrólito Na_2SO_4 0,05 mol.L⁻¹ (pH 7) para a frequência de 9Hz.

TABELA 4.14 – Valores estimados para o nível de Fermi, determinados através da relação de Mott Schottky e valores da energia de *band gap* determinados por DRS.

Material	E_f (V vs SCE)	E_f (V vs ENH)	E_g
Filme P-7	-1,26	-0,606	3,26
Filme P-2	0,19	0,362	3,03
Substrato FTO	-	-	3,36

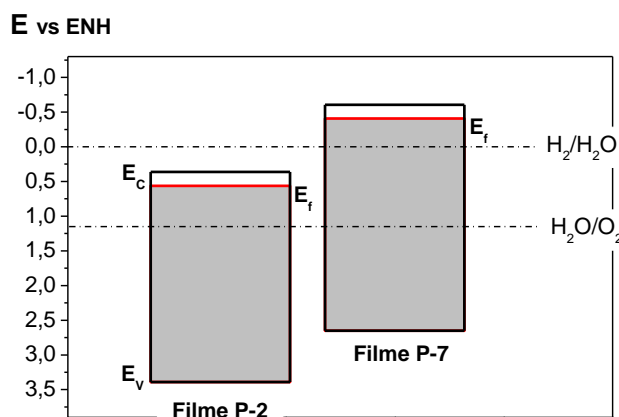


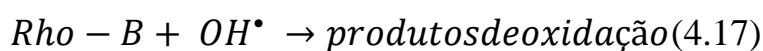
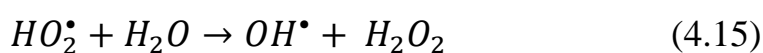
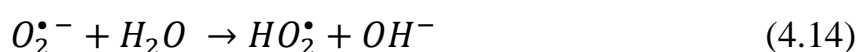
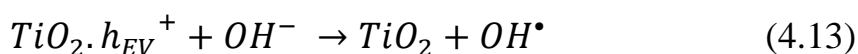
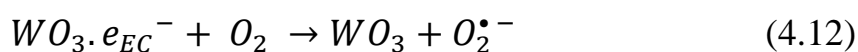
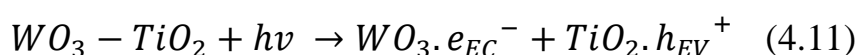
FIGURA 4.29 – Potenciais de Fermi obtidos por meio da relação de Mott-Schottky para os materiais na forma de filme em solução de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 7).

Os eletrodos apresentaram um comportamento típico de material tipo n , com a inclinação positiva, como pode ser verificados nas Figuras 4.28 (a-b). Dessa forma, os elétrons são as cargas majoritárias para os eletrodos estudados. Os valores para E_C determinados para os experimentos com iluminação são sumarizados na Tabela 4.14 e os valores obtidos para E_f e E_V são também destacados na Figura 4.29, apresentados em função de ENH.

Assim, o diagrama de energias para os filmes foram experimentalmente elucidados e são consistentes para a formação de heteroestruturas do tipo II a partir da associação entre os óxidos precursores P-7 e P-2 (Figura 4.29), que está em acordo com resultados apresentados na literatura para a associação entre estes mesmos óxidos semicondutores, o que comprova a eficácia do método eletroquímico utilizado.^{24,115}

Nas Equações de 4.11 a 4.17 são apresentados os mecanismos para o processo de fotodegradação da Rho-B sob iluminação UV na superfície da heteroestrutura WO_3/TiO_2 a partir da determinação do tipo de heterojunção formada. Os elétrons são transferidos da E_C do P-7 (material TiO_2) para a E_C do P-2 (material WO_3), e os buracos são transferidos da E_V do material P-2 para a E_V do material P-7. Como consequência uma acumulação de elétrons (e^-) na E_C do material P-2 é esperado ($\text{WO}_3 \cdot e_{EC}^-$), até que o equilíbrio termodinâmico seja

estabelecido, onde a energia de Fermi será a mesma na interface formada para a heterojunção.⁷² O efeito contrário pode ser observado com a acumulação de buracos (h^+) na E_V do material P-7 ($TiO_2 \cdot h_{EV}^+$). Este efeito de acumulação das cargas fotogeradas em lados opostos na heterojunção caracteriza a diminuição na taxa de recombinação das cargas fotogeradas, como resultado da efetiva separação espacial destas cargas e o processo de fotodegradação do corante é favorecido.¹¹⁶



Os resultados obtidos na caracterização eletroquímica para os materiais na forma de filmes são importantes para a observação do efeito da rota de síntese para obtenção de sistemas ativos em processos fotocatalíticos. Foi verificado que os processos de migração de cargas e fotoresposta, são governados pelo efeito de crescimento das heteroestruturas e o alinhamento no nível de Fermi na interface cristalina formada entre os óxidos por imagens de HRTEM. Estes podem ser correlacionados aos métodos de síntese empregados, onde foi observado grande correlação com as propriedades finais dos materiais obtidos. Além disso, através dos diagramas de energia foi verificado que os materiais produzidos apresentam, de acordo com o aspecto termodinâmico, o potencial de aplicação para a reação *water splitting*, de acordo com os valores dos potenciais de redução e oxidação para a água em relação aos potenciais relativos dos óxidos na heterojunção.¹¹⁶

4.5 – Conclusões parciais

A síntese de heteroestruturas contendo os óxidos WO_3 na fase cristalina ortorrômbica e TiO_2 na fase cristalina anatase foi obtida através do estudo de diferentes rotas de síntese através das Etapas I, II e III. A metodologia de síntese possui um importante papel nas propriedades finais dos materiais, porém, é de difícil controle a síntese concomitante de dois óxidos. De acordo com os resultados obtidos para a síntese de heteroestruturas pela Etapa I (utilizando precursores na forma de prexo-complexos estáveis), não foi verificado a cristalização de estruturas de WO_3 associadas a estruturas de TiO_2 através da análise por DRX. O pH de síntese exerceu grande influência na baixa cristalização da fase cristalina do WO_3 nas condições estudadas.

Na Etapa II, a partir da utilização de uma fase pré-formada e do peroxo-complexo de tungstênio, foi verificado a presença das fases cristalinas de WO_3 e de TiO_2 por DRX. Entretanto estes materiais não apresentaram elevada eficiência fotocatalítica devido às propriedades de baixa área superficial.

A obtenção de heteroestruturas a partir de partículas pré-formadas foi estudada como “blocos de construção” - Etapa III e foi observado a formação de heteroestruturas pelo mecanismo de crescimento de coalescência orientada, como verificado por imagens de HRTEM, que favoreceu na formação de maior número de interfaces cristalinas.

A elevada atividade fotocatalítica na degradação da Rho-B para as heteroestruturas foi atribuída a efetiva separação das cargas (e^-/h^+) de acordo com o tipo de heterojunção formada (tipo II), que tem como resultado a diminuição na taxa de recombinação destas, além da melhora na transferência eletrônica através da interface cristalina formada para as heteroestruturas, o que não é observado para os óxidos isolados que foram estudados como referência. Este efeito foi mais pronunciado para heteroestruturas em proporções intermediárias entre os óxidos WO_3 e TiO_2 , onde maior interface de contato foi

exibida para os materiais devido ao melhor desempenho fotocatalítico observado.

Além disso, através da caracterização eletroquímica das estruturas estudadas, o diagrama para as bandas de energia foi obtido experimentalmente pela relação de Mott Scottky para elucidação do tipo de heteroestrutura formada entre os óxidos de WO_3 e TiO_2 . Foi verificado a formação de heteroestrutura tipo II o que explica o aumento na atividade fotocatalítica através do alinhamento da energia de Fermi na interface cristalina entre os óxidos que tem como resultado a migração e separação efetiva das cargas fotogeradas.

5 – CONCLUSÕES

Como conclusões gerais, foi otimizado a síntese de estruturas de WO_3 na fase cristalina ortorrômbica, através da rota de síntese OPM tratado em condições hidrotermais. Além disso, as diferentes estruturas de WO_3 estudadas foram avaliadas na reação *water splitting* na forma de filmes. Os resultados apresentados mostraram elevada fotoatividade e estabilidade dos filmes para a reação estudada. Pelo diagrama de energia obtido para os filmes estudados foi possível verificar que a estrutura de WO_3 obtida pela rota OPM apresentou deslocamento negativo para os potenciais E_V e E_C , o que caracteriza a viabilidade e eficiência na reação de oxidação e redução da água para desprendimento de O_2 e H_2 em menores valores de potencial. De acordo com estes resultados pode-se concluir que sistemas ativos para a reação *water splitting* devem apresentar não somente a efetiva absorção da iluminação solar mas também a estrutura eletrônica favorável em relação aos potenciais eletroquímicos do substrato a ser convertido. Dessa forma, a estrutura de WO_3 obtida pela rota OPM foi utilizada para o estudo da formação de heteroestruturas com o TiO_2 .

Heteroestruturas foram obtidas pela rota de síntese utilizando um precursor pré-formado e o peroxo-complexo de tungstênio (Etapa II) e também para a rota onde foi utilizado os óxidos precursores pré-formados como “blocos de construção” (Etapa III). Neste último, as heteroestruturas obtidas apresentaram melhores propriedades para aplicação na fotodegradação de contaminantes orgânicos em sistemas heterogêneos. A associação entre os óxidos foi favorável para esta rota de síntese (“blocos de construção”) onde foi verificado o mecanismo de crescimento por coalescência orientada, que levou a obtenção de materiais com maior número de interfaces cristalinas e como resultado a melhora na eficiência fotocatalítica na degradação da Rho-B.

Através da caracterização eletroquímica foi verificado que os processos de migração de cargas e atividade fotocatalítica são governados pelo

efeito de crescimento das heteroestruturas na formação de interfaces cristalinas. Estes podem ser correlacionados aos métodos de síntese empregados, onde foi observado grande correlação com as propriedades finais dos materiais obtidos. Além disso, através dos diagramas de energia obtidos para os materiais foi verificado que as heteroestruturas produzidas por diferentes rotas de síntese apresentam, de acordo com o aspecto termodinâmico, o potencial de aplicação para a reação *water splitting*.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode ser destacada a importância no estudo e otimização das propriedades dos semicondutores para uma melhor performance em processos de fotocatalise heterogênea.

Estudos envolvendo a otimização na síntese de estruturas de WO_3 para manipulação do tamanho de partícula, dos valores para as energias de *band gap* e os potenciais para as bandas de valência e de condução devem ser avaliados de acordo com a reação de interesse, como por exemplo para a reação *water splitting*. De acordo com os resultados observados neste trabalho e na literatura recente, é ainda um desafio a melhora na eficiência para a coleta de luz, através do ajuste da energia de *band gap*, e a eficiente conversão do substrato, através do ajuste dos potenciais de energia para o semicondutor em relação aos potenciais do substrato, para que a reação ocorra de forma espontânea.

Além disso, o potencial de utilização das heteroestruturas WO_3/TiO_2 sintetizadas a partir dos óxidos pré-formados pela Etapa III devem ser avaliadas na reação *water splitting*, devido à elevada fotoatividade obtida nos ensaios de degradação da Rho-B e a baixa taxa de recombinação das cargas fotogeradas.

7 – REFERÊNCIAS

1. GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, **414**, 338, 2001.
2. SOARES, G. B., BRAVIN, B., VAZ, C. M. P. & RIBEIRO, C. "Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties". *Appl. Catal. B Environ.*, **106**: 287–294, 2011.
3. KHATAEE, A. R. & KASIRI, M. B. "Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes". *J. Mol. Catal. A Chem.*, **328**: 8–26, 2010.
4. TROUET, A., CAMPENEERE, D. D. & DUVE, C. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, **238**: 37–38, 1972.
5. RAMOS-DELGADO, N. A., HINOJOSA-REYES, L., GUZMAN-MAR, I. L., GRACIA-PINILLA, M. A. & HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. "Synthesis by sol–gel of WO₃/TiO₂ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide". *Catal. Today*, **209** : 35, 2013.
6. LIU, G., WANG, L., YANG, H. G., CHENG, H.-M. & LU, G. Q. "Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring". *J. Mater. Chem.*, **20**: 831, 2010.
7. ISMAIL, A. A. & BAHNEMANN, D. W. "Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis : A review". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **128**: 85–101, 2014.
8. YANG, P. & ZHENG, X. "Simultaneously Efficient Light Absorption and Charge Separation in WO₃/BiVO₄ Core/Shell Nanowire Photoanode for Photoelectrochemical Water Oxidation". *Nano Lett.* 14 (2) : 1099, 2014.
9. OLIVEIRA, H. G., FERREIRA, L. H., BERTAZZOLI, R. & LONGO, C. "Remediation of 17-a-ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically- assisted photocatalysis using TiO₂ and TiO₂/WO₃ electrodes irradiated by a solar simulator". *Water Res.*, **72** : 305, 2014.
10. MOHAMED, R. M., MCKINNEY, D. L. & SIGMUND, W. M. "Enhanced nanocatalysts". *Mater. Sci. Eng. R Reports.*, **73**: 1–13, 2012.

11. DE MENDONÇA, V. R., DALMASCHIO, C. J., LEITE, E. R., NIEDERBERGER, M. & RIBEIRO, C. "Heterostructure formation from hydrothermal annealing of preformed nanocrystals". *J. Mater. Chem. A.*, **3**: 2216–2225, 2015.
12. JIAO, Y., CHEN, F., ZHAO, B., YANG, H. & ZHANG, J. "Anatase grain loaded brookite nanoflower hybrid with superior photocatalytic activity for organic degradation". *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **402**: 66–71, 2012.
13. MOHAMED, M. M., ASGHAR, B. H. M. & MUATHEN, H. A. "Facile synthesis of mesoporous bicrystallized TiO₂(B)/anatase (rutile) phases as active photocatalysts for nitrate reduction". *Catal. Commun.*, **28**: 58–63, 2012.
14. MOURÃO, H. A. J. L., JUNIOR, W. A. & RIBEIRO, C. "Hydrothermal synthesis of Ti oxide nanostructures and TiO₂:SnO₂ heterostructures applied to the photodegradation of rhodamine B". *Mater. Chem. Phys.*, **135**: 524–532, 2012.
15. SU, J., GUO, L., BAO, N. & GRIMES, C. A. "Nanostructured WO₃/BiVO₄ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting". *Nano Lett.*, **11**: 1928–33, 2011.
16. ZHENG, H., LI, Y., LIU, H., YIN, X. & LI, Y. "Construction of heterostructure materials toward functionality". *Chem. Soc. Rev.*, **40**: 4506–24, 2011.
17. BERANEK, R. "(Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials". *Adv. Phys. Chem.*, **2011**: 1–20, 2011.
18. FREITAS, R. G., SANTANNA, M. A. & PEREIRA, E. C. "Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays in Ionic Liquid for Water Splitting". *Electrochim. Acta*, **136**: 404–411, 2014.
19. SHEN, K., WU, K. & WANG, D. "Band alignment of ultra-thin heterostructure ZnO/TiO₂ junction". *Mater. Res. Bull.*, **51**: 141–144, 2014.
20. PFEIFER, V., ERHAT, P., LI, S., RACHUT, K. *et al.* "Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO₂". *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**: 4182–4187, 2013.

21. MIGAS, D. B., SHAPOSHNIKOV, V. L., RODIN, V. N. & BORISENKO, V. E. "Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO₃". *J. Appl. Phys.*, **108**: 093713, 2010.
22. LV, K., LI, J., QING, X., LI, W. & CHEN, Q. "Synthesis and photo-degradation application of WO₃/TiO₂ hollow spheres". *J. Hazard. Mater.*, **189**: 329–35, 2011.
23. SU, D., WANG, J., TANG, Y., LIU, C., LIU, L., & HAN, X. "Constructing WO₃/TiO₂ composite structure towards sufficient use of solar energy". *Cem. Commun.*, 47 : 4231, 2011.
24. YANG, J., ZHANG, X., LIU, H., WANG, C., LIU, S., SUN, P., WANG, L. & LIU, Y. "Heterostructured TiO₂/WO₃ porous microspheres: Preparation, characterization and photocatalytic properties". *Catal. Today*, **201**: 195–202, 2013.
25. TESTINO, A., BELLOBONO, I. R., BUSCAGLIA, V., CANEVALI, C., D'ARIENZO, M., POLIZZI, S., SCOTTI, R., & MORAZZONI, F. "Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO₂ by the control of phase composition and particle morphology. a systematic approach". *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 3564–75, 2007.
26. Ribeiro, C., Barrado, C. M., de Camargo, E. R., Longo, E. & Leite, E. R. "Phase transformation in titania nanocrystals by the oriented attachment mechanism: the role of the pH value". *Chem. Eur. J.*, **15**: 2217–22, 2009.
27. NAKATA, K. & FUJISHIMA, A. "TiO₂ photocatalysis: Design and applications". *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **13**: 169–189, 2012.
28. AKIRA JUKISHIMA; KENICHE HONDA. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, **283**: 37, 1972.
29. MUHICH, C. L., EVANKO, B. W., WESTON, K. C., LICHTY, P., LIANG, X., MARTINEK, J., MUSGRAVE, C. B. & WEIMER, A. W. "Efficient generation of H₂ by splitting water with an isothermal redox cycle". *Science*, **341**: 540–2, 2013.
30. SAKAI, T., MERSCH, D. & REISNER, E. "Photocatalytic hydrogen evolution with a hydrogenase in a mediator-free system under high levels of oxygen". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **52**: 12313–6, 2013.

31. ACAR, C., DINCER, I. & ZAMFIRESCU, C. "A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production". *Int. J. energy Res.*, **38**: 1903–1920, 2014.
32. DUTTA, S. "A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource". *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**: 1148–1156, 2013.
33. EMIN, S., RESPINIS, M., FANETTI, M., SMITH, W. VALANT, M. & DAM, B. "A simple route for preparation of textured WO₃ thin films from colloidal W nanoparticles and their photoelectrochemical water splitting properties". *Appl. Catal. B Environ. A.*, **167**: 406–412, 2015.
34. DONG, H., ZENG, G., TANG, L., FAN, C., ZHANG, C., HE, X. & HE, Y. "An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures". *Water Res.*, **79**: 128–146, 2015.
35. BERGER, T., MONLLOR-SATOCA, D., JANKULOVSKA, M. & LANA-VILLARREAL, T. "The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide Electrodes". *ChemPhysChem*, 13 (12) : 2824, 2012.
36. SAYILKAN, F., ASILTÜRK, M., ERDEMOĞLU, S., AKARSU, M., SAYILKAN, H., ERDEMOĞLU, M. & ARPAÇ, E. "Characterization and photocatalytic properties of TiO₂-nanosols synthesized by hydrothermal process at low temperature". *Mater. Lett.*, **60**: 230–235, 2006.
37. ASILTÜRK, M., SAYILKAN, F., ERDEMOĞLU, S., AKARSU, M., SAYILKAN, H., ERDEMOĞLU, M. & ARPAÇ, E. "Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and the photocatalytic degradation of Rhodamine B". *J. Hazard. Mater.*, **129**: 164–70, 2006.
38. DISMUKES, G. C., BRIMBLECOMBE, R., FELTON, G. A. N., PRYADUN, R. S., SHEATS, J. E., SPICCIA, L., SWIEGERS, G. F. "Development of bioinspired Mn₄O₄-cubane water oxidation catalysts: lessons from photosynthesis". *Acc. Chem. Res.*, **42**: 1935–43, 2009.
39. ADHIKARI, S. & SARKAR, D. "Hydrothermal synthesis and electrochromism of WO₃ nanocuboids". *RSC Adv.*, **4**: 20145, 2014.

40. CHANDRA, D., SAITO, K., YUI, T. & YAGI, M. "Crystallization of tungsten trioxide having small mesopores: highly efficient photoanode for visible-light-driven water oxidation". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **52**: 12606–9, 2013.
41. BAZARJANI, M. S., HOJAMBERDIEV, M., MORITA, K., ZHU, G. & RIEDEL, R. "Visible Light Photocatalysis with $c\text{-WO}_{3-x}/\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ nanoheterostructures In Situ Formed in Mesoporous". *J. Am. Chem. Soc.*, **135**: 4467–4475, 2013.
42. HISATOMI, T., KUBOTA, J. & DOMEN, K. "Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting". *Chem. Soc. Rev.*, 43 (17) : 6470, 2014.
43. MAEDA, K. "Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts". *ACS Catal.*, **3**: 1486–1503, 2013.
44. XU, W., ZHENG, C., HUA, H., YANG, Q., CHEN, L., XI, Y., HU, C. "Synthesis and photoelectrochemical properties of CdWO_4 and CdS/CdWO_4 nanostructures". *Appl. Surf. Sci.*, **327**: 140–148, 2015.
45. JIN, T., DIAO, P., WU, Q., XU, D., HU, D., XIE, Y., ZHANG, M. " WO_3 nanoneedles/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /cobalt phosphate composite photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting". *Appl. Catal. B Environ.*, **148-149**: 304–310, 2014.
46. QUEISSER, H. J. "Detailed balance limit for solar cell efficiency". *Mater. Sci. Eng. B.*, **159-160**: 322–328, 2009.
47. ZOONTJES, M. G. C., HUIJBEN, M., BALTRUSAITIS, J., WIEL, W. G. VAN DER & MUL, G. "Selective Hydrothermal Method To Create Patterned and Photoelectrochemically Effective Pt/WO_3 Interfaces". *Appl. Mater. Interfaces*, 5 (24) : 13050, 2013.
48. LIU, Y., LI, Y., LI, W., HAN, S. & LIU, C. "Photoelectrochemical properties and photocatalytic activity of nitrogen-doped nanoporous WO_3 photoelectrodes under visible light". *Appl. Surf. Sci.*, **258**: 5038–5045, 2012.
49. ZHANG, J., TU, J., XIA, X., WANG, X. & GU, C. "Hydrothermally synthesized WO_3 nanowire arrays with highly improved electrochromic performance". *J. Mater. Chem.*, **21**: 5492, 2011.

50. KATSUMATA, H., INOUE, K., SUZUKI, T. & KANECO, S. "Facile Synthesis of WO₃ Nanorod Thin Films on W Substrate with Enhanced Photocatalytic Performance". *Catal. Letters*, **144**: 837–842, 2014.
51. GU, Z., ZHAI, T., GAO, B., SHENG, X., WANG, Y., FU, H., MA, Y. & YAO, J. "Controllable Assembly of WO₃ Nanorods/Nanowires into Hierarchical Nanostructures". *J. Phys. Chem. B*, 110 (47) : 23829, 2006.
52. GAYA, U. I. & ABDULLAH, A. H. "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems". *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **9**: 1–12, 2008.
53. LEE, J. S. & JANG, J. "Hetero-structured semiconductor nanomaterials for photocatalytic applications". *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 363–371, 2014.
54. RIBEIRO, A. R., NUNES, O. C., PEREIRA, M. F. R. & SILVA, A. M. T. "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU". *Environ. Int.*, **75**: 33–51, 2015.
55. LEE, S. Y. & PARK, S. J. "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications". *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**: 1761–1769, 2013.
56. CHAPPEL, S., CHEN, S. & ZABAN, A. "TiO₂ -Coated Nanoporous SnO₂ Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells". *Langmuir*, 18 : 3336, 2002.
57. KUNDU, P., ANUMOL, E. A, NETHRAVATHI, C. & RAVISHANKAR, N. "Existing and emerging strategies for the synthesis of nanoscale heterostructures". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**: 19256–69, 2011.
58. DE MENDONÇA, V. R. "Estudos sobre a síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas de óxidos metálicos: O caso do TiO₂/SnO₂". São Carlos, programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2014. Tese de doutorado, 116p.
59. KAMAT, P. V. "Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design". *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**: 663–672, 2012.
60. WANG, Y., WANG, Q., ZHAN, X., WANG, F., SAFDAR, M. & HE, J. "Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review". *Nanoscale*, **5**: 8326–39, 2013.

61. NIRLAULA, C. M., ADHIKARI, S., LEE, D. Y., KIM, E-K., YOON, J. S., DHUNGEL, S. K., LEE, W, SHRESTHA, N. K., HAN, S-H. "Titania nanotube-silver phosphate hybrid heterostructure for improved visible light induced photocatalysis". *Chem. Phys. Lett.*, **593**: 193–197, 2014.
62. LEGHARI, S. A. K., SAJJAD, S., CHEN, F. & ZHANG, J. "WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst". *Chem. Eng. J.*, **166**: 906–915, 2011.
63. CHEN, L., SHET, S., TANG, H., WNAG, H., DEUTSCH, T., YAN, Y., TURNER, J. & AL-JASSIM, M. "Electrochemical deposition of copper oxide nanowires for photoelectrochemical applications". *J. Mater. Chem.*, **20**: 6962, 2010.
64. ITO, S., MURAKAMI, T. N., COMTE, P., LISKA, P., GRATZEL, C., NAZEERUDDIN, M., GRATZEL, M. "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%". *Thin Solid Films*, **516**: 4613–4619, 2008.
65. WEI, S. MA, Y., CHEN, Y., LIU, L., LIU, Y., SHAO, Z. "Fabrication of WO₃/Cu₂O composite films and their photocatalytic activity". *J. Hazard. Mater.*, **194**: 243–9, 2011.
66. WON SEO, J., BAIK, S. J., KANG, S. J., HONG, Y. H., YANG, J. H. & LIM, K. S. "A ZnO cross-bar array resistive random access memory stacked with heterostructure diodes for eliminating the sneak current effect". *Appl. Phys. Lett.*, **98**: 233505, 2011.
67. CAO, J., LUO, B., LIN, H., XU, B. & CHEN, S. "Thermodecomposition synthesis of WO₃/H₂WO₄ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties". *Appl. Catal. B Environ.*, **111-112**: 288–296, 2012.
68. YUAN, Y-P., RUAN, L-W., BARBER, J., LOO, S. C. J. & XUE. C. "Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion". *Energy Environ. Sci.*, **7**: 3934–3951, 2014.
69. LOPES, O. F., PARIS, E. C. & RIBEIRO, C. "Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study". *Appl. Catal. B Environ.*, **144**: 800–808, 2014.

70. BROOK, S., BROOK, S. & YORK, N. "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals". *Am. Mineral.*, **85**: 543–556, 2000.
71. ANDERSON, R. L. "Experiments on Ge-GaAs heterojunctions". *Solid State Electron.*, **5**: 341–351, 1962.
72. UDDIN, T., NICOLAS, Y., OLIVIER, C., TOUPANCE, T., MÜLLER, M. M., et al. "Preparation of RuO₂/TiO₂ Mesoporous Heterostructures and Rationalization of Their Enhanced Photocatalytic Properties by Band Alignment Investigations". *J. Phys. Chem. C.*, **117**: 22098–22110, 2013.
73. WALDROP, J. R. & GRANT, R. W. "Measurement of AlN/GaN (0001) heterojunction band offsets by x-ray photoemission spectroscopy". *Appl. Phys. Lett.*, **68**: 2879, 1996.
74. BOTT, A. W. "Electrochemistry of Semiconductors". *Curr. Sep.*, **17**: 3, 1998.
75. ZHANG, Z. & YATES, J. T. "Band Bending in Semiconductor Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces". *Chem. Rev.*, **112**: 5520–5551, 2012.
76. BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. "Electrochemical methods, fundamentals and applications". **60**: 1983, 1983.
77. ZHANG, H., LIU, T., HUANG, L., GUO, W., LIU, D. & ZENG, W. "Hydrothermal synthesis of assembled sphere-like WO₃ architectures and their gas-sensing properties". *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, **44**: 1467–1472, 2012.
78. SAHA, D., JENSEN, K. M., TYRSTED, C., BØJESEN, E.D., MAMAKHEL, A.H., DIPPEL, A.C., CHRISTENSEN, M. & IVERSEN, B.B. "In situ total X-ray scattering study of WO₃ nanoparticle formation under hydrothermal conditions". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **53**: 3667–70, 2014.
79. AHSAN, M., AHMAD, M. Z., TEFAMICHAEL, T., BELL, J., WLODARSKI, W. & MOTTA, N. "Low temperature response of nanostructured tungsten oxide thin films toward hydrogen and ethanol". *Sensors Actuators B. Chem.*, **173**: 789–796, 2012.

80. ZENG, W., LI, Y., MIAO, B. & PAN, K. "Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with different morphologies". *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, **56**: 183–188, 2014.
81. ZHOU, L., ZOU, J., YU, M., LU, P., WEI, J., QIAN, Y., WANG, Y., & YU, C. "Green Synthesis of Hexagonal-Shaped $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ Nanodiscs Composed of Nanosheets". *Crystal*, **8**: 3993–3998, 2008.
82. AVANSI JR., W., RIBEIRO, C., LEITE, E. R. & MASTELARO, V. R. "Vanadium Pentoxide Nanostructures: An Effective Control of Morphology and Crystal Structure in Hydrothermal Conditions". *Cryst. Growth Des.*, **9**: 3626–3631, 2009.
83. RIBEIRO, C., VILA, C., MILTON, E. M. J., BETTINI, J., LONGO, E., LEITE, E. R. "Role of the oriented attachment mechanism in the phase transformation of oxide nanocrystals". *Phys. Chem. C.*, **13**, 5798–803, 2007.
84. SHEN, X., TIAN, B. & ZHANG, J. "Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkalescent hydrothermal route". *Catal. Today*, **201**: 151–158, 2013.
85. BYRAPPA, K. & YOSHIMURA, M. "Handbook of hydrothermal technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing". Noyes, New York, 2001, p. 1- 870.
86. WANG, Y., ZHANG, J., YANG, Y., HUANG, F., ZHENG, J., CHEN, D., YAN, F., LIN, Z. & WANG, C. "NaOH concentration effect on the oriented attachment growth kinetics of ZnS". *J. Phys. Chem. B.*, **111**: 5290–4, 2007.
87. RIBEIRO, C. VILA, C., STROPPIA, D. B., MASTELARO, V. R., BETTINI, J., LONGO, E. & LEITE, E. R. "Anisotropic Growth of Oxide Nanocrystals : Insights into the Rutile TiO_2 Phase". *J. Phys. Chem. C*, **111** : 5871, 2007.
88. YING WANG AND GUOZHONG CAO. "Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides". *Chem. Mater.*, **18**: 2787–2804, 2006.
89. CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. "Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder". *Chem. Mater.*, **13**: 1181–1184, 2001.

90. LAI, C. W. & SREEKANTAN, S. "Incorporation of WO₃ species into TiO₂ nanotubes via wet impregnation and their water-splitting performance". *Electrochim. Acta*, **87**: 294–302, 2013.
91. KIM, C.-Y., LEE, M., HUH, S.-H. & KIM, E.-K. "WO₃ thin film coating from H₂O-controlled peroxotungstic acid and its electrochromic properties". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **53**: 176–183, 2009.
92. GIANNOULI, M. & LEFTHERIOTIS, G. "The effect of precursor aging on the morphology and electrochromic performance of electrodeposited tungsten oxide films". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**: 1932–1939, 2011.
93. KWONG, W. L., SAVVIDES, N. & SORRELL, C. C. "Electrodeposited nanostructured WO₃ thin films for photoelectrochemical applications". *Electrochim. Acta*, **75**: 371–380, 2012.
94. SEOK, S. IL, VITHAL, M. & CHANG, J. A. "Colloidal TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanium complex solutions: phase evolution from different precursors". *J. Colloid Interface Sci.*, **346**: 66–71, 2010.
95. DE MENDONÇA, V. R. & RIBEIRO, C. "Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis". *Appl. Catal. B Environ.*, **105**: 298–305, 2011.
96. HENRIQUE A.J.L. MOURÃO, VAGNER, R. DE MENDONÇA, ANDRÉA R. MALAGUTTI, C. R. "Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica". *Quim. Nova*, **32**: 2181–2190, 2009.
97. B.D. CULLITY & S.R. STOCK. "Elements of x-ray diffraction". 3^o ed. Upper Sadle River, Prentice Hall, 2001.
98. TASIĆ, N., BRANKOVIĆ, Z. & BRANKOVIĆ, G. "Effect of Binder Molecular Weight on Morphology of TiO₂ Films Prepared by Tape Casting and Their Photovoltaic Performance". *Science of Sintering*, **44**: 365–372, 2012.
99. SONGARA, S., GUPTA, V., PATRA, M. K., SINGH, J., SAINI, L. *et al.* "Tuning of crystal phase structure in hydrated WO₃ nanoparticles under wet chemical conditions and studies on their photochromic properties". *J. Phys. Chem. Solids*, **73**: 851–857, 2012.

100. SALMAOUI, S., SEDIRI, F., GHARBI, N., PERRUCHOT, C. & JOUINI, M. "Hexagonal hydrated tungsten oxide nanomaterials: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties". *Electrochim. Acta*, **108**: 634–643, 2013.
101. ZHANG, G., Monllor-Satoca, D. & Choi, W. "Band energy levels and compositions of CdS-based solid solution and their relation with photocatalytic activities". *Catal. Sci. Technol.*, **3**: 1790–1797, 2013.
102. NG, C., NG, Y. H., IWASE, A. & AMAL, R. "Influence of annealing temperature of WO₃ in photoelectrochemical conversion and energy storage for water splitting". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**: 5269–75, 2013.
103. QI, H., WOLFE, J., WANG, D., FAN, H. J., FICHOU, D. & CHEN, Z. "Triple-layered nanostructured WO₃ photoanodes with enhanced photocurrent generation and superior stability for photoelectrochemical solar energy conversion". *Nanoscale*, **6**: 13457–13462, 2014.
104. YAACOB, M. H., AHMAD, M. Z., SADEK, A. Z., OU, J. Z., CAMPBELL, J., KALANTAR-ZADEH, K., WLODARSKI, W. "Optical response of WO₃ nanostructured thin films sputtered on different transparent substrates towards hydrogen of low concentration". *Sensors Actuators B. Chem.*, **177**: 981–988, 2013.
105. BISWAS, S. K., BAEG, J.-O., MOON, S.-J., KONG, K. & SO, W.-W. "Morphologically different WO₃ nanocrystals in photoelectrochemical water oxidation". *J. Nanoparticle Res.*, **14**: 667, 2012.
106. SONIA, A., DJAOUED, Y., SUBRAMANIAN, B., JACQUES, R., ERIC, M., RALF, B. & ACHOUR, B. "Synthesis and characterization of novel nanorod superstructures and twin octahedral morphologies of WO₃ by hydrothermal treatment". *Mater. Chem. Phys.*, **136**: 80–89, 2012.
107. NOGUEIRA, A. E., LONGO, E., LEITE, E. R. & CAMARGO, E. R. "Visible-light photocatalysis with bismuth titanate (Bi₁₂TiO₂₀) particles synthesized by the oxidant peroxide method (OPM)". *Ceram. Int.*, **41**: 12073–12080, 2015.

108. DE LA CRUZ, D., ARÉVALO, J. C., TORRES, G., MARGULIS, R. G. B., ORNELAS, C., AGUILAR-ELGUÉZABAL, A. "TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol-gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light". *Catal. Today*, **166**: 152–158, 2011.
109. HSIEH, Y. T., HUANG, M. W., CHANG, C. C., CHEN, U. S. & SHIH, H. C. "Growth and optical properties of uniform tungsten oxide nanowire bundles via a two-step heating process by thermal evaporation". *Thin Solid Films*, **519**: 1668–1672, 2010.
110. BANFIELD, A. A. G. J. F. "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂". *Am. Mineral.*, **82**: 717–728 1997.
111. PENN, R. L. & BANFIELD, J. F. "Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania". *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**: 1549–1557, 1999.
112. RIBEIRO, C., LONGO, E. & LEITE, E. R. "Tailoring of heterostructures in a SnO₂/TiO₂ system by the oriented attachment mechanism". *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 103105, 2007.
113. BURROWS, N. D., HALE, C. R. H. & PENN, R. L. "Effect of Ionic Strength on the Kinetics of Crystal Growth by Oriented Aggregation". *Cryst. Growth Des.*, **12**: 4787–4797, 2012.
114. MOURÃO, H. A. J. L. & MENDONÇA, V. R. DE. "Nanostructured Semiconductors for Photocatalytic Applications". *Encycl. Semicond. Nanotechnol.*, **5**: 1–22, 2011.
115. DE CASTRO, I. A., AVANSI, W. & RIBEIRO, C. "WO₃/TiO₂ heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties". *CrystEngComm*, **16**: 1514, 2014.
116. JU, M., SUN, G., WANG, J., MENG, Q. & LIANG, W. "Origin of High Photocatalytic Properties in the Mixed-Phase TiO₂: A First-Principles Theoretical Study". *Appl. Mater. Interfaces*, **6**: 12885–12892, 2014.