



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

DANILO ALFONSO PIÑA VELÁSQUEZ

FABRICAÇÃO DE UM NOVO FOTOCATALISADOR HÍBRIDO: NANOTUBOS DE
TiO₂ / AgIn₅Se₈ QDS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO FOTOCATALÍTICO E
FOTOELETROCATALÍTICO.

Recife

2020

DANILO ALFONSO PIÑA VELÁSQUEZ

**FABRICAÇÃO DE UM NOVO FOTOCATALISADOR HÍBRIDO: NANOTUBOS DE
TiO₂/ AgIn₅Se₈ QDS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO FOTOCATALÍTICO E
FOTOELETROCATALÍTICO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito ao título de Mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador(a): Profa. Dra. Giovanna Machado

Orientadores Externos: Dr. Denilson de Vasconcelos Freitas

Dr. Marcelo Navarro

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

P645f Piña Velásquez, Danilo Alfonso
Fabricação de um novo fotocatalisador híbrido: nanotubos de $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDS para produção de hidrogênio fotocatalítico e fotoeletrocatalítico/Danilo Alfonso Piña Velásquez. – 2020.
99 f.: il. fig., tab.

Orientadora: Giovanna Machado
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2020.
Inclui referências.

1. Nanotubos. 2. Quantum dots. 3. Heteroestrutura. 4. Fotocatálise. I. Machado, Giovanna (orientadora). II. Título.

620.19 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-125

DANILO ALFONSO PIÑA VELÁSQUEZ

**FABRICAÇÃO DE UM NOVO FOTOCATALISADOR HÍBRIDO: NANOTUBOS DE
TiO₂/ AgIn₅Se₈ QDS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO FOTOCATALÍTICO E
FOTOELETROCATALÍTICO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito ao título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovado em: 12/03/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado (Orientadora)

Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste/Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Yeda Madeiros

Universidade Federal de Pernambuco (Examinador Interno)

Prof. Dr. Marcio Vilar

Instituto Federal de Pernambuco (Examinador Externo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar pais que sempre acreditaram em mim. Agradeço aos meus pais pelo apoio prestado sempre, mesmo à distância, por sempre me encorajar a melhorar cada vez mais e pelo incentivo para estudar mais todos os dias.

Agradeço a minha orientadora Dra. Giovanna Machado, por ter me recebido em seu grupo de pesquisa, por seu incansável trabalho para garantir que nada falte no laboratório e pela formação pessoal e acadêmica. Ao meu coorientador, Dr. Marcelo Navarro, por disponibilizar toda a infraestrutura de seu laboratório para minha pesquisa. Ao meu segundo coorientador, o Dr. Denilson Freitas, por estar sempre atento a tudo para resolver todas as minhas preocupações, quase que diariamente, pela motivação e principalmente pela amizade.

Agradeço a todos os meus irmãos, principalmente ao meu irmão Juan Carlos, por ter me incentivado a ir a Recife, por me ajudar na papelada burocrática, por me apoiar em minha adaptação, por me apoiar em momentos difíceis e por ser o que está sempre abrindo caminhos para mim. Agradeço também a minha cunhada Nathali por me receber em sua casa, por sua bondade e por me dar a um sobrinho maravilhoso, como Santiago, que me fez feliz nessa fase da minha vida. Da mesma forma, a família da minha cunhada por me receber entre eles.

Agradeço aos meus orientadores da graduação, Dr. Mauricio Rincón e Angel Manuel Melendez, por incentivar minha trajetória científica e pelos ensinamentos em eletroquímica que uso todos os dias.

Gostaria de agradecer à família Silva-Gelvez e, especialmente, à sra. Lucy Gelvez (im memoriam) por todos os ensinamentos em nível pessoal durante grande parte do meu treinamento pessoal e por me hospedar em sua casa por 6 anos.

Agradeço a todos os membros do grupo de pesquisa GM da CETENE, por estar sempre disponível para qualquer preocupação e resolver qualquer problema, principalmente meu hermanito no CETENE, Thiago André Soares, por entender minhas dificuldades no início, por acreditar no meu trabalho desde o primeiro momento, pelo conhecimento que ele me ofereceu em laboratório, pelos ensinamentos econômicos e pela amizade recebida. Também gostaria de agradecer a Hanna porque, apesar do pouco tempo, ela me ajudou muito.

Agradeço a todos os técnicos e trabalhadores da CETENE por toda a ajuda fornecida.

Agradeço a todos os membros do grupo LES e especialmente àqueles que me consideram seu hermanito, por todas as noites de estudo e comida, principalmente pizza. Agradeço aos hermanitos Iago, Ewerton, Richardson, Brenda, Sergio e Stteferson pelos

momentos divertidos. Agradeço ao meu irmão Brenand Souza que, quando ele estava lá, sempre comprávamos comida e principalmente meu hermanito Felipe Souza, por me ensinarem a sintetizar um dos meus materiais, entre muitos outros ensinamentos do laboratório, por sua paciência e disponibilidade, por sua amizade e por me ajudar todos os dias.

Agradeço aos professores do programa, por seus ensinamentos e por sua disponibilidade para resolver quaisquer preocupações.

Agradeço aos estagiários da CETENE, especialmente a Jamilla pela ajuda nas anodizações, pela ajuda na língua portuguesa e principalmente pela bela amizade que ela me deu e a Matheus por sua ajuda no laboratório, por me acompanhar até o final de sua agenda, pelos momentos engraçados e por ser meu amigo.

Agradeço a Acsa e Cecilia por sua ajuda incondicional, por me darem biscoitos quando eu estava com fome, por sempre ouvir todas as minhas histórias, por seus ensinamentos culturais, pelo melhor pastel de Brasil e por sua amizade. Finalmente, graças às manhãs, Marina e Elaine, que, apesar de horários e reuniões, me ajudaram no laboratório.

Agradeço aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FACEPE. Agradeço também a UFPE, por sua infraestrutura concedida.

RESUMO

Atualmente, a busca por fontes de energia que produzam menos impactos ambientais tornou-se um grande desafio. Entre as fontes alternativas de energia, destaca-se o hidrogênio produzido através da energia solar. A sensibilização de nanotubos (NTs) de dióxido de titânio com quantum dots (QDs) de semicondutores é uma promissora estratégia para a utilização de energia solar na produção verde de hidrogênio. No presente trabalho, nanotubos (NTs) de dióxido de titânio (TiO₂) sensibilizados com *quantum dots* (QDs) de seleneto de prata e índio (AgIn₅Se₈) foram estudados como fotocatalisadores híbridos na geração de hidrogênio. Os NTs de TiO₂ foram sintetizados pelo método de anodização eletroquímica (30 V por 30 minutos) e tratados termicamente a uma temperatura de 400°C por 3 h para atingir a fase cristalina da anatase. Os AgIn₅Se₈ QDs foram sintetizados em meio aquoso através de um processo de eletrossíntese em uma célula de cavidade, tratados termicamente a 90°C por 1 h e caracterizados opticamente através de espectros de UV-Vis e de emissão, apresentando energia de banda de 2,11 eV, emissão em 653 nm e rendimento quântico de 10,05%. Para otimização do processo de formação da heteroestrutura, os NTs de TiO₂ foram imersos na solução coloidal dos QDs de AgIn₅Se₈ em diferentes tempos reacionais (2h, 6h, 12h, 24h e 48h), a fim de avaliar o efeito do tempo na resposta fotocatalítica do material. Estruturalmente, os materiais estudados (NTs de TiO₂ e TiO₂/AgIn₅Se₈), foram avaliados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A atividade fotocatalítica dos NTs de TiO₂/AgIn₅Se₈ foi avaliada através de medidas fotoeletroquímicas usando uma célula de três eletrodos (PEC) e por irradiação solar. Foi constatado o aumento da densidade de fotocorrente gerada em 2,3 vezes após a sensibilização por 24 horas, indo de 54 a 125 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e a diminuição da resistência à transferência de elétrons em comparação com os NTs de TiO₂. Os NTs de TiO₂/AgIn₅Se₈ QDs apresentaram produção de hidrogênio, utilizando o par S²⁻/SO₃²⁻ como eletrólito para reduzir os efeitos da fotocorrosão. Houve um aumento de 11,9 vezes na taxa de produção de hidrogênio (NTs de TiO₂/AgIn₅Se₈ 24h, 8177 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) em comparação com os NTs de TiO₂ (686 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) após um período de 5 horas de produção.

Palavras-chave: Nanotubos. Quantum dots. Heteroestrutura. Fotocatálise. Eletroquímica.

ABSTRACT

Currently, the search for energy sources that produce less environmental impacts has become a major challenge. Among the alternative sources of energy, hydrogen produced through solar energy stands out. Sensitization of titanium dioxide nanotubes (NTs) with semiconductor quantum dots (QDs) is a promising strategy for the use of solar energy in green hydrogen production. In present work, titanium dioxide nanotubes (TiO₂ NTs) sensitized with quantum dots (QDs) of silver indium selenide (AgIn₅Se₈) were studied as a hybrid photocatalysts in hydrogen generation. The TiO₂ NTs were synthesized by the electrochemical anodization method (30 V, 30 minutes) and heat treated at a temperature of 400°C for 3 h to reach the anatase crystalline phase. The AgIn₅Se₈ QDs were synthesized in an aqueous medium through a electrochemical process in a cavity cell, heat treated at 90°C for 1 h and optically characterized by UV-Vis and emission spectra, presenting band energy of 2,11 eV, emission at 653 nm and quantum yield of 10,05%. To optimize the heterostructure formation process, TiO₂ NTs were immersed in the AgIn₅Se₈ QDs colloidal solution at different reaction times (2h, 6h, 12h, 24h and 48h), in order to evaluate the immersion time effect on the photocatalytic response of material. Structurally, the materials studied (TiO₂ NTs and TiO₂/AgIn₅Se₈) were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (DRX) and transmission electron microscopy (TEM). The photocatalytic activity of the TiO₂/AgIn₅Se₈ was evaluated by photoelectrochemical measurements using a three-electrode cell (PEC) and by solar irradiation. An increase in the photocurrent density generated by 2,3 times after sensitization for 24 hours was observed, ranging from 54 to 125 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ and a decrease in resistance to electron transfer compared to the TiO₂ NTs. The TiO₂/AgIn₅Se₈ showed hydrogen production, using the S²⁻/SO₃²⁻ pair as an electrolyte to reduce the photocorrosion effects. There was an 11,9 times increase in hydrogen production rate (TiO₂/AgIn₅Se₈ 24h, 8177 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) compared to TiO₂ NTs (686 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) after 5 hours of production.

Keywords: Nanotubes. Quantum dots. Heterostructures. Photocatalysis. Electrochemistry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1--	Representação geral do processo fotocatalítico da produção de hidrogênio	21
Figura 2--	Representação esquemática da operação de uma célula a combustível.	26
Figura 3--	Esquema experimental do processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água.....	27
Figura 4--	Representação esquemática da operação de uma célula fotoeletroquímica.....	28
Figura 5--	Representação esquemática do gap de alguns semicondutores (com pH do eletrólito usado igual a 0)	28
Figura 6--	Representação esquemática dos diferentes sistemas para a produção de hidrogênio pelo processo de divisão da água: fotocátalise para (A) esquema Schottky e (B) esquema Z e fotoeletrocátalise para (C) esquema Schottky e (D) esquema Z	29
Figura 7--	Representação das estruturas cristalinas dos principais polimorfos de TiO ₂ : (A) anatase, (B) rutila e (C) brookita.....	31
Figura 8--	Exemplo ilustrativo de uma célula eletroquímica utilizada no processo de anodização eletroquímica	34
Figura 9--	(a) Gráficos de densidade de corrente em função do tempo na formação dos nanotubos de TiO ₂ . (b) Esquema do processo de formação de camada de TiO ₂ e (c) da migração dos íons fluoreto para a formação de NTs de TiO ₂	35
Figura 10--	Posicionamento dos estados intragap obtidos após dopagem dos nanotubos de TiO ₂ com elementos não metálicos.	37
Figura 11--	Esquema da formação da barreira Schottky	38
Figura 12--	Esquema do acoplamento de bandas da homojunção do TiO ₂ P25....	39
Figura 13--	Esquema ilustrativo das propriedades eletrônicas da heterojunção de dois diferentes semicondutores.....	40
Figura 14--	Esquema da metodologia aquosa desenvolvida para a síntese de nanocristais de CdTe por Rogach et al.....	44
Figura 15--	Esquema representativo para a síntese de QDs mediante a via eletroquímica.....	45
Figura 16--	Célula eletroquímica para anodização das folhas de Ti.....	48
Figura 17--	Célula eletroquímica de cavidade utilizada para síntese dos QDs de AgIn ₅ Se ₈	49
Figura 18--	Esquema experimental das chapas com os NTs de TiO ₂ para a sensibilização com os AgIn ₅ Se ₈ QDs.....	50

Figura 19--	Diagrama representativo da célula PEC utilizada nos experimentos da caracterização fotoeletroquímica dos fotoanodo.....	51
Figura 20--	Exemplo de resposta obtida no ensaio de CV.....	52
Figura 21--	Esquema geral do diagrama de Nyquist.....	53
Figura 22--	Circuito elétrico equivalente para EIE.....	54
Figura 23--	Gráfico da corrente em função do tempo representativa da cronoamperometria.....	55
Figura 24--	Curva típica para corrente vs. Potencial.....	55
Figura 25--	Sistema para fotocatalise e produção de hidrogênio.....	60
Figura 26--	Preparação da solução de íons S_2^{2-}/SO_3^{2-} utilizada nos testes de produção de H_2	61
Figura 27--	Comportamento da corrente em função do tempo durante processo de anodização eletroquímica para produção dos NTs de TiO_2	63
Figura 28--	Difração de raios-X do substrato de Ti utilizado antes e após a produção dos NTs de TiO_2	64
Figura 29--	Imagem de MEV dos NTs de TiO_2	65
Figura 30--	(A) Espectro de reflectância difusa dos NTs de TiO_2 e (B) curva de $Tauc$ dos NTs.....	66
Figura 31--	(A) Absorção na região do UV-Vis-IR das amostras de $AgIn_5Se_8$ -MPA, (B) gráfico de $Tauc$ e (C) evolução do crescimento dos nanocristais em função do tempo de eletrólise. (D) Absorção das alíquotas, (E) gráfico de $Tauc$ dos nanocristais e (F) energia de banda em função do tempo de tratamento térmico dos nanocristais de $AgIn_5Se_8$ -MPA.....	68
Figura 32--	(A) Espectros de absorção e emissão e (B) tempo de vida para os QDs de $AgIn_5Se_8$ após 60 minutos de tratamento térmico.....	70
Figura 33--	Difratograma dos QDs de $AgIn_5Se_8$ tratados termicamente por 60 minutos.....	71
Figura 34--	(A) Imagem de MET (barra de escala: 100 nm) e (B) histograma de tamanho de partículas dos QDs de $AgIn_5Se_8$	72
Figura 35--	Imagens de MEV dos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs em diferentes tempos de imersão: (A) duas horas, (B) 24 horas e (C) 48 horas. (D) EDS da amostra de $TiO_2/AgIn_5Se_8$ tratada por 48 h.....	73
Figura 36--	Mapeamento elementar da amostra de $TiO_2/AgIn_5Se_8$ após 24 h de exposição (resolução de 10000x)	74

Figura 37--	Imagem MET da heterojunção $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$	75
Figura 38--	Difratogramas do substrato de Ti, dos nanotubos de TiO_2 ancorados ao substrato, dos nanotubos de Ti após sensibilização com AgIn_5Se_8 e de AgIn_5Se_8 QDs.....	76
Figura 39--	Voltamogramas do substrato de Ti, dos NTs de TiO_2 antes e depois de sensibilizados com QDs de AgIn_5Se_8 após 24 horas de exposição.....	77
Figura 40--	Espectroscopia de impedância eletroquímica dos NTs de TiO_2 antes e depois da sensibilização quando expostos aos QDs de AgIn_5Se_8 por 2 h, 24 h e 48 h.....	78
Figura 41--	Circuito equivalente simulado para os NTs de TiO_2 suportados no filme de Ti com e sem cocatalisador.....	80
Figura 42--	Cronoamperometria dos NTs de TiO_2 e sensibilizados com QDs de AgIn_5Se_8 em diferentes tempos de exposição, (A) utilizando o filtro AM 1.5G e 100 mW.cm^{-2} de potência e (B) na região do visível. (C) Curva IV para os NTs de TiO_2 antes e após a sensibilização com QDs de AgIn_5Se_8 em diferentes tempos de exposição.....	81
Figura 43--	Evolução de H_2 para os NTs de TiO_2 e para os NTs sensibilizados com os QDs de AgIn_5Se_8 após 2 h e 24 h de exposição utilizando glicerol 5% como agente de sacrifício.....	83
Figura 44--	Evolução de H_2 para as amostras de NTs de TiO_2 e sensibilizadas com $\text{S}_2^-/\text{SO}_3^{2-}$ 0.1 mol.L^{-1} como agente de sacrifício.....	84
Figura 45--	Ciclos de produção de H_2 para a amostra NTs de $\text{TiO}_2/ \text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDs.....	85
Figura 46--	Mecanismo fotocatalítico para o fotocatalisador de NTs de $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$. QDs.....	86
Figura 47--	Produção fotoelectroquímica de H_2 com NTs TiO_2 , NTs de $\text{TiO}_2 / \text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDs (2h e 24h) utilizando uma célula PEC.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 --	Poder calorífico de diferentes combustíveis.....	22
Tabela 2 --	Parâmetros analisados na espectroscopia de impedância eletroquímica: resistência entre na interface Ti/NTs de TiO ₂ (R _s), resistência (R _p), capacitância na interface TiO ₂ /solução eletrolítica e ângulo de fase (N).....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACA	Ácido antraceno-9-carbonil.
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
AgGaS ₂	Sulfeto de prata Gálio.
AgInS ₂	Disulfeto de prata índio
AgInSe ₂	Diseleneto de prata índio
AgIn ₅ Se ₈ QDs	Quantum dots de seleneto prata e índio
AgNO ₃	Nitrato de Prata
Au	Ouro
BC	Banda de condução.
BP	British de Petroleum.
BV	Banda de Valencia.
CC	Corrente Continua.
CBD	Deposição de Banho Químico.
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.
CdSe	Seleneto de Cadmio.
CdS	Sulfeto de Cadmio.
CdTe	Telureto de Cadmio.
CO	Monóxido de Carbono.
CO ₂	Dióxido de Carbono
CuInS ₂	Sulfeto de cobre índio.
CuInSe ₂	Seleneto de cobre índio.
CV	Voltametria Cíclica.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
DQF	Departamento de Química Fundamental.
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva.
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.
ETG	Etilenoglicol.
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro (III).

FWHM	Largura meia altura.
Ga ₂ O ₃	Óxido de Gálio (III).
H ₂	Hidrogênio.
H ₂ S	Ácido Sulfídrico.
HER	Hydrogen evolution reaction.
HF	Ácido Fluorídrico.
Hg	Mercúrio.
InAs	Arsenito de índio.
In (NO ₃) ₃	Nitrato de índio.
InP	Fosfato de índio.
I _{pa}	Corrente de pico anódina.
I _{pc}	Corrente de pico catódica.
IREMA	Agência Internacional de Energia Renovável.
LED	Light emitting diode.
LES	Laboratório de eletrossíntese.
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
MPA	Ácido 3 Mercaptopropionico.
NaBH ₄	Boridreto de sódio.
Na ₂ SO ₃	Sulfito de Sódio.
NaClO ₄	Perclorato de Sódio.
NaF	Fluoreto de Sódio.
NH ₃	Amoníaco.
NH ₄ F	Fluoreto de Amônia.
NaOH	Hidróxido de Sódio.
NHE	Natural Hydrogen Electrode.
NTs	Nanotubos.
NTs de TiO ₂	Nanotubos de dióxido de Titânio.
NTs de TiO ₂ -AgIn ₅ Se ₈	Amostra sensibilizada com quantum dots.
QDs	
ONU	Organização das Nações Unidas.
O ₂	Oxigênio.

P25	Degussa.
PbS	Sulfeto de Chumbo.
PbTe	Telureto de Chumbo.
PEC	Photoelectrochemical Cells.
Pt	Platina.
QDs	Quantum Dots.
QY	Quantum Yield.
Rb	Raio de Bohr.
RHE	Reversible Hydrogen Electrode.
Rqd	Raio das partículas.
SHE	Standar Hydrogen Electrode.
SILAR	Reação e Adsorção de Camadas Iônicas Sucessivas.
SPR	Efeito da Ressonância Plasmônica de Superfície
Ta ₂ O ₅	Pentóxido de Tântalo.
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco.
UFRG	Universidade Federal de Rio Grande do Sul.
UV	Ultravioleta.
UV-Vis	Ultravioleta-Visível.
VC	Voltametria Cíclica.
WO ₃	Trióxido de tungstênio.
Xe	Xenônio.
ZnSe	Seleneto de Zinco.
ZnO	Óxido de Zinco.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	<i>FONTES DE ENERGIA LIMPA.....</i>	20
2.2	<i>FOTOCATÁLISE.....</i>	20
2.3	<i>HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA SUSTENTÁVE.....</i>	21
2.3.1	<i>Métodos para produção de hidrogênio.....</i>	22
2.3.1.1	Reforma a vapor.....	22
2.3.1.2	Gaseificação de carvão.....	23
2.3.1.3	Processo Kværner.....	24
2.3.1.4	Produção de hidrogênio via energia solar.....	24
2.4	<i>DESIGN DO FOTOCATALISADOR.....</i>	30
2.4.1	<i>O dióxido de titânio (TiO₂)</i>	31
2.4.1.1	Nanotubos de TiO ₂	32
2.4.2	<i>Métodos para aumentar a eficiência de absorção de luz do TiO₂.....</i>	36
2.4.2.1	Dopagem dos nanotubos.....	36
2.4.2.2	Homojunções TiO ₂ -TiO ₂	38
2.4.2.3	Heterojunções TiO ₂ -Semicondutor.....	39
2.5	<i>QUANTUM DOTS (QDs).....</i>	41
2.5.1	<i>Metodologias de síntese de QDs.....</i>	43
3	OBJETIVOS.....	46
3.1	<i>OBJETIVO GERAL.....</i>	46
3.2	<i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</i>	46
4	EXPERIMENTAL.....	47
4.1	<i>MATERIAIS.....</i>	47
4.2	<i>PROCEDIMENTOS.....</i>	47
4.2.1	<i>Anodização do Ti e produção dos NTs de TiO₂.....</i>	47
4.2.2	<i>Síntese dos nanocristais de AgIn₅Se₈.....</i>	48
4.2.3	<i>Sensibilização NT TiO₂.....</i>	49
4.2.4	<i>Caracterização eletroquímica.....</i>	50
4.2.4.1	Caracterização por voltametria cíclica dos NTs TiO ₂ e NTs TiO ₂ /AgIn ₅ Se ₈ QDs.....	51
4.2.4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	52

4.2.4.3	Cronoamperometria.....	54
4.2.4.4	Curvas de corrente vs. Potencial (IV) para PEC.....	55
4.2.5	<i>Caracterização óptica.....</i>	56
4.2.5.1	Espectroscopia UV-visível AgIn ₅ Se ₈ QDs.....	56
4.2.5.2	Caracterização óptica dos NTs de TiO ₂ e NTs de TiO ₂ /AgIn ₅ Se ₈	57
4.2.5.3	Espectros de emissão, rendimento quântico e tempo de vida.....	57
4.2.6	<i>Caracterização morfológica e estrutural de NTs TiO₂ e NTs TiO₂-AgIn₅Se₈.....</i>	58
4.2.6.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
4.2.6.2	Caracterização morfológica por MET.....	58
4.2.6.3	Caracterização estrutural de AgIn ₅ Se ₈ QDs e NTs TiO ₂ por difração de raios-X.....	59
4.2.7	<i>Produção de hidrogênio.....</i>	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1	<i>SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NTS DE TIO₂.....</i>	63
5.2	<i>ELETROSSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS QDS DE AgIn₅Se₈-MPA.....</i>	66
5.3	<i>SENSIBILIZAÇÃO DOS NTS COM OS QDS DE AgIn₅Se₈.....</i>	72
5.4	<i>CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA..</i>	76
5.4.1	<i>Voltametria cíclica.....</i>	76
5.4.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....</i>	78
5.4.3	<i>Cronoamperometria e curvas IV.....</i>	80
5.5	<i>PRODUÇÃO FOTOQUÍMICA DE H₂.....</i>	83
5.6	<i>PRODUÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE H₂.....</i>	86
6	CONCLUSÃO.....	88
7	PERSPECTIVAS.....	89
	REFERENCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

O aumento substancial da população mundial e o atual crescimento econômico provocaram um maior consumo de energia. Hoje, a maior parte do consumo de energia do mundo é alimentada por combustíveis fósseis. O esgotamento inevitável desses recursos, juntamente com os problemas ambientais visíveis, criou a necessidade de encontrar novas fontes de energia que ajudem a atender às demandas da população e, ao mesmo tempo, contribuam para a redução dos problemas ambientais (IBHADON & FITZPATRICK, 2013).

Várias fontes alternativas de energia foram estudadas, mas dentre elas a que mais despertou interesse é a energia solar, porque é notavelmente a mais abundante na Terra (GREWE et al., 2016). A radiação solar pode ser transformada em energia através de processos fotocatalíticos, como no caso da transformação em energia química, dividindo a água em oxigênio e hidrogênio. Uma vantagem da produção de energia química é a possibilidade de oferecer um suprimento constante, mesmo quando falta radiação solar, uma vez que o hidrogênio produzido pode ser armazenado. A produção de hidrogênio com a ajuda da energia solar faz parte dos processos fotocatalíticos, onde, além de usar a energia solar, também é utilizado um material de fotocatalisador. Após ter seu uso demonstrado o seu uso como fotocatalisador na quebra da molécula de água por Fujishima e Honda, o TiO_2 tornou-se em um dos materiais mais estudados em nome de sua não toxicidade, resistência a corrosão, estabilidade química, baixo custo e suas propriedades eletrônicas e óticas (FREITAS et al., 2018).

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, o estudo das nanoestruturas de TiO_2 aumentou rapidamente para aplicações fotocatalíticas devido a suas propriedades como excelente transporte de carga, área superficial e boa absorção de luz. No entanto, os valores de bandgap apresentados para este material são 3,0 eV para a fase rutilo e 3,2 eV para a fase anatase, o qual permite a absorção de luz apenas na região ultravioleta (UV) do espectro solar, que representa somente 5% de todo espectro de radiação solar (GONZÁLEZ-MOYA et al., 2016).

Para aumentar a região de absorção de luz do TiO_2 , diferentes estratégias de engenharia de banda foram desenvolvidas, entre elas podemos citar a dopagem com elementos metálicos e não metálicos, sensibilização com corantes e a formação de heteroestruturas com outros semicondutores (KUMARAVEL et al., 2019) e (Y. P. YUAN et al., 2014). Sendo assim, para maior eficiência das aplicações fotocatalíticas, busca-se aumentar a absorção da radiação solar

e, no caso específico da produção de hidrogênio, além da absorção da luz, é necessário que a heteroestrutura permita os processos de oxidação e redução da água. Portanto os semicondutores devem ter uma ampla absorção de luz no espectro solar e um posicionamentos de bandas adequados (KSHIRSAGAR & KHANNA, 2018).

Entre os semicondutores usados para formar heteroestruturas estão os pontos quânticos (QDs) devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas, por exemplo, a capacidade de ajustar seu band gap, o que permite absorver a luz em uma ampla faixa do espectro solar (PU et al., 2018) e (BERA et al., 2010). Os QDs baseados em Cd^{+2} e Pb^{+2} foram extensivamente estudados em heteroestruturas com TiO_2 para aplicações fotocatalíticas e um aumento na região de absorção de luz e melhor transferência de elétrons foi relatado. No entanto, o uso de elementos tóxicos como chumbo e cádmio limitou sua aplicação a escalas maiores (WU et al., 2015).

Neste contexto, os QDs baseados em selenetos de prata e índio (Ag-In-Se), são semicondutores candidatos para aplicações fotoeletroquímicas por conta do alto coeficiente de absorção (α na ordem de 10^5 cm^{-1}), band-gap direto e rendimentos quânticos que chegam a 24% (DENG & GU, 2014; KAMEYAMA et al., 2014; P. N. LI et al., 2017). Este semicondutores podem apresentar duas diferentes estequiometrias conhecidas como AgInSe_2 e AgIn_5Se_8 , sendo a primeira desdobrada em duas diferentes estruturas cristalinas ortorrômbica e calcopirita, e a segunda com a estrutura cúbica (HONG et al., 2012; SOUSA et al., 2020). Recentemente foi reportado o uso de QDs do Sistema (Ag-In-Se) sensibilizando nanopartículas de TiO_2 para fotodegradação de corantes (KSHIRSAGAR & KHANNA, 2018), nanotermometria (DING et al., 2017) e aplicações biomédicas (DENG & GU, 2014). Suas aplicações fotocatalíticas para HER ainda são pouco exploradas, entretanto são aplicados com sucesso às células solares com eficiência de fotoconversão entre 3,7% a 5,3% (ABATE & CHANG, 2018; HALDER & BHATTACHARYYA, 2017).

O design da interface entre os QDs e os NTs de TiO_2 é um dos mais importantes passos no desenvolvimento dos dispositivos para aplicações fotocatalíticas. A depender do estabilizante, formam-se diversas barreiras capacitivas que atrapalham o processo de transferência de energia. Nesse sentido, o ácido mercaptopropiônico (MPA) é uma das mais valiosas opções, pois conserva numa única estrutura bases moles (R-S^-) e duras (R-COO^-) que permitem efetivas interações com os QDs sensibilizadores e com os NTs de TiO_2 , respectivamente (PEARSON, 1968; RIVERA-GONZÁLEZ et al., 2016).

Neste trabalho reportamos sensibilização de NTs de TiO_2 com QDs de seleneto de prata e índio (AgIn_5Se_8) co-estabilizados por MPA, avaliando sua performance fotocatalítica para reação de evolução de hidrogênio e degradação de corantes. Os QDs luminescentes de AgIn_5Se_8

estabilizados por MPA foram obtidos em meio aquoso via eletro-redução do selênio elementar. Os nanotubos de TiO_2 foram diretamente crescidos sobre substrato de titânio usando um procedimento eletroquímico. Foi investigado o efeito do tempo de exposição dos NTs de TiO_2 aos AgIn_5Se_8 na performance dos fotoanodos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FONTES DE ENERGIA LIMPA

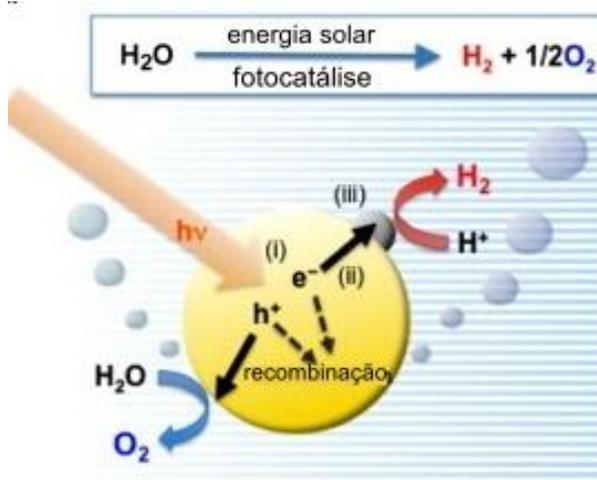
Os suprimentos de energia futuros são uma das grandes preocupações da população mundial. O crescimento da economia, juntamente com o aumento constante da população proporcionam o esgotamento das fontes de energia atuais. Além disso, a poluição e os danos causados ao meio ambiente motivam diversos setores a se aventurar na busca por fontes de energia limpas e economicamente viáveis (KORONEOS et al., 2003). A Organização das Nações Unidas (ONU) afirma que o consumo de energia no ano de 2018 apresentou um aumento mundial de 2,9%, sendo de 1,1 % no Brasil. Grande parte da energia consumida no ano de 2018 foi obtida através de combustíveis fósseis e foi constatado também um crescimento na obtenção de energias de fontes limpas, como eólica e fotovoltaica, com aumento de 7,9%, segundo a Agência Internacional para as Energias Renováveis (do inglês *International Renewable Energy Agency*, IRENA). Em 2016, o uso de fontes alternativas de energia no Brasil atingiu o patamar de 13% segundo dados da companhia britânica de petróleo (BP), sendo estabelecida a meta de atingir um percentual de 24% no ano de 2024. São responsáveis por esse crescimento a energia eólica, os biocombustíveis e a energia solar (DABI, 2019).

Dentre as fontes de energia limpa, a mais promissora é a energia solar, graças a grande incidência de radiação solar na terra e pode ser uma fonte ecologicamente correta. Através da radiação solar, a energia é produzida através de diferentes caminhos, como na absorção de luz e conversão em energia elétrica por placas fotovoltaicas ou na produção de hidrogênio. Ambos os processos ocorrem devido ao fenômeno de fotocatalise (SHANKAR et al., 2007).

2.2 FOTOCATÁLISE

O fenômeno de fotocatalise é decorrente da aceleração de uma fotoreação mediada pela ação de um fotocatalisador (BALKUS, 2013). De uma forma sucinta, o fenômeno ocorre pela absorção de radiação incidente que possua fótons com energia superior ao *band gap* do material, induzindo assim a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução formando um par elétron-buraco (éxciton), como é observado na Figura 1 (GONG et al., 2012). O éxciton formado no fotocatalisador participa das reações de oxirredução, viabilizando a produção de energia fotovoltaica, fotodegradação de poluentes orgânicos e produção de hidrogênio (JAFARI et al., 2016).

Figura 1- Representação geral do processo fotocatalítico da produção de hidrogênio.



Fonte: Adaptada de Ismail, A. et al (2014).

Os processos fotocatalíticos podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. No processo homogêneo, o catalisador está presente na mesma fase que o sistema de trabalho, apresentando como principal vantagem a maior área de contato do catalisador com o sistema. Entretanto, o uso de catalisadores homogêneos é limitado pelo alto custo para a recuperação do catalisador. Já na catálise heterogênea, os reagentes estão em uma fase diferente em relação ao fotocatalisador (VAN GERVEN et al., 2007). Isso diminui os custos e facilita sua separação, possibilitando sua aplicação em diferentes sistemas, como nos processos de tratamento de águas residuais e na produção de hidrogênio (IBHADON & FITZPATRICK, 2013).

As diferentes aplicações que utilizam a radiação solar para promoção da fotocatalise são viabilizadas através de células eletroquímicas, como células de silício, células solares sensibilizadas por corantes e células solares à base de perovskitas, todas baseadas na excitação de um semicondutor com a ajuda da radiação solar para produzir eletricidade (BATTAGLIA et al., 2016; BOIX et al., 2014). A fotocatalise também é aplicada no tratamento de águas contaminadas com resíduos orgânicos. Nesse processo, o fotocatalisador promove a formação de éxcitons, que em solução promovem a formação de radicais (hidroxila ($\text{OH}\cdot$) e superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$)) degradando as moléculas orgânicas em solução (AHMED & HAIDER, 2018).

2.3 HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA SUSTENTÁVEL

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no universo. No planeta Terra,

apresenta-se principalmente combinado com outros elementos, principalmente com oxigênio formando a molécula de água. Desta forma, para obtê-lo em sua forma elementar, é necessário executar uma série de processos adicionais, como eletrólise e reforma a vapor (HARYANTO et al., 2005).

O uso do hidrogênio como combustível é inspirado em um livro de ficção científica do escritor Júlio Verne, no qual ele prevê o uso da água como uma fonte abundante para utilização como suprimento de energia. Embora o hidrogênio tenha sido teoricamente considerado um combustível ideal, o uso de hidrogênio como combustível é muito baixo, devido ao grande uso de carvão e petróleo como fonte de energia nos séculos XIX e XX, respectivamente. Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido é usada no refino de combustíveis como metano e óleo, produção de compostos químicos (etanol, éter, dimetil e metanol), produção de fertilizantes nitrogenados e para refino de metais (SHARMA & GHOSHAL, 2015).

Tabela 1 – Poder calorífico de diferentes combustíveis.

Combustível	Poder Calorífico (kJ/g)
Hidrogênio	141,9
Metano	55,6
Propano	50,4
Gasolina	47,5
Diesel	44,8
Metanol	20,0

(Fonte: Adaptada de NIST Chemistry WebBook.)

Apesar do uso limitado como combustível, o hidrogênio é chamado de substituto de fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis, por ser ambientalmente mais amigável e porque, devido ao seu baixo peso, possui um grande valor calorífico (Tabela 1). Hoje, muitos estudos são realizados para viabilizar a aplicação do hidrogênio como fonte de energia. Atualmente, o hidrogênio pode ser produzido por diferentes métodos, incluindo reforma a vapor, gaseificação de carvão, processo Kværner e eletrólise da água.

2.3.1 Métodos para produção de hidrogênio

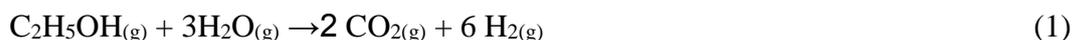
2.3.1.1 Reforma a vapor

A reforma a vapor é um dos métodos mais comuns para a produção de hidrogênio pois pode atingir rendimentos de 80%, além de ser um dos métodos de menor custo. O processo

baseia-se principalmente na reação do gás metano com o vapor de água a altas temperaturas (Eq. 1), que produz monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H₂). Posteriormente, com a adição de água ocorre uma segunda reação com o CO, produzindo dióxido de carbono (CO₂) e mais H₂.

A produção de H₂ através do processo de reforma a vapor é realizada a partir de vários combustíveis fósseis, incluindo o etanol. Um catalisador é usado no processo de reforma a vapor à base de etanol, dependendo do tipo de catalisador, os parâmetros da reação podem variar. Atualmente, entre os quais Co, ZnO, Al₂O₃, CeO, destacam-se como os catalisadores que apresentam melhor desempenho.

A produção de H₂ a partir de etanol é uma das metodologias mais utilizadas, pois é uma das mais eficientes atualmente (HARYANTO et al., 2005). Diferentes estágios podem ocorrer na produção de H₂ através do etanol, mas a reação geral é mostrada com a equação (1):



Outro combustível usado para a produção de H₂ através da reforma a vapor é o metano. Geralmente neste processo também é usado um catalisador, normalmente o catalisador usado é baseado em níquel. Neste processo, a reação é endotérmica, sendo realizada a temperaturas entre 900 e 1200 K e a pressões que variam de (5 a 25 bar). O processo de produção de H₂ é descrito pela seguinte equação global (2) e (3) (SIMPSON & LUTZ, 2007):



Usando esse método, a metodologia de reforma a vapor, o H₂ em larga escala pode ser produzido, mas o processo é limitado pela produção de CO e CO₂, que são subprodutos poluentes (OERTEL et al., 1987)

2.3.1.2 Gaseificação de Carvão

A produção de H₂ por meio do método de gaseificação a vapor é realizada por reação endotérmica, sendo necessárias temperaturas de 900 a 1200 ° C e pressões de até 10 bar.

Nesse processo, quando o carbono é exposto ao vapor de água a altas temperaturas, produz H₂ e CO e, em outro estágio, o CO é transformado em CO₂ e H₂ com a ajuda do vapor de água, conforme mostrado nas equações (4) e (5):





Apesar da grande abundância de carbono na terra, da eficiência do processo e do uso dessa metodologia em larga escala, a produção de H₂ por meio da gaseificação de carbono é um processo que não é amigável ao meio ambiente, porque grandes quantidades são produzidas de CO₂. (ACAR & DINCER, 2014)

2.3.1.3 Processo Kværner

O processo foi descoberto no início dos anos 80 pelas indústrias Kværner, sendo aplicado somente no ano de 1999. O processo Kværner (Eq. 6) é baseado na separação de hidrocarbonetos em carbono e hidrogênio sob altas temperaturas (~1600°C). Esse processo tem como vantagem, além da produção de hidrogênio, a produção de partículas de carbono que podem ser usadas posteriormente como carvão ativado, grafite e outros carbonos especiais. Além disso, a eficiência desse processo é superior à gaseificação e reforma a vapor.



Embora o processo seja vantajoso, o uso de plasma térmico limita sua aplicação devido aos processos que envolvem alta temperatura serem muito custosos (D. H. LEE, 2015).

2.3.1.4 Produção de hidrogênio via energia solar

A energia proveniente de reações químicas pode ser convertida em calor e energia elétrica através de células a combustível. A célula a combustível foi desenvolvida em 1839 pelo pesquisador sir William Grove, através da adição de oxigênio e hidrogênio em uma célula com água e dois eletrodos. Neste trabalho, ele observou a produção de água na célula, em conjunto a uma resposta de corrente elétrica. A importância desse mecanismo foi apenas demonstrada em meados do século XIX, quando o cientista inglês Francis Bacon conseguiu produzir 5 kW de energia com uma célula a combustível. A partir desse momento, as células a combustível começaram a ser investigadas em diferentes campos da ciência, onde na década de 90, a primeira célula foi fabricada para aplicações industriais e, com a busca incipiente por fontes alternativas de energia, o estudo das células a combustível se tornou mais atraente (BREEZE, 2019).

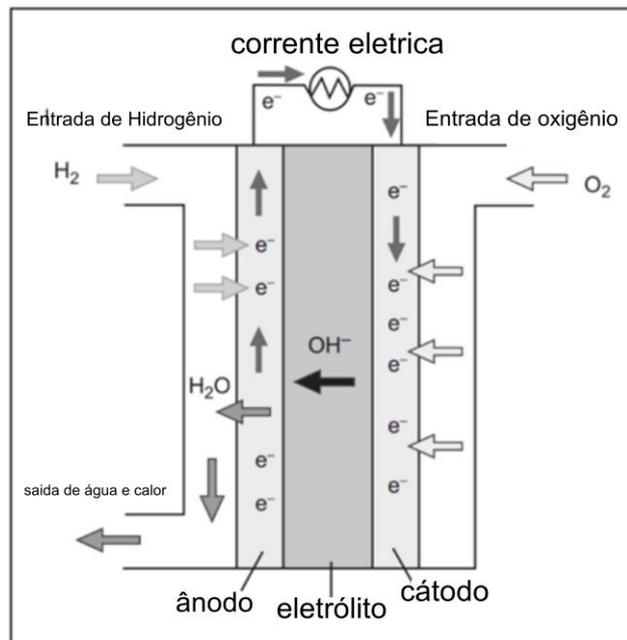
A produção de energia elétrica e calor através de uma célula de combustível faz parte de um processo eletroquímico. Esse processo é baseado em uma reação exotérmica entre os

gases hidrogênio e oxigênio que, ao receber uma perturbação de energia na forma de um aumento de temperatura, desencadeia o início de uma reação altamente explosiva. Esse tipo de reação produz energia na forma de calor e pode ser efetivamente transformado em corrente elétrica (KIRUBAKARAN et al., 2009).

As células a combustível são essencialmente compostas por 2 eletrodos (cátodo e ânodo), uma solução eletrolítica e um circuito externo (Figura 2). As células mais comuns usam eletrodos nanoestruturados, como nanotubos de carbono ou níquel e, para aumentar a eficiência do processo, os eletrodos são revestidos com catalisadores como paládio e platina. Geralmente, os eletrólitos utilizados são feitos de bases poliméricas e desempenham um papel fundamental, pois permitem a livre movimentação dos íons em solução. O hidrogênio oxida no ânodo produzindo íons H^+ e os elétrons são transportados para um circuito elétrico para o cátodo para produzir corrente elétrica (essa reação é acelerada graças ao catalisador presente no ânodo). Ao mesmo tempo, os íons H^+ migram para a região próxima ao cátodo e reagem com o oxigênio para produzir água e energia na forma de calor (CORALLI et al., 2019).

As células a combustível despertaram grande interesse para aplicações na produção de energia graças as altas eficiências apresentadas no processo, que chegam a 80%, a liberação de água como subproduto, custo de produção relativamente baixo e simples montagem. A célula a combustível é altamente promissora como substituta das fontes de energia tradicionais através da produção do hidrogênio. Existe como perspectiva o desenvolvimento de um sistema em que o hidrogênio produzido fotoeletroliticamente possa ser armazenado para uso posterior em uma célula a combustível e, assim, chegar a um suprimento contínuo e verde de energia (YILANCI et al., 2009).

Figura 2- Representação esquemática da operação de uma célula a combustível.



Fonte: Adaptado de Breeze, P. *et al.* (2017).

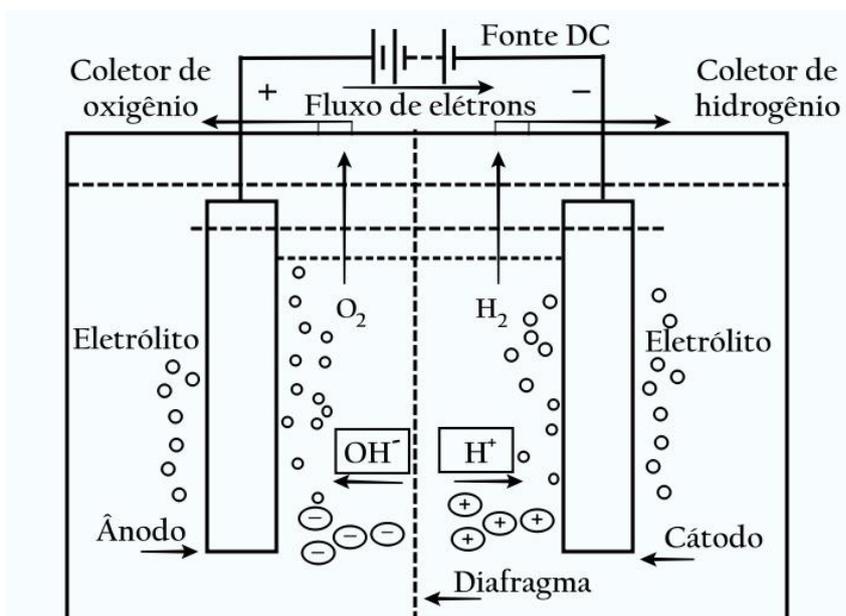
Usando radiação solar, o hidrogênio pode ser produzido através do mecanismo de fotoquímico ou de fotoeletrólise. No fotoquímico, o catalisador é excitado pela radiação solar para gerar o par elétron-buraco. No caso da fotoeletrólise, além da radiação solar, é utilizada uma corrente elétrica para auxiliar os elétrons através de um campo elétrico (AHMAD *et al.*, 2015).

O processo de eletrólise envolve a separação da água (Eq. 7 e 8) através do uso de um potencial externo (1,23 eV vs NHE).



Durante a eletrólise, os elétrons produzidos no cátodo são consumidos pelos íons H^+ para reduzir e produzir o gás H_2 (Eq. 8). Ao mesmo tempo, íons hidroxila (OH^-) são atraídos pelo ânodo para doar elétrons ao circuito. Na célula (Figura 3), eletrólitos de alta condutividade são utilizados para otimizar a transferência de cargas, mas o uso de eletrólitos ácidos é evitado para eliminar problemas de corrosão nos eletrodos (M. WANG *et al.*, 2014).

Figura 3- Esquema experimental do processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água.



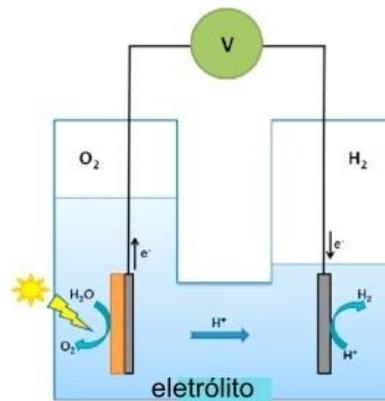
Fonte: Adaptado de Zeng, K. *et al.* (2010).

A separação da água em hidrogênio e oxigênio é alcançada com relativa facilidade através de eletrólises. Entretanto, o alto custo energético limita o uso do método para a obtenção de hidrogênio, sendo utilizado atualmente em pequena escala. O grande desafio da metodologia de eletrólise para a produção de hidrogênio é buscar a redução do gasto de energia ou encontrar fontes de energia mais ecológicas e sustentáveis, como a eólica ou solar (fotoeletrólise) (ZENG & ZHANG, 2010).

A fotoeletrólise da água é um processo inspirado na produção de energia das plantas através da radiação solar. Com base nesse processo, os primeiros trabalhos envolvendo a fotoeletrólise da água foram realizados, usando materiais semicondutores como o dióxido de titânio (TiO₂) como fotocatalisador. Fujishima e Honda, ao reportarem pela primeira vez a produção de hidrogênio e oxigênio utilizando água como base e o TiO₂ como um fotocatalisador proporcionaram uma grande revolução na comunidade científica, sendo buscado o desenvolvimento de novos e mais eficientes materiais semicondutores para produção de hidrogênio através de processos fotocatalíticos. Em seu trabalho, Fujishima e Honda usaram uma célula eletroquímica (Fig. 4) com um cátodo de platina e uma folha de TiO₂ como ânodo para irradiação solar com esse esquema, Fujishima e Honda, conseguiram produzir hidrogênio no cátodo e gás oxigênio no ânodo (FUJISHIMA *et al.*, 2007). Basicamente, o mecanismo usado por Fujishima e Honda foi a produção de H₂ por fotoeletroquímica, esse mecanismo

consiste na irradiação de um fotocatalisador em que o par elétron-buraco é produzido, e O elétron excitado migra da BV para a BC deixando uma lacuna na BV. Além disso, um potencial elétrico externo é aplicado e os elétrons produzidos no fotoanodo são transportados por um circuito externo para o cátodo, deixando apenas o lacuna no fotoanodo, reduzindo os processos de recombinação, como é mostrado a Figura 4. O elétron no cátodo reduz a água em H_2 e os orifícios no fotoanodo oxidam a água para o O_2 (AHMAD et al., 2015; M. GE et al., 2017).

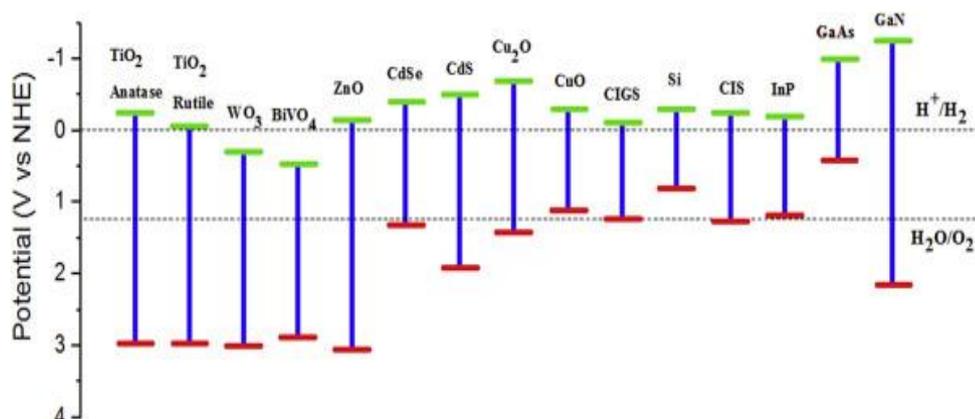
Figura 4- Representação esquemática da operação de uma célula fotoeletroquímica.



Fonte: Adaptada de Ahmad, H. et al. (2014)

O posicionamento das bandas de energia do semicondutor, com relação aos potenciais de oxirredução das espécies ativas para formação de hidrogênio e oxigênio, é importante para a determinação da eficiência de um semicondutor na produção de hidrogênio por fotoeletroquímica e fotoquímica. Neste aspecto, o TiO_2 se mostra um excelente candidato devido ao posicionamento adequado de suas bandas (Fig. 5), possibilitando a fotoeletrólise e a quebra fotoquímica da molécula da água (NI et al., 2007).

Figura 5- Representação esquemática do gap de alguns semicondutores (com pH do eletrólito usado igual a 0).

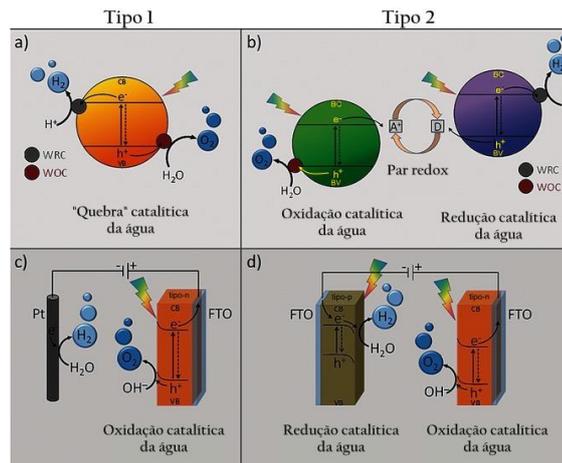


Fonte: Adaptado de Nguyen, P. *et al.* (2017).

Com relação aos catalisadores, a produção de hidrogênio fotoquímica e na fotoeletrólise pode ocorrer através de dois diferentes sistemas, chamados de esquema Schottky e de esquema Z. O esquema Schottky na produção de H₂ fotoquímica (Fig. 6a) utiliza um único catalisador que quando irradiado produz as espécies reativas (par elétron-buraco) responsáveis pela formação do hidrogênio e do oxigênio, decorrentes do processo de divisão da água (GREWE *et al.*, 2016).

No esquema Z (Fig. 6b y d) são utilizados dois catalisadores, onde um destes é responsável pela oxidação da água produzindo o oxigênio e o outro responsável pela redução com a produção H₂.

Figura 6- Representação esquemática dos diferentes sistemas para a produção de hidrogênio pelo processo de divisão da água: fotocatalise para (A) esquema Schottky e (B) esquema Z e fotoeletrocatalise para (C) esquema Schottky e (D) esquema Z.



Fonte: Adaptado de Grewe, T. *et al.* (2016).

No caso específico do processo fotoquímico usando o esquema Z, dois fotocatalisadores são colocados dentro do reator e expostos à luz solar, como mostra a figura 6b. Cada fotocatalisador tem uma função específica, um fotocatalisador tem a BV mais positiva que o potencial de oxidação da água, portanto, pode atingir a produção efetiva de O₂ pela oxidação da água. O outro semiconductor tem a BC em potenciais mais negativos do que o potencial de redução de água, portanto, pode atingir a produção de H₂. No caso específico da fotoeletrólise usando o esquema Z, o conjunto de células fotoeletroquímicas consiste em um ânodo e um cátodo feitos de semicondutores (Figura 6 a). Cada fotocatalisador é colocado na superfície de um vidro condutor e conectado a uma fonte externa. Como na fotoquímica, cada fotocatalisador tem uma função específica, um fotocatalisador para oxidar a água e outro para reduzi-la. Uma das vantagens do uso do esquema Z é o aumento da gama de possíveis fotocatalisadores que

podem ser usados. Embora o esquema Z promova eficientemente a divisão da água, são constatadas algumas desvantagens com relação esquema Schottky, como a necessidade de produzir mais de um catalisador e o emprego de separadores na solução de eletrólitos, que limitam a aplicação desse esquema em larga escala na produção de hidrogênio (GREWE et al., 2016)

2.4 DESIGN DO FOTOCATALISADOR

Apesar de altamente promissora, a produção de H₂ não foi aplicada em larga escala principalmente devido aos altos custos do processo. Especificamente, os catalisadores mais eficientes são constituídos de metais nobres, como ouro (Au) e platina (Pt). Por esse motivo, a busca por novos catalisadores menos caros e mais eficientes se tornou um desafio para toda a comunidade científica (VOIRY et al., 2018).

Para escolha do catalisador, é necessário levar em consideração diferentes propriedades, como a sua estrutura cristalina, morfologia, a estrutura eletrônica e sua estabilidade química (LIN et al., 2011). O tamanho do catalisador e sua área superficial são importantes fatores, pois quanto menor o tamanho do catalisador maior sua atividade catalítica. A morfologia também influencia o processo de absorção de luz, onde em uma superfície lisa os raios de luz são mais refletidos, reduzindo a absorção de fótons (GREWE et al., 2016). Um dos aspectos mais importantes é o posicionamento adequado das bandas de valência e de condução. A Figura 5 apresenta o posicionamento das bandas para alguns semicondutores em relação aos potenciais de oxirredução de água (KSHIRSAGAR & KHANNA, 2018).

O potencial de oxidação da água é de 0,0 eV e o potencial de redução é de 1,23 eV, portanto, além de ter um posicionamento de banda adequado, um fotocatalisador adequado para realizar o processo de produção de H₂ deve ter um *band gap* maior que 1,23 eV. (GREWE ET AL., 2016).

O silício, por exemplo, possui uma BC bem posicionada, mas o posicionamento de sua BC impossibilita o processo de separação de água. Por outro lado, semicondutores como WO₃ e Fe₂O₃ possuem uma boa energia de banda, com valores 2,8 V e 2,3 V, respectivamente, permitindo uma boa absorção de luz na região do visível. Apesar disso, o posicionamento de suas bandas de condução (Fig. 5) em uma posição mais positiva que H⁺/H₂ impossibilita a HER (NGUYEN et al., 2017).

Outros semicondutores, como o CdSe e o CdS, possuem energia de banda adequada e correto posicionamento, permitindo realizar o processo de produção de H₂. Porém, sua baixa estabilidade em meio aquoso devido ao fenômeno de fotocorrosão faz com que o sistema possua

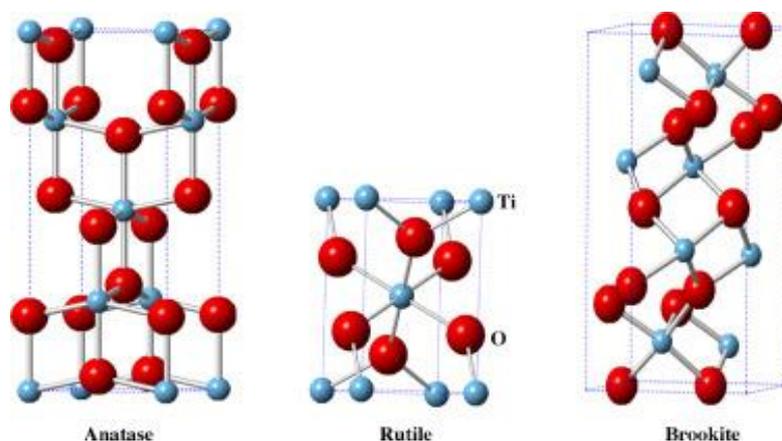
uma baixa eficiência (MA et al., 2008). Com isso, apesar de absorver apenas a região do ultravioleta devido as suas energias de banda, catalisadores como TiO_2 , ZnO e Ta_2O_5 se destacam no processo de produção de H_2 graças à sua localização adequada de bandas, a boa estabilidade química e ao custo baixo (SAMBUR & PARKINSON, 2014).

2.4.1 O dióxido de titânio (TiO_2)

O TiO_2 é um semiconductor com energia de banda que varia entre 3,0 e 3,2 eV e tem sido um do material extensivamente estudado desde o trabalho de Fujishima e Honda (KSHIRSAGAR & KHANNA, 2018).

O TiO_2 tem sido aplicado principalmente em células solares, na produção de H_2 e fotodegradação de materiais orgânicos (PARAMASIVAM et al., 2012). Este semiconductor apresenta três principais polimorfos: rutilo, anatase e brookita. Os mais aplicados são anatase e rutilo devido à sua facilidade de síntese, diferentemente do brookita, porque apesar de novos métodos de sínteses terem sido relatados na literatura, ainda é difícil obter a fase TiO_2 brookite pura (Y. WANG & LI, 2019). Os três principais polimorfos: anatase (sistema cristalino: tetragonal, grupo espacial: $I4_1/amd$), rutilo (sistema cristalino: tetragonal, grupo cristalino: $P4_2/mnm$) e brookita (sistema cristalino: $Pbca$ ortomórfico) são mostrados na Figura 7 (LANDMANN et al., 2012).

Figura 7 – Representação das estruturas cristalinas dos principais polimorfos de TiO_2 : (A) anatase, (B) rutila e (C) brookita.



Fonte: Adaptado de Etacheri, V. *et al.* (2015).

A fase rutilo é a mais estável do TiO_2 e pode ser sintetizada através do tratamento térmico em altas temperaturas ($> 550^\circ\text{C}$), sendo suas propriedades elétricas, ópticas e térmicas bem descritas na literatura. A fase anatase é metaestável, sendo obtida sob tratamento térmico no intervalo de temperatura entre $350 - 500^\circ\text{C}$. A fase anatase não é tão bem descrita quanto a fase rutilo, mas é conhecida por apresentar propriedades catalíticas mais eficientes e possuir melhor posicionamento de banda (ROY *et al.*, 2011).

Na escala nanométrica, o TiO_2 apresenta melhor reatividade catalítica, maior área de superfície, melhores propriedades mecânicas, elétricas e ópticas. Além disso, com o desenvolvimento da nanotecnologia, as nanopartículas de TiO_2 obtiveram grande interesse em diferentes áreas, como biomedicina, eletrônica, óptica e fotocatalise. As nanopartículas de TiO_2 têm tipicamente dimensões de 10 a 100 nm. O TiO_2 pode ser sintetizado também na forma de nanotubos, nanofibras, nanofolhas e nanocristais esféricos (MADHUSUDAN REDDY *et al.*, 2003).

Dentre as diferentes nanoestruturas, as morfologias 1D altamente organizadas tornaram-se bastante impressionantes e têm sido amplamente estudadas no campo da fotocatalise, devido ao seu transporte de carga preferencial (TIAN *et al.*, 2014). Em algumas nanoestruturas, o transporte de carga é realizado por difusão, que é afetado pela presença de armadilhas na nanoestrutura. Essas armadilhas fazem com que os elétrons injetados diminuam a velocidade de chegada ao eletrodo coletor ou, na pior das hipóteses, não consigam chegar ao destino devido ao processo de recombinação. Uma alternativa para solucionar esse problema é o uso de nanoestruturas com morfologia 1D monocristalina, alcançando um aumento na velocidade do transporte de elétrons e também retendo a capacidade de absorção de portadores de carga. Este tipo de nanoestrutura é promissora para dispositivos onde há uma alta taxa de recombinação. Dentro das nanoestruturas 1D, existem os nanofios e nanotubos, (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

2.4.1.1 Nanotubos de TiO_2

Depois de 1991, quando Iijima relatou a formação de estruturas de carbono na forma de tubos com algumas dezenas de micrômetros de comprimento e diâmetro de alguns nanômetros, o estudo e a síntese de vários materiais com essa nova morfologia tiveram expressivo aumento

(Iijima, 1991). Suas propriedades aprimoradas, como a direcionalidade e uso de diferentes materiais, fez com que esse tipo de morfologia gerasse um grande impacto tecnológico. Dos óxidos de metais de transição estudados, os NTs de TiO_2 despertaram maior interesse, graças a sua capacidade de serem utilizados em diferentes campos, especialmente no campo da produção de energia por fotocatalise. Na fotocatalise, alguns estudos demonstraram a superioridade dos NTs sobre as nanopartículas, sendo essa superioridade associada as propriedades inerentes às nanoestruturas 1D, como diminuição da recombinação, melhor separação de cargas, menor área interfásica, caminho preferencial para transporte mais rápido de cargas e melhor absorção de luz (TIAN et al., 2014).

A morfologia nanotubular fornece um aumento na qualidade principalmente quando sintetizados em matrizes perpendiculares aos substratos. Obtendo os NTs suportados pelo substrato, tem-se como vantagem não necessitar de um processo de recuperação adicional da solução após sua aplicação (XIA et al., 2003). Além disso, existem diferentes métodos sintéticos disponíveis para os NTs de TiO_2 , como anodização eletroquímica, síntese hidrotérmica e síntese *template* (MALEKSHAHI BYRANVAND et al., 2013).

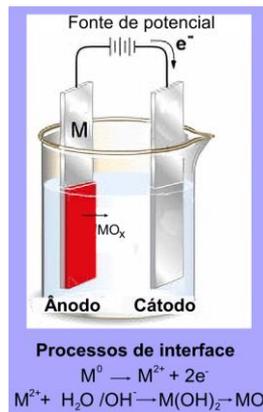
Na síntese *template*, a morfologia e as propriedades conhecidas destes materiais são usadas para reproduzir um novo *template* com características semelhantes. Essa síntese tem a vantagem de produzir nanoestruturas com dimensões e morfologias previamente controladas. Apesar dessas propriedades, o uso desse método para uma escala de produção maior é restrito pela instabilidade a longo prazo dos NTs, processamento menos simples e maior custo operacional (PANG et al., 2014).

A síntese hidrotérmica é normalmente realizada misturando o precursor de TiO_2 e uma solução de NaOH altamente concentrada, com posterior tratamento térmico sob temperaturas que variam entre 110 e 150°C. Este método de síntese permite a produção de NTs com uma boa relação diâmetro-comprimento e possui a vantagem de ser um método simples para a produção em larga escala. Por outro lado, o uso de soluções concentradas de NaOH, longos tempos de reação e difícil controle do tamanho dos NTs são algumas limitações do método sintético (CUI et al., 2012).

O método de síntese de NTs por anodização eletroquímica é basicamente realizado em uma célula de dois eletrodos, onde um potencial elétrico é aplicado para que a reação ocorra. Para a formação dos poros, uma solução eletrolítica contendo íons fluoreto (NH_4F e HF) é aplicada. A anodização eletroquímica tem a vantagem de formar NTs suportados em substratos, uma boa relação diâmetro e comprimento, crescimento altamente organizado e produção

simples. A anodização eletroquímica possui como desvantagem a contaminação dos nanotubos produzidos com íons fluoreto (PANG et al., 2014). O processo é realizado em uma célula eletroquímica (Fig. 8), onde é aplicado potencial necessário para oxidar o anodo de Ti. A formação da estrutura porosa é afetada pelos parâmetros de síntese e, principalmente, pela presença dos eletrólitos fluorados (ROY et al., 2011).

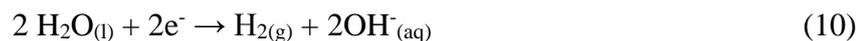
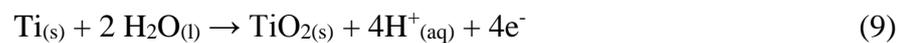
Figura 8-Exemplo ilustrativo de uma célula eletroquímica utilizada no processo de anodização eletroquímica



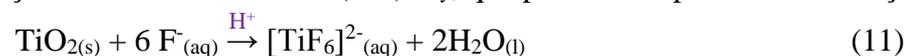
Fonte: Adaptado de Macak, J.M. *et al.* (2007).

A formação dos NTs de TiO₂ (Fig. 9) ocorre em três estágios principais (MACAK et al., 2007):

I. Com a aplicação do potencial, uma camada de óxido de TiO₂ (Eq. 9) é formada com o oxigênio presente na água, enquanto no contra eletrodo é produzido hidrogênio e íons hidróxido (Eq. 10);



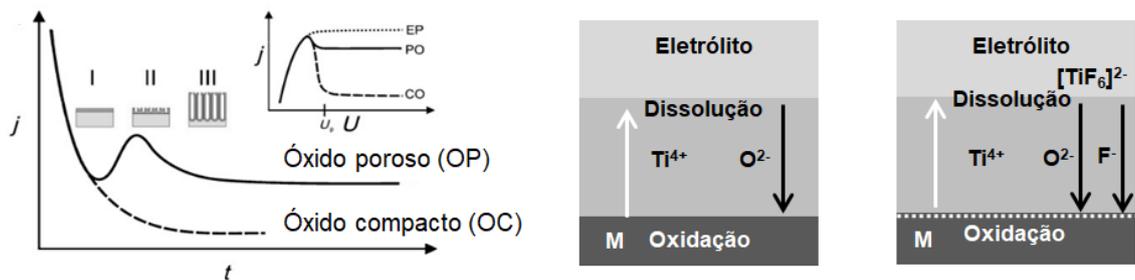
II. Os íons fluoreto são atraídos e interagem com a superfície do óxido, onde há uma competição entre a dissolução da camada de óxido (Eq. 11) e da formação direta do complexo [TiF₆]²⁻ (Eq. 12). São gerados poros na camada de óxido e o complexo [TiF₆]²⁻ solvata a superfície do poro, prevenindo a formação de uma camada de Ti(OH)_xO_y, que poderia atrapalhar a anodização;



III. Os íons fluoreto continuam migrando para a camada de óxido, o que causa o crescimento do tubo.

A concentração adequada de íons fluoreto é essencial ao processo e sua variação pode implicar em diferentes situações. Caso a concentração de íons fluoreto não exceda 0,05%, não há a formação dos NTs, pois os íons Ti^{4+} interagem com os íons O^{2-} da água e formam a camada de óxido. Quando a concentração de íons fluoreto na solução é aproximadamente 1%, boa parte dos íons Ti^{4+} interagem com os íons F^- formando o complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$ e não há formação da camada de óxido. O ideal, é uma concentração intermediária de íons fluoreto, gerando uma competição entre a formação do complexo solúvel $[\text{TiF}_6]^{2-}$ com a formação da camada de óxido metálico TiO_2 . Sob essas condições, ocorre efetivamente a formação de NTs de TiO_2 (ROY et al., 2011).

Figura 9- (a) Gráficos de densidade de corrente em função do tempo na formação dos nanotubos de TiO_2 . (b) Esquema do processo de formação de camada de TiO_2 e (c) da migração dos íons fluoreto para a formação de NTs de TiO_2 .



Fonte: Adaptado de Roy, P. *et al.* (2011).

A variação na composição do eletrólito é um dos parâmetros que possibilita a obtenção de morfologias altamente organizadas. Alguns trabalhos mostraram que o uso de eletrólitos não aquosos produz nanoestruturas com paredes laterais mais homogêneas com melhor organização em comparação ao uso de eletrólitos aquosos. O uso de eletrólitos orgânicos, como o etileno glicol ou DMSO, permite o crescimento de uma morfologia hexagonal quase perfeita com uma espessura de centenas de micrômetros. Esses eletrólitos permitem a síntese de nanotubos mais longos e com um diâmetro maior devido à pequena quantidade de água presente no eletrólito (ROY et al., 2011).

A morfologia dos tubos é importante na absorção de luz e pode ser controlada através dos parâmetros utilizados no processo de anodização eletroquímica. O tamanho dos nanotubos pode ser controlado através do tempo de anodização e da taxa de *etching* (em tradução livre,

taxa de gravação). Após os primeiros minutos do processo, o crescimento dos NTs é controlado pela difusão dos íons fluoreto da superfície para o fundo do tubo e, ao mesmo tempo, pelo transporte das espécies de $[\text{TiF}_6]^{2-}$ para fora do tubo (XIA et al., 2003). Desta forma, quanto maior o tempo de anodização, maior o comprimento dos nanotubos. Para o *etching*, quanto maior a taxa, melhor a organização dos nanotubos. O diâmetro do tubo possui relação direta com o potencial aplicado durante a eletrólise. Foi verificado que com o aumento do potencial de anodização, são observados tubos de maior diâmetro interno, e que a relação entre os dois parâmetros é linearmente dependente (MACAK et al., 2007).

Com toda a engenharia estrutural promovida, resultados significativos foram alcançados com a absorção de luz para o TiO_2 . Entretanto, o *band gap* do material permanece assumindo valores de 3,2 eV para a anatase e de 3,0 eV para o rutilo, que resulta na absorção de uma faixa que varia entre 3 a 5% da radiação solar incidida, resultando em baixa eficiência nos processos fotocatalíticos (FREITAS et al., 2018). Dessa forma, se faz necessário ampliar a região de absorção dos NTs de TiO_2 para melhorar a absorção de luz solar. Diferentes estratégias são aplicadas, como a dopagem dos nanotubos com diferentes metálicos ou não metálicos ou através de sensibilizações, tanto com corantes orgânicos quanto com nanopartículas, alcançando melhores resultados na absorção dos materiais produzidos (KSHIRSAGAR & KHANNA, 2018; Y.-P. YUAN et al., 2014).

2.4.2 Métodos para aumentar a eficiência de absorção de luz do TiO_2 .

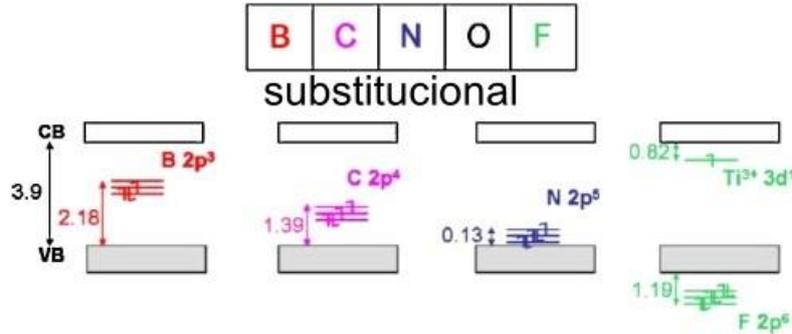
2.4.2.1 Dopagem dos nanotubos

Para ativar a absorção da luz visível nas nanoestruturas de TiO_2 , uma estratégia utilizada é a dopagem com elementos variados, tanto metálicos como não metálicos. A dopagem visa a modificação da estrutura eletrônica do TiO_2 a fim de modificar suas propriedades ópticas e ampliar a sua absorção de luz (EL RUBY MOHAMED & ROHANI, 2011).

A adição de elementos como nitrogênio e carbono, proporciona a criação de estados doadores e aceitadores na estrutura de bandas e a consequente redução da energia de bandas, ampliando a absorção no visível (Fig. 10). Os efeitos da dopagem são controlados pela localização e posição dos estados *intragap* produzidos por impurezas introduzidas, que influenciam diretamente os processos de absorção de luz, atividade fotocatalítica e processos de recombinação (CHEN & BURDA, 2008). O sistema de TiO_2 dopado com N é o mais estudado, em relação aos elementos não metálicos. Em geral, a introdução de nitrogênio produz

um estado entre a banda, próximo à banda de valência do TiO_2 , devido à menor carga nuclear efetiva e à maior energia de seus estados 2p (DOZZI & SELLI, 2013). A disposição dos estados aceitadores está ilustrada na Figura 10 para os nanotubos dopados com B, C, N e F.

Figura 10-Posicionamento dos estados intragap obtidos após dopagem dos nanotubos de TiO_2 com elementos não metálicos.

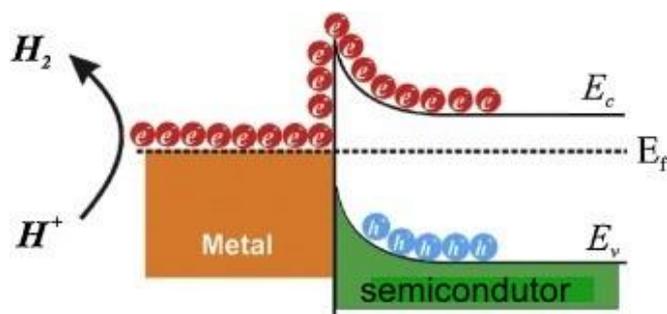


Fonte: Adaptado de Dozzi, M.V. *et al.* (2013).

Elementos metálicos também são estudados para melhorar as propriedades ópticas fotocatalíticas do TiO_2 . A inserção de íons metálicos pode ajudar a melhorar a capacidade de absorção de luz e a separação dos portadores de carga de TiO_2 através da criação de estados *intragap*, criação de mecanismos de captura de elétrons, efeito de ressonância plasmônica e incorporação de novos estados de energia, onde vanádio e cromo apresentam melhores resultados de absorção após dopagem (ROY *et al.*, 2011).

A criação de um mecanismo de captura de elétrons funciona basicamente, com a formação de uma barreira na interface semicondutor-metal chamada barreira Schottky (Fig. 11); Essa barreira facilita a migração de elétrons foto gerados no semicondutor para o metal, gerando um maior acúmulo de elétrons disponíveis para reações fotocatalíticas. O uso de dopagem com elementos metálicos modifica o mecanismo de transferência de elétrons que depende dos níveis de Fermi do semicondutor e do metal de dopagem. Para semicondutores do tipo n, os elétrons são transferidos da BC do elemento com o nível mais alto de Fermi para aquele com o mais baixo, gerando flexão da banda para cima (KUMARAVEL *et al.*, 2019).

Figura 11 – Esquema da formação da barreira Schottky



Fonte: Adaptado de Kumaravel, V. *et al.* (2019).

Outro fator que influencia a melhoria das propriedades fotocatalíticas é a função trabalho do metal dopante, pois quanto maior sua função trabalho, maior será seu nível de Fermi e, conseqüentemente, uma barreira Schottky será mais facilmente formada entre a BC de TiO_2 e o nível de Fermi do metal. Assim, elétrons fotoexcitados não serão capazes de retornar ao TiO_2 e, portanto, a taxa de recombinação diminuirá aumentando a eficiência da produção de H_2 (KUMARAVEL *et al.*, 2019).

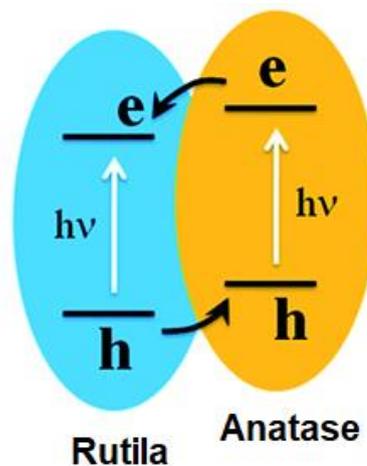
A atividade fotocatalítica do TiO_2 foi melhorada também através do uso de nanopartículas de metais nobres, como Au, Ag e Pt, devido ao efeito da ressonância plasmônica de superfície (do inglês *Surface Plasmon Resonance*, SPR). A ampliação da absorção da radiação solar e das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 ocorre devido à indução das interações da luz visível com os campos elétricos oscilantes, mediante a SPR das nanopartículas metálicas (NGUYEN *et al.*, 2017). Outro fator importante é a produção de elétrons de alta energia nas nanoestruturas de metais nobres induzidos pelo efeito plasmônico, esses elétrons de alta energia têm a capacidade de injetar elétrons na banda de condução de TiO_2 e difundir este em direção à superfície (YU *et al.*, 2006). Esse fenômeno produz heteroestruturas com um melhor desempenho fotocatalítico, pois consegue aumentar a quantidade de elétrons disponíveis na superfície do fotocatalisador para participar de reações como produção de hidrogênio e fotodegradação.

2.4.2.2 Homojunções TiO_2 - TiO_2

O polimorfismo permite que o mesmo composto possua diferentes fases cristalinas. As propriedades ópticas e estruturais variam de acordo com a estrutura, fazendo com que seja possível formar homojunções do mesmo composto, como no caso dos óxidos Gd_2O_3 e TiO_2 . No caso do TiO_2 , foram reportadas as combinações entre as fases rutila, anatase e brookita.

Dentre as combinações, a mais conhecida é a formação do TiO₂ P25 (Fig. 12), que consiste em 75% de anatase (3,2 eV) e 25% de rutila (3,0 eV). A diferença na energia de banda permite uma melhoria na eficiência da separação dos transportadores de carga e, ao mesmo tempo, produz uma redução dos processos de recombinação e uma melhor eficiência na produção de H₂ (Y. P. YUAN et al., 2014).

Figura 12-Esquema do acoplamento de bandas da homojunção do TiO₂ P25.



Fonte: Adaptada de Yuan, Y. P. *et al.* (2014).

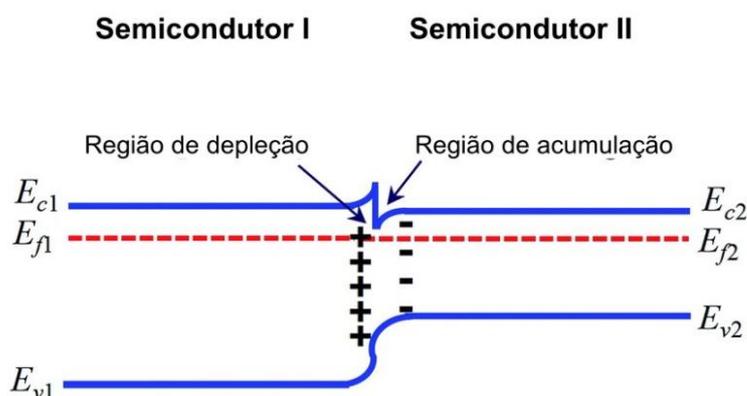
2.4.2.3 Heterojunções TiO₂ – Semicondutores

A formação de heterojunções entre dois semicondutores consiste no alinhamento de bandas na interface (Fig. 13) a fim de melhorar o processo de separação de carga. Os diferentes níveis de Fermi produzem uma flexão entre as bandas. Para semicondutores do tipo n, como TiO₂, os elétrons fluem do semiconductor com o nível mais alto de Fermi para o nível mais baixo até que um equilíbrio seja formado, gerando um acúmulo de elétrons na heteroestrutura. Desta forma, provoca um aumento na eficiência de absorção de luz e no processo de separação de carga.

Ao projetar uma heterojunção para o processo de produção de hidrogênio, alguns fatores necessitam ser levados em consideração. Entre eles, é necessário garantir que haverá um posicionamento adequado das bandas de valência e de condução para que ocorra simultaneamente a produção de O₂ e H₂. Essa condição implica que o semiconductor possua uma grande energia de bandas, limitando sua capacidade de absorção de luz. De modo a antagonizar

essa condição, o semiconductor que sensibilizará o TiO_2 deve ter uma menor energia de banda para absorver a radiação solar na região visível e, além disso, deve ter uma BC mais negativa para aumentar a vida útil dos elétrons foto gerados e maior força eletromotriz para maior velocidade de transferência eletrônica (Y.-P. YUAN et al., 2014).

Figura 13 - Esquema ilustrativo das propriedades eletrônicas da heterojunção de dois diferentes semicondutores.



Fonte: Adaptada de Yuan, Y. P. *et al.* (2014).

Dentre os semicondutores que podem ser associados ao TiO_2 , destacam-se os semicondutores nanocristalinos coloidais, comumente chamados de *Quantum Dots* (QDs). Os QDs possuem posição de destaque na sensibilização de NTs de TiO_2 devido a sua capacidade de absorver luz na região do UV, visível e infravermelho próximo, facilidade de produção de éxcitons e devido ao ajuste da largura de banda através da modulação do tamanho das partículas (KOUHNAVARD et al., 2014).

Um exemplo é o sistema reportado por Yang e colaboradores, no qual foi sintetizado nanocompósito de NTs de TiO_2 e CdSe QDs, usando uma técnica de deposição eletroquímica. Este trabalho demonstrou o aumento da absorção de luz na região visível devido ao *band gap* dos CdSe QDs. Os NTs de TiO_2 com CdSe QDs foram utilizados como fotoanodo para a degradação do ácido antraceno-9-carbonil (ACA) e atingiram a degradação de todo o corante quando o fotoanodo foi iluminado com um LED de 550 nm (YANG et al., 2010). Peng e colaboradores, relataram a preparação de um fotoanodo de nanopartículas de TiO_2 sensibilizadas com CuInS_2 QDs usando o método linking-SILAR. Nesse caso, eles conseguiram aumentar a absorção de luz do fotoanodo na região de 400 nm para 800 nm e essas nanopartículas de TiO_2 - CuInSe_2 foram aplicadas como ânodo de célula solar, onde atingiram uma eficiência de 1,85% (PENG et al., 2013). Li e colaboradores, realizaram um estudo de TiO_2

NTs sensibilizados com CdS QDs e descobriram que a presença de CdS QDs não apenas aumentou a absorção na região, mas também aumentou a eficiência do processo de produção fotocatalítico de H₂ em 43,4% sob iluminação visível (C. LI et al., 2010).

2.5 QUANTUM DOTS (QDs)

Dentre os semicondutores que podem ser associados ao TiO₂, destacam-se os semicondutores nanocristalinos coloidais, comumente chamados de *Quantum Dots* (QDs), cujo tamanho varia de 1 à 10 nm (LESNYAK et al., 2012). Semicondutores na escala macrométrica (bulk) não apresentam dependência da energia de gap com relação ao tamanho das partículas. Já quando reduzidos as três dimensões na escala nano, o número de átomos presentes na superfície dos nanocristais é uma larga fração do total, além de que as propriedades intrínsecas dos semicondutores mudam devido aos efeitos quânticos ligados aos tamanhos, intitulado de confinamento quântico (ALIVISATOS, 1996; GAPONENKO, 1998). Como o diâmetro das partículas é inferior ao raio de Bohr do semicondutor, ocorre um forte confinamento quântico, fazendo com que o buraco e o elétron não possam ser consideradas partículas independentes (BAKKERS, 2001). Sua energia no estado fundamental é definida na Equação 13 (BRUS, 1984):

$$E(QD) = E_g(bulk) + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - A \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty R} \quad (13)$$

Onde, E é a energia de banda do nanocristal, E_g é a energia de banda do semicondutor, o segundo termo da equação descreve o confinamento quântico e o terceiro termo da equação descreve a repulsão coulombica do par elétron-buraco. O term \hbar é a razão entre a constante de Planck e 2 π , m₀ é a massa do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, m_e^{*} e m_h^{*} são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, R é o raio do nanocristal e A é uma constante e depende da transição a ser estudada e ϵ_∞ é a alta frequência relativa da constante dielétrica do meio.

Vários QDs foram aplicados em dispositivos fotocatalíticos, como os QDs binários do tipo II-VI (CdS, CdSe e CdTe), III-V (InP e InAs) e IV-VI (PbS e PbTe) (PU et al., 2018). O CdSe e o CdS mostraram uma melhora na atividade fotocatalítica devido à sua absorção visível de radiação e seu acoplamento de banda apropriado com os vários semicondutores de grande energia de banda, principalmente o TiO₂. Um exemplo é o sistema reportado por Jia e colaboradores, que produz uma heterojunção composta por TiO₂/CdSe/ZnSe para a produção

fotoeletroquímica de H_2 , observando a transferência eletrônica com efeito de cascata, sendo o elétron transferido do $ZnSe$ ao TiO_2 devido ao correto posicionamento das bandas de energia, aumentando a eficiência do processo de produção de H_2 . (JIA et al., 2019). Gonzalez e colaboradores, realizaram um estudo do efeito do tempo de síntese de CdS QDs na sensibilização de NTs de TiO_2 produzido eletroquimicamente, descobrindo que ao variar o tempo de síntese, diferentes distribuições de tamanho podem ser obtidas, além disso, os autores avaliaram a aplicação de NTs de TiO_2 - CdS QDs para a produção fotocatalítica de H_2 e concluíram que uma distribuição uniforme de tamanho de QDs aumenta a eficiência do processo de produção de H_2 , enquanto uma distribuição variada de tamanho de partícula pode aumentar os processos de recombinação se não for controlado a ordem de deposição (GONZÁLEZ-MOYA et al., 2016).

Apesar destes QDs baseados em Cd possuírem excelentes propriedades ópticas, seu uso é limitado devido a toxicidade dos seus respectivos íons em solução. Como alternativa, nanopartículas ternárias do grupo I-III-VI₂ ($AgInSe_2$, $AgInS_2$, $CuInSe_2$ e $CuInS_2$) se mostram como promissores sistemas, por possuir propriedades ópticas similares a sistemas de cádmio, além de menor toxicidade em seus íons (TSOLEKILE et al., 2017). Esses materiais têm um alto coeficiente de absorção de luz, baixa toxicidade e energia de banda adequada. Além disso, eles têm a capacidade de modificar suas propriedades eletrônicas e sua região de absorção de luz através do controle composicional dos precursores (REGULACIO & HAN, 2016). Esse fenômeno ocorre devido a estabilidade dos nanocristais em composições não-estequiométricas, causando a variação nas propriedades eletrônicas e ópticas com a mudança de composição (TSOLEKILE et al., 2017). Tais propriedades fizeram com que as nanopartículas ternárias se mostrassem ativas para aplicações fotocatalíticas, tais como fotodegradação de poluentes orgânicos, produção de células solares e reações de produção de H_2 (WU et al., 2015) e (KOBOSKO et al., 2017).

Kobosko et al. estudaram a sensibilização dos NTs de TiO_2 com nanocristais de $AgInS_2$ e de $ZnAgInS_2$ para aplicações fotocatalíticas. Foi demonstrado que houve melhoria nos processos de absorção de luz e na separação de transportadores de carga. Esses sistemas foram avaliados na produção de células solares e as eficiências de conversão de energia chegaram em 2,25% (KOBOSKO et al., 2017). Santra et al., sensibilizaram NTs de TiO_2 com nanocristais de $CuInS_2$ através de um método eletroforético. A sensibilização proporcionou uma maior velocidade de injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 , que se refletiu em melhorias na eficiência da fotoconversão e na menor recombinação de portadores de carga. Além disso, foi realizada uma camada de CdS para obter melhor passivação e foi obtido, através da

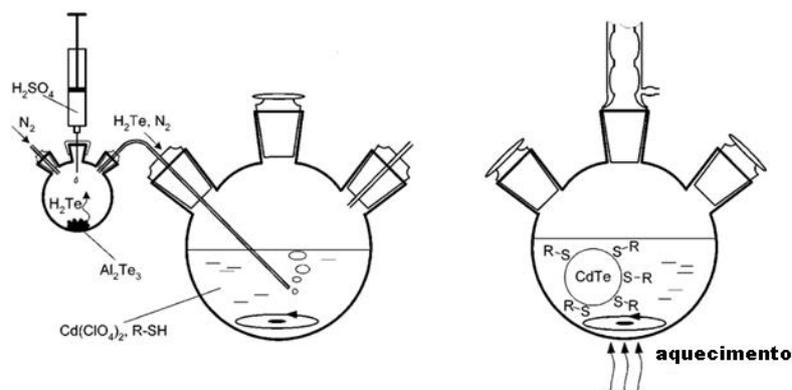
heterojunção, uma maior sinergia do sistema, melhorando a absorção de luz na região visível (SANTRA et al., 2013).

2.5.1 Metodologias de síntese de QDs

A síntese de nanocristais de semicondutores sofreu grandes alterações no decorrer dos anos, com o objetivo de otimizar as propriedades ópticas e estruturais dos QDs, além de obter metodologias mais limpas e sustentáveis, aplicáveis em larga escala. Os pioneiros na síntese de QDs foram Ekimov e Onuschenko, que reportaram a síntese de nanocristais do tipo II-VI em matrizes vítreas (SILVA et al., 2010). Entretanto, a metodologia não permitia o controle do tamanho dos nanocristais obtidos, sendo chave para o desenvolvimento de novas metodologias. Ablação a laser, aplicação de matrizes do tipo sol-gel e métodos *co-sputtering* proporcionaram grandes avanços na obtenção de nanocristais em meio coloidal (ALFASSI et al., 1982; J.-P. GE et al., 2006; PILENI, 1997; ZELAYA-ANGEL & PICOS-VEGA, 1999).

Entretanto, o grande avanço em termos de síntese ocorreu na década de 90, quando Murray et al, desenvolveram a metodologia orgânica para a síntese de QDs do tipo II-VI, onde nanopartículas de CdS, CdSe e CdTe foram obtidas com baixa polidispersividade e altos rendimentos quânticos, que chegam a 80% (Murray et al., 1993). Na mesma década, Rogach et al. desenvolveram a mais bem sucedida metodologia em meio aquoso para a síntese de QDs baseados em cádmio, sendo tais nanopartículas estabilizadas pelo tioglicerol com estabilidade em meio aquoso (A. ROGACH & KATSIKAS, 1996). A metodologia (Fig. 14) consiste na redução em meio ácido do telúrio, que forma o gás pirofórico e bastante tóxico H_2Te , transferido por meio de uma canola para um balão contendo o precursor de cádmio e o estabilizante tiólico. Essa classe de compostos tiólicos foi amplamente utilizada como estabilizante de nanocristais e ambos trabalhos abriram um leque de aplicações para estes materiais, devido a facilidade na síntese e nas excelentes propriedades ópticas.

Figura 14- Esquema da metodologia aquosa desenvolvida para a síntese de nanocristais de CdTe por Rogach et al.



Fonte: Adaptado de Rogach *et al.* (1996).

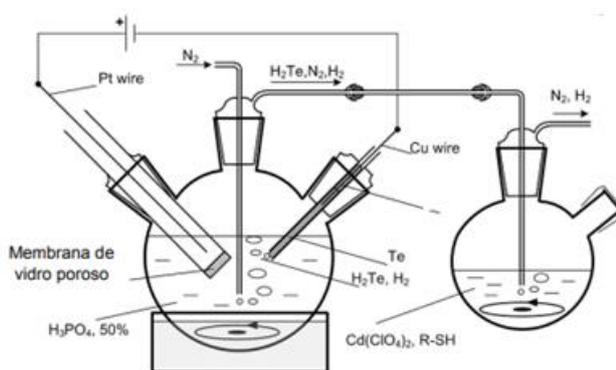
Entretanto, os precursores utilizados na síntese em rota orgânica descrita por Murray são pirofóricos e tóxicos, e a resolubilização dos nanocristais em meio aquoso provoca redução drástica de seu rendimento quântico. Já a metodologia proposta por Murray, produz nanocristais utilizando também reagentes pirofóricos, que apresentam risco para o operador. A busca por novas metodologias mais limpas proporcionou a síntese em meio aquoso utilizando agentes redutores, como o borohidreto de sódio (NaBH_4), produzindo as nanopartículas em solução. Entretanto, o agente redutor é tóxico e mantém-se ativo após o processo de síntese, implicando uma etapa de purificação para posterior aplicação (ZHANG et al., 2003).

Os estabilizantes, moléculas orgânicas que na superfície permitem as nanopartículas permanecerem em sua forma coloidal em solução, são de extrema importância para a estabilidade em solução e também na ancoragem das nanopartículas na superfície do TiO_2 . Moléculas como o ácido cítrico, glutatona, ácido tioglicólico (TGA) e principalmente o (MPA) são aplicados como agente estabilizante e como ponte para a sensibilização do TiO_2 . (P.-N. LI et al., 2017).

A necessidade de novas metodologias mais ecológicas levou ao estudo e desenvolvimento de novos métodos de síntese para DQs, como a síntese eletroquímica. Características como a não necessidade do uso de agentes redutores e a formação de partículas controladas por eletrorredução de precursores de calcogênio, tornam a síntese eletroquímica uma alternativa atraente e ambientalmente viável (RIBEIRO et al., 2013). Além disso, vários estudos demonstraram que, com o método de síntese eletroquímica, QDs com propriedades semelhantes às obtidas por outros métodos sintéticos podem ser produzidos. Por exemplo,

Penner et al, 2000, relataram a síntese de QDs de CdS suportadas eletroquimicamente em filmes de grafite. Neste trabalho, um metal foi depositado e oxidado eletroquimicamente e, depois o oxigênio foi deslocado com o HX para sintetizar um semiconductor MX em uma superfície de grafite. Com esta metodologia observaram que os QDs tinham bons rendimentos quânticos e eram estáveis em solução (PENNER et al, 2000). Um estudo Rogach et al, 2007. Foi estudada a síntese eletroquímica de CdTe, CdS, CdSe QDs. Basicamente, foram utilizados precursores na forma de gás H_2S , H_2Te e H_2Se que foram injetados no reator com uma solução ácida em que o calcogeneto é reduzido, como mostra a Figura 15 (A. L. ROGACH et al., 2007).

Figura 15- Esquema representativo para a síntese de QDs mediante a via electroquímica.



Fonte: Adaptado de Rogach *et al.* (1996).

Os QDs sintetizados por essa metodologia têm propriedades semelhantes às produzidas quimicamente. Han et al, 2013, relataram a formação de CdSe QDs por síntese eletroquímica. Nesse caso, os autores usaram uma solução precursora de Cd^{+2} juntamente com a TGA como estabilizador e um eletrodo de selênio (Se) como fonte de íons Se^{-2} . Com essa nova metodologia, os autores conseguiram controlar o tamanho dos QDs obtidos, controlando a redução de Se (J. HAN et al., 2013). Ribeiro et al, 2013, desenvolveram recentemente um novo método de síntese eletroquímica de QDs em meio aquoso e pH alcalino, evitando não apenas o uso de agentes redutores químicos, mas também a formação de H_2Te . Nesta nova metodologia de síntese, os calcogenetos são reduzidos usando uma rede de aço inoxidável como eletrodo, conseguindo controlar a formação dos QDs a través do controle dos parâmetros eletroquímicos (RIBEIRO et al., 2013).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal a fabricação de um sistema altamente organizado de NTs de TiO_2 sensibilizados com QDs ternários de AgIn_5Se_8 para melhoria de suas atividades fotocatalíticas na produção de hidrogênio fotoquímica e fotoeletroquimicamente.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos podemos citar:

- Síntese matrizes de NTs de TiO_2 altamente organizados e suportados em um substrato de titânio usando o método de anodização eletroquímica;
- Síntese de AgIn_5Se_8 -MPA QDs em meio aquoso via eletroquímica;
- Estudo do mecanismo de formação e crescimento de AgIn_5Se_8 QDs durante o processo de eletrossíntese e tratamento térmico;
- Caracterização óptica e estrutural dos NTs de TiO_2 , e dos AgIn_5Se_8 QDs, bem como a heterojunção presente dos semicondutores através de diferentes técnicas, como: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de UV-Vis, espectroscopia de refletância difusa, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Definição (HRTEM);
- Estudo das propriedades fotoeletroquímicas dos fotoanodos sensibilizados produzidos por meio de um sistema PEC;
- Estudo do efeito do tempo na sensibilização do NTs de TiO_2 com os AgIn_5Se_8 QDs nos processos de quebra da molécula de água por meio fotocatalítico e fotoeletrocatalítico.

4 EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Todos os reagentes e solventes empregados são de grau analítico e utilizados sem purificação adicional. Selênio elementar (Se^0 , pó de 100 mesh, 99,9 %, Aldrich), nitrato de prata (AgNO_3 , $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), nitrato de índio (III) ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$, $\geq 99,99\%$, Sigma-Aldrich), grafite (pó com tamanho de partícula $< 20 \mu\text{m}$, Aldrich), ácido 3-mercaptopropiônico ($\pm 98\%$, Aldrich), ácido cítrico (99,5 +%, Aldrich), perclorato de sódio (NaClO_4 , 98%, Sigma-Aldrich), sulfito de sódio (Na_2SO_3 , 98%, Synth), NH_4F (98%, Synth), Titânio (folhas, 98,6 %, Synth), etileno glicol (ETG, 99 %, Synth), Acetona (98%, Synth) e Etanol (99,5 %, Dinâmica). Nos experimentos foi utilizada água deionizada (18,2 $\Omega\cdot\text{cm}$).

4.2 PROCEDIMENTOS

4.2.1 Anodização do Ti e produção dos NTs de TiO_2

O processo de anodização para síntese sono-eletroquímica dos NTs de TiO_2 seguiu procedimento reportado pelo Grupo de Materiais Avançados Nanoestruturados coordenado pela professora Giovanna Machado. As folhas de Titânio foram cortadas com dimensões de 2cm x 4cm x 1mm e posteriormente passaram por um processo de limpeza em duas etapas. A primeira ocorre através de uma lavagem com acetona em banho ultrassônico de baixa potência (Ultracleaner 1600 A) por 10 minutos, e a segunda lavagem com uma mistura de Dextran e água deionizada, por 10 min. Finalmente, as folhas de Titânio foram secas sobre atmosfera de nitrogênio.

Para a síntese sono-eletroquímica dos nanotubos de TiO_2 foi utilizada uma fonte de corrente contínua CC (Supplier AC POWER SOURCE) e um conjunto de dois eletrodos, sendo uma folha de titânio (eletrodo de trabalho) e um eletrodo de cobre (contra-eletrodo). Os eletrodos foram polarizados a 30 V por 30 min (Fig. 16), tendo como eletrólito uma solução de etilenoglicol 0,7% (m/m) NH_4F e 10% (m/m) água deionizada. Toda a eletrólise foi conduzida sob ultrassom. Após a anodização fez-se o tratamento térmico a 400°C por 3 h (Forno resistivo EDG 10P-S), em atmosfera oxidante, para transição de fase, obtendo a fase anatase do TiO_2 .

Figura 16 - Célula eletroquímica para anodização das folhas de Ti.



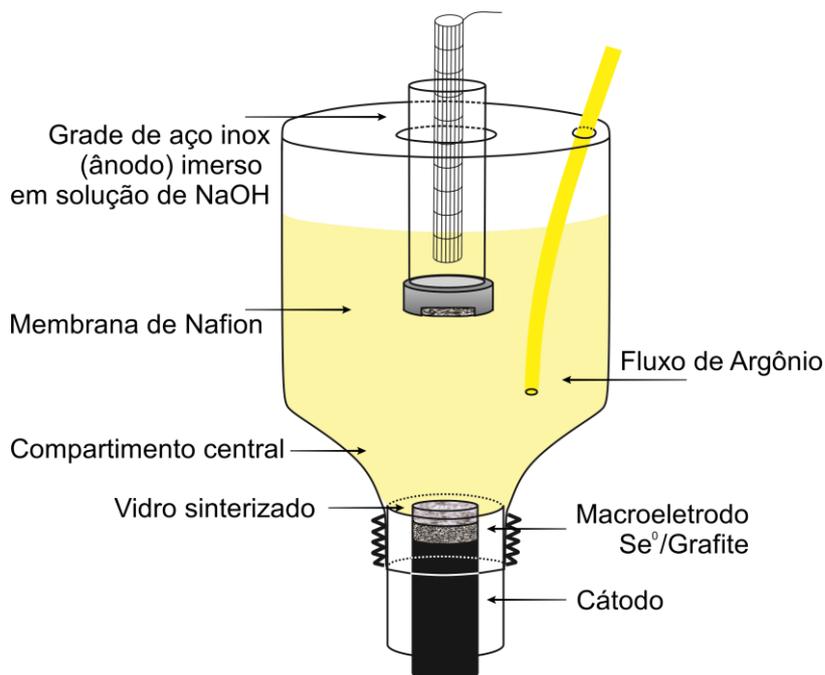
Fonte: O autor (2020).

4.2.2 Síntese dos nanocristais de AgIn_5Se_8

A eletrossíntese dos nanocristais semicondutores de AgIn_5Se_8 foi utilizada através de uma célula eletroquímica de cavidade (SOUSA et al., 2020). A célula é demonstrada em detalhes na Fig 17. O compartimento catódico foi preparado com uma mistura de 16,64 mg (0,2107 mmol) de selênio e 50 mg (4,263 mmol) de grafite, onde essa mistura foi prensada sob pressão de $3,2 \text{ kg.cm}^{-2}$ por 10 minutos, formando o macroeletrodo catódico. Um vidro sinterizado, previamente sonicado com uma solução saturada de NaClO_4 , foi colocada na parte superior do macroeletrodo, a fim de evitar a dispersão de grafite na solução, facilitar a migração de íons Se^{2-} e diminuir o potencial de junção líquida. O ânodo foi uma malha de aço inoxidável, imerso em solução de NaOH 0,1 M, separado do compartimento central por uma membrana semi-permeável de Nafion[®] (FREITAS et al., 2018).

No interior da célula de cavidade foi condicionada uma solução contendo os precursores metálicos In^{3+} e Ag^+ sob a forma de complexos com os ligantes ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) e ácido cítrico desprotonados. Após a formação dos coloides, os ligantes atuaram como estabilizantes. Para a síntese, uma solução precursora foi preparada com uma proporção de composição $\text{Ag}:\text{In}$ de 1:5, para a qual foram adicionados 800 μL de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 160 μL de AgNO_3 , 120 μL de MPA e 124 mg de ácido cítrico em 100 mL de água mili-Q (18,2 Ω). Depois disso, o pH foi ajustado para 8 com uma solução de NaOH 1M, a fim de facilitar a formação dos complexos.

Figura 17 - Célula eletroquímica de cavidade utilizada para síntese dos QDs de AgIn_5Se_8 .



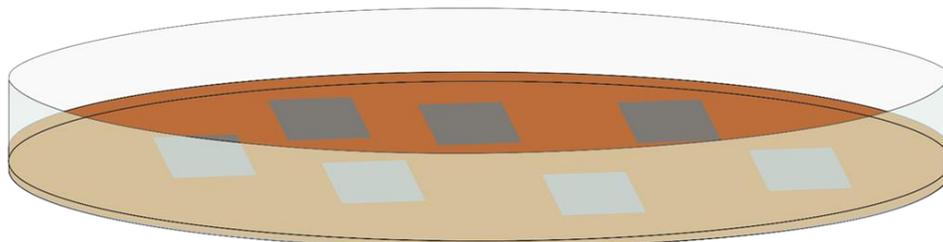
Fonte: O autor (2020).

A eletrólise foi conduzida no potenciostato Metrohm PGSTAT 30 Autolab equipado com o software Nova 2.1 aplicando uma corrente constante de -30 mA e uma carga suficiente para reduzir completamente todo o selênio, $38,9 \text{ C}$. A eletrossíntese foi realizada em atmosfera de argônio para evitar interferência de oxigênio. Após o término do processo de eletrólise, o produto foi colocado em um balão de fundo redondo e aquecido a uma temperatura de 100°C por 1h para permitir o crescimento das partículas.

4.2.3 Sensibilização dos NTs de TiO_2

Os nanotubos de TiO_2 foram imersos em uma dispersão de AgIn_5Se_8 QDs de concentração $0,6 \text{ mg.mL}^{-1}$ por diferentes tempos 2, 6, 12, 24 e 48 h, a temperatura ambiente e sem agitação. As placas, de mesma área, foram dispostas numa placa de Petri, como apresentado na Figura 18. Após a imersão, os fotoanodos foram lavados com água deionizada por 3 vezes, secos em ar e guardados no escuro antes das caracterizações. O experimento foi dimensionado para determinar o tempo ideal de imersão que conduz espessura/distribuição de nanocristais adequada que leve a um melhor balanço entre inibição de recombinação de cargas e transferência de cargas (injeção de elétrons e redução de buracos) (ZHAO et al., 2016).

Figura 18 - Esquema experimental das chapas com os NTs de TiO_2 para a sensibilização com os AgIn_5Se_8 QDs.



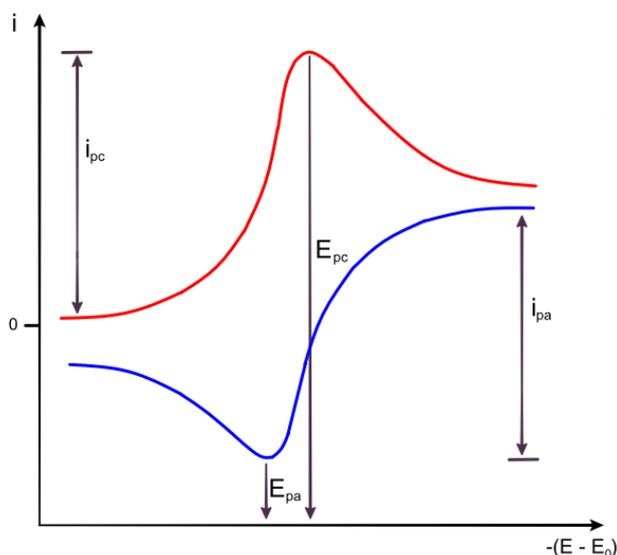
Fonte: O autor (2020).

4.2.4 Caracterização eletroquímica

Para a aquisição dos dados eletroquímicos, as medições foram realizadas em uma photoelectrochemical cell (PEC), conforme apresentada na Figura 19. Os resultados das medições foram coletados utilizando a interface do potenciostato AUTOLAB pensalab, com *software* programa NOVA 1.11. No arranjo de três eletrodos, utilizou-se uma folha de Pt como contra-eletrodo, um eletrodo Ag/AgCl ($3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$) como eletrodo de referência e como eletrodos de trabalho as amostras de NTs de TiO_2 e NTs sensibilizados com AgIn_5Se_8 QDs. Para melhorar a condutividade da solução, diminuir os processos de recombinação e evitar a fotocorrosão dos AgIn_5Se_8 QDs, as medidas foram realizadas em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{S}$ de concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Para os testes simulando o espectro da radiação solar, foi utilizada uma lâmpada de xenônio (250 – 2500 nm) com potência máxima de 300 W, utilizando o filtro AM 1.5 G modelo 81094 padrão ASTM (Newport, Stratford).

Foram realizados quatro testes eletroquímicos para a caracterização das amostras de NTs de TiO_2 e NTs de $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDs com diferentes tempos de sensibilização. Os testes eletroquímicos realizados foram: voltametria cíclica, espectroscopia eletroquímica de impedância, cronoamperometria e curvas $I \times V$.

Figura 20 - Exemplo de resposta obtida no ensaio de VC.



Fonte: Adaptado de Wang (2006).

Geralmente, ao realizar um estudo com VC são realizados estudos de diferentes janelas eletroquímicas de potencial para conhecer, em detalhe, as áreas onde os eventos de interesse ocorrem. Além disso, também são realizados estudos de velocidade de varredura para encontrar as condições adequadas para verificação dos eventos eletroquímicos de interesse.

Inicialmente, realizou-se um estudo para conhecer os potenciais onde ocorrem os processos de oxidação e redução da água e os potenciais onde ocorre a oxidorredução de Ti^{3+} para Ti^{4+} . Por fim, fez-se o estudo do eletrólito, para determinação da janela eletroquímica ideal.

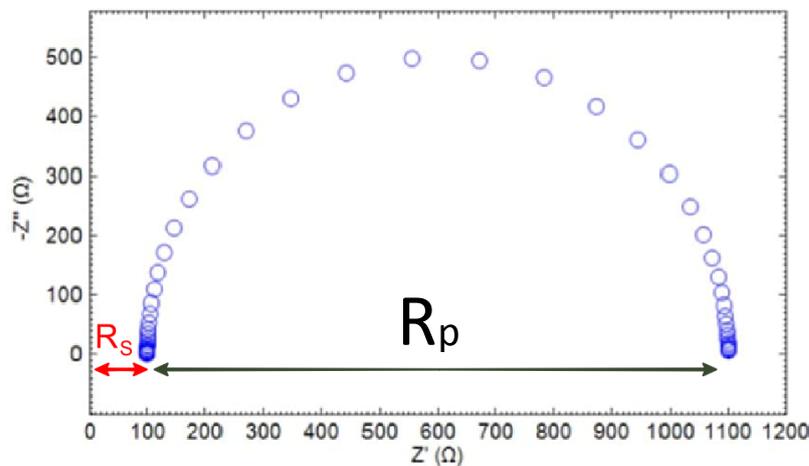
Foi realizado o estudo por VC para as amostras de Ti, NTs de TiO_2 e NTs de $TiO_2/AgIn_5Se_8$ QDs. Cada amostra foi usada como eletrodo de trabalho e nenhuma incidência de radiação solar foi usada para este teste. As medidas foram realizadas a uma velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, iniciando em 1,0 V e terminando o ciclo voltamétrico em -1,5V.

4.2.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de impedância eletroquímica (EIE) foi o segundo teste realizado, cujo objetivo foi conhecer o comportamento da transferência eletrônica entre a interface substrato de Ti/NTs de TiO_2 e a interface NT/solução. Este teste foi realizado sob irradiação solar em diferentes frequências e pequenos pulsos de corrente. A partir dos testes EIE, curvas de Nyquist foram obtidas. O gráfico de Nyquist normalmente apresenta uma forma de semicírculo, onde cada

semicírculo presente representa uma interface e sua resistência (Fig. 21). Os espectros de impedância também podem ser apresentados como diagramas de Bode, onde os valores das abcissas são descritos em frequência. Uma das mais simples, porém, eficazes alternativas para interpretação dos espectros de impedância é correlacioná-los com circuitos elétricos resistivo-capacitivos. Na Figura 21 observa-se duas diferentes regiões de resistência, a primeira R_s , é relacionada a resistência do sistema e o segundo valor, R_{TE} , que contempla o semicírculo é relacionado a resistência para transferência de elétrons (SHIN et al., 2010).

Figura 21 - Esquema geral do diagrama de Nyquist.



Fonte: O autor (2020).

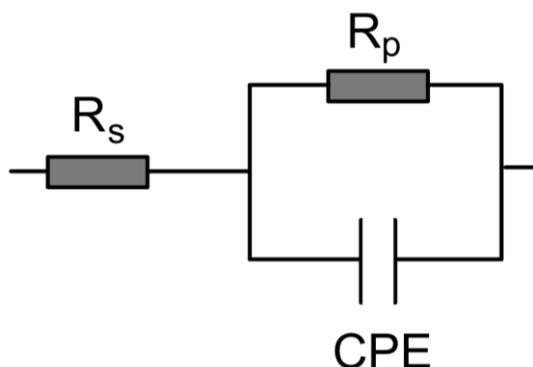
Tomando o valor da frequência máxima e o valor da resistência máxima obtida com o diagrama de Nyquist, foi calculado o valor da capacitância de cada sistema com a Equação (14).

$$C = \frac{1}{2\pi Rf} \quad (14)$$

Onde R é o valor máximo de resistência (calculado no gráfico de Nyquist), f é a frequência máxima de oscilação dos potenciais aplicados em cada teste (LASIA, 2014).

Como ferramenta interpretativa, as interfaces do eletrodo podem ser interpretadas como um circuito elétrico. A Figura 22 apresenta o circuito que representa o comportamento descrito na Figura 21. O circuito consiste em um R_s e um R_{TE} em paralelo com um capacitor, proveniente da dupla camada capacitiva nas proximidades do eletrodo. Para aquisição dos dados, foi utilizada a interface do software dedicado NOVA 1.11 (Metrohm) para simulação dos espectros de impedância.

Figura 22 - Circuito elétrico equivalente para EIE.



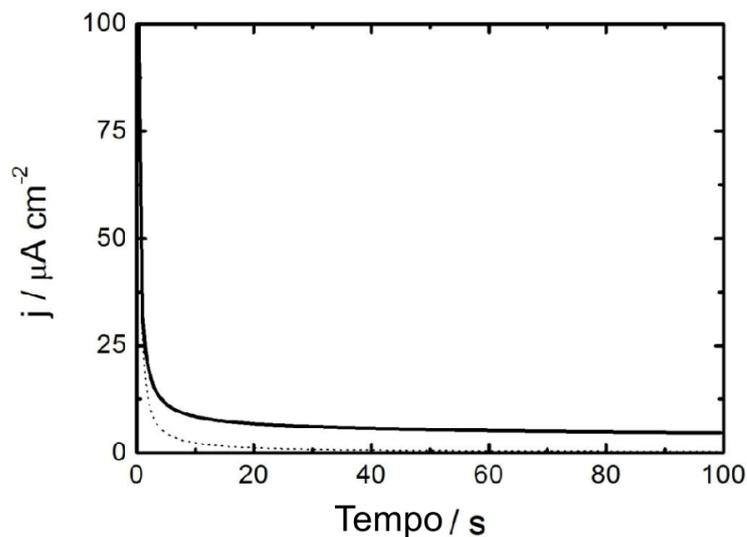
Fonte: adaptada de Shin, et al. (2010).

4.2.4.3 Cronoamperometria

Na cronoamperometria, um potencial elétrico fixo é aplicado com a ajuda de um potenciostato e a resposta de densidade de corrente do eletrodo de trabalho em função do tempo é registrada (Fig. 23). Na cronoamperometria, estuda-se os processos em quase-equilíbrio seguindo a descrição da equação de Cottrell, onde o processo de difusão das espécies eletroquimicamente ativas é examinado, e também a transferência de cargas na interface do eletrodo. Para o sistema de nanoestruturas crescida sobre o eletrodo, como a variação de concentração próximo ao eletrodo é muito pequena, as variações de corrente durante o tempo de teste são atribuídas à estabilidade do material testado (GUY & WALKER, 2016).

Especificamente, testes de cronoamperometria foram realizados com o objetivo de estudar a estabilidade das amostras e a resposta da densidade de corrente quando um potencial fixo é aplicado. Este teste foi realizado em ciclos com exposição a luz (claro) e sem exposição a luz (escuro) em intervalos de 30 s com um potencial de 0 V vs Ag/AgCl. Para tanto, Primeiramente, a área geométrica do eletrodo exposta, foi medida com um paquímetro ($A_{\text{Geom}} = 0,5 \text{ cm}^2$). A célula eletroquímica tinha um orifício na tampa com a mesma dimensão exposta, por onde a amostra foi irradiada para os testes no claro e coberta para os testes no escuro. O teste foi realizado para cada amostra com radiação solar e com radiação na região visível.

Figura 23 - Gráfico da corrente em função do tempo representativa da cronoamperometria.

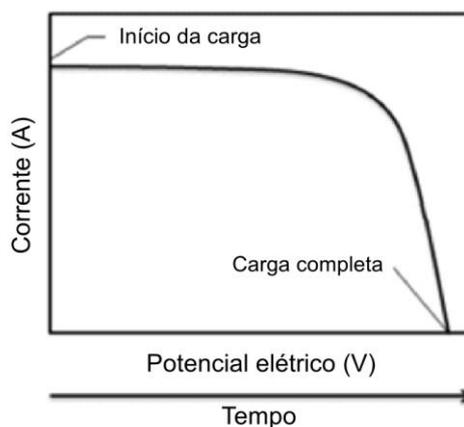


Fonte: Adaptado de Wang. (2006).

4.2.4.4 Curvas de corrente vs. Potencial (IV) para PEC

Nesta técnica, mede-se corrente elétrica gerada em uma janela de potenciais predefinidos. Basicamente, diferentes potenciais são aplicados ao eletrodo de trabalho e mede-se como resposta a corrente gerada. Este gráfico é chamado de curva corrente-potencial, ou Curva IV. A Figura 24 apresenta o perfil típico de um experimento de Curva IV.

Figura 24 - Curva típica para corrente vs. potencial.



Fonte: Adaptada de Wang (2010).

Particularmente, no caso da produção fotoeletroquímica de hidrogênio, o objetivo é conhecer a eficiência do fotocatalisador através de suas respostas atuais. Essas respostas de

corrente estão relacionadas à atividade fotocatalítica do eletrodo de trabalho e à transferência de elétrons entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho.

No presente trabalho, as amostras de NTs de TiO_2 e NTs de $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDs foram estudadas com o auxílio das curvas IV. O objetivo deste teste foi comparar os processos de transferência eletrônica de cada amostra, estudar o efeito da sensibilização com AgIn_5Se_8 e também o tempo de sensibilização.

Uma varredura de potencial foi realizada em uma janela de 0,6 V até -0,7 V, vs eletrodo de referência de Ag/AgCl. As curvas foram realizadas em duplicata, uma para teste escuro e outra com a amostra sobre irradiação solar.

4.2.5 Caracterização óptica

4.2.5.1 Espectroscopia UV-visível AgIn_5Se_8 QDs

Para conhecer o comportamento óptico dos AgIn_5Se_8 QDs, cada amostra foi caracterizada por espectroscopia UV-vis. Esta técnica permite conhecer a região de absorção de radiação, cálculo do *band gap* óptico e estrutura eletrônica dos QDs. Durante a eletrossíntese a formação dos núcleos de Ag-In-Se foi monitorada em tempo real, coletando alíquotas de 3mL de solução a cada 120 s para registrar o espectro de absorção dos QDs. As amostras foram condicionadas em cubetas de quartzo de duas faces polidas e os espectros registrados no espectrofotômetro Agilent UV-vis 8453 (lâmpada de tungstênio e deutério) com varredura espectral entre 1100 nm até 190 nm, com resolução de 1nm. Esta etapa teve por objetivo, acompanhar a nucleação das primeiras sementes do calcogeneto e podendo assim estimar o modelo de crescimento dos QDs.

Após o término da eletrossíntese dos QDs, o volumen final de 100 mL finais foram transferidos para um balão de fundo redondo. O produto de eletrossíntese foi aquecido a 100°C sob refluxo e agitação magnética por 60 minutos. O aquecimento foi feito para monitorar o crescimento dos QDs ao longo do tempo e verificar o tempo mínimo para estabilização dos QDs (verificado por meio da evolução do *band gap* óptico). Para isso, alíquotas de 3 mL foram tomadas a cada 5 minutos, deixadas a esfriar por 1 hora e, em seguida, cada alíquota foi analisada por curvas de absorção na região do UV-vis. O cálculo do *band gap* óptico foi realizado através da extrapolação das curvas de Tauc. Além do *band gap* óptico, esse teste de caracterização permite a proposição do mecanismo de formação e crescimento dos QDs.

4.2.5.2 Caracterização óptica dos NTs de TiO₂ e NTs de TiO₂/AgIn₅Se₈

Como as amostras de NTs de TiO₂ e NTs de TiO₂/AgIn₅Se₈ são sólidas, seu perfil de absorção foi obtido por espectroscopia de refletância difusa. As medições foram feitas em um equipamento Agilent Uv-vis Cary 300 (Laboratório Nano 1 – CETENE). Para as medidas, foi acoplada uma esfera de integração no modo de refletância difusa ao equipamento. Foram utilizadas amostras de tamanhos 2 cm x 2 cm e varredura entre 190 a 1100 nm.

A função Kubelka-Munk (Eq. 15) foi utilizada para ajustar os espectros.

$$F(R) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (15)$$

Onde S e alfa correspondem aos coeficientes de dispersão e absorção, R é o valor da refletância em um comprimento de onda específico.

4.2.5.3 Espectros de emissão, rendimento quântico e tempo de vida.

O espectro de emissão para os AgIn₅Se₈ QDs com tratamento térmico de 60 minutos foi registrado através de uma alíquota de 3 mL de solução em pH 8. As medidas de emissão e emissão resolvida no tempo foram realizadas no espectrofluorímetro Fluorolog3 ISA Horiba Jobin Yvon, equipado com o fotomultiplicadora Hamamatsu R928P e lâmpada Xe-Hg (CEMENE, Departamento de Química Fundamental).

Para registro dos espectros de emissão utilizou-se excitação em λ_{exc} : 488 nm registrando os espectros entre 850 nm até 500 nm, utilizando fendas de entrada e saída de 3 nm. Para determinação do rendimento quântico dos QDs de AgIn₅Se₈, foi utilizado o método comparativo, usando como padrão de fluorescência a Rodamina 6G em etanol (QY = 95%, λ_{exc} = 488 nm). Foram preparadas amostras do padrão e dos nanocristais com a mesma densidade óptica, todas com absorbância abaixo de 0,1 u.a., afim de evitar processos de reabsorção do fótons (BROUWER, 2011). Com estas amostras registraram-se os espectros de absorção e emissão.

Para calcular o valor numérico do rendimento quântico foi utilizada a Equação 16:

$$QY_{amostra} = QY_{padrão} \cdot \frac{f_p}{f_A} \cdot \frac{FA}{Fp} \cdot \frac{n_A^2}{n_p^2} \quad (16)$$

Onde o padrão QY é o rendimento quântico da Rodamina 6G, f refere-se ao fator de absorção, F à área de emissão correspondente a cada amostra e n_x é o índice de refração. Os subíndices A e P referem-se à amostra e ao padrão, respectivamente. Os fatores de absorção

foram calculados pela expressão $f = 1 - 10^{-A(\lambda_{exc})}$ em que A é a absorvância e o comprimento de onda de excitação do padrão é λ_{exc} .

As medidas de emissão resolvidas no tempo as amostras de densidade ópticas de 0,1 u.a. foram excitadas em λ_{exc} : 339 nm, com lâmpada pulsada de xenônio de 150 W. Foi utilizado Ludox® como padrão de espalhamento de luz.

4.2.6 Caracterização morfológica e estrutural de NTs TiO₂ e NTs TiO₂- AgIn₅Se₈.

4.2.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para verificar a morfologia efetiva da estrutura dos NTs auto-organizados, foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o auxílio do Microscópio Eletrônico Quanta 200 da FEI (CETENE) com aceleração potencial de 20 kV. Todas as amostras (NTs de TiO₂ NTs de TiO₂-AISE 2, 6, 12, 24 e 48 h) foram cortadas em quadrados de 0,5 cm por 0,5 cm e dispostas em porta-amostras para MEV suportadas com de fita de carbono. Adicionalmente, foi realizada a análise semi-quantitativa da composição química das amostras com Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) acoplada ao equipamento MEV.

4.2.6.2 Caracterização morfológica por MET

Devido a escala de tamanho nanométrica dos nanocristais de AgIn₅Se₈, sua caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica (MET). Com esta técnica é possível observar a morfologia de materiais com tamanhos menores que 100 nm, como os QDs.

As caracterizações morfológicas por MET foram realizadas no microscópio Morgani G2-20-FEI (CETENE) com a aceleração potencial de 100 kV e imagens adquiridas com diferentes distâncias de trabalho.

Para a análise de MET foi realizada a deposição dos QDs nas grades de *holey carbon*, inicialmente o coloide foi diluído com acetona, em proporção 2:1, e tratado em banho ultrassônico de baixa potência por 10 min. Em seguida, 1 mL da solução resultante foi depositada gota-a-gota sobre a grade de cobre. A grade foi disposta sobre um papel de filtro, e seca sob vácuo. Da mesma forma, para análise da amostra de NTs de TiO₂/AgIn₅Se₈ QDs, também foi realizado o teste TEM para verificar a formação efetiva da heteroestrutura. Para isso, a amostra de NTs de TiO₂/AgIn₅Se₈ QDs 24 h foi selecionada, com base na performance

fotoeletroquímica. O processo de remoção dos NTs de $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDs das folhas de Titânio foi realizado por raspagem, utilizando uma pinça de ponta fina. Este processo foi realizado dentro de um béquer de vidro para coletar o material. Em seguida, 10 ml de álcool isopropílico foram adicionados e tratados em banho ultrassônico de baixa potência por 10 minutos, a fim de precipitar os NTs. Finalmente, com a ajuda de uma pipeta, 1 mL de solução foi gotejado em uma grade de cobre com filme de *holey carbon* e deixado por 20 minutos para secar.

4.2.6.3 Caracterização estrutural de AgIn_5Se_8 QDs e NTs TiO_2 por difração de raios-X.

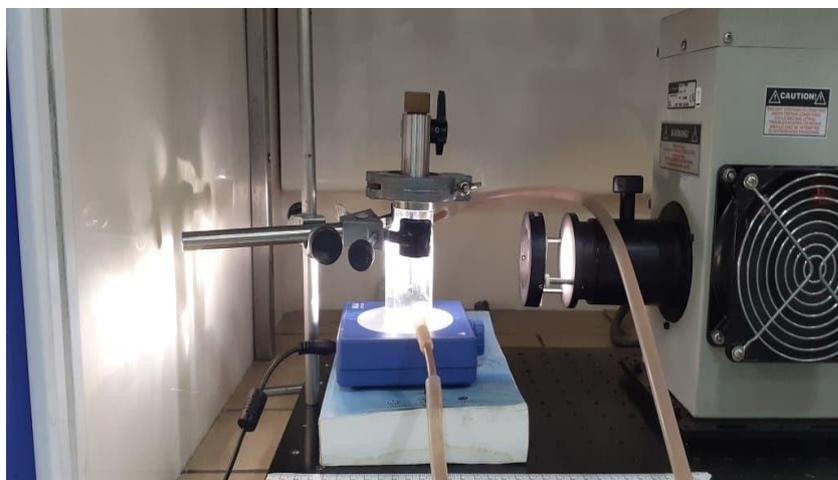
Para caracterizar as estruturas das amostras AgIn_5Se_8 QDs, NTs de TiO_2 e NTs de TiO_2 - AgIn_5Se_8 QDs foi utilizada a difratometria de raios-x de pó (DRX). Essa técnica é utilizada para materiais com algum grau de cristalinidade. Os difratogramas foram registrados no difratômetro Bruker Advance D8 (CETENE), com a linha k_α Cu ($\lambda = 1,54$ nm), na faixa de varredura de 2θ de $10 - 80^\circ$, ao passo de $0,02^\circ/\text{min}$.

Para preparar a amostra de QDs, foram utilizados 50 mL de solução para obter o pó dos nanocristais de AgIn_5Se_8 . Ao coloide foram adicionados 50 mL de acetona e disposta em iguais volumes em tubos falcon para centrifugação. Foi utilizada a centrífuga corning LSE (Laboratório de Eletrossíntese - DQF) com 6000 rpm por 30 minutos. Após essa etapa os precipitados foram reunidos em um único tubo e misturados a etanol, totalizando um volume de 6 mL, sendo novamente centrifugados por 30 minutos. O precipitado obtido foi aquecido em forno tubular a 120°C por 30 minutos, a fim de remover todo o solvente e água residual. O sólido final foi macerado em almofariz e pistilo de ágata, a fim de obter um pó fino e evitar orientação preferencial da amostra durante a aquisição dos difratogramas. Vale salientar, que o pó foi armazenado em um frasco de vidro, sob vácuo até o momento da análise de DRX. Já para a aquisição dos difratogramas dos NTs de TiO_2 e NTs de $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDs, as placas foram raspadas e as amostras depositadas no porta amostra para posterior análise de DRX.

4.2.7 Produção de hidrogênio

O processo de produção de hidrogênio foi conduzido em um reator fotoquímico com janela de quartzo, como o mostrado na Figura 25. O reator é fechado hermeticamente por válvulas e que permitem a purga antes do procedimento, permitindo também o acúmulo de gases produzidos durante a reação de quebra da água.

Figura 25 - Sistema para fotocatalise e produção de hidrogênio.



Fonte: O autor (2020).

Inicialmente, a fim de diminuir os processos de recombinação de éxciton, duas soluções foram preparadas com agentes sacrificiais: a primeira foi uma solução a 5% v/v de glicerina em água deionizada. A segunda foi uma solução do par sulfeto/sulfito (S^{2-}/SO_3^{2-}) em uma concentração de 0,1 M / 0,1 M em água mili Q ($18,2\Omega$), com pH ajustado para 13. Esta solução foi preparada sobre uma atmosfera de argônio com o objetivo de evitar a interação do Na_2S com o oxigênio para evitar a formação de H_2S . A solução de sacrifício sulfeto/sulfito foi borbulhada com Argônio, por 15 minutos como mostra a Figura 26, e armazenada em um balão de fundo redondo selado e subsequentemente armazenada em vácuo na geladeira para mantê-la em boas condições.

Figura 26 - Preparação da solução de íons S^{2-}/SO_3^{2-} utilizada nos testes de produção de H_2 .



Fonte: O autor (2020).

Como mencionado, o processo de divisão da água fotoquímico foi realizado com dois agentes sacrificiais diferentes para cada um deles, o processo de purga foi realizado de maneira diferente. Primeiramente, quando uma solução de glicerol foi usada, as amostras foram colocadas em um suporte de vidro e colocadas dentro de um reator quartzado desenvolvido por nosso grupo de pesquisa com a colaboração do grupo L3Fnano da UFRGS; em seguida, 15 mL da solução de sacrifício foram adicionados juntamente com um agitador magnético, e o reator foi selado. Um septo foi colocado na parte superior, onde uma agulha foi introduzida para borbulhar argônio por 15 minutos para purgar a solução.

Quando o processo foi realizado com a solução de sulfeto/sulfito, as amostras foram colocadas em suportes de vidro e colocadas no interior do reator juntamente com um agitador magnético. Em seguida, o reator foi selado firmemente para borbulhar argônio por 15 minutos. Em seguida, 15 mL de solução de sulfeto/sulfito foram coletados do balão com a ajuda de uma seringa de 20 mL e foram injetados no reator para serem purgados por mais 15 minutos com argônio.

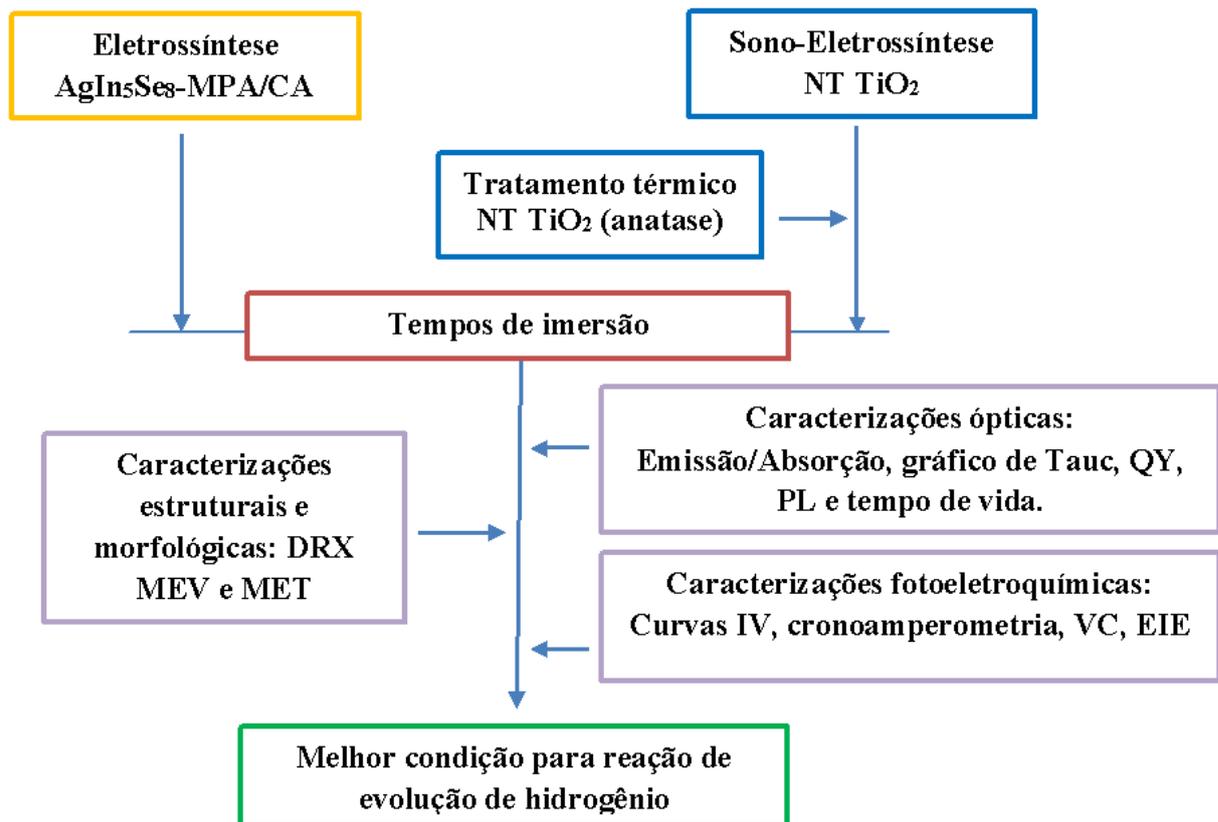
Antes de iniciar o processo de quebra da molécula de água fotoquímico, foi realizado um processo de adaptação do cromatógrafo a gás, que consistia em uma etapa de limpeza, injetando uma amostra de 450 μ L de argônio com a ajuda de uma seringa do modelo da empresa Hamilton® GASTIGHT®. Depois disso, uma amostra de 450 μ L foi coletada para verificar o processo de purga.

Antes de iniciar o processo, a radiação foi calibrada com a ajuda de uma célula padrão com o objetivo de alcançar o equivalente para 1 Sol. Todas as amostras foram irradiadas com uma lâmpada de xenônio com potência máxima de 300 W e um filtro AM 1.5 G. O simulador solar modelo 81094 (Newport), foi utilizado para simular a radiação solar que atinge a Terra. As amostras foram colocadas a uma distância de forma a garantir a irradiância de 1 Sol.

Iniciado o processo, foram coletadas amostras a cada 30 minutos para monitorar o desenvolvimento do processo de produção de hidrogênio. Com a ajuda de uma seringa previamente purgada com argônio, foram coletadas amostras de hidrogênio. O hidrogênio produzido foi quantificado com um cromatógrafo 7820A da Agilent Technologies, com colunas HP-PLOT/Q 30 M, HP MOLESIEVE 30 M (Lab Nano 1 – CETENE).

O Esquema 1 apresenta o fluxograma de etapas desenvolvidas no projeto para melhor compreensão dos experimentos desenvolvidos.

Esquema 1 – Fluxograma das etapas experimentais desenvolvidas durante o projeto

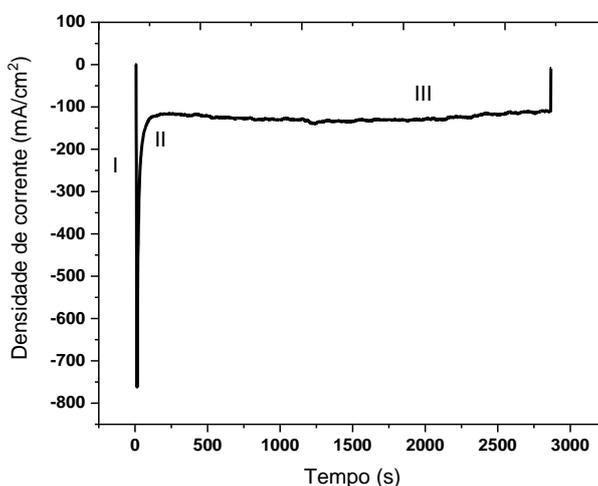


5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NTs DE TiO₂

Os NTs de TiO₂ foram sintetizados através de anodização eletroquímica em uma célula contendo um eletrodo de trabalho e um contra eletrodo, onde foi monitorado o perfil da corrente *versus* tempo do processo. O perfil apresentado na Fig. 27 exibe um comportamento típico da formação de NTs de TiO₂ (MACAK et al., 2007). Inicialmente, é observada a formação efetiva (etapa I, Fig. 27) da camada de óxido (TiO₂, Eq. 9), que provoca uma queda significativa da corrente. A medida que a camada de óxido aumenta, ocorre uma diminuição na corrente anódica (etapa II), que é caracterizada pela atração dos íons F⁻ para a superfície da camada de TiO₂, dando início a formação dos poros e consequente produção dos nanotubos devido a formação do complexo [TiF₆]²⁻. O crescimento dos nanotubos ocorre na etapa III (Fig. 27), onde também é observado uma competição entre a formação do TiO₂ e do complexo [TiF₆]²⁻ (Eqs. 11 e 12).

Figura 27 - Comportamento da corrente em função do tempo durante processo de anodização eletroquímica para produção dos NTs de TiO₂.



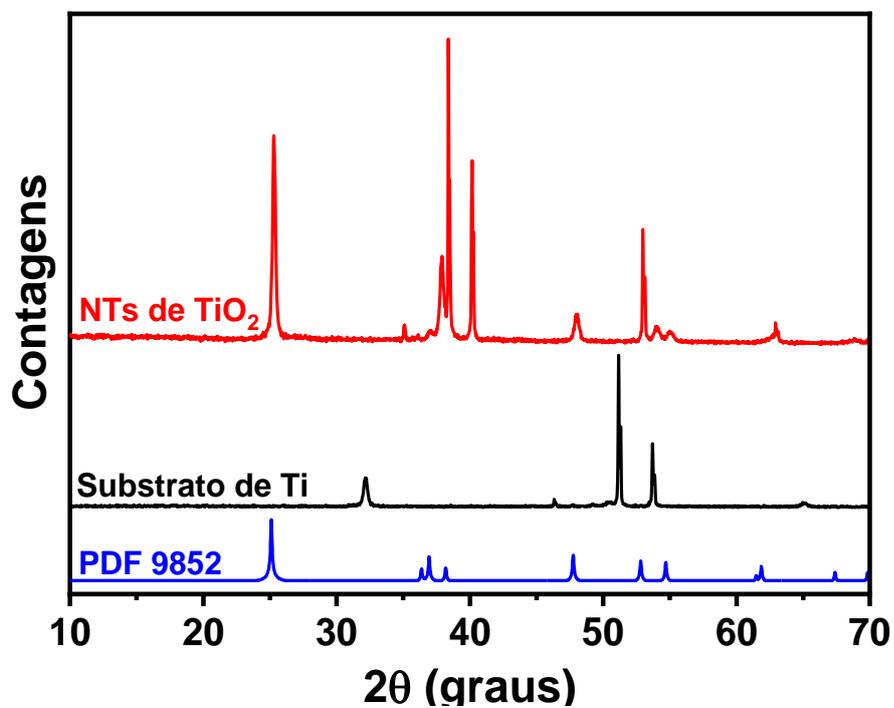
Fonte: O autor (2020)

A estrutura cristalina do fotocatalisador define suas propriedades ópticas e estruturais. Os NTs de TiO₂, como sintetizados, apresentam estrutura cristalina de fase rutila, comprovado através da técnica de Difração de Raios-X (DRX). Apesar da fase rutila ser a mais estável em sua forma bulk, na forma de NTs a fase anatase apresenta maior estabilidade e melhor

movibilidade de cargas, sendo esta fase a mais utilizada em processos fotocatalíticos (KAPLAN et al., 2016; K. LEE et al., 2014).

Para promover a mudança de fase, os NTs de TiO_2 suportados no substrato de Ti foram tratados termicamente a 400°C durante 3 h. A mudança de fase foi verificada através do difratograma da amostra (Fig. 28), onde foram observados picos nos ângulos $25,9^\circ$, $37,8^\circ$, $38,4^\circ$, $48,0^\circ$, $53,0^\circ$, $54,1^\circ$ e $62,8^\circ$, referentes aos planos (101), (004), (11-2), (200), (105), (2-1-1) e (20-4), correspondentes à estrutura tetragonal da fase anatase do TiO_2 ficha cristalográfica (PDF ICSD ID 9852).

Figura 28- Difração de raios-X do substrato de Ti utilizado antes e após a produção dos NTs de TiO_2 .

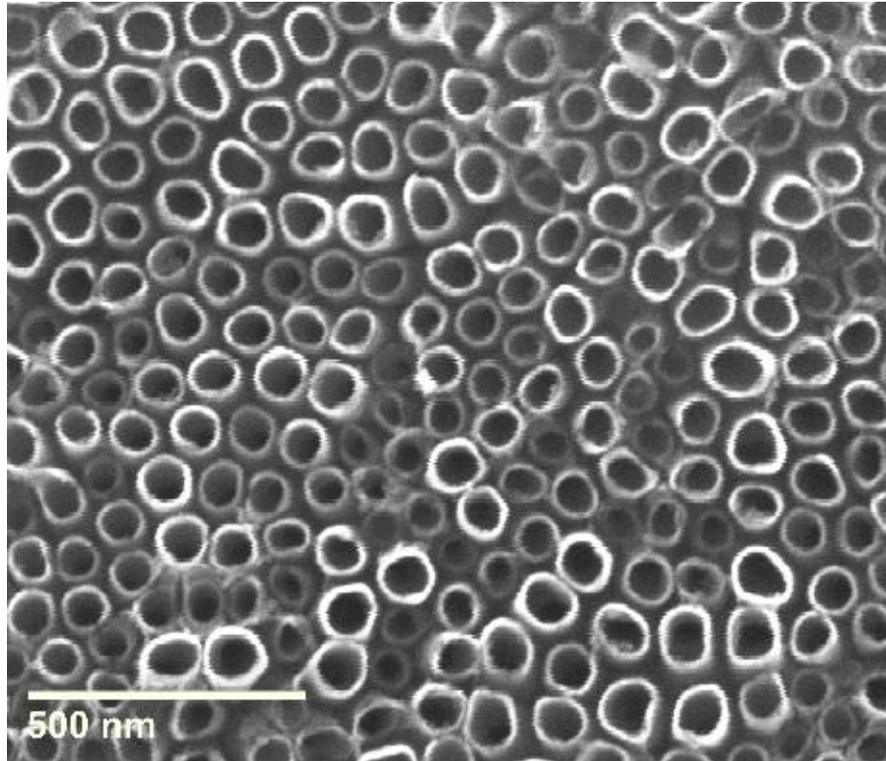


Fonte: O autor (2020).

A morfologia dos catalisadores é de suma importância para os processos de absorção de luz e de transferência de transportadores de carga (ROY et al., 2011). As nanoestruturas 1D, como os NTs, têm propriedades que lhes permitem absorver luz e melhorar o transporte de elétrons devido ao caminho preferencial que essa nanoestrutura oferece. A combinação de uma morfologia e um controle da geometria adequada pode permitir uma diminuição nos processos de recombinação e uma maior eficiência na transferência dos transportadores de carga (K. LEE et al., 2014; ROY et al., 2010). Após o processo de anodização eletroquímica, foram obtidas matrizes de NTs suportados em substratos de Ti, onde a morfologia dos NTs foi estudada

através de MEV. A vista superior dos NTs de TiO_2 após tratamento térmico é observado na Figura 29.

Figura 29 - Imagem de MEV dos NTs de TiO_2 .



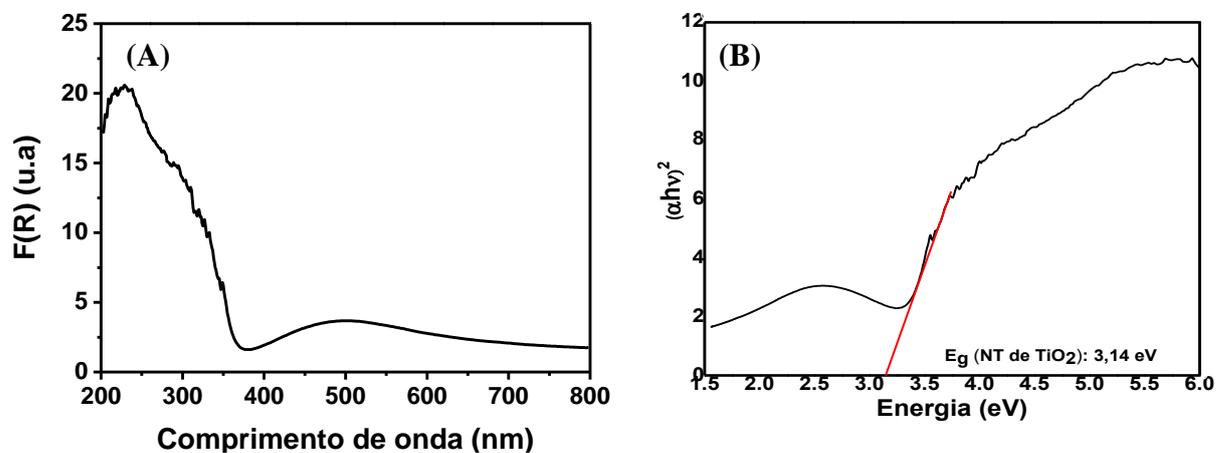
Fonte: O autor (2020).

A observação através do plano superior dos NTs de TiO_2 (Fig. 29) permite a análise do diâmetro interno e da espessura média das paredes dos nanotubos produzidos. Os nanotubos apresentaram um perfil altamente organizado, com seus parâmetros morfológicos quase uniformes após a síntese com diâmetro médio interno de $63,3 \pm 7,1$ nm e espessura média da parede de $13,6 \pm 1,3$ nm, onde os valores foram obtidos através da análise de 100 NTs aleatórios utilizando o software *Image J* v. 1.52a.

Além de suas propriedades estruturais, é necessário conhecer os parâmetros ópticos do fotocatalisador sintetizado, como conhecer e o espaçamento entre as bandas com o objetivo de melhorar a eficiência no processo de geração de H_2 (Y.-P. YUAN et al., 2014). As amostras de NTs de TiO_2 estão suportadas no substrato de Ti, sendo necessário analisar o perfil de absorção de luz dos NTs através da espectroscopia de reflectância difusa. O espectro está ilustrado na Figura 30A. Através do espectro, foi determinada a energia de banda através do gráfico de Tauc (Fig. 30B), considerando que se trata de uma energia de banda indireta. O gráfico de Tauc é

construído através do termo αhv ao quadrado em função da energia em eV, onde αhv é equivalente a $(hv - E_g)^n$, onde E_g é a energia da banda do material, o expoente n é igual a $\frac{1}{2}$ no caso de materiais com transição direta permitida e 2 para transição indireta permitida, α é o coeficiente de absorção, ν é a frequência e h é a constante de Planck. (TAUC & MENTH, 1972). O valor encontrado foi de 3,14 eV, valor que está de acordo com os valores registrados na literatura para a fase anatase do TiO_2 (M. HAN & JIA, 2016; ROY et al., 2010).

Figura 30 - (A) Espectro de reflectância difusa dos NTs de TiO_2 e (B) curva de Tauc dos NTs.

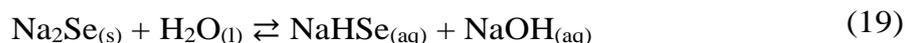


Fonte: O autor (2020).

5.2 ELETROSSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS QDs DE $AgIn_5Se_8$ -MPA

A estratégia eletroquímica visa obter ânions Se^{2-} através da eletrorredução do enxofre elementar na célula de cavidade (Fig. 17), para reação com os precursores metálicos (Ag^+ , In^{3+} e MPA), produzindo os nanocristais de $AgIn_5Se_8$. A eletrossíntese proporciona a formação dos íons Se^{2-} (Eq. 17) no eletrodo de trabalho e do gás oxigênio no contraeletrodo, como produto de oxidação da água. Os íons Se^{2-} , por repulsão eletrostática, são expulsos da cavidade para o compartimento central da célula eletroquímica de cavidade, formando por balanço de massas o seleneto de sódio (Na_2Se , Eq. 18) e por hidrólise do sal o hidrogenoseleneto de sódio ($NaHSe$, Eq. 19), sendo este último, a fonte de selênio para formação do nanocristal ternário. A formação do $NaHSe$ ocorre devido ao pH de síntese (pH = 9), que favorece a formação do íon HSe^- em solução (BOUROUSHIAN, 2010).





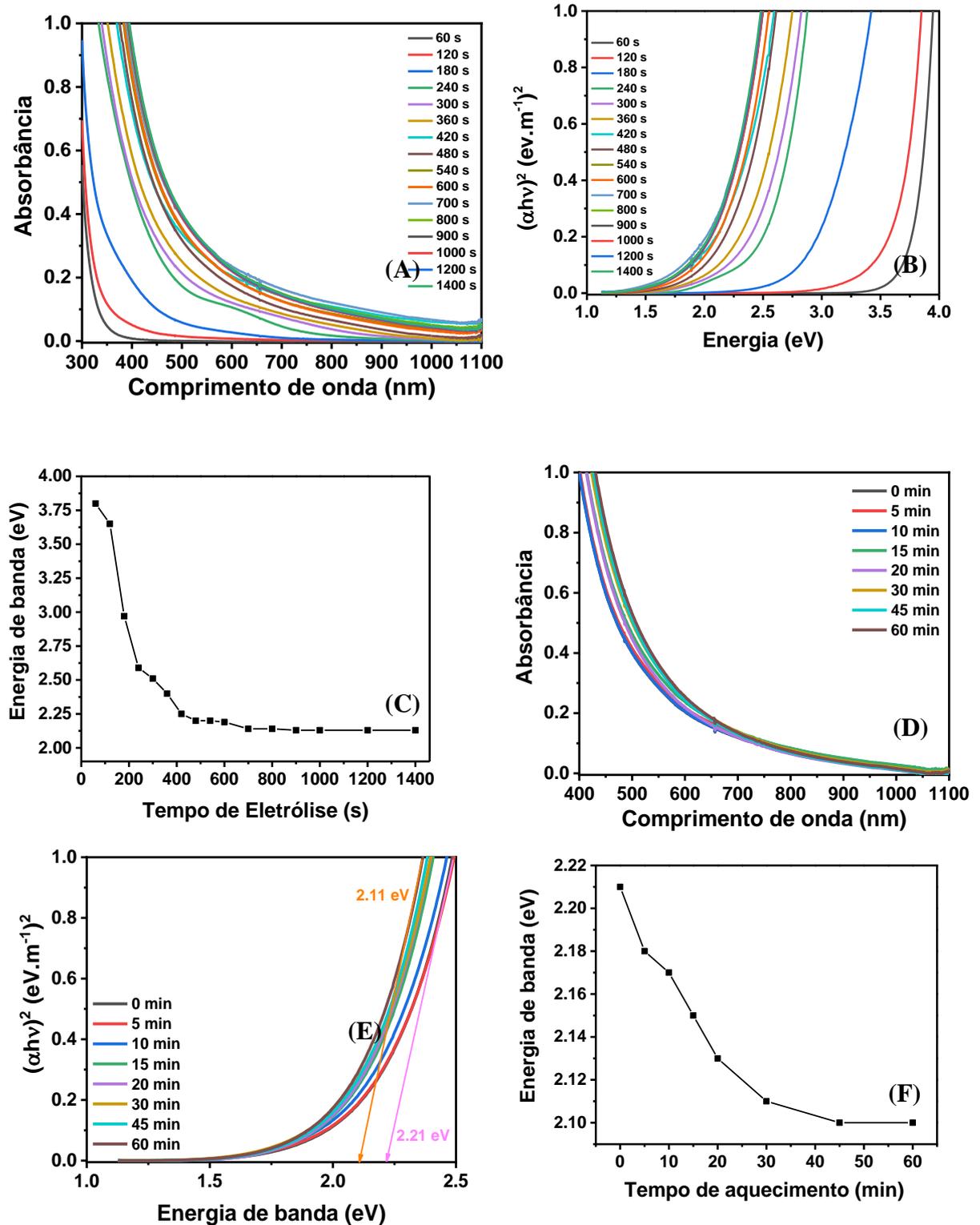
No compartimento central da célula de cavidade, encontram-se os complexos de Ag^+ -MPA e In^{3+} -MPA, em quantidades adequadas para obtenção da proporção $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ igual a 0,28. Com a liberação controlada dos ânions selenetos, ocorre a inicial formação dos selenetos de índio (In_2Se_3) e os nanocristais de AgIn_5Se_8 são obtidos através da difusão dos íons prata na estrutura do In_2Se_3 , numa pseudo-reação do estado sólido (Eq. 20).



Um cocatalisador para aplicações fotocatalíticas necessita possuir propriedades ópticas adequadas, como um espaçamento de banda que permita absorver a radiação na região visível, complementando o catalisador, que possui uma grande energia de banda (KSHIRSAGAR & KHANNA, 2018). Importante ressaltar que o estreitamento de banda faz com que o cocatalisador, nesse caso o QD, não seja capaz de promover ambos processos redox para a produção do oxigênio e do hidrogênio. Como consequência, o QD individualmente não será capaz de produzir hidrogênio devido a sua estreita energia de banda. Porém, o efeito sinérgico entre os catalisadores permite uma maior absorção de luz e um maior número de elétrons envolvidos, melhorando a eficiência e a mobilidade eletrônica. Entretanto, tal condição só será alcançada excitando simultaneamente ambos os catalisadores (FREITAS et al., 2018).

Para QDs, as propriedades ópticas e estruturais, como estabilidade em solução, absorção e emissão de luz são essenciais para a obtenção de um bom cocatalisador (BERA et al., 2010). Para acompanhar o processo de eletrossíntese e crescimento dos QDs produzidos, alíquotas foram adquiridas durante o processo de eletrólise, sendo obtidos espectros de absorção no UV-Vis-IR para cada uma das amostras (Fig. 31A). Não obstante, uma evolução é observada no espectro de absorção em função do tempo de eletrólise, onde a banda é deslocada para a região visível até os 600s, apresentando após esse tempo um comportamento constante (Fig. 31 A).

Figura 31 - (A) Absorção na região do UV-Vis-IR das amostras de $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{-MPA}$, (B) gráfico de Tauc e (C) evolução do crescimento dos nanocristais em função do tempo de eletrólise. (D) Absorção das alíquotas, (E) gráfico de Tauc dos nanocristais e (F) energia de banda em função do tempo de tratamento térmico dos nanocristais de $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{-MPA}$.



Fonte: O autor (2020).

A energia de banda foi determinada através dos gráficos de Tauc (Fig. 31B) para cada uma das alíquotas de eletrólise, levando em consideração o comportamento de transição direta permitida para o QD, sendo analisados os valores em função do tempo de eletrólise (Fig. 31C). É observada uma inicial grande energia de banda (Fig. 31C), que apresenta um decaimento exponencial e se mantém constante após 500 s de eletrólise. O decaimento da energia de banda é justificado pela inserção dos íons Ag^+ na estrutura cristalina do In_2Se_3 .

Após a síntese, foi realizado um tratamento térmico para crescimento dos nanocristais. Os espectros de absorção para as alíquotas adquiridas durante aquecimento estão representados na Figura 31D. Os QDs apresentam espectro contínuo de absorção, absorvendo de 400 à 1050 nm (Fig. 31D), porém com deslocamento batocrômico evidente como resultado do aquecimento. A energia de banda dos nanocristais foi determinada através do gráfico de Tauc (Fig. 31E), onde é possível verificar uma evolução na energia de gap dos nanocristais, que partem de 2,21 para 2,11 eV (Fig. 31F) após 60 minutos de tratamento térmico. A estabilização do crescimento das partículas ocorre com 60 minutos de aquecimento, sendo este escolhido como tempo ideal, por não apresentar mudanças ópticas sendo está a condição ideal para o sistema ser aplicado como um cocatalisador.

Para a completa caracterização óptica do sistema, foi realizada a análise de emissão dos nanocristais de AgIn_5Se_8 -MPA com 60 minutos de tratamento térmico. Os espectros de emissão e absorção dos AgIn_5Se_8 QDs são apresentados na Figura 32. O espectro de absorção apresenta uma grande região ativa, desde o UV até o IR próximo. A emissão dos QDs de AgIn_5Se_8 apresenta um máximo em 653 nm, perfil gaussiano simétrico com largura a meia altura (FWHM) de 115 nm. A largura a meia altura de 115 nm é justificada pelos defeitos estruturais, ligações incompletas e pela polidispersão natural das partículas (SOUSA et al., 2020). O rendimento quantitativo relativo dos QDs de AgIn_5Se_8 foi calculado em comparação com o padrão de rodamina 6G (QY = 94%). O valor obtido foi de 10,05%, sendo este o primeiro valor reportado na literatura para QDs de AgIn_5Se_8 estabilizados pelo MPA (SOUSA et al., 2020).

Com o teste de espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo, é possível obter o comportamento em relação ao decaimento dos elétrons e a vida útil dos pares fotogerados. Com o tempo de vida pode-se obter informações sobre os processos de recombinação que ocorrem na superfície do material através do tempo de vida rápido, além de isso, o ensaio de fotoluminescência, fornece informações sobre os processos de recombinação relacionados aos defeitos com a ajuda do tempo. de vida longa (P.-N. LI et al., 2017). Para conhecer os valores

do tempo de vida da amostra AgIn_5Se_8 QDs, foi realizado um teste de espectroscopia de fotoluminescência. A Figura 32B mostra a evolução do processo de deterioração dos transportadores de carga ao longo do tempo para os AgIn_5Se_8 QDs. O perfil de decaimento mostrado foi ajustado seguindo a seguinte função:

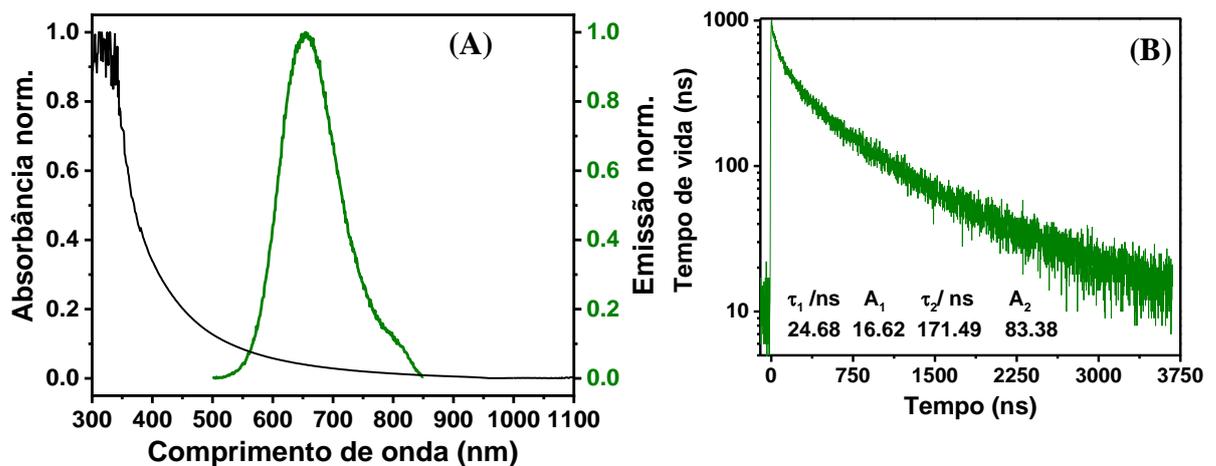
$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (20)$$

Onde τ_2 representa o tempo de vida rápido, τ_1 o tempo de vida lento, A_1 e A_2 são dois componentes exponenciais. Para a amostra AgIn_5Se_8 QDs, o valor do tempo de vida útil rápida pode estar relacionado aos processos de recombinação na superfície do material devido a defeitos na superfície, como átomos não ligados. Por outro lado, o valor de τ_1 está relacionado aos processos de recombinação dentro das partículas devido aos defeitos intrínsecos do material (NOSE et al., 2009). O valor médio do tempo de vida útil (t) para as amostras AgIn_5Se_8 QDs foi calculado com a eq 21:

$$\langle \tau \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (21)$$

O valor calculado do tempo de vida útil (t) para os AgIn_5Se_8 QDs foi 166.91ns, o que evidencia outro tempo de vida útil, ainda maior que o relatado por Li *et al.*, portanto, existe uma alta probabilidade de obter uma boa transferência eletrônica para um fotocatalisador como o TiO_2 para uso em aplicações fotocatalíticas (P.-N. LI et al., 2017).

Figura 32 - (A) Espectros de absorção e emissão e (B) tempo de vida para os QDs de AgIn_5Se_8 após 60 minutos de tratamento térmico.

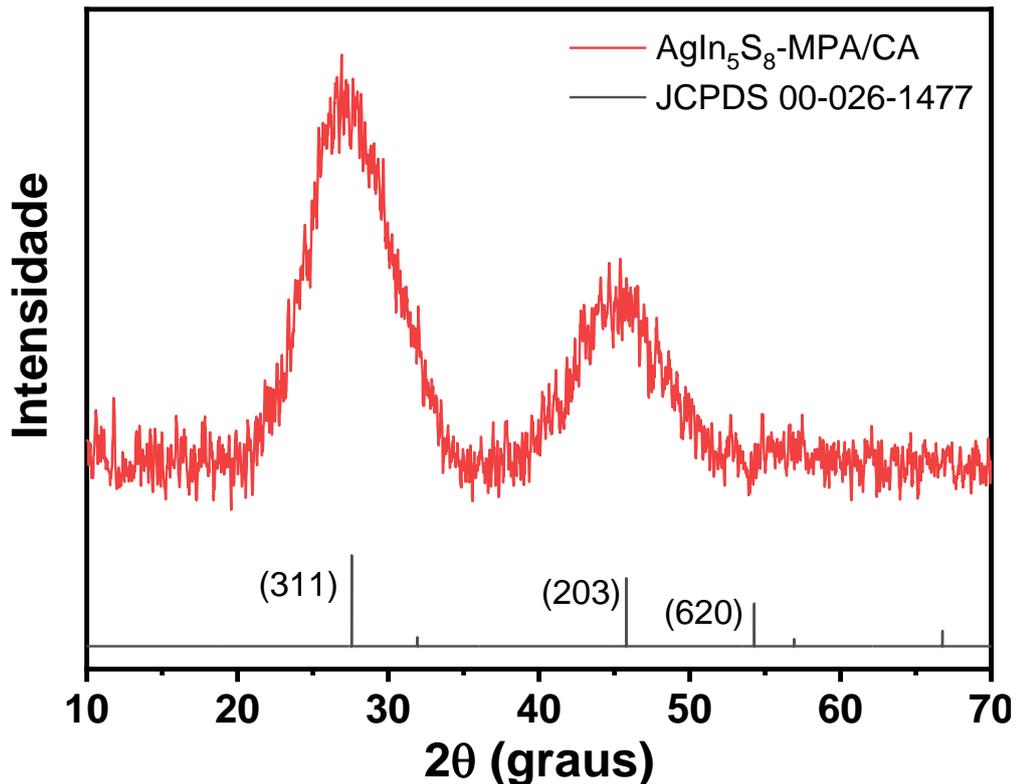


Fonte: O autor (2020).

Os nanocristais de AgIn_5Se_8 foram inicialmente caracterizados estruturalmente através da difração de raios-X de pó. O padrão de difração dos nanocristais tratados termicamente por

60 min (Fig. 33) apresentou picos largos, padrão típico de pequenos cristais, neste caso nanocristais. As reflexões de Bragg em $27,5^\circ$ e $45,5^\circ$, estão relacionados com os planos de difração (311) e (203), respectivamente, da estrutura cristalina cúbica dos QDs de AgIn_5S_8 de acordo com a ficha JCPDS 00-026-1477 (HONG et al., 2012; YAREMA et al., 2015).

Figura 33 - Difratoograma dos QDs de AgIn_5S_8 tratados termicamente por 60 minutos.

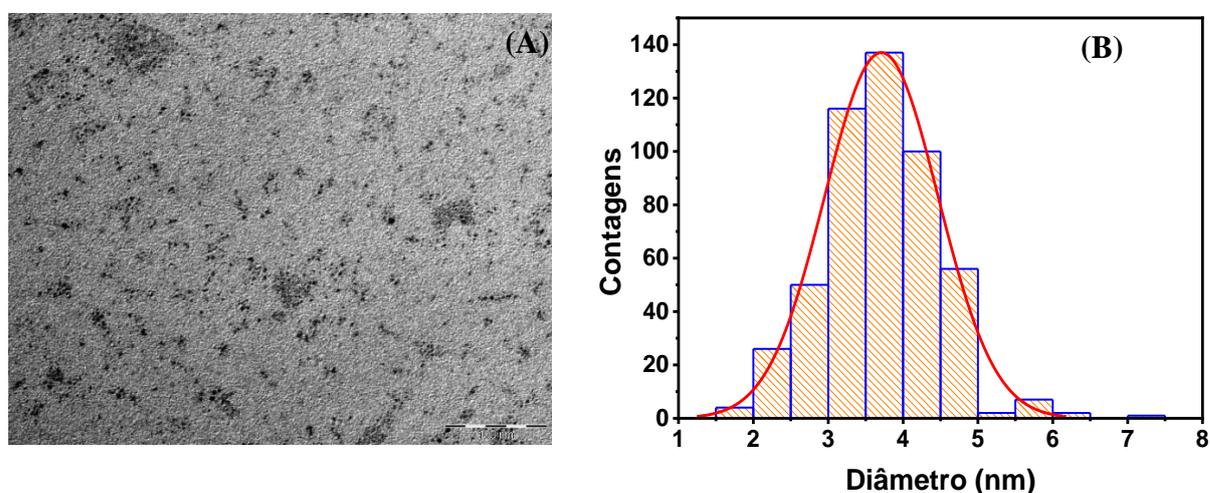


Fonte: O autor (2020).

Para a formação de heteroestruturas utilizando QDs como cocatalisadores no processo de quebra da molécula de água por meio da fotocatalise, é importante conhecer as propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores estudados. No caso específico dos QDs, é necessário estudar a distribuição dos tamanhos das partículas, pois o intervalo de banda pode ser controlado com a composição dos precursores e com o tamanho das partículas (REGULACIO & HAN, 2016). É ideal obter tamanhos uniformes, para dessa forma obter acoplamento de bandas adequados e melhorar a transferência de portadores de carga. Uma distribuição de tamanho variada pode ser benéfica, desde que a ordem do acoplamento de banda entre os semicondutores seja controlada. O efeito resultante, chamado de cascata, melhora a transferência de carga e diminui os processos de recombinação (GONZÁLEZ-MOYA et al., 2016).

Para a determinação do tamanho médio dos nanocristais, foram realizadas análises por MET dos QDs de AgIn_5Se_8 (Fig. 34A). É observada uma distribuição homogênea das partículas sob a superfície do *grid* de *holey carbon*, de onde foi mensurado o diâmetro médio pela contagem de 500 nanopartículas de forma aleatória para a construção do histograma de tamanho de partículas (Fig. 34B), utilizando o *software Image J* v. 1.52a. O histograma de distribuição de partículas possui perfil gaussiano e simétrico, com maior parte das partículas entre 2 e 5 nm e diâmetro médio de $3,7 \pm 0,8$ nm.

Figura 34 - (A) Imagem de MET (barra de escala: 100 nm) e B) histograma de tamanho de partículas dos QDs de AgIn_5Se_8 .

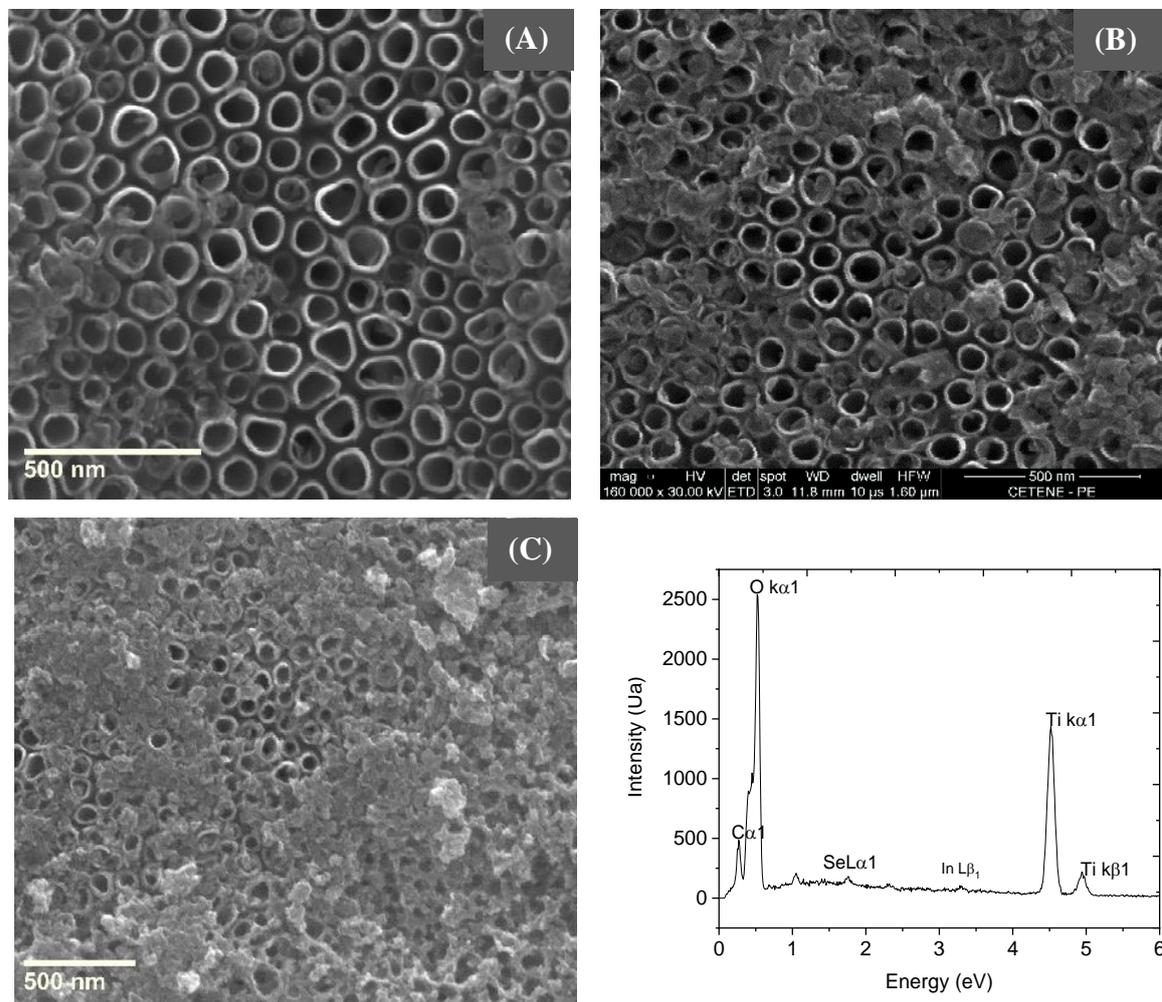


Fonte: O autor (2020).

5.3 SENSIBILIZAÇÃO DOS NTs COM AgIn_5Se_8 QDs.

A sensibilização dos NTs é realizada via adsorção química, onde ocorre a imersão dos NTs na solução dos QDs. Portanto, a concentração de nanopartículas adsorvidas é dependente do tempo. Essa observação é comprovada através das microscopias eletrônicas de varredura (Fig. 35) dos NTs sensibilizados ($\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$). São ilustradas microscopias de NTs sensibilizados após 2 h (Fig. 35A), 24 h (Fig. 35B) e 48 h (Fig. 35C) de sensibilização. Placas são observadas, representando aglomerados de partículas, que se apresentam em maior quantidade com maior tempo de sensibilização. A presença excessiva destes aglomerados na parte superior dos NTs pode afetar negativamente suas propriedades fotocatalíticas devido a menor área superficial disponível nos poros para absorção de luz.

Figura 35 - Imagens de MEV dos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs em diferentes tempos de imersão: (A) duas horas, (B) 24 horas e (C) 48 horas. (D) EDS da amostra de $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ tratada por 48 h.



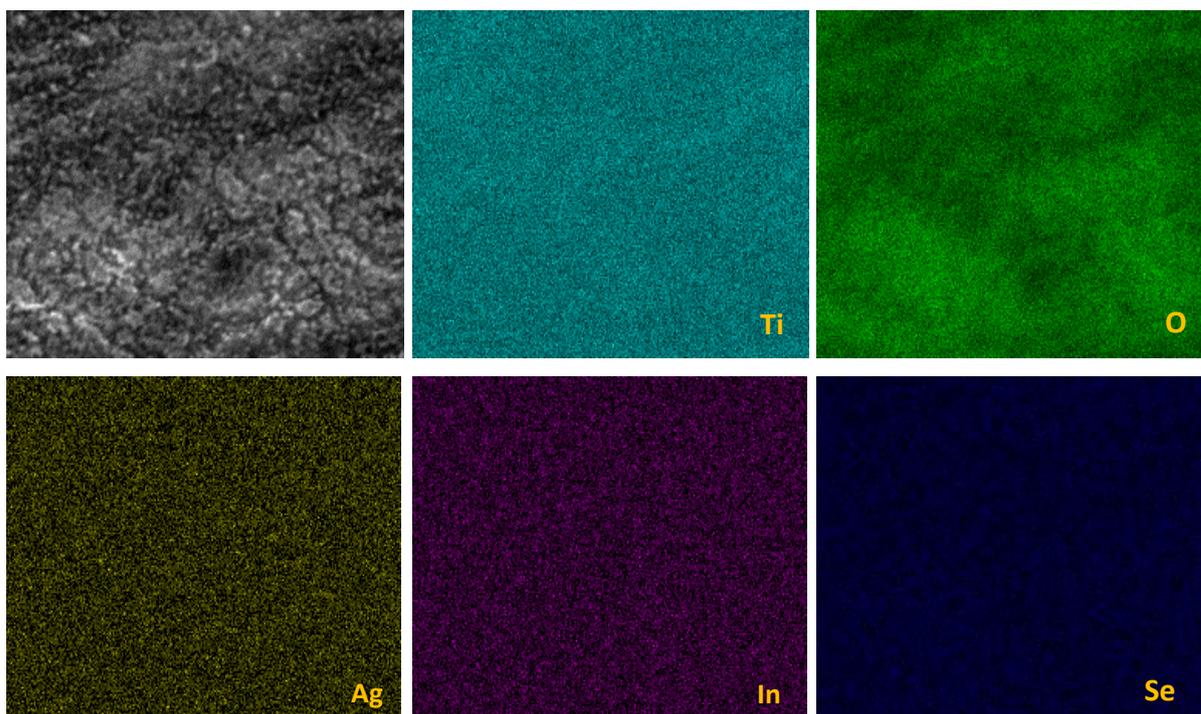
Fonte: O autor (2020).

Para identificar os elementos presentes nos aglomerados sobre os NTs de TiO_2 , foi realizada uma análise por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS). A Figura 35D mostra o EDS para a amostra de $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$. São observados os picos característicos K_α (4,512 eV) e K_β (4,933 eV) do titânio, assim como o sinal correspondente ao oxigênio K_α (0,525 eV). Na análise semi-quantitativa, foi obtido um percentual de 70% de Ti e 30% obtido através da área dos picos observados no EDS. Além dos picos de Ti e O, foram observados os referentes ao Se, Ag e In, porém em baixa intensidade. índio ($L_\alpha = 1,379$, prata não foi observada, $L_\beta = 3,487$ nm), respectivamente. A análise quantitativa confirmou a presença dos elementos prata, índio e selênio, embora em porcentagens muito baixas (1%, 0,7%, 0,4%) que podem ser atribuídas à menor quantidade de AgIn_5Se_8 QDs presente na amostra em comparação

com a TiO_2 , também para a localização superficial dos QDs que dificultam o processo de caracterização pelo método EDS.

A identificação dos elementos químicos também foi realizada através de mapeamento elementar, no MEV (Fig. 36). Através do teste, foi possível identificar a presença de todos os elementos que compõem a heterojunção ($\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$) distribuídos homogeneamente na amostra.

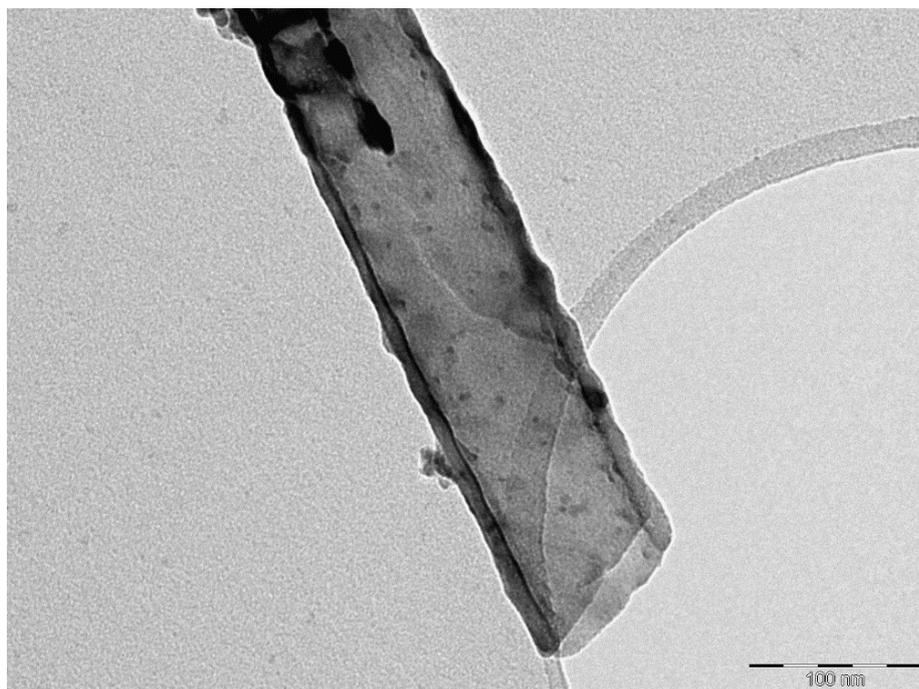
Figura 36 - Mapeamento elementar da amostra de $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ após 24 h de exposição (resolução de 10000x)



Fonte: O autor (2020).

A deposição dos nanocristais de AgIn_5Se_8 sob a superfície dos NTs de TiO_2 foi verificada através da MET. Os nanotubos exibem em sua morfologia uma largura de 210 nm e uma espessura de parede de 13,6 nm. Estruturas esféricas e pequenos aglomerados, entre 4 e 6 nm, são observados nas paredes dos nanotubos. Este valor está de acordo com os valores de diâmetro médio determinado para os QDs observados no histograma (Fig. 34B), o qual coincide com o tamanho dos nanocristais de AgIn_5Se_8 medidos anteriormente. Uma das causas dos aglomerados pode ser o impedimento físico imposto pelo espaçamento entre os NTs.

Figura 37 - Imagem MET da heterojunção $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$.

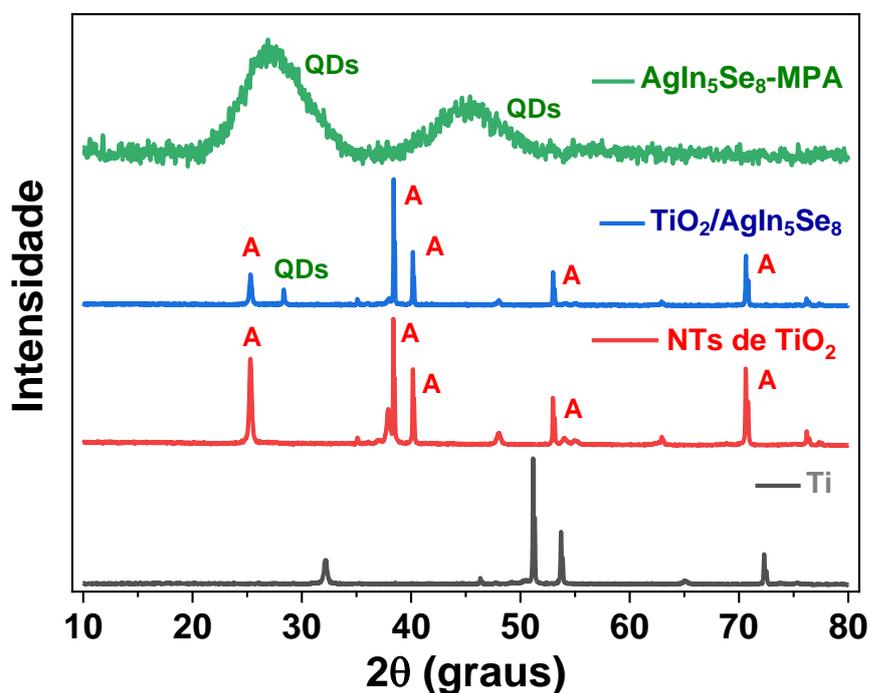


Fonte: O autor (2020).

A identificação dos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de AgIn_5Se_8 , foi também acompanhado pela técnica de DRX (Fig. 38). Para a amostra $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$, foram observados todos os picos correspondentes as difrações de Bragg de TiO_2 na fase anatase. Também foi observada a presença de um pico em 2θ igual a $27,54^\circ$, correspondente à reflexão do plano (311) da estrutura dos QDs AgIn_5Se_8 mostrado na Figura 33. A dificuldade em identificar os picos de difração referentes ao AgIn_5Se_8 QDs, pode ser explicada pela baixa quantidade de AgIn_5Se_8 QDs depositados na superfície dos NTs de TiO_2 , por esse motivo o pico em $2\theta = 45,5^\circ$ correspondente ao plano (203) dos AgIn_5Se_8 QDs não é identificado.

O difratograma pertencente à amostra de NTs de $\text{TiO}_2 / \text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDs mostra uma diminuição na intensidade dos picos correspondentes às difrações de bragg dos NTs de TiO_2 . Essa diminuição pode ser atribuída ao revestimento superficial de NTs de TiO_2 com AgIn_5Se_8 QDs.

Figura 38 - Difratomogramas do substrato de Ti, dos nanotubos de TiO₂ ancorados ao substrato, dos nanotubos de Ti após sensibilização com AgIn₅Se₈ e de AgIn₅Se₈ QDs.



Fonte: O autor (2020).

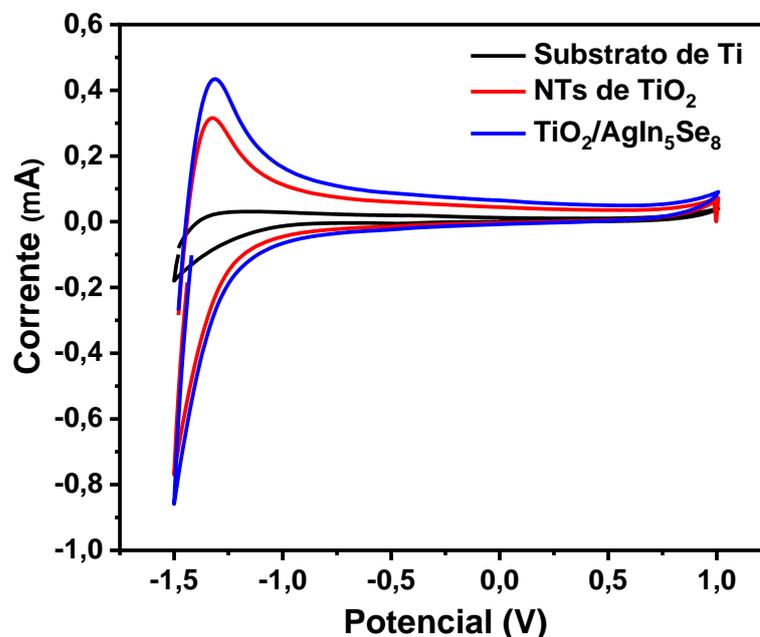
5.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA

5.4.1 Voltametria cíclica

Para o processo de produção de H₂ fotoquímico e fotoeletroquímico, a quantidade de elétrons que participam da reação é de suma importância. Na estrutura do TiO₂, outra propriedade que influencia os processos fotocatalíticos é a presença de vacâncias de oxigênio e de Ti³⁺, pois geram estados eletrônicos entre as bandas próximas à borda da BC ou à borda da BV. No caso particular dos estados Ti³⁺, eles estão entre 0,2 e 0,8 eV abaixo da BC do TiO₂, podendo causar a liberação de transportadores de carga presos, com a ajuda da excitação térmica (ROY et al., 2011).

Através da (CV), são obtidas informações acerca dos potenciais de oxidação e redução das espécies envolvidas. No caso particular do processo de produção fotoquímica de H₂, quando potenciais são aplicados entre -0,6 e -1,5 V vs. Ag/AgCl, são observadas as respostas atuais dos processos de oxidação e redução da água. Essas respostas de corrente elétrica podem estar relacionadas à atividade fotocatalítica do eletrodo de trabalho para processos de divisão de água (MACAK et al., 2007).

Figura 39 - Voltamogramas do substrato de Ti, dos NTs de TiO₂ antes e depois de sensibilizados com QDs de AgIn₅Se₈ após 24 horas de exposição.



Fonte: O autor (2020).

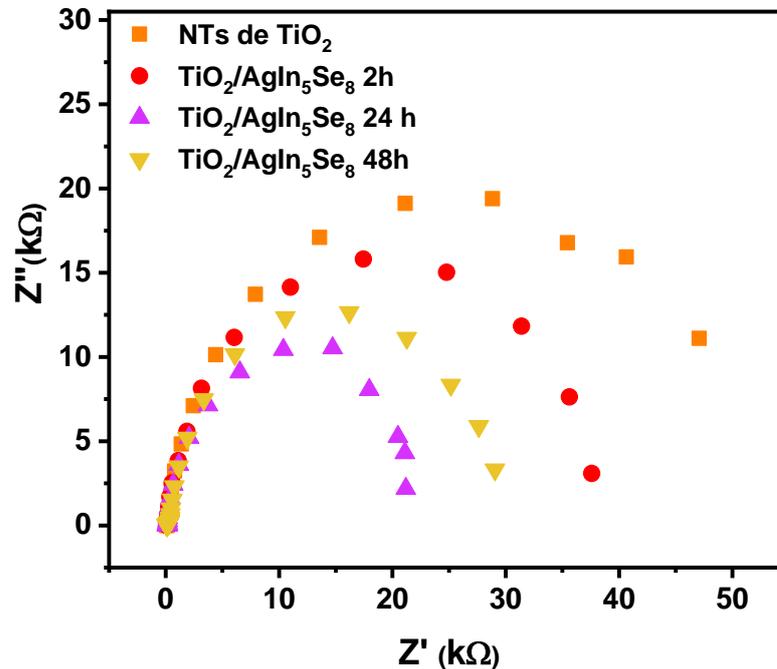
O voltamograma para o substrato de Ti apresenta os picos relacionados aos eventos de oxidação e redução da água (Fig. 39). No entanto, a corrente diminui em comparação com amostras de NTs de TiO₂ e TiO₂/AgIn₅Se₈ devido a menor atividade fotocatalítica do Ti. Para a amostra de NTs de TiO₂, foram observados dois picos, um ao varrer o potencial no sentido negativo (-0,6 e -1,5 V), devido ao processo de redução de água e outro observado quando é invertida a direção de varredura do potencial, de modo que esse pico se deve ao processo de oxidação da água que ocorre no eletrodo de trabalho. É registrado também um evento reversível entre -0,1 e 0,3 V, atribuído a reação de redução do óxido de Ti⁴⁺ e Ti³⁺ (MACAK et al., 2007). O voltamograma do substrato de Ti não mostra picos correspondentes ao evento de redução de óxido de Ti³⁺, o que é esperado.

Para os NTs sensibilizados com os QDs de AgIn₅Se₈, também são observados os picos relacionados ao processo de redução e oxidação da água e o pico correspondente à transição de Ti³⁺ para Ti⁴⁺. A resposta de corrente superior para os NTs sensibilizados (TiO₂/AgIn₅Se₈) pode ser explicada devido ao maior número de elétrons envolvidos na reação de separação da água, que é consequência da maior quantidade de fótons absorvidos pelo material sensibilizado.

5.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A resistência à transferência de elétrons em fotocatalisadores influencia a eficiência do processo de divisão da água (NONG et al., 2019). No processo de geração de hidrogênio fotocatalítico, um passo importante é a migração dos elétrons gerados para a superfície do catalisador. Um caminho preferencial nas nanoestruturas aumenta a taxa de difusão dos transportadores de carga, o que diminui os processos de recombinação (GONZÁLEZ-MOYA et al., 2016). A capacidade de transferência dos transportadores de carga dos fotocatalisadores pode ser estudada por testes de EIE. No presente trabalho, foram realizadas curvas para as amostras de NTs antes de serem sensibilizados e após sensibilização, com 2 h, 24 h e 48 h de exposição, com o objetivo de avaliar o efeito da quantidade de nanocristais na efetiva transferência de elétrons do sistema.

Figura 40 - Espectroscopia de impedância eletroquímica dos NTs de TiO_2 antes e depois da sensibilização quando expostos aos QDs de AgIn_5Se_8 por 2 h, 24 h e 48 h.



Fonte: O autor (2020).

Os gráficos de Nyquist (Fig. 40) apresentam a forma de um semicírculo, relacionado com valores de resistências. Com relação resistência entre a interface Ti e filme de NTs (R_s), são obtidos valores semelhantes de resistência, que variam de 93,74 a 108,4 Ω (Tabela 2), o que evidencia a formação de uma camada de NTs de TiO_2 de espessura semelhante. A

resistência que é relacionada a interface entre os NTs de TiO_2 e o eletrólito (R_p) mostra um maior semicírculo para a amostra não sensibilizada e uma diminuição do semicírculo com a maior adição dos QDs na superfície dos nanotubos. Este comportamento será discutido em detalhes na sequência.

Tabela 2 - Parâmetros analisados na espectroscopia de impedância eletroquímica: resistência entre na interface Ti/NTs de TiO_2 (R_s), resistência (R_p), capacitância na interface TiO_2 /solução eletrolítica e ângulo de fase (N).

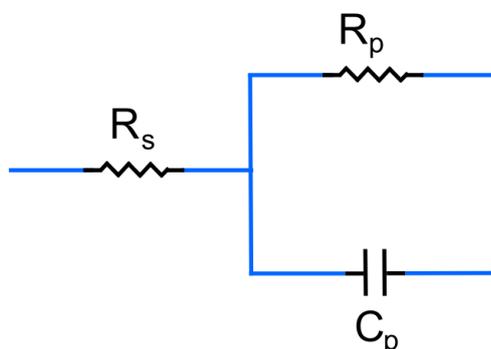
Amostra	R_s (Ω)	R_p ($k\Omega$)	C_p (μF)	N
NTs de TiO_2	93,74	53,77	651,9	0,9964
$\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ 2 h	95,28	36,70	671,2	0,9937
$\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ 24 h	108,4	22,09	773,8	0,9993
$\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ 48 h	94,90	29,89	754,3	0,9981

Fonte: O autor (2020).

Com relação aos valores de capacitância mostrados na tabela 2, observou-se que, para a amostra de NTs de TiO_2 - AgIn_5Se_8 QDs, um valor mais alto foi observado devido à diminuição da resistência de elétrons nesta amostra, conforme previsto pela equação 14. Esse comportamento representa a capacidade da amostra de acumular cargas de superfície.

Antes da sensibilização são observados valores de resistência equivalentes a $53,77 \Omega$, sendo reduzido a $36,70 \Omega$ e a $22,09 \Omega$ com 2 h e 24 h de exposição aos QDs de AgIn_5Se_8 , respectivamente. Após 48 h de exposição, ocorre um aumento, indo a $29,89 \Omega$, evidenciando a redução na eficiência de absorção de luz na respectiva condição de sensibilização. Para melhor compreensão acerca do comportamento de cada amostra, uma simulação foi realizada com a ajuda do programa Nova 1.11 (Metrohm) e com os resultados obtidos foi montado um circuito elétrico equivalente foi calculado (Fig. 41).

Figura 41 - Circuito equivalente simulado para os NTs de TiO₂ suportados no filme de Ti com e sem cocatalisador.



Fonte: O autor (2020).

A melhoria nas respostas após a sensibilização dos NTs de TiO₂ com os QDs de AgIn₅Se₈ ocorre devido à formação de uma junção entre as bandas em que a BC dos QDs estaria em valores mais negativos, produzindo uma melhor transferência de elétrons fotogerados devido a um aumento na força eletromotriz.

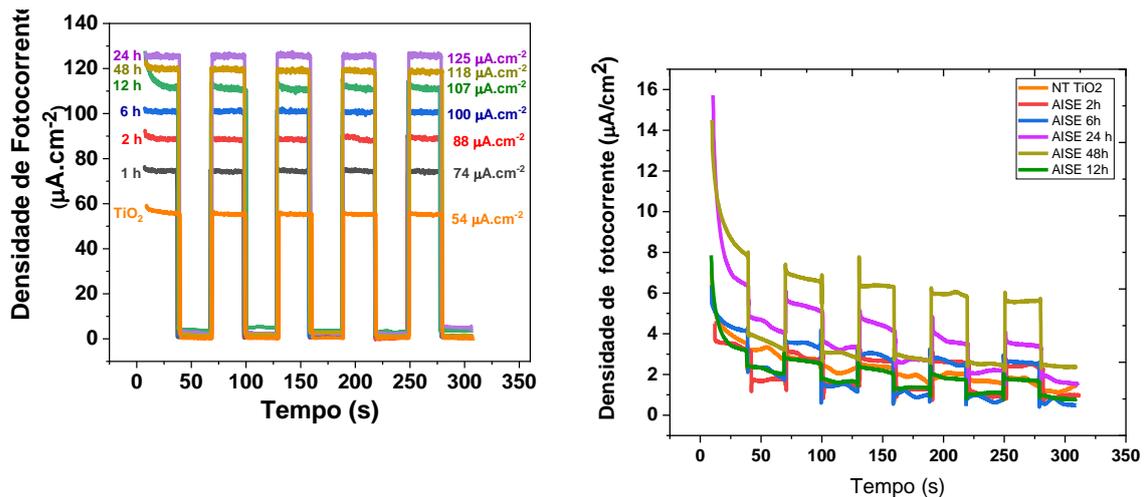
5.4.3 Cronoamperometria e curvas IV

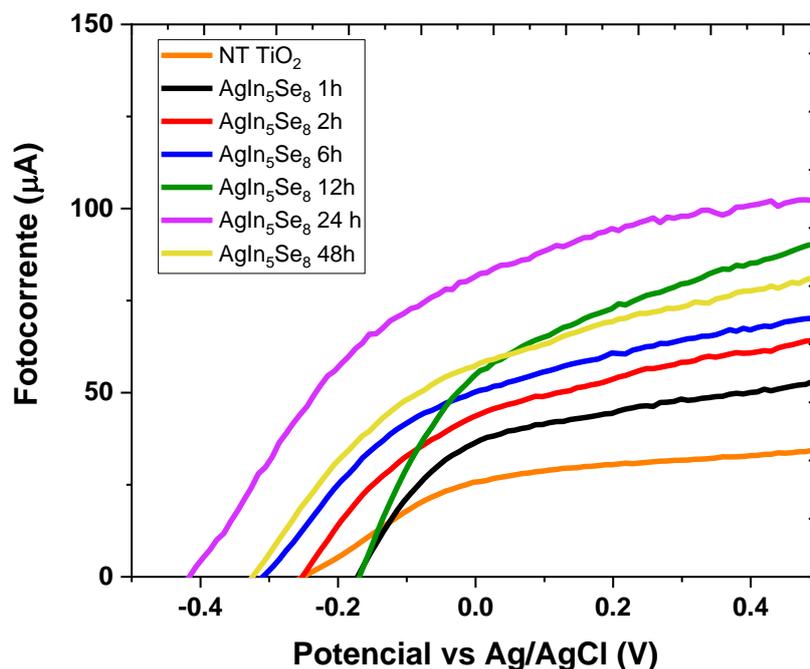
O objetivo de fabricar uma heteroestrutura entre dois semicondutores é melhorar a eficiência nos diferentes processos fotocatalíticos. Especialmente, no processo de divisão fotolítica e fotoeletrocatalítica da água, onde a produção de éxcitons e a migração de elétrons para a superfície do catalisador são importantes para o processo. Outro aspecto importante é a estabilidade e durabilidade da heteroestrutura. A estabilidade e a transferência de carga podem ser estudadas usando a técnica de cronoamperometria.

Para avaliar a estabilidade das amostras e o efeito do tempo de sensibilização dos NTs de TiO₂ com AgIn₅Se₈, foram realizados testes de cronoamperometria sob radiação solar simulada (Fig. 42A) e com luz apenas na região visível (Fig. 42B) As amostras apresentaram uma resposta de corrente estável (Fig. 42) durante os 300 s do teste. Os testes também permitiram observar um aumento gradativo da densidade de fotocorrente, saindo de 54 (NTs de TiO₂) para 125 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (TiO₂/AgIn₅Se₈ 24 h), o que representa um aumento de 131 % com relação ao TiO₂ não-sensibilizado. No entanto, foi verificada uma leve queda da fotocorrente para a amostra sensibilizada durante 48 h, cujo valor foi de 118 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 42 A), resultado este que corrobora com os valores de maior resistência observados na EIE.

Todas as amostras sensibilizadas apresentaram um aumento na densidade de corrente em comparação com os NTs de TiO_2 . Este comportamento ocorre devido à maior absorção de luz e pela sinergia da heteroestrutura de NTs de TiO_2 associados aos QDs de AgIn_5Se_8 , que promovem uma melhoria na separação e transferência de transportadores de carga. Por outro lado, quando apenas a radiação visível foi usada na figura 42B, o comportamento das diferentes amostras é mostrado. Como esperado para a amostra de NT TiO_2 , a resposta da fotocorrente foi muito baixa com um gap de $0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este comportamento deve-se a limitação do material por absorver radiação apenas na região UV., como já abordado na literatura (FREITAS et al., 2018). Para as amostras sensibilizadas com QDs, como esperado, observa-se um aumento na resposta da fotocorrente, devido a diferença de banda calculada para os QDs que prevêm absorção na região visível. No entanto, os valores de fotocorrentes, usando a radiação visível, não foram tão promissores quanto no teste com radiação solar, o que pode ser explicado pela perda de sinergia existente entre os dois materiais de NT do TiO_2 e AgIn_5Se_8 .

Figura 42 - Cronoamperometria dos NTs de TiO_2 e sensibilizados com QDs de AgIn_5Se_8 em diferentes tempos de exposição, (A) utilizando o filtro AM 1.5G e $100 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ de potência e (B) na região do visível. (C) Curva IV para os NTs de TiO_2 antes e após a sensibilização com QDs de AgIn_5Se_8 em diferentes tempos de exposição.





Fonte: O autor (2020).

Como na produção de H₂ fotoquímica, o processo é realizado apenas com a ajuda da energia fornecida pela radiação solar, alguns problemas de eficiência ocorrem devido aos processos de recombinação dos portadores de carga. Em parte, os problemas são solucionados através da fotoeletrolise, onde corrente elétrica é utilizada para diminuir o efeito dos processos de recombinação, pois na fotoeletrolise os elétrons fotogerados são levados para um cátodo através de um potencial externo, deixando as lacunas no fotoanodo. As curvas IV medem a resposta de corrente elétrica durante uma varredura de potencial, portanto, uma varredura potencial foi feita para cada amostra. No caso particular do processo de quebra da molécula de água, a varredura potencial começa no potencial mínimo para atingir a energia máxima necessária para quebrar a molécula da água (1,23 V vs NHE). Isto permite estudar a resposta corrente elétrica nos diferentes potenciais e calcular a eficiência de conversão do fotocatalisador testado.

A Figura 42C mostra as diferentes curvas IV para cada amostra. Observou-se que a tendência mostrada no teste de cronoamperometria é mantida, onde as amostras sensibilizadas com AgIn₅Se₈ QDs apresentaram uma resposta melhorada em relação aos NTs de TiO₂ e, especificamente, a amostra de NTs de TiO₂-AgIn₅Se₈ 24h, apresentaram a melhor resposta fotocorrente. Também foi observado que por um tempo maior que 24 horas a resposta de fotocorrente começa a mostrar uma diminuição. Além disso, percebe-se que, para amostras

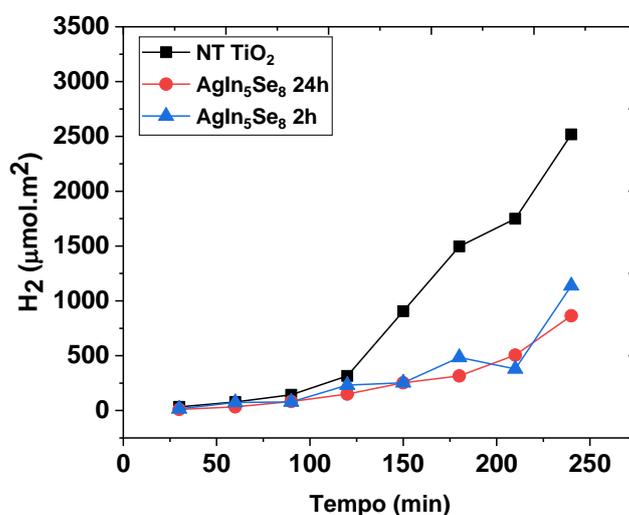
sensibilizadas com QDs, a resposta de fotocorrente é maior que para os NTs de TiO_2 , mesmo em potenciais menores (-0,2 V a -0,4 V), o que mostra uma possível melhora na produção de H_2 usando o mecanismo de fotoquímico.

5.5 PRODUÇÃO FOTOQUÍMICA DE H_2 .

Para avaliar as propriedades fotocatalíticas das heterojunções produzidas de $\text{TiO}_2/\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ e a influência do tempo de sensibilização, foram realizados testes de produção fotocatalítica de hidrogênio. Foram estudados dois agentes de sacrifício, o glicerol e o sistema de sulfeto/sulfito. Tais sistemas são responsáveis por capturar buracos e diminuir os processos de recombinação excitônica. As amostras foram irradiadas com um sol de radiação e a evolução do hidrogênio para cada amostra foi monitorada ao longo do tempo.

A Figura 43 mostra o gráfico da evolução do hidrogênio das amostras sensibilizadas com AgIn_5Se_8 QDs em comparação com a amostra de NTs de TiO_2 . Os baixos valores observados na parte inicial do teste ocorrem como consequência da existência impurezas presentes na superfície do material, que são removidas com o auxílio da radiação ultravioleta levando em média 60 minutos para que esta limpeza superficial ocorra. Após 120 minutos, é observado um aumento na taxa de produção de hidrogênio. A diminuição na atividade fotocatalítica em comparação com os NTs não sensibilizados ocorre devido ao processo de corrosão na qual são submetidos os QDs.

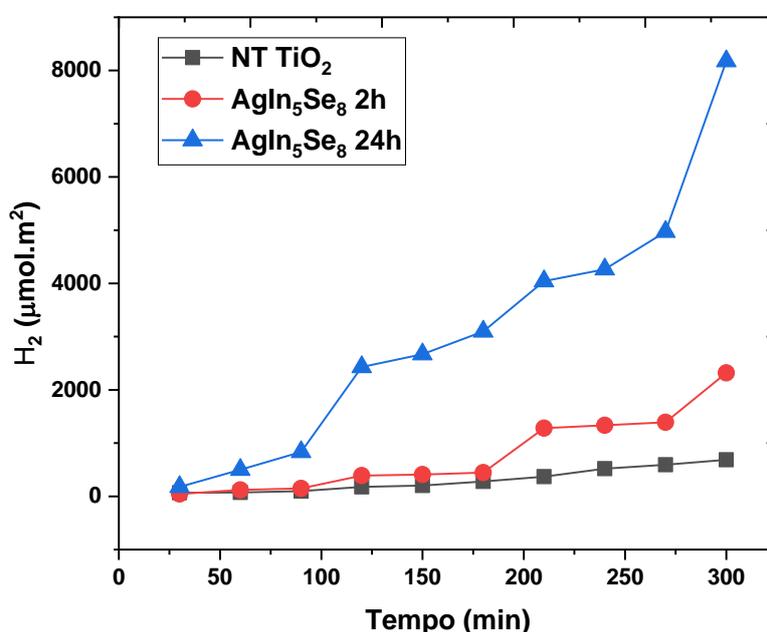
Figura 43 - Evolução de H_2 para os NTs de TiO_2 e para os NTs sensibilizados com os QDs de AgIn_5Se_8 após 2 h e 24 h de exposição utilizando glicerol 5% como agente de sacrifício.



Fonte: O autor (2020).

Quando utilizado o agente de sacrifício S^{2-}/SO_3^{2-} $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (Fig. 44), foi observada uma melhora na atividade fotocatalítica em comparação com os NTs de TiO_2 conforme previsto através dos estudos fotoeletroquímicos prévios. Foi atingida uma produção máxima de $8177 \mu\text{mol.m}^{-2}$ para a amostra de $TiO_2/AgIn_5Se_8$ 24h. O uso do par S^{2-}/SO_3^{2-} diminui os processos de fotocorrosão que os QDs sofrem com relação com os processos fotocatalíticos no glicerol.

Figura 44 - Evolução de H_2 para as amostras de NTs de TiO_2 e sensibilizadas com S^{2-}/SO_3^{2-} 0.1 mol.L^{-1} como agente de sacrifício.

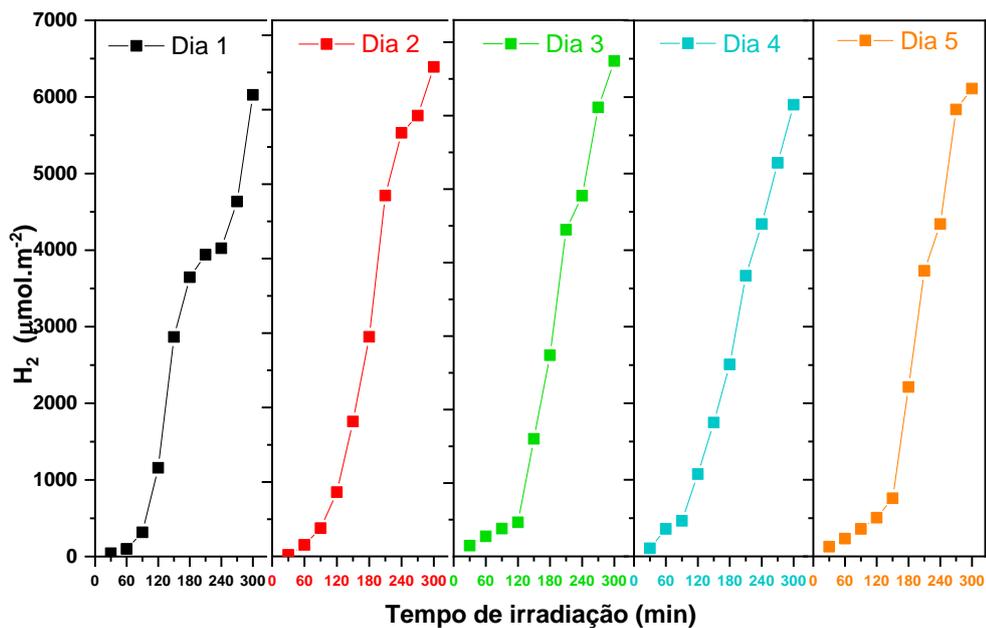


Fonte: O autor (2020).

O aumento da atividade fotocatalítica registrada pode ser explicado por um mecanismo aprimorado de transferência de elétrons entre os $AgIn_5Se_8$ e os NTs de TiO_2 . Basicamente, o posicionamento da banda de condução dos QDs de $AgIn_5Se_8$ em potenciais mais negativos produz um aumento na força eletromotriz que melhora a injeção de elétrons fotogerados de sua banda de condução à banda de condução dos NTs de TiO_2 (KSHIRSAGAR & KHANNA, 2018) (Y. P. YUAN et al., 2014). O aumento da atividade fotocatalítica também pode ser explicado através da absorção de luz dos QDs de $AgIn_5Se_8$ na região do visível ao infravermelho próximo (Fig. 32A) e a sua estreita energia de banda, de aproximadamente $2,2 \text{ eV}$ (Fig. 31E).

A fim de avaliar a estabilidade do fotocatalisador para a produção de H_2 ao longo do tempo, foram realizados ciclos de produção de H_2 por 5 horas por 5 dias. Conforme observado na figura 45, o fotocatalisador mostra uma estabilidade na taxa de produção ao longo dos dias, sendo o dia 1 de $6026,52 \mu\text{mol.m}^{-2}$ após 5h, após 5 dias o copo final de produção foi $6110,18 \mu\text{mol.m}^{-2}$.

Figura 45 - Ciclos de produção de H_2 para a amostra NTs de $TiO_2/AgIn_5Se_8$ QDs.



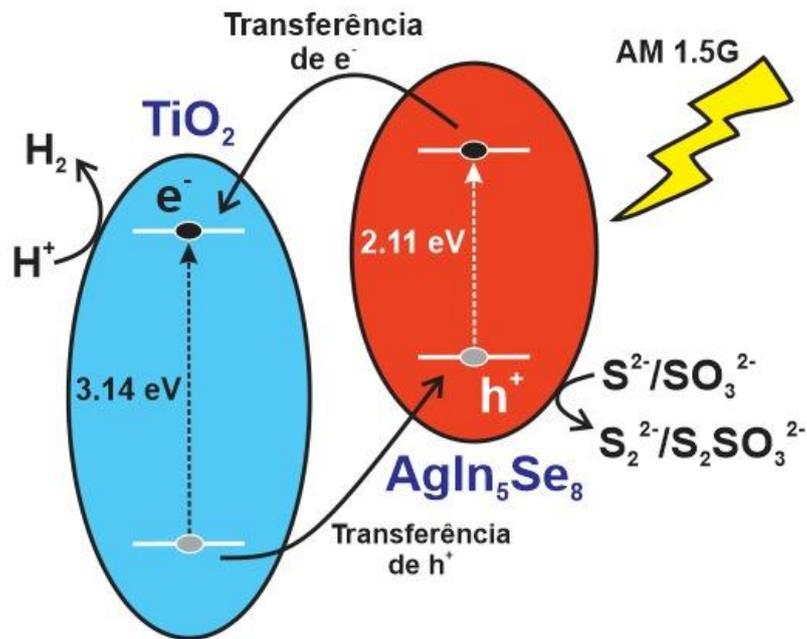
Fonte: O autor (2020).

A Figura 46, mostra o mecanismo proposto para o fotocatalisador híbrido NTs de $TiO_2/AgIn_5Se_8$ QDs. Os *band gap* calculadas anteriormente (Fig. 30 e Fig. 31E) para NTs de TiO_2 e $AgIn_5Se_8$ QDs são 3,14 eV e 2,11 eV, respectivamente. A melhoria na atividade fotocatalítica deste novo fotocatalisador pode ser atribuída a um aumento na absorção de fótons devido ao *band gap* dos $AgIn_5Se_8$ QDs. Esses fótons absorvidos pelos $AgIn_5Se_8$ QDs promovem a formação de pares elétron-lacuna, Esses elétrons são injetados do BC dos $AgIn_5Se_8$ QDs a BC dos NTs de TiO_2 , onde participarão da reação de redução da água. Por outro lado, os orifícios gerados nos NTs de TiO_2 migram da BV para a BV dos $AgIn_5Se_8$ QDs.

Para diminuir os processos de recombinação no processo de produção de hidrogênio, foi utilizada uma solução sacrificial. O papel desta solução sacrificial é prender a lacuna produzida e, assim, suprimir os processos de recombinação. Quando uma solução de glicerol foi usada como agente de sacrifício (Fig. 43), foi evidenciada uma diminuição na taxa de

produção de H_2 , devido aos processos de fotocorrosão sofridos pelos $AgIn_5Se_8$ QDs, porque o agente de sacrifício consegue diminuir os processos de recombinação, porque ele interagem com os orifícios, mas não conseguiu reduzir a oxidação que o Se^{-2} sofre nos $AgIn_5Se_8$ QDs devido à presença de O_2 na solução aquosa.

Figura 46 - Mecanismo fotocatalítico para o fotocatalisador de NTs de $TiO_2/AgIn_5Se_8$. QDs



Fonte: O autor (2020).

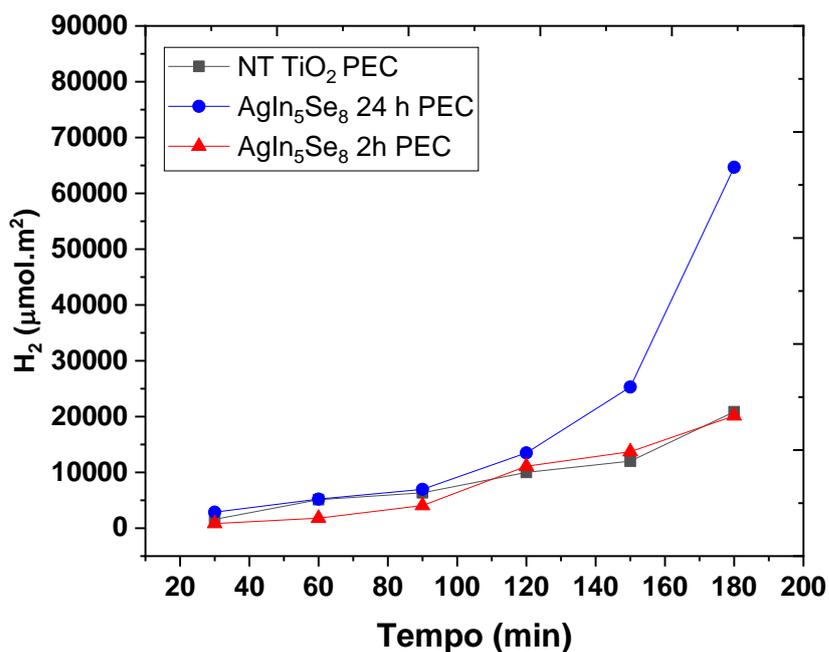
Por outro lado, quando o par S^{2-}/SO_3^{2-} foi usado, as taxas de produção de hidrogênio para o fotocatalisador NTs de $TiO_2 / AgIn_5Se_8$ aumentaram e isso podem ser explicados pela capacidade do par redox S^{2-}/SO_3^{2-} , de eliminar os orifícios e reduzir a processos de recombinação e, ao mesmo tempo, evitam a oxidação dos QDs de $AgIn_5Se_8$ na solução aquosa (BERR et al., 2012).

5.6 PRODUÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE H_2 .

No processo de produção de H_2 pelo mecanismo fotoeletroquímico, um semiconductor é usado como um fotoanodo, um catodo de platina e um potencial externo são aplicados. O fotoanodo é irradiado pela luz solar, a fim de produzir o par elétron-lacuna. O elétron fotogerado é transportado para o catodo de platina devido ao potencial externo aplicado. Os elétrons que migram para a platina reduzem a água e produzem hidrogênio e os buracos que permanecem no fotoanodo produzem O_2 (GREWE et al., 2016).

Um teste de produção fotoeletroquímica foi realizado para as amostras NTs de TiO_2 e NTs de $\text{TiO}_2 / \text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDs. As taxas de produção de H_2 em função do tempo são mostradas na Figura 47. Um aumento na taxa de produção do material híbrido NTs de $\text{TiO}_2 / \text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDs ($64690,40 \mu\text{mol.m}^{-2}$) foi observado em relação aos NTs de TiO_2 ($20861,2 \mu\text{mol.m}^{-2}$), conforme analisado nos testes fotoeletroquímicos anteriores. O aumento na taxa de produção de quase dez vezes mais da produção fotoeletroquímica ($64690,40 \mu\text{mol.m}^{-2}$) em relação ao mecanismo de produção fotoquímica de H_2 ($8177,40 \mu\text{mol.m}^{-2}$), pode ser explicado pelo aumento da fotocorrente devido ao potencial aplicado e também à efetiva diminuição nos processos de recombinação (AHMAD et al., 2015).

Figura 47 - Produção fotoeletroquímica de H_2 com NTs TiO_2 , NTs de $\text{TiO}_2 / \text{AgIn}_5\text{Se}_8$ QDs (2h e 24h) utilizando uma célula PEC



Fonte: O autor (2020).

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de heterojunções eficientes para aplicações fotocatalíticas e fotoeletroquímicas para reação de redução de hidrogênio são demandas atuais. Visto que a combustão do H_2 é uma fonte de energia promissória, neste trabalho foi avaliada a performance para geração de H_2 de $AgIn_5Se_8$ QDs estabilizadas por MPA e ancorados sobre NTs de TiO_2 . NTs de TiO_2 foram produzidos via procedimento de anodização eletroquímica tendo um diâmetro médio de $63,3 \pm 7,1$ nm e espessura média de $13,6 \pm 1,3$ nm. Os $AgIn_5Se_8$ QDs foram eletrossintetizados em célula eletroquímica de cavidade em meio aquoso, co-estabilizados por MPA e citrato de sódio, obtendo tamanhos médios de $3,7 \pm 0,8$ nm. Medidas mensuradas por imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os $AgIn_5Se_8$ QDs possuem etapas de nucleação e crescimento controladas por equilíbrio de solubilidade (tendo início com sementes de In_2Se_3 e tendo progressiva inserção de íons Ag^+) e reações de ácidos e bases de Pearson-Klopman, A seleção dos estabilizantes MPA e citrato foi feita com base no potencial link, baseado em ácido duro (Ti^{4+}) e terminações citrato (bases duras). Permitindo assim a sensibilização dos NTs de TiO_2 com $AgIn_5Se_8$ QDs.

Após caracterização das amostras por técnicas eletroquímicas observou-se que o tempo de sensibilização de 24 horas para os NTs apresentava uma resposta de densidade de corrente de $125 \mu A.cm^{-2}$, sendo mais que o dobro da amostra de TiO_2 NTs, além de que, por meio do teste EIE, foi demonstrado que a sensibilização com QDs reduz a resistência da transferência de carga na interface eletrolítica, sendo o menor valor de resistência ($22,09$ k Ω) também para a amostra sensibilizada por 24 horas, o que indica uma melhoria notável para uma potencial aplicação no campo da produção de H_2 por meio do mecanismo fotoeletroquímico.

A amostra de NTs de $TiO_2/AgIn_5Se_8$ mostrou uma atividade fotocatalítica melhorada quando o processo de produção de hidrogênio foi realizado por meio do mecanismo de fotoquímico, com um valor de $8177 \mu mol.m^2$, que é maior que dez vezes do obtido para a amostra de NTs. de TiO_2 ($686 \mu mol.m^2$).

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que a ancoragem dos $AgIn_5Se_8$ QDs sobre a superfície de NTs de TiO_2 viabilizou um sistema eficiente para geração de hidrogênio. Conseguindo-se ampliar a região de absorção e melhorar a performance fotocatalítica. Desta forma, o material produzido possui grande potencial para aplicações fotocatalíticas e fotoeletroquímicas,

7 PERSPECTIVAS

- Realização de um estudo detalhado para determinar o correto posicionamento das bandas dos NTs de TiO₂, QDs de AgIn₅Se₈ e TiO₂/AgIn₅Se₈;
- Estudo da influência de um recobrimento no AgIn₅Se₈ para minimização dos processos de fotocorrosão sofridos na produção de H₂.
- Avaliar o efeito da variação das composições Ag⁺:In³⁺ nas propriedades ópticas e eletrônicas dos QDs e sua aplicação em processos fotocatalíticos.
- Aplicação do fotocatalisador do TiO₂/AgIn₅Se₈ para fotodegradação de corante simultaneamente a produção de H₂, utilizando uma célula fotoeletroquímica.

REFERENCIAS

- ABATE, M. A., & CHANG, J.-Y. (2018). Boosting the efficiency of AgInSe₂ quantum dot sensitized solar cells via core/shell/shell architecture. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 182(January), 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.03.008>
- ACAR, C., & DINCER, I. (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.060>
- AHMAD, H., KAMARUDIN, S. K., MINGGU, L. J., & KASSIM, M. (2015). Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>
- AHMED, S. N., & HAIDER, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*, 29(34), 342001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>
- ALFASSI, Z., BAHNEMANN, D., & HENGLEIN, A. (1982). Photochemistry of colloidal metal sulfides. 3. Photoelectron emission from cadmium sulfide and cadmium sulfide-zinc sulfide cocolloids. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(24), 4656–4657. <https://doi.org/10.1021/j100221a002>
- ALIVISATOS, A. P. (1996). Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 3654(95), 13226–13239. <https://doi.org/10.1021/jp9535506>
- BAKKERS, E. (2001). *Charge transfer between semiconductor nanocrystals and a metals*. Universiteit Utrecht.
- BALKUS, K. J. (2013). Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis. In *New and Future Developments in Catalysis* (pp. 213–244). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53874-1.00009-3>
- BATTAGLIA, C., CUEVAS, A., & DE WOLF, S. (2016). High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives. *Energy & Environmental Science*, 9(5), 1552–1576. <https://doi.org/10.1039/C5EE03380B>
- BERA, D., QIAN, L., TSENG, T.-K., & HOLLOWAY, P. H. (2010). Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. *Materials*, 3(4), 2260–2345. <https://doi.org/10.3390/ma3042260>
- BERR, M. J., WAGNER, P., FISCHBACH, S., VANESKI, A., SCHNEIDER, J., SUSHA, A. S., ROGACH, A. L., JÄCKEL, F., & FELDMANN, J. (2012). Hole scavenger redox potentials determine quantum efficiency and stability of Pt-decorated CdS nanorods for photocatalytic hydrogen generation. *Applied Physics Letters*, 100(22), 223903. <https://doi.org/10.1063/1.4723575>

- BOIX, P. P., NONOMURA, K., MATHEWS, N., & MHAISALKAR, S. G. (2014). Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells. *Materials Today*, 17(1), 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.12.002>
- BOUROUSHIAN, M. (2010). Electrochemistry of Metal Chalcogenides. In *Monographs in electrochemistry*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-03967-6>
- BREEZE, P. (2019). Fuel Cells. In *Power Generation Technologies* (pp. 145–171). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102631-1.00007-9>
- BROUWER, A. M. (2011). Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(12), 2213–2228. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-31>
- BRUS, L. (1984). Electron–electron and electron hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, 07974(January).
- CHEN, X., & BURDA, C. (2008). The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15), 5018–5019. <https://doi.org/10.1021/ja711023z>
- CORALLI, A., SARRUF, B. J. M., DE MIRANDA, P. E. V., LUIGI OSMIERI, SPECCHIA, S., & MINH, N. Q. (2019). Fuel Cells. In *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies* (pp. 39–122). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814251-6.00002-2>
- CUI, L., HUI, K. N., HUI, K. S., LEE, S. K., ZHOU, W., WAN, Z. P., & THUC, C. N. H. (2012). Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes. *Materials Letters*, 75, 175–178. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.004>
- DABI, A. (2019). *Renovables representan hoy una tercera parte de la capacidad energética global*.
- DENG, D., & GU, Y. (2014). Near-infrared broadly emissive AgInSe₂/ZnS quantum dots for biomedical optical imaging. *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 7077–7085. <https://doi.org/10.1039/C4TC01147C>
- DING, Q., ZHANG, X., LI, L., LOU, X., XU, J., ZHOU, P., & YAN, M. (2017). Temperature dependent photoluminescence of composition tunable Zn_xAgInSe quantum dots and temperature sensor application. *Optics Express*, 25(16), 19065. <https://doi.org/10.1364/OE.25.019065>
- DOZZI, M. V., & SELLI, E. (2013). Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 14(1), 13–28. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.09.002>

EL RUBY MOHAMED, A., & ROHANI, S. (2011). Modified TiO₂ nanotube arrays (TNTAs): progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1065. <https://doi.org/10.1039/c0ee00488j>

FREITAS, D. V., GONZÁLEZ-MOYA, J. R., SOARES, T. A. S., SILVA, R. R., OLIVEIRA, D. M., MANSUR, H. S., MACHADO, G., & NAVARRO, M. (2018). Enhanced Visible-Light Photoelectrochemical Conversion on TiO₂ Nanotubes with Bi₂S₃ Quantum Dots Obtained by in Situ Electrochemical Method. *ACS Applied Energy Materials*, 1(8), 3636–3645. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00375>

FUJISHIMA, A., ZHANG, X., & TRYK, D. A. (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14), 2664–2672. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.009>

GAPONENKO, S. (1998). *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. Cambridge University Press.

GE, J.-P., CHEN, W., LIU, L.-P., & LI, Y.-D. (2006). Formation of disperse nanoparticles at the oil/water interface in normal microemulsions. *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 12(25), 6552–6558. <https://doi.org/10.1002/chem.200600454>

GE, M., LI, Q., CAO, C., HUANG, J., LI, S., ZHANG, S., CHEN, Z., ZHANG, K., AL-DEYAB, S. S., & LAI, Y. (2017). One-dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting. *Advanced Science*, 4(1), 1600152. <https://doi.org/10.1002/advs.201600152>

GONG, J., LIANG, J., & SUMATHY, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848–5860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>

GONZÁLEZ-MOYA, J. R., GARCIA-BASABE, Y., ROCCO, M. L. M., PEREIRA, M. B., PRINCIVAL, J. L., ALMEIDA, L. C., ARAÚJO, C. M., DAVID, D. G. F., DA SILVA, A. F., & MACHADO, G. (2016). Effects of the large distribution of CdS quantum dot sizes on the charge transfer interactions into TiO₂ nanotubes for photocatalytic hydrogen generation. *Nanotechnology*, 27(28), 285401. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/28/285401>

GREWE, T., MEGGOUH, M., & TÜYSÜZ, H. (2016). Nanocatalysts for Solar Water Splitting and a Perspective on Hydrogen Economy. *Chemistry - An Asian Journal*, 11(1), 22–42. <https://doi.org/10.1002/asia.201500723>

GUY, O. J., & WALKER, K.-A. D. (2016). Graphene Functionalization for Biosensor Applications. In *Silicon Carbide Biotechnology* (pp. 85–141). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802993-0.00004-6>

HALDER, G., & BHATTACHARYYA, S. (2017). Zinc-diffused silver indium selenide quantum dot sensitized solar cells with enhanced photoconversion efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(23), 11746–11755. <https://doi.org/10.1039/C7TA00268H>

- HAN, J., ZHOU, Z., BU, X., ZHU, S., ZHANG, H., SUN, H., & YANG, B. (2013). Employing aqueous CdTe quantum dots with diversified surface functionalities to discriminate between heme (Fe(ii)) and hemin (Fe(iii)). *The Analyst*, 138(12), 3402. <https://doi.org/10.1039/c3an00310h>
- HAN, M., & JIA, J. (2016). The interlace of Bi₂S₃ nanowires with TiO₂ nanorods: An effective strategy for high photoelectrochemical performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 481, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.045>
- HARYANTO, A., FERNANDO, S., MURALI, N., & ADHIKARI, S. (2005). Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuels*, 19(5), 2098–2106. <https://doi.org/10.1021/ef0500538>
- HONG, S. P., PARK, H. K., OH, J. H., YANG, H., & DO, Y. R. (2012). Comparisons of the structural and optical properties of o-AgInS₂, t-AgInS₂. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 18939–18949. <https://doi.org/10.1039/c2jm33879c>
- IBHADON, A., & FITZPATRICK, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3(1), 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>
- IJIMA, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- JAFARI, T., MOHARRERI, E., AMIN, A., MIAO, R., SONG, W., & SUIB, S. (2016). Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules*, 21(7), 900. <https://doi.org/10.3390/molecules21070900>
- JIA, J., XUE, P., HU, X., WANG, Y., LIU, E., & FAN, J. (2019). Electron-transfer cascade from CdSe@ZnSe core-shell quantum dot accelerates photoelectrochemical H₂ evolution on TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Catalysis*, 375, 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.028>
- KAMEYAMA, T., DOUKE, Y., SHIBAKAWA, H., KAWARAYA, M., SEGAWA, H., KUWABATA, S., & TORIMOTO, T. (2014). Widely Controllable Electronic Energy Structure of ZnSe–AgInSe₂ Solid Solution Nanocrystals for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(51), 29517–29524. <https://doi.org/10.1021/jp508769f>
- KAPLAN, R., ERJAVEC, B., DRAŽIĆ, G., GRDADOLNIK, J., & PINTAR, A. (2016). Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 465–474. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.027>
- KIRUBAKARAN, A., JAIN, S., & NEMA, R. K. (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2430–2440. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.04.004>

- KOBOSKO, S. M., JARA, D. H., & KAMAT, P. V. (2017). AgInS₂-ZnS Quantum Dots: Excited State Interactions with TiO₂ and Photovoltaic Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(39), 33379–33388. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14604>
- KORONEOS, C., SPACHOS, T., & MOUSSIOPOULOS, N. (2003). Exergy analysis of renewable energy sources. *Renewable Energy*, 28(2), 295–310. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(01\)00125-2](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(01)00125-2)
- KOUHNAVARD, M., IKEDA, S., LUDIN, N. A., AHMAD KHAIRUDIN, N. B., GHAFFARI, B. V., MAT-TERIDI, M. A., IBRAHIM, M. A., SEPEAI, S., & SOPIAN, K. (2014). A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 397–407. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.023>
- KSHIRSAGAR, A. S., & KHANNA, P. K. (2018). Titanium dioxide (TiO₂)-decorated silver indium diselenide (AgInSe₂): novel nano-photocatalyst for oxidative dye degradation. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(9), 2242–2256. <https://doi.org/10.1039/C8QI00560E>
- KUMARAVEL, V., MATHEW, S., BARTLETT, J., & PILLAI, S. C. (2019). Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244(September 2018), 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>
- LANDMANN, M., RAULS, E., & SCHMIDT, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(19), 195503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
- LASIA, A. (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
- LEE, D. H. (2015). Hydrogen production via the Kvaerner process and plasma reforming. In *Compendium of Hydrogen Energy* pp. 349–391. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-361-4.00012-1>
- LEE, K., MAZARE, A., & SCHMUKI, P. (2014). One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chemical Reviews*, 114(19), 9385–9454. <https://doi.org/10.1021/cr500061m>
- LESNYAK, V., GAPONIK, N., & EYCHMÜLLER, A. (2012). Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach. *Chemical Society Reviews*, 2905–2929. <https://doi.org/10.1039/c2cs35285k>
- LI, C., YUAN, J., HAN, B., JIANG, L., & SHANGGUAN, W. (2010). TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 7073–7079. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.008>

- LI, P.-N., GHULE, A. V., & CHANG, J.-Y. (2017a). Direct aqueous synthesis of quantum dots for high-performance AgInSe₂ quantum-dot-sensitized solar cell. *Journal of Power Sources*, 354, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.040>
- LIN, Y., YUAN, G., LIU, R., ZHOU, S., SHEEHAN, S. W., & WANG, D. (2011). Semiconductor nanostructure-based photoelectrochemical water splitting: A brief review. *Chemical Physics Letters*, 507(4–6), 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.03.074>
- MA, L.-L., SUN, H.-Z., ZHANG, Y.-G., LIN, Y.-L., LI, J.-L., WANG, E., YU, Y., TAN, M., & WANG, J.-B. (2008). Preparation, characterization and photocatalytic properties of CdS nanoparticles dotted on the surface of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 19(11), 115709. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/11/115709>
- MACAK, J. M., TSUCHIYA, H., GHICOV, A., YASUDA, K., HAHN, R., BAUER, S., & SCHMUKI, P. (2007). TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1–2), 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>
- MADHUSUDAN REDDY, K., MANORAMA, S. V., & RAMACHANDRA REDDY, A. (2003). Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7)
- MALEKSHAHI BYRANVAND, M., NEMATI KHARAT, A., FATHOLAHI, L., & MALEKSHAHI BEIRANVAND, Z. (2013). A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. *Journal of Nanostructures*, 3(1), 1–9. <https://doi.org/10.7508/jns.2013.01.001>
- MURRAY, C., NORRIS, D., & BAWENDI, M. (1993). Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(4), 8706–8715.
- NGUYEN, P. D., DUONG, T. M., & TRAN, P. D. (2017). Current progress and challenges in engineering viable artificial leaf for solar water splitting. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2(4), 399–417. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.08.006>
- NI, M., LEUNG, M. K. H., LEUNG, D. Y. C., & SUMATHY, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>
- NONG, J., LAN, G., JIN, W., LUO, P., GUO, C., TANG, X., ZANG, Z., & WEI, W. (2019). Eco-friendly and high-performance photoelectrochemical anode based on AgInS₂ quantum dots embedded in 3D graphene nanowalls. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(32), 9830–9839. <https://doi.org/10.1039/c9tc01395d>

- NOSE, K., OMATA, T., & OTSUKA-YAO-MATSUO, S. (2009). Colloidal Synthesis of Ternary Copper Indium Diselenide Quantum Dots and Their Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(9), 3455–3460. <https://doi.org/10.1021/jp809398k>
- OERTEL, M., SCHMITZ, J., WEIRICH, W., JENDRYSSEK-NEUMANN, D., & SCHULTEN, R. (1987). Steam reforming of natural gas with intergrated hydrogen separation for hydrogen production. *Chemical Engineering & Technology - CET*, *10*(1), 248–255. <https://doi.org/10.1002/ceat.270100130>
- PANG, Y. L., LIM, S., ONG, H. C., & CHONG, W. T. (2014). A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, *481*, 127–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.007>
- PARAMASIVAM, I., JHA, H., LIU, N., & SCHMUKI, P. (2012). A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. *Small*, *8*(20), 3073–3103. <https://doi.org/10.1002/sml.201200564>
- PEARSON, R. G. (1968). Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*, *45*(9), 581. <https://doi.org/10.1021/ed045p581>
- PENG, Z., LIU, Y., SHU, W., CHEN, K., & CHEN, W. (2013). Efficiency enhancement of CuInS₂ quantum dot sensitized TiO₂ photo-anodes for solar cell applications. *Chemical Physics Letters*, *586*, 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.109>
- PENNER, R. M. (2000). Hybrid Electrochemical/Chemical Synthesis of Quantum Dots. *Accounts of Chemical Research*, *33*(2), 78–86. <https://doi.org/10.1021/ar9702839>
- PILENI, M. (1997). Nanosized particles made in colloidal assemblies. *Langmuir*, *7*(463), 3266–3276.
- PU, Y., CAI, F., WANG, D., WANG, J.-X., & CHEN, J.-F. (2018). Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots toward Large-Scale Production: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *57*(6), 1790–1802. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04836>
- REGULACIO, M. D., & HAN, M.-Y. (2016a). Multinary I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ Semiconductor Nanostructures for Photocatalytic Applications. *Accounts of Chemical Research*, *49*(3), 511–519. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00535>
- RIBEIRO, R. T., DIAS, J. M. M., PEREIRA, G. A., FREITAS, D. V., MONTEIRO, M., CABRAL FILHO, P. E., RAELE, R. A., FONTES, A., NAVARRO, M., & SANTOS, B. S. (2013). Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. *Green Chemistry*, *15*(4), 1061. <https://doi.org/10.1039/c3gc36990k>
- RIVERA-GONZÁLEZ, N., CHAUHAN, S., & WATSON, D. F. (2016). Aminoalkanoic Acids as Alternatives to Mercaptoalkanoic Acids for the Linker-Assisted Attachment of Quantum Dots to TiO₂. *Langmuir*, *32*(36), 9206–9215. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02704>

- ROGACH, A., & KATSIKAS, L. (1996). Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. *Berichte Der Bunsenges. Phys. Chem.*, 100(11), 1772–1778.
- ROGACH, A. L., FRANZL, T., KLAR, T. A., FELDMANN, J., GAPONIK, N., LESNYAK, V., SHAVEL, A., EYCHMÜLLER, A., RAKOVICH, Y. P., & DONEGAN, J. F. (2007). Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14628–14637. <https://doi.org/10.1021/jp072463y>
- ROY, P., ALBU, S. P., & SCHMUKI, P. (2010). TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops. *Electrochemistry Communications*, 12(7), 949–951. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.04.029>
- ROY, P., BERGER, S., & SCHMUKI, P. (2011a). TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(13), 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- SAMBUR, J. B., & PARKINSON, B. A. (2014). Size Selective Photoetching of CdSe Quantum Dot Sensitizers on Single-Crystal TiO₂. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(24), 21916–21920. <https://doi.org/10.1021/am507974h>
- SANTRA, P. K., NAIR, P. V., GEORGE THOMAS, K., & KAMAT, P. V. (2013). CuInS₂-sensitized quantum dot solar cell. electrophoretic deposition, excited-state dynamics, and photovoltaic performance. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(5), 722–729. <https://doi.org/10.1021/jz400181m>
- SHANKAR, K., MOR, G. K., PRAKASAM, H. E., YORIYA, S., PAULOSE, M., VARGHESE, O. K., & GRIMES, C. A. (2007). Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 18(6), 065707. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/6/065707>
- SHARMA, S., & GHOSHAL, S. K. (2015). Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1151–1158. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.093>
- SHIN, I., SEO, H., SON, M.-K., KIM, J.-K., PRABAKAR, K., & KIM, H.-J. (2010). Analysis of TiO₂ thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectroscopy. *Current Applied Physics*, 10(3), S422–S424. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.12.039>
- SILVA, F. O., VIOL, L. C. DE S., FERREIRA, D. L., ALVES, J. L. A., & SCHIAVON, M. A. (2010). O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Química Nova*, 33(9), 1933–1939. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000900021>
- SIMPSON, A., & LUTZ, A. (2007). Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4811–4820. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.08.025>

- SOUSA, F. L. N., SOUZA, B. A. S., CAIRES, A., DE AZEVEDO, W. M., MANSUR, H. S., DE VASCONCELOS FREITAS, D., & NAVARRO, M. (2020). Aqueous electrosynthesis of silver indium selenide nanocrystals and photothermal properties. *Green Chemistry*, 12(3), 810–812. <https://doi.org/10.1039/C9GC03647D>
- TAUC, J., & MENTH, A. (1972). States in the gap. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8–10, 569–585. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9)
- TIAN, J., ZHAO, Z., KUMAR, A., BOUGHTON, R. I., & LIU, H. (2014). Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO₂ nanostructured surface heterostructures: a review. *Chem. Soc. Rev.*, 43(20), 6920–6937. <https://doi.org/10.1039/C4CS00180J>
- TSOLEKILE, N., PARANI, S., MATOETOE, M. C., SONGCA, S. P., & OLUWAFEMI, O. S. (2017). Evolution of ternary I–III–VI QDs: Synthesis, characterization and application. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 12, 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.08.012>
- VAN GERVEN, T., MUL, G., MOULIJN, J., & STANKIEWICZ, A. (2007). A review of intensification of photocatalytic processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(9), 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.05.012>
- VOIRY, D., SHIN, H. S., LOH, K. P., & CHHOWALLA, M. (2018). Low-dimensional catalysts for hydrogen evolution and CO₂ reduction. *Nature Reviews Chemistry*, 2(1), 0105. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0105>
- WANG, J. (2006). *Analytical Electrochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471790303>
- WANG, M., WANG, Z., GONG, X., & GUO, Z. (2014). The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 573–588. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>
- WANG, Y., & LI, Y. (2019). Template-Free Preparation and Photocatalytic and Photoluminescent Properties of Brookite TiO₂ Hollow Spheres. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2019/3605976>
- WU, Z., TONG, X., SHENG, P., LI, W., YIN, X., ZOU, J., & CAI, Q. (2015). Fabrication of high-performance CuInSe₂ nanocrystals-modified TiO₂ NTs for photocatalytic degradation applications. *Applied Surface Science*, 351, 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.147>
- XIA, Y., YANG, P., SUN, Y., WU, Y., MAYERS, B., GATES, B., YIN, Y., KIM, F., & YAN, H. (2003). One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*, 15(5), 353–389. <https://doi.org/10.1002/adma.200390087>
- YANG, L., LUO, S., LIU, R., CAI, Q., XIAO, Y., LIU, S., SU, F., & WEN, L. (2010). Fabrication of CdSe Nanoparticles Sensitized Long TiO₂ Nanotube Arrays for Photocatalytic

Degradation of Anthracene-9-carboxylic Acid under Green Monochromatic Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(11), 4783–4789. <https://doi.org/10.1021/jp910489h>

YAREMA, O., YAREMA, M., BOZYIGIT, D., LIN, W. M. M., & WOOD, V. (2015). Independent Composition and Size Control for Highly Luminescent Indium-Rich Silver Indium Selenide Nanocrystals. *ACS Nano*, 9(11), 11134–11142. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04636>

YILANCI, A., DINCER, I., & OZTURK, H. K. (2009). A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(3), 231–244. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.07.004>

YU, K., TIAN, Y., & TATSUMA, T. (2006). Size effects of gold nanoparticles on plasmon-induced photocurrents of gold–TiO₂ nanocomposites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(46), 5417–5420. <https://doi.org/10.1039/B610720F>

YUAN, Y.-P., RUAN, L.-W., BARBER, J., JOACHIM LOO, S. C., & XUE, C. (2014). Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion. *Energy Environ. Sci.*, 7(12), 3934–3951. <https://doi.org/10.1039/C4EE02914C>

YUAN, Y. P., RUAN, L. W., BARBER, J., JOACHIM LOO, S. C., & XUE, C. (2014). Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion. *Energy and Environmental Science*, 7(12), 3934–3951. <https://doi.org/10.1039/c4ee02914c>

ZELAYA-ANGEL, O., & PICOS-VEGA, A. (1999). Interstitial Cd doping CdTe films by co-sputtering. *Vacuum*, 52, 99–102.

ZENG, K., & ZHANG, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>

ZHANG, H., WANG, L., XIONG, H., HU, L., YANG, B., & LI, W. (2003). Hydrothermal Synthesis for High-Quality CdTe Nanocrystals. *Advanced Materials*, 15(20), 1712–1715. <https://doi.org/10.1002/adma.200305653>

ZHAO, K., PAN, Z., & ZHONG, X. (2016). Charge Recombination Control for High Efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(3), 406–417. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02153>