



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Johan René González Moya

**Nanotubos de TiO_2 Sensibilizados com *Quantum Dots* de CdS e
suas aplicações para a Geração de Hidrogênio mediante
Fotocatálise e Fotoeletrocatalise.**

Recife
2016

Johan René González Moya*

**Nanotubos de TiO_2 Sensibilizados com *Quantum Dots* de CdS e
suas aplicações para a Geração de Hidrogênio mediante
Fotocatálise e Fotoeletrocatalise.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da UFPE, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Dra. Giovanna Machado

Co-orientador: Dr. Jefferson Luiz Princival

***Bolsista CNPq**

Recife

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

G643n González Moya, Johan René.
Nanotubos de TiO_2 sensibilizados com quantum dots de CdS e suas aplicações para a geração de hidrogênio mediante fotocatalise e fotoeletrocatalise / Johan René González Moya. – 2016.
112 f.: fig., tab.

Orientadora: Giovanna Machado.
Tese(Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, Recife, 2016.
Inclui referências.

1. Catálise heterogênea. 2. Fotoquímica. 3. Hidrogênio como combustível. I. Machado, Giovanna (Orientadora). II. Título.

541.395 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-19

JOHAN RENÉ GONZÁLEZ MOYA

Nanotubos de TiO₂ Sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas Aplicações para a Geração de Hidrogênio Mediante Fotocatálise e Fotoeletrocatalise

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 29/02/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Giovanna Machado (Orientadora)

Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CETENE

Prof^a. Liane Marcia Rossi

Instituto de Química
Universidade de São Paulo - USP

Prof^o. Marcelo Navarro

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. André Galembeck

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Luciano Costa Almeida

Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Pernambuco

A minha família cubana, embora longe sempre ajudando.
A minha família brasileira, pelo apoio e suporte incondicional.
A minha filha Isabella, seu sorriso é minha fonte de energia.

Agradecimentos

Queria agradecer ao CNPq pela bolsa concedida.

Em especial a minha orientadora Dra Giovanna Machado por acreditar em mim e me dar a liberdade para pesquisar e estar sempre disponível para discutir os resultados e resolver os problemas.

Ao meu co-orientador Dr Jefferson Luiz Princival pelo apoio prestado.

Este doutorado não seria possível sem meus professores que despertaram a química em mim desde a época do ensino fundamental, Rosa Maria e Abel, e tantos outros professores que fizeram brotar e crescer esse conhecimento, Rolo do IPVCE em Santa Clara, Simon, *in memoriam*, Aurora e Yuri na graduação no INSTEC e Edilso no mestrado na Havana. Giovanna Machado no doutorado. A todos muitas gracias.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE por me acolher no Doutorado e meus irmãos cubanos da USP Yoelvis Orozco e Israel González por me apresentar o edital desse programa e fazer o impossível para minha chegada ao Brasil. Ao Joan Manuel por ser a ponte para chegar a Recife conhecendo melhor o programa. Aos colombianos Juan e Walter pela ajuda com as burocracias para poder abrir uma conta no Banco do Brasil. A Jesus “el chirri” pela moradia em sua república.

Aos primeiros orientadores no Brasil, Dra. Valdinete e Dr. Junior mesmo com pouco tempo aprendi coisas interessantes, como aquela visita a uma fábrica de cimento, a química é maior que a bancada do laboratório.

Ao coletivo de professores da Pós-graduação em Química da UFPE, pelas ferramentas proporcionadas. Ao professor Flamarion pelas discussões sobre instrumentação e eletroquímica.

Aos colegas da Pós, em especial a turma de Eletroquímica Lívia, Diogo e David. Também ao meu irmão Yaicel, estamos juntos desde a época da Faculdade em Havana, mais de 15 anos.

Ao CETENE, pela oportunidade e utilização de sua infraestrutura durante todo este tempo.

Ao Maurílio, Patrícia, Juliete e Josiane pela ajuda com as burocracias na UFPE e no CETENE.

A Flávia, Nininha e Paulo pelos cafés quentinhos.

Ao Daniel e Andrea pelas discussões interessantes nas etapas iniciais do trabalho.

Aos meus colegas do CETENE, Thiago, Isabel, Germana, Alessandra, Taciana, Newton, Janaina, Renata, Flávia, Rhauane, Vinicius, Pedro, Caio, que contribuíram de alguma forma para este trabalho.

Aos técnicos e colegas do CETENE, Dyego, Edwin, Gian, Raphael, Magaly, Nataly, Hans, Fabia, Gabi, Ceça, Wilson pela ajuda e análises realizadas, a Josineide pela preparação de amostras e o tempo no microscópio de fluorescência, mesmo não dando certo.

Ao Issac e seu laboratório pela água Milli-Q.

A UFRGS e o Dr Marcelo Barbalho pelos análises das amostras por reflectância difusa.

Ao Laboratório de Análises de Superfícies da UFRJ e os professores Maria Luiza Rocco e Yunier Garcia Basabe pelos espectros XPS e UPS das amostras. Assim como o análise dos resultados obtidos.

Ao Renato, Dario e Pedro Migowski pelos cursos, treinamentos e seminários brindados ao nosso grupo de pesquisa, boas ideias sempre surgem além das comidas e encontros.

A todos do CETENE e da UFPE que contribuíram de alguma forma para o andamento deste trabalho.

A minha família cubana, pelo amor e apoio incondicional. A meus pais exemplos de dedicação. A meus avós pelo amor e compressão. Desculpas por estar sempre longe na busca do conhecimento.

A Viviane minha esposa pernambucana, pelo amor, apoio e compreensão e em especial quando o trabalho demanda quase todo o tempo.

A sua família brasileira que agora também é minha, a Lucas e Matheus por sempre terem um sorriso.

A minha filha Isabella que nasceu no meio dessa caminhada e tornou o Doutorado melhor do que já era. Sempre com um sorriso no rosto para brincar com papito.

A turma cubana do DEN-UFPE, Jesus, Carlos, Lazaro, Leorlen, Daniel e Zahilis pelo apoio e lazer.

A Yunier “El Menor”, Ricardo, Jesús Pérez Curbelo e Aurora pelo tempinho no Rio de Janeiro, Cidade Maravilhosa.

Aos meus amigos cubanos, Noel, Norge, Alex, Yoandi entre outros. Perdoem-me não estar em Placetas para mais uma virada de ano. Muita saudade da família, amigos e do porco assado.

Aos peladeiros pelas tardes-noites de futebol.

Aos meus velhos amigos blaugranas Perez Curbelo, Michelson, Alain Perez e aos novos Daniel Lopez e Everton pela torcida e brincadeiras. Força Barça.

A todos que de alguma forma ou de outra ajudaram na realização desse trabalho, recebam nosso profundo agradecimento.

RESUMO

No presente trabalho foi investigado o desempenho de nanotubos de TiO_2 sensibilizados com *quantum dots* de CdS na geração de hidrogênio por meio da reação de dissociação da água por meio da fotocatalise e fotoeletrocatalise. Os nanotubos de TiO_2 foram obtidos pelo método de anodização (30 V, 1 hora) de chapas de Ti, em etilenoglicol e água contendo íons fluoreto. As amostras anodizadas foram submetidas a tratamento térmico 400°C durante 3 horas. Posteriormente as amostras foram sensibilizadas com *quantum dots* de CdS via síntese hidrotérmica *in situ* usando o ácido 3-mercaptopropiônico como agente estabilizante. A eficiência fotocatalítica dos materiais na produção de hidrogênio foi investigada por meio da reação de dissociação da água utilizando como fonte de irradiação um simulador solar. A quantificação do hidrogênio gerado foi determinada por meio de cromatografia gasosa. Por outro lado, para estimar a eficiência de geração de hidrogênio via fotoeletrocatalise, as amostras foram avaliadas como fotoânodos e medidas da fotocorrente gerada pela irradiação em uma célula fotoeletroquímica (PEC) de três eletrodos foram realizadas. A sensibilização dos nanotubos de TiO_2 com os *quantum dots* de CdS a partir da síntese hidrotérmica *in situ*, permitiu uma boa impregnação e distribuição uniforme dos *quantum dots* ao redor da superfície dos nanotubos, de acordo com as análises de EDS e XPS. O perfil de profundidade de XPS mostrou que a concentração de CdS permaneceu praticamente inalterada (homogênea) ao longo da matriz nanotubular. A presença de ânions sulfato evidenciou a oxidação do material preferentemente na superfície. Os nanotubos conferem uma proteção ao CdS frente à oxidação e protegem também os *quantum dots* quanto à fotocorrosão na solução de sacrifício $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ utilizada. Este comportamento define uma boa estabilidade na fotocorrente gerada como mostrado em experimentos de longa duração (20 horas) sob irradiação. Os resultados experimentais mostraram três comportamentos diferentes para a geração de H_2 quando o tempo de síntese dos QDs de CdS aumenta. Foram observados, efeitos similares, antagônicos e sinérgicos frente à atividade fotocatalítica em relação aos nanotubos de TiO_2 . O efeito antagônico parece estar relacionado com a presença de duas populações de tamanhos de QDs de CdS, onde a população com um *band gap* menor atua como uma armadilha para os elétrons fotogerados pela população com um *band gap* maior, diminuindo a atividade fotocatalítica do TiO_2 na região ultravioleta. A transferência de elétrons a partir dos QDs de CdS para o TiO_2 foi comprovada pelos resultados de UPS combinados com as medidas do *band gap* óptico. A maior absorção no visível após a sensibilização com o CdS combinada com a transferência de elétrons possibilita um incremento na taxa de geração de hidrogênio por meio da fotocatalise a partir de luz visível de quase zero para os nanotubos de TiO_2 até cerca de $0,3 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ após sensibilização com os QDs de CdS. No caso da fotoeletrocatalise em uma PEC, a taxa de geração de H_2 a partir de luz visível estimada pela fotocorrente gerada após a sensibilização ($1,79 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) chega a ser até 12 vezes maior que para os nanotubos de TiO_2 sem sensibilizar ($0,15 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$).

Palavras-chave: Fotocatalise. Fotoeletrocatalise. Geração de Hidrogênio. Nanotubos de TiO_2 . *Quantum Dots*.

ABSTRACT

In the present work, we investigated the performance of TiO₂ nanotubes sensitized with CdS quantum dots on the photocatalytic and photoelectrocatalytic H₂ production reaction. TiO₂ nanotubes were obtained by anodization of Ti foil, followed by annealing to crystallize the nanotubes into anatase phase. Afterwards, the samples were sensitized with CdS quantum dots via an in situ hydrothermal route using 3-mercaptopropionic acid as the capping agent. This sensitization technique permits high loading and uniform distribution of CdS quantum dots onto TiO₂ nanotubes. The XPS depth profile showed that CdS concentration remains almost unchanged (homogenous), while the concentration relative to the sulfate anion decreases by more than 80 % with respect to the initial value after ~200 nm in depth. The presence of sulfate anions is due to the oxidation of sulfide and occurs in greater proportion in the material surface. This protection for air oxidation inside the nanotubular matrix also protected the CdS from photocorrosion in sacrificial solution leading to good stability properties proved by a long duration photocurrent measurements. The effect of the sizes of CdS quantum dots attached to TiO₂ nanotubes on the hydrogen production via photocatalysis was investigated. The experimental results showed three different behaviors when the CdS size is increased in the sensitized samples, e.g., similar, deactivation and activation effects on the hydrogen production with regard to TiO₂ nanotubes. The deactivation effect was related with two populations of sizes of CdS, where the population with a shorter band gap acts as a trap for the electrons photogenerated by the population with a larger band gap. Electron transfer from CdS quantum dots to TiO₂ semiconductor nanotubes was proven by the results of UPS combined with optical band gap measurements. This property facilitates an improvement of the visible-light photocatalytic hydrogen evolution rate from zero, for TiO₂ nanotubes, to approximately 0.3 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ for TiO₂ nanotubes sensitized with CdS quantum dots. The hydrogen generation rate estimated from photocurrents measurements via photoelectrocatalysis in PEC systems was also investigated. The hydrogen generation rate after sensitization was improved from 0,15 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ to 1,79 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$, near to 12 times better performance under visible-light irradiation.

KEY WORDS: Photocatalysis. Photoelectrocatalysis. Hydrogen Production. TiO₂ Nanotubes. Quantum Dots.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Ciclo do Hidrogênio obtido pela energia solar.....	18
Figura 2.1. Representação esquemática de uma célula combustível baseada no hidrogênio. (Adaptada de [16]).....	22
Figura 2.2. Modelo de bandas de energia dos sólidos e suas propriedades condutoras.	26
Figura 2.3. Esquema energético da reação fotocatalítica da dissociação da água a partir de um semicondutor. (Adaptado de [28]).	28
Figura 2.4. Bandas de energia de diferentes semicondutores relativo ao potencial redox da água. Adaptado de [29].....	29
Figura 2.5. Evolução de H ₂ a partir da molécula de água na presença de agentes de sacrifício.....	30
Figura 2.6. Diagrama de uma PEC para a reação da quebra da água usando (a) fotoânodo, (b) fotocátodo e (c) fotoânodo e fotocátodo em um sistema tandem. (Adaptado de [35]).	32
Figura 2.7. Diagrama das etapas envolvidas na reação de dissociação da água por (a) fotocatalise e (b) fotoeletrocatalise. (Adaptado de [36]).	33
Figura 2.8. Células unitárias das diferentes formas polimórficas do TiO ₂ .(Adaptado de [41]).	35
Figura 2.9. Representação esquemática do processo de anodização do Ti para diferentes eletrólitos. (Adaptado de [51]).	37
Figura 2.10. Representação esquemática da anodização do Ti (a) na ausência de íons fluoreto, e (b) na presença de íons fluoretos. (Adaptado de [51]).	39
Figura 2.11. Representação esquemática das curvas corrente vs tempo no processo de anodização do Ti. (Adaptado de [51]).	39
Figura 2.12 Espectro eletromagnético da radiação solar. (adaptado de [77a])	41
Figura 2.13. Esquema das posições das bandas para diferentes dopantes no TiO ₂ . (Adaptado de [7])....	43
Figura 2.14. Diagrama de energia de produção de H ₂ a partir da água, utilizando TiO ₂ sensibilizado por corante. (Adaptado de [81]).	44
Figura 2.15. Esquema da injeção de elétrons em semicondutores acoplados. (Adaptado de [8]).	45
Figura 2.16. Esquema da injeção de elétrons a partir dos <i>quantum dots</i> para o semicondutor de <i>band gap</i> maior. (Adapatado de [93]).....	47
Figura 2.17. Esquema da injeção de elétrons dos QDs de CdSe de diferentes tamanhos (<i>band gap</i> diferentes) para o TiO ₂ . (Adaptado de [94]).	48

Figura 2.18. Esquema da adsorção dos QDs em semicondutores de <i>band gap</i> largo usando ligantes bifuncionais. Adaptado de [13].	50
Figura 3.1. Sistema real e esquemático para anodização.	54
Figura 3.2. Esquema da Síntese Hidrotérmica <i>in situ</i> utilizada na obtenção dos NT _s de TiO ₂ sensibilizados com os QDs de CdS.	55
Figura 3.3. Reator de aço inoxidável com recipiente de teflon.	55
Figura 3.4. Diagrama de fluxo da síntese utilizada. Obtenção de QDs de CdS coloidais e NTs de TiO ₂ sensibilizados com QDs de CdS.	56
Figura 3.5. Sistema real e esquemático para geração de H ₂ a partir da fotocatalise.	58
Figura 3.6. Sistema real e esquemático para caracterização fotoeletroquímica em uma célula (PEC) de três eletrodos.	60
Figura 4.1. Corrente (I) em função do tempo de anodização das chapas de Ti metálico.	63
Figura 4.2. Micrografia Eletrônica de Varredura com vista superior (a) e lateral (b) dos nanotubos de TiO ₂ .	64
Figura 4.3. Histogramas para o diâmetro interno e a espessura da parede dos nanotubos de TiO ₂ .	64
Figura 4.4. EDS da amostra contendo a matriz nanotubular de TiO ₂ .	65
Figura 4.5. DRX das matrizes nanotubulares de TiO ₂ , assim que anodizadas e após tratamento térmico (400 °C – 3 h).	66
Figura 4.6. a) Espectro UV-Vis por refletância difusa dos NTs de TiO ₂ . b) Curva para estimar o valor da <i>E_g</i> .	67
Figura 4.7. Espectros de absorção UV-Vis das soluções coloidais dos QDs de CdS.	68
Figura 4.8. Espectros de absorção UV-Vis das soluções coloidais dos QDs de CdS (180 °C, 60 min) para diferentes concentrações.	70
Figura 4.9. Espectros de absorção UV-Vis das soluções coloidais dos QDs de CdS (180 °C, 120 min) para diferentes concentrações.	70
Figura 4.10. Espectros de fotoluminescência de (a) excitação obtido para o máximo de emissão respectivo e de (b) emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm) dos QDs de CdS.	73
Figura 4.11. Imagens HR-TEM dos QDs de CdS (QDs_CdS _{1mM_120min}). Quadro inferior direita: FFT da imagem HR-TEM da direita.	74
Figura 4.12. Imagem HR-TEM dos QDs de CdS (QDs_CdS _{10mM_120min}). Quadro superior esquerda: FFT da imagem HR-TEM.	75

Figura 4.13. EDS dos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de CdS (NTs_ TiO_2 +CdS _{1mM} _120 min).	77
Figura 4.14. Mapeamento por EDS (Cd e S) nos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de CdS (NTs_ TiO_2 +CdS _{1mM} _120 min).	77
Figura 4.15. Micrografia Eletrônica de Varredura com vista superior para NTs_ TiO_2 +CdS _{5mM} _120min (a), e NTs_ TiO_2 +CdS _{10mM} _120min (b).	78
Figura 4.16. DRX das matrizes nanotubulares de TiO_2 sem tratamento térmico e sensibilizadas com QDs de CdS (10 mM-120 min).	79
Figura 4.17. DRX das matrizes nanotubulares de TiO_2 com tratamento térmico e sensibilizadas com QDs de CdS (10 mM- 120 min).	80
Figura 4.18. Espectros XPS gerais para as amostras de (a) NTs_ TiO_2 e (b) NTs_ TiO_2 +CdS _{1mM} _120 min.	81
Figura 4.19. Espectros XPS em alta resolução (Ti 2p) para as amostras de (a) NTs_ TiO_2 e (b) NTs_ TiO_2 +CdS _{10mM} _120 min.	82
Figura 4.20. Espectros XPS em alta resolução (O 1s) para as amostras de (a) NTs_ TiO_2 e (b) NTs_ TiO_2 +CdS _{10mM} _120 min.	82
Figura 4.21. Espectros XPS em alta resolução (Cd 3d e S 2p) para NTs_ TiO_2 +CdS _{10mM} _120 min.	83
Figura 4.22. Espectro XPS em alta resolução (S 2p) com ângulo rasante para NTs_ TiO_2 +CdS _{10mM} _120 min.	84
Figura 4.23. Perfil de profundidade XPS para o Cd 3d _{5/2} e S 2p _{3/2} de NTs_ TiO_2 +CdS _{10mM} _120 min. (profundidade 0 relativo a superfície da amostra)	85
Figura 4.24. Imagens de microscopia de transmissão (a) e de alta resolução (b) para a amostra NTs_ TiO_2 +CdS _{10mM} _120min.	86
Figura 4.25. Espectros UV-Vis por refletância difusa dos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de CdS.	87
Figura 4.26. Espectros UV-Vis por refletância difusa dos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de CdS para diferentes concentrações dos precursores. a) 60 min e b) 120 min de reação.	88
Figura 4.27. Produção de H_2 com o tempo de irradiação UV-Vis (1 sol) para as diferentes amostras.	89
Figura 4.28. Fotocorrente dos NTs de TiO_2 sensibilizados sob irradiação UV-Vis com ciclos on/off e voltagem aplicado de 0.0 V vs Ag/AgCl.	90

Figura 4.29. Diagramas de excitação UV-Vis e os processos de transferência de carga para as amostras com diferentes comportamentos. Similar (a), Desativação (b) e Ativação (c).	92
Figura 4.30. Produção de H_2 com o tempo para as amostras NTs_ TiO_2 (a) e NTs_ TiO_2 +CdS $_{10mM}$ _120min (b).	95
Figura 4.31. Características I vs V para amostra NTs_ TiO_2	96
Figura 4.32. Cronoamperometria (0 V (vs Ag/AgCl)) com irradiação UV-Vis (AM 1,5 G) intermitente.	97
Figura 4.33. Cronoamperometria (0 V (vs Ag/AgCl)) com irradiação visível ($\lambda > 420$ nm) intermitente.	97
Figura 4.34. Cronoamperometria (0 V (vs Ag/AgCl)) de longa duração com irradiação visível ($\lambda > 420$ nm) continua.	100
Figura 4.35. Decaimento da fotovoltagem de circuito aberto (a) e tempo de vida do elétron em função da fotovoltagem (b) para as diferentes amostras.....	101
Figura 4.36. Diagrama energético de bandas planas da junção no sistema CdS/ TiO_2 . Adaptado de [139].	102
Figura 4.37. Espectros HeI-UPS para NTs_ TiO_2 (acima) e NTs_ TiO_2 +CdS $_{10mM}$ _120 min (abaixo)....	104
Figura 4.38. Diagrama de energias para NTs_ TiO_2 (a) e NTs_ TiO_2 +CdS $_{10mM}$ _120min (c). (bandas planas teóricas para sistemas de TiO_2 e CdS (b)).	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Levantamento bibliográfico dos parâmetros experimentais na fotogeração de H_2 para sistemas TiO_2/CdS e similares.	52
Tabela 4.1. Diâmetro médio e E_g dos QDs de CdS	72
Tabela 4.2. Concentrações atômicas relativas (% atm) estimadas por XPS.	81
Tabela 4.3. E_g dos QDs de CdS carregados nos NTs de TiO_2 estimados pela solução coloidal relativa (Tabela 4.1).	87
Tabela 4.4. Hidrogênio produzido para 3 horas de irradiação UV-Vis.	89
Tabela 4.5. Fotocorrente dos NTs de TiO_2 sensibilizados. A coluna δI (UV) foi calculada como a diferença dos dados experimentais (δI (UV-Vis) - δI (Vis)).	90
Tabela 4.6. Taxa de geração de hidrogênio estimada pela fotocorrente gerada.	99

SUMÁRIO

1. Introdução	17
• Hipótese.	20
• Objetivos gerais.	20
• Objetivos específicos.	20
2. Revisão Bibliográfica.....	21
2.1 Hidrogênio como fonte de energia.	21
2.2 Células combustíveis.....	22
2.3 Obtenção do hidrogênio.	23
2.3.1 O Processo de Reforma.....	23
2.3.2 O Processo de " <i>Water Splitting</i> ".	24
2.4 Princípios básicos da fotocatalise.....	26
2.4.1 Agentes de sacrifício.....	30
2.5 Fotoeletrolise usando uma célula fotoeletroquímica (PEC).....	31
2.5.1 Mecanismos de uma PEC.	31
2.5.2 Eficiência de uma PEC.	32
2.6 Fotocatálise vs fotoeletrocatalise.	33
2.7 O dióxido de titânio como fotocatalisador e fotoânodo.	34
2.7.1 Estrutura cristalina.	34
2.7.2 Métodos de síntese de nanoestruturas de TiO_2	36
2.8 Técnicas de modificação no TiO_2 para melhorar a absorção no visível.	42
2.8.1 Adsorção de metais nobres.	42
2.8.2 Dopagem com íons metálicos.	42
2.8.3 Dopagem com elementos não metálicos.....	43

2.8.4	Sensibilização com corantes.	43
2.8.5	Acoplamento de semicondutores.	45
2.8.6	Sensibilização com <i>quantum dots</i>	46
2.9	Sínteses de <i>quantum dots</i> usados como sensibilizadores.	49
2.9.1	Deposição por banho químico (CBD).	49
2.9.2	Reação e adsorção de camadas iônicas sucessivas (SILAR).	49
2.9.3	Adsorção dos QDs assistida por ligantes bifuncionais.	50
2.10	Sistemas TiO ₂ /CdS para geração de hidrogênio.	51
3.	Procedimento Experimental.	53
3.1	Reagentes.	53
3.2	Síntese dos nanotubos de TiO ₂	53
3.3	Sensibilização dos NTs de TiO ₂ com <i>Quantum Dots</i> de CdS.	54
3.4	Caracterizações.	57
3.5	Geração de hidrogênio a partir da fotocatalise.	58
3.6	Caracterizações fotoeletroquímicas usando uma PEC de três eletrodos.	59
4.	Resultados e Discussão	62
4.1	Caracterização dos Nanotubos de TiO ₂	62
4.1.1	Morfologia dos Nanotubos de TiO ₂	62
4.1.2	Caracterização elementar dos Nanotubos de TiO ₂	65
4.1.3	Caracterização Estrutural dos Nanotubos de TiO ₂	65
4.1.4	Caracterização óptica dos Nanotubos de TiO ₂	66
4.2	Caracterização das soluções coloidais de <i>Quantum Dots</i> de CdS.	68
4.2.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis.	68
4.2.2	Espectroscopia de Fotoluminescência.	72
4.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM).	73

4.3	Caracterização dos NTs de TiO ₂ sensibilizados com QDs de CdS.....	76
4.3.1	Caracterização morfológica e elementar.....	76
4.3.2	Caracterização Estrutural.....	78
4.3.3	Caracterização Superficial pela técnica de XPS.....	80
4.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM).....	85
4.3.5	Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa.....	86
4.4	Geração de Hidrogênio a partir da fotocatalise.....	88
4.4.1	Irradiação ultravioleta-visível.....	88
4.4.2	Irradiação visível.....	94
4.5	Fotoânodos para geração de hidrogênio a partir da fotoeletrocatalise.....	95
4.6	Mecanismo Fotocatalítico.....	102
5.	Conclusões.....	107
6.	Perspectivas.....	108
	Referências.....	109

1. Introdução

Nos últimos anos, o uso de energia limpa e renovável está ganhando grande importância no mundo devido ao esgotamento dos combustíveis fósseis e aos altos níveis de poluição gerados pelo uso indiscriminado desses recursos. A prova disto está no compromisso alcançado na última conferência do clima COP 21 celebrada em Paris em 2015, onde para reduzir os impactos das mudanças climáticas a maioria dos países irão investir fortemente em energias renováveis.

O Brasil se destaca na política mundial porque mais de 50% da energia produzida no Brasil vem de fontes renováveis, principalmente através das usinas hidroelétricas.

Outra fonte de energia renovável destacável é a energia solar, já que a terra recebe 174 petawatts de energia proveniente do sol. Em 2002, a energia solar recebida na terra durante uma hora equivalia a todo o consumo mundial durante um ano. Porém a maioria dessa energia solar é desperdiçada sem que possamos utilizá-la, seja por falta de investimentos no setor ou materiais com pouca eficiência para converter a energia solar em formas úteis de energia. Neste cenário, o Brasil é privilegiado porque a irradiação solar é abundante em praticamente todo o país durante quase todo o ano. Por isto, o Brasil participa do esforço para aumentar o aproveitamento da energia solar através de suas instituições de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), empresas e órgãos governamentais da área de energia e tecnologia. Também nos últimos anos têm ocorrido vários leilões de energia solar onde existe um incentivo para um incremento da eficiência no setor.

Uma forma promissora de utilização da energia solar consiste na produção de H_2 através da dissociação da água a partir de um fotocatalisador [1]. O hidrogênio gerado nesse processo é utilizado como vetor energético para armazenar grandes quantidades de energia que pode ser convertida em eletricidade posteriormente em uma célula combustível sem gerar gases poluentes e obtendo apenas água como subproduto [2]. A Figura 1.1 mostra de forma esquemática o ciclo do hidrogênio obtido pela energia solar [3]. Pode-se observar que a energia obtida é renovável, o ciclo é fechado, e a energia gerada também é limpa, pois, não são produzidos poluentes no processo.

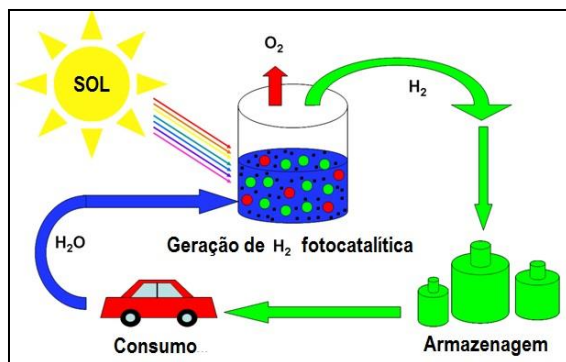


Figura 1.1. Ciclo do Hidrogênio obtido pela energia solar.

A utilização do gás H₂ tem como desvantagens ser altamente reativo e não ser encontrado livre na atmosfera, mesmo sendo o elemento mais abundante na Terra. Logo, a forma de obtenção do H₂ em si será o que define se a nova fonte de energia será sustentável para o meio ambiente ou não. Além disso, o crescimento contínuo das pesquisas relacionadas com a produção de energia em forma de H₂ a partir da água, nos deixa cada vez mais perto de sua utilização como combustível em grande escala. Realmente não estamos muito distantes, na Europa já existem carros e ônibus movidos a Hidrogênio. Também a Califórnia está investindo pesado em uma rede de abastecimento de H₂ para sua utilização em uma frota de carros movidos a Hidrogênio desenvolvidos pela Toyota e outras grandes companhias automotivas.

Fujishima e Honda, em 1972, demonstraram a possibilidade de produzir hidrogênio através da dissociação da água, reação conhecida como “*water splitting*” [4]. O processo é baseado na utilização de um fotocalisador de óxido metálico e um contra-eletrodo (metálico) em uma célula fotoeletroquímica (PEC). A partir de um pequeno potencial aplicado e usando a radiação solar como fonte de excitação, o gás oxigênio é gerado no ânodo e o gás hidrogênio no cátodo [5].

Um processo similar pode ocorrer utilizando só um material semiconductor com propriedades específicas. O semiconductor absorve a energia solar, criando-se o par elétron-buraco, os quais podem atuar como agente redutor e oxidante para produzir H₂ e O₂, respectivamente [6,7]. Portanto, o material semiconductor atuará tanto como ânodo e como cátodo.

Os materiais semicondutores mais utilizados como fotocatalisadores na produção de H₂ nos últimos anos são os baseados em óxidos metálicos (TiO₂, Ta₂O₅, ZnO, ZrO₂, Fe₂O₃, Nb₂O₅,) ou calcogenetos metálicos (ZnS, CdS, CdSe, CdTe) [6]. Do grande universo de materiais possíveis um dos mais estudados é o dióxido de titânio (TiO₂), por suas boas propriedades estruturais, morfológicas e

eletrônicas. O TiO_2 , ainda, apresenta boa fotoestabilidade, estabilidade química, uma natureza não-tóxica e um poder oxidante elevado [7].

No entanto, o TiO_2 tem uma grande desvantagem, devido a seu amplo *band gap* que fica entre 3,0 e 3,2 eV aproximadamente, só absorve eficientemente no ultravioleta (UV) (aproximadamente 5% do espectro solar) [7]. Para contornar este problema, inúmeros estudos são realizados para aumentar a absorção na parte visível da radiação solar e assim aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 . Como por exemplo, a utilização de dopantes metálicos e não-metálicos, a impregnação com metais nobres, a sensibilização com corantes orgânicos, e a sensibilização com *quantum dots* (QDs), entre outros [8].

Algumas das propriedades intrínsecas dos QDs são exploradas de forma vantajosa para aumentar a eficiência fotocatalítica dos materiais a base de TiO_2 . Como exemplo, podemos citar a obtenção de QDs com *band gap* ajustáveis. Estes materiais possuem a habilidade de geração de múltiplos éxcitons, fotoestabilidade, alto coeficiente de absortividade molar na zona do visível e podem ser obtidos a baixo custo [9]. Essas características dos QDs ajudam a aumentar a eficiência fotocatalítica nos sistemas a base de TiO_2 .

Geralmente os métodos para a preparação dos QDs e sua ligação ao material semicondutor são separados em duas categorias, a fabricação *in situ* e a impregnação com QDs coloidais previamente sintetizados [10]. Na primeira categoria os métodos mais utilizados são a deposição com banho químico (CBD) e a absorção e reação de sucessivas camadas iônicas (SILAR) [11]. Já na impregnação com QDs pre-sintetizados são usados ligantes moleculares com diferentes grupos funcionais ou absorção direta no semicondutor [9],[10]. As moléculas de tioácido são as mais utilizadas como ligante bifuncional pela grande afinidade que possuem com ambos semicondutores em diferentes partes da molécula [12,13].

Embora estes sistemas sejam muito estudados devido a grande possibilidade de aplicações que apresentam, ainda não são completamente compreendidos todos os fenômenos envolvidos no aumento da eficiência na geração de hidrogênio através da fotocátalise e fotoeletrocátalise. Por isto faz-se necessário a busca de novas rotas de impregnação dos NTs de TiO_2 com *quantum dots*, bem como sua caracterização para melhor compreensão dos mecanismos fotocatalíticos envolvidos no sistema.

Sendo assim, o presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de um sistema fotoquímico nano-estruturado visando a geração de H_2 a partir da fotocátalise e/ou fotoeletrocátalise em uma PEC, potencializando o uso da luz visível do espectro solar. Seguindo essa linha de pesquisa, o presente trabalho focará na síntese e caracterização de NTs de TiO_2 seguido pela impregnação destes

com *quantum dots* de CdS de diferentes tamanhos. Assim como a avaliação dos materiais frente à geração de H₂ por meio da dissociação da água em H₂ e O₂ (*water splitting*).

- **Hipótese.**

A partir da impregnação de NTs de TiO₂ com QDs de CdS é possível incrementar a eficiência frente a fotocatalise e fotoeletrocatalise do material original, devido a uma maior absorção no visível dos QDs de CdS desde que estes apresentem boas propriedades óticas e a transferência de elétrons para a banda de condução do TiO₂ seja rápida e eficiente.

- **Objetivos gerais.**

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento tecnológico de um sistema fotoquímico nano-estruturado a partir de nanotubos de dióxido de titânio (TiO₂) e a sensibilização com *quantum dots* de CdS, para a geração de H₂ a partir da dissociação da água através da fotocatalise e fotoeletrocatalise.

- **Objetivos específicos.**

Um estudo sistemático será realizado para avaliar a sensibilização com os *quantum dots* de CdS, visando aumentar, desta forma, a eficiência e o desempenho destes materiais. Dentro desta realidade, podemos destacar as seguintes etapas:

- ✓ A produção de nanotubos de TiO₂ sintetizados por oxidação anódica a partir de chapas de Ti metálico.
- ✓ Caracterização dos NTs de TiO₂ obtidos por diferentes técnicas, como, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Espalhada de Raios X (EDS), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e ultravioleta (UPS), Espectroscopia por Reflectância Difusa (DRS) entre outras.
- ✓ Sensibilização dos NTs de TiO₂ com *quantum dots* de CdS estabilizados com ácido 3-mercaptopropionico (MPA) por um método hidrotérmica *in situ*.
- ✓ Caracterização das amostras sensibilizadas e das soluções coloidais de QDs correspondentes pelas diferentes técnicas já citadas.
- ✓ Testar a eficiência fotocatalítica dos materiais na produção de H₂ através da dissociação da água.
- ✓ Caracterização fotoeletroquímica dos materiais, tomados como fotoânodos para geração de hidrogênio em uma PEC de três eletrodos.
- ✓ Estudar os mecanismos de injeção de elétrons fotogerados através do diagrama de energias estimado por UPS e cálculos de *band gap*.

2. Revisão Bibliográfica

Na revisão bibliográfica serão abordados os principais temas relacionados a esse trabalho, assim como o estado de arte e a fundamentação teórica dos principais fenômenos físico-químicos relacionados ao assunto.

2.1 Hidrogênio como fonte de energia.

O hidrogênio foi descoberto pelo cientista britânico Henry Cavendish em 1776. Ele descreveu uma experiência em que produziu água combinando oxigênio e hidrogênio com o auxílio de uma faísca elétrica. Os elementos ainda não haviam recebido seus nomes, e ele chamou a um “ar sustentador de vida” e a outro “ar inflamável”. Posteriormente em 1785 o químico francês Laurent Lavoisier repetiu com êxito a experiência e batizou os elementos com os nomes atuais [14].

O primeiro cientista a descrever o potencial pleno do hidrogênio foi John Burden Sanderson Haldane. Em 1923, proferiu uma palestra na Universidade de Cambridge prognosticando que a energia do hidrogênio seria o combustível do futuro. Ele escreveu “o hidrogênio líquido, em proporção a seu peso, é o mais eficiente método conhecido de armazenar energia, já que proporciona três vezes mais calor por libra que o petróleo” [14]. Efetivamente o armazenamento de energia por grama para o hidrogênio é de 119000 J/g, três vezes maior que a capacidade de armazenamento dos combustíveis fósseis (40000 J/g).

O hidrogênio foi primeiramente explorado como combustível na aviação nos anos 1920-30. Os engenheiros alemães usaram-no como combustível auxiliar nos balões dirigíveis (*Zeppelins*). Nos anos 1930-40, o hidrogênio estava sendo usado na Alemanha e Inglaterra como experiência em automóveis, locomotivas e submarinos.

O valor do hidrogênio como combustível foi em grande parte ignorado na época posterior à Segunda Guerra Mundial, apesar dos sucessos experimentais dos anos anteriores na aviação e no transporte automotivo. O interesse pelo hidrogênio começou a aumentar nos anos 90, após a publicação de estudos e relatórios alarmantes alertando que o aumento nas emissões de CO₂ devido à queima de combustíveis fósseis estava elevando a temperatura do planeta ameaçando a biosfera terrestre. Um número cada vez maior de pesquisas surgiu pensando na possibilidade de transição dos combustíveis hidrocarbonados para o hidrogênio, como forma de combater o aquecimento global.

Em 1992, o instituto Franhofer de Sistemas de Energia Solar, na Alemanha criou a primeira residência solar, empregando o hidrogênio para armazenar energia durante longos prazos. Em 1994, os primeiros ônibus abastecidos com hidrogênio circularam nas ruas de Geel, na Bélgica [14].

Acreditando no potencial real do hidrogênio como vetor energético, em fevereiro de 1999, a Islândia anunciou um ambicioso e ousado plano para se tornar a primeira economia do hidrogênio do mundo. Nessa linha foi inaugurado no país o primeiro posto de combustível de hidrogênio do mundo em 2003, sendo aberto para todo o público geral em 2007. Islândia, um país rico em fontes de energia hidroelétricas e geotermiais, as quais permitem obter hidrogênio sem poluição, pretende converter-se em um país livre de combustíveis fósseis ainda neste século.

2.2 Células combustíveis.

Uma das tecnologias mais promissoras para converter o hidrogênio em energia elétrica são as células combustíveis. Estas células não são uma invenção nova, elas foram criadas por sir William Grove no século XIX [15]. Como na época as fontes primárias de energia eram abundantes e de baixo custo não existiam motivos para seu desenvolvimento definitivo. Elas começaram a ter interesse comercial a partir de 1960, quando a NASA decidiu usá-las em seu programa espacial para abastecer de energia elétrica a suas naves espaciais [14].

As células a combustível, representada esquematicamente na Figura 2.1, são sistemas eletroquímicos que convertem diretamente a energia química do combustível em eletricidade a partir de reações de oxidação e redução, sem passar pela combustão. O combustível mais utilizado é o hidrogênio, e se usa como oxidante o oxigênio do ar. As células a base de hidrogênio produzem quantidades de eletricidade de interesse prático, também existem células que usam como combustível diretamente o metanol porém obtendo-se correntes relativamente baixas [15,16].

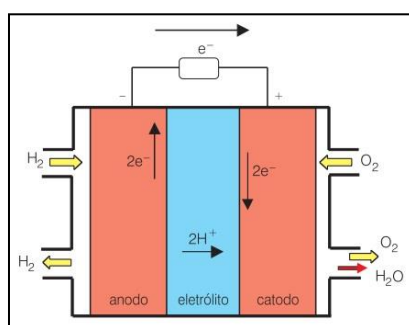


Figura 2.1. Representação esquemática de uma célula combustível baseada no hidrogênio. (Adaptada de [16]).

Em uma primeira aproximação se pode dizer que a célula combustível alimentada com H_2 e O_2 funciona por um processo inverso ao da eletrólise, obtendo-se eletricidade e água como subproduto. Além disso, elas são silenciosas e podem ser até duas vezes e meia mais eficientes que os motores de combustão interna [14].

As células combustíveis ainda são relativamente caras, porém, pesquisas e desenvolvimentos relacionados a essa tecnologia são de grande interesse mundial, e desta forma os preços de produção tendem a cair. Além disso, outras formas mais baratas e limpas de produzir o hidrogênio estão em contínuo desenvolvimento, uma vez que elas são uma prioridade no cenário mundial.

De acordo com esses avanços, a Toyota prometeu lançar um veículo baseado na célula combustível até 2015, similar ao modelo mostrado no Salão do Automóvel de Frankfurt 2013.

2.3 Obtenção do hidrogênio.

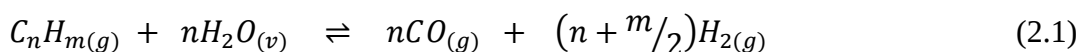
O hidrogênio é considerado o elemento químico mais abundante do universo, porém raramente é encontrado isolado na natureza. Para obtê-lo é necessário extraí-lo de substâncias onde ele está presente, como água ou compostos orgânicos.

Além disso, o hidrogênio é considerado um vetor energético, pois algum tipo de energia primária deve ser consumido na sua produção. Portanto, ele será considerado tão "limpo" como a fonte de energia usada para sua produção. O hidrogênio pode ser obtido de diversos modos, seja a partir de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural, carvão) e renováveis (álcool e biomassa), através de processos termoquímicos, e a partir da água, pelo processo de eletrólise ou fotocatalise [16].

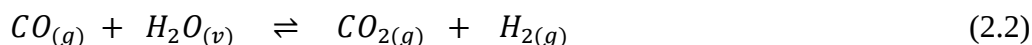
2.3.1 O Processo de Reforma.

Atualmente, aproximadamente a metade da produção mundial é derivada do gás natural em um processo de reforma a vapor. A reforma a vapor é definida como a reação catalítica e endotérmica de um combustível líquido, sólido ou gasoso para gerar gás de síntese ($H_2 + CO$).

Para o caso do gás natural, a reforma a vapor é realizada a altas temperaturas da ordem de $850^\circ C$ e pressões de 2,5 MPa, em uma reação como descrita abaixo [17]:



Para aumentar o rendimento de H_2 , o CO obtido é convertido também em H_2 a partir da reação WGS, uma reação exotérmica catalítica entre o monóxido de carbono e água:



A reforma a vapor do gás natural, cujo maior constituinte é o CH₄, é o método mais barato de produzir o hidrogênio comercial, porém o gás natural é um combustível hidrocarbonado e emite CO₂ no processo de conversão, contribuindo para o efeito estufa. Em vista disto, o processo não é considerado ecologicamente sustentável [14,17].

De forma similar, também podem ser usados processos envolvendo combustíveis líquidos, como o etanol [18,19]. Se o etanol é obtido de fontes renováveis será reduzida a emissão de CO₂ total, já que as plantas ao crescerem consomem CO₂, balanceando uma parte das emissões.

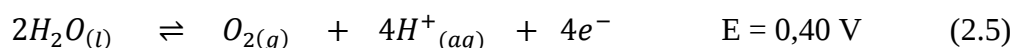
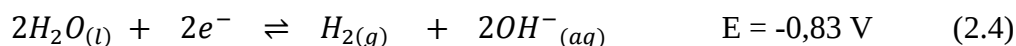
2.3.2 O Processo de "Water Splitting".

O termo "water splitting" é usado em inglês para a reação da dissociação da água, obtendo-se os elementos constituintes oxigênio (O₂) e hidrogênio (H₂) [20,21]. O hidrogênio pode ser produzido pela dissociação da água por diferentes técnicas como eletrólise, fotoeletrólise e fotólise da água. Para todos os casos o hidrogênio é gerado segundo a reação descrita a seguir [20]:



2.3.2.1 Eletrólise da água.

A eletrólise da água é um processo que se usa a eletricidade para dissociar a água em hidrogênio e oxigênio. Quando se aplica a força eletromotriz acima de um potencial mínimo (1,23 V) há passagem de corrente entre os eletrodos, desencadeando as reações eletroquímicas, produzindo-se hidrogênio no cátodo (redução, 2.4) e oxigênio no ânodo (oxidação, 2.5) no caso de meio básico [20].



A eletrólise da água corresponde a aproximadamente 5 % do hidrogênio produzido comercialmente. Isto se deve principalmente aos altos custos da eletricidade usada no processo que impedem que ela concorra com o processo de reforma do gás natural [14].

No processo para gerar a eletricidade é possível usar fontes renováveis e livres de carbono, como a fotovoltaica, a eólica, a hídrica e a geotérmica, o que tornaria o processo mais sustentável. Entretanto, num futuro próximo se os preços da geração de energia a partir de fontes renováveis diminuïrem, o

processo da eletrólise poderá se tornar competitivo frente à obtenção de hidrogênio pela reforma do gás natural.

2.3.2.2 Fotoeletrólise da água (fotoeletrocatálise).

Em 1972, os pesquisadores japoneses Fujishima e Honda demonstraram pela primeira vez que é possível separar a água em H_2 e O_2 através de um semicondutor e luz solar [4]. Desde então, a produção de hidrogênio pela fotocatalise emergiu como um processo alternativo e de baixo custo na produção de combustível limpo e renovável; e sistemas fotocatalíticos utilizando semicondutores e radiação solar para produção de H_2 são amplamente estudados na atualidade [22–25]. O uso do sol convertendo-o em energia útil é um sonho sempre almejado. A quantidade de energia potencialmente disponível nos raios solares é imensa, apenas como exemplo, 40 minutos de energia proveniente do sol que chega a Terra equivale ao que consumimos de energia em um ano inteiro [14].

Na fotoeletrólise, o hidrogênio é gerado a partir da reação de dissociação da água. Para isto é usado um semicondutor como eletrodo (fotoânodo) e um metal, por exemplo, platina, como cátodo, convertendo luz solar em energia elétrica ao iluminar o fotoeletrodo, ocorrendo a redução da água em H_2 no cátodo [20].

Teoricamente, a água pode ser separada em hidrogênio e oxigênio somente iluminando um fotoeletrodo semicondutor em uma célula fotoeletroquímica. Porém, neste processo existem perdas de energia tais como recombinações dos pares elétrons-buracos fotogerados, resistência elétrica das conexões e perdas de tensão nos contatos, entre outras. Devido a essas perdas é necessária uma fonte de energia externa para aplicar uma diferença de potencial e ajudar os elétrons fluírem para o contra-eletrodo onde a redução da água para produzir hidrogênio acontece. Essa fonte de energia externa poderá ter origem nas energias renováveis além de que o potencial aplicado é menor que 1,23 V resultando em um ganho de energia se comparado com a eletrólise da água.

2.3.2.3 Fotólise da água (fotocatalise).

A reação de dissociação da água também pode ocorrer sem a necessidade de um potencial elétrico externo, processo conhecido como fotólise da água. A diferença da fotoeletrólise, no processo de fotólise as reações tanto de oxidação e redução da água para a formação de O_2 e H_2 respectivamente, ocorrem na superfície do fotocatalisador, o qual exhibe ambas as funções de ânodo e cátodo [20]. O fotocatalisador é geralmente um semicondutor capaz de gerar pares elétron-buraco a partir de absorção

da energia solar. Os elétrons são capazes de participar na redução de água atuando como ânodo e os buracos na oxidação da água atuando como cátodo.

2.4 Princípios básicos da fotocatalise.

A fotocatalise heterogênea geralmente é considerada como a catálise de uma reação fotoquímica na superfície de um sólido. Geralmente o fotocatalisador é uma substância semicondutora [26,27], já que sua estrutura eletrônica característica apresenta um papel fundamental no processo fotocatalítico.

Materiais semicondutores possuem uma estrutura eletrônica explicada pela teoria das bandas, como mostrada esquematicamente na Figura 2.2. Em uma estrutura típica existe uma banda de condução (BC), geralmente vazia, e uma banda de valência (BV), geralmente cheia, separadas por um intervalo (*gap*) de energias proibidas. Esse intervalo de energias proibidas é denominado de *band gap* (E_g) pelo termo em inglês.

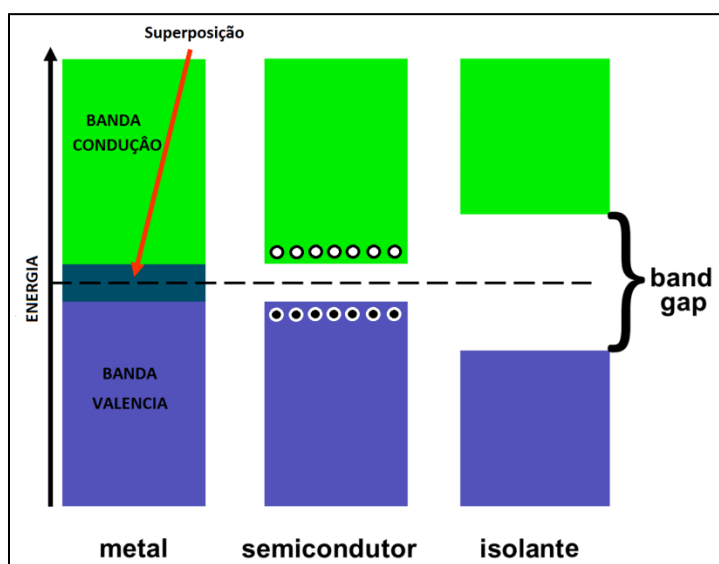


Figura 2.2. Modelo de bandas de energia dos sólidos e suas propriedades condutoras.

Ao contrário dos materiais isolantes que possuem um *band gap* muito maior que o ordem da energia térmica (kT) ~ 9.0 eV, os materiais semicondutores apresentam uma energia de band gap menor e uma energia térmica (kT) da ordem de ~ 1.0 eV. Estes materiais são capazes de absorver fótons com energias iguais ou maiores ao E_g , promovendo um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução e deixando uma lacuna ou buraco (h^+) com carga positiva na BV.

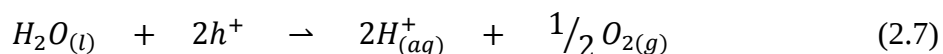
O processo de fotogeração do par elétron/buraco num semicondutor (Sem) pode ser resumido segundo a equação 2.6:



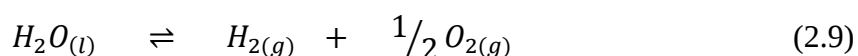
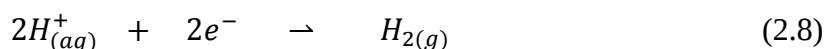
Os elétrons e buracos fotogerados podem ter destinos diversos [7]. Eles podem ser separados e viajar dentro de suas respectivas bandas, seja por migração ou difusão, e ficar disponíveis para reagir com as espécies redox no sistema. Este seria a priori o processo desejado para que a reação fotocatalítica ocorra, porém, existem diferentes espécies redox no sistema que competem pelos portadores de cargas (e^{-}/h^{+}) podendo reagir para dar lugar a outros produtos, além dos desejados.

Em outro processo que compete com o anterior, esses pares de elétrons/buracos fotogerados também podem se recombinar seja por transições diretas banda/banda ou por estados de armadilhas localizadas na superfície e no bulk. Portanto, a recombinação dos portadores de carga fotogerados diminui a eficiência do fotocatalisador.

Como em qualquer processo químico, na fotocatalise, existem aspectos termodinâmicos e aspectos cinéticos que determinam o caminho da reação preferida ou dominante. Para o caso da reação de dissociação da água, as lacunas fotogeradas na BV oxidam a água como mostrado na equação 2.7:



Simultaneamente os elétrons fotogerados na BC reduzem os íons H^{+} para a obtenção do H_2 , como mostrado na equação 2.8. A reação global de oxidação-redução para a reação de dissociação da água é mostrada na equação 2.9.



Contudo se o O_2 se encontra dissolvido na água, os elétrons da banda de condução reagem com o O_2 para formar superóxidos, peróxido de hidrogênio ou mesmo água [7], reações termodinamicamente favorecidas se comparada com a redução de H^{+} para formar H_2 .

Devido às reações colaterais com o oxigênio dissolvido é recomendado fazer a purga da solução no reator fotocatalítico antes da produção de hidrogênio a partir da reação de dissociação da água usando a irradiação solar.

Do ponto de vista do semicondutor, o máximo de eficiência da reação fotocatalítica é alcançado quando todos os portadores de carga foto gerados reagem com as espécies redox mais rápido do que se recombina.

Para que a reação da dissociação da água seja possível termodinamicamente, é necessário que o semicondutor tenha as bandas de energia localizadas adequadamente. A Figura 2.3 apresenta esquematicamente as condições que deve cumprir o semicondutor para que a reação seja termodinamicamente possível.

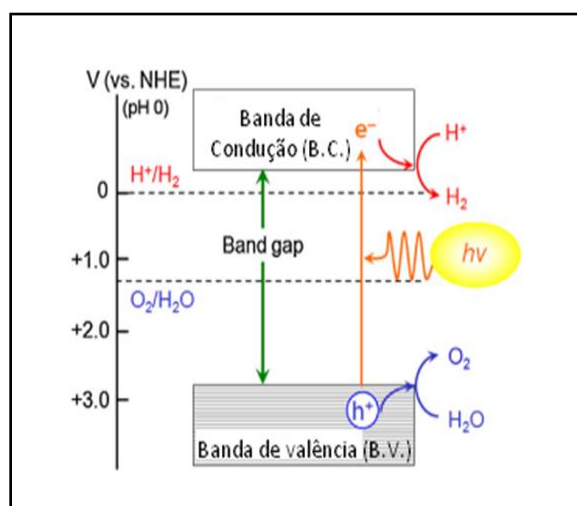


Figura 2.3. Esquema energético da reação fotocatalítica da dissociação da água a partir de um semicondutor. (Adaptado de [28]).

Primeiramente, a banda de condução deve estar localizada a um potencial mais negativo do que o potencial de redução de H^+/H_2 (0 eV com respeito ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) a pH = 0), enquanto que a banda de valência deve estar posicionada mais positivamente do que o potencial de oxidação de O_2/H_2O (+1,23 eV vs NHE a pH=0) [7,28]. Então, se o semicondutor tem bandas de energia posicionadas adequadamente, o *band gap* teórico mínimo para que ocorra a reação de dissociação da água, separando H_2O em H_2 e $\frac{1}{2} O_2$ é de 1,23 eV.

A Figura 2.4 apresenta a posição das bandas de energia de diferentes semicondutores relativo aos potenciais redox da água. Como se pode observar existem diferentes compostos, tais como o TiO_2 (Anatase), $SrTiO_3$, ZrO_2 , ZnO , CdS e $CdSe$ que possuem estruturas de bandas apropriadas para a reação de dissociação da água. Especificamente o dióxido de titânio (TiO_2) apresenta excelente estabilidade química em meio aquoso e posicionamento adequado das bandas de valência e condução, o que o torna um fotocatalisador promissor para a reação de dissociação da água.

Também se pode observar que o *band gap* para o Si é menor que o mínimo teórico para reduzir e oxidar a água (1,23 eV) e desta forma não apresenta nenhuma atividade fotocatalítica para a reação da dissociação da água. Muito embora, o Si seja o semiconductor mais utilizado para fabricação de células solares com eficiência de até 40 % [29].

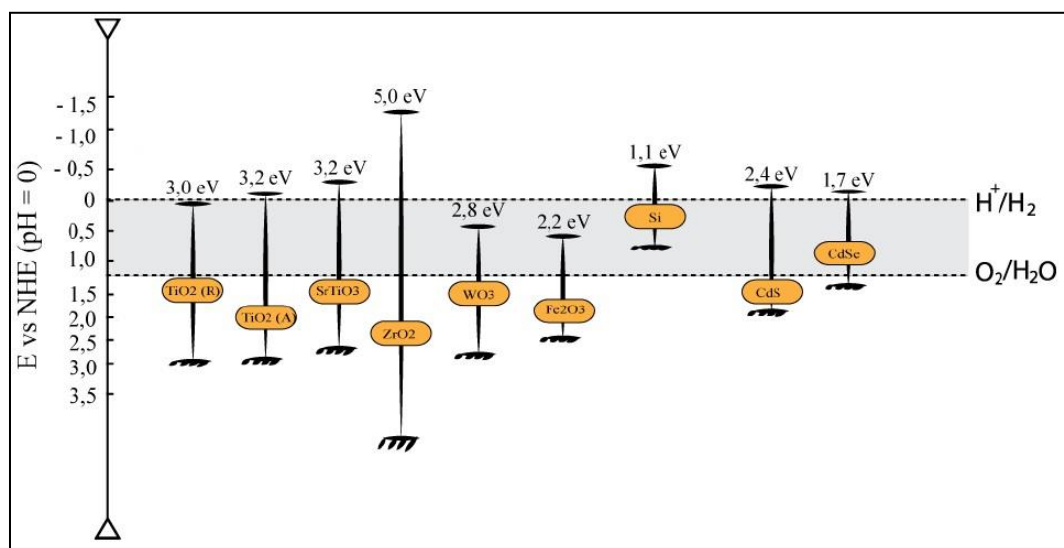


Figura 2.4. Bandas de energia de diferentes semicondutores relativo ao potencial redox da água. Adaptado de [29].

Basicamente na Figura 2.4 são mostradas as condições termodinâmicas que deve cumprir o semiconductor para poder ser usado em reações fotocatalíticas. Porém, é importante também ter em conta os aspectos cinéticos, relacionados com os tempos de vida para os diferentes processos envolvidos. Dentre estes aspectos cinéticos podemos destacar a fotogeração dos portadores de carga e o transporte e transferência para o meio reacional em oposição à perda dos portadores de carga devido aos processos de recombinação. Desta forma, é desejável uma boa condução eletrônica como é o caso do TiO_2 (longo tempo de vida do elétron fotogerado na fase anatase). Ao contrário do Fe_2O_3 , que termodinamicamente seria bom para a fotocatalise, porém usualmente o par elétron–buraco fotogerado tem um tempo de vida curto [30], recombinando-se rapidamente, portanto só é eficiente para fotoreações em sistemas nanoparticulados com tamanhos de uns poucos nanômetros [7].

Em alguns casos, portadores de carga podem ser gerados e alcançar a superfície mais rápido do que podem ser transferidos ao sistema redox. Por exemplo, no TiO_2 a transferência de buracos (h^+) ao H_2O para a formação de O_2 é comparavelmente lenta e um acúmulo de h^+ na superfície do semiconductor pode ocorrer [7]. Nestes casos, espécies redox mais eficientes (com níveis de energia adequados e melhor

cinética) são adicionadas ao eletrólito. Esses compostos são chamados de agentes capturadores de buracos ou agentes de sacrifício [6,8].

2.4.1 Agentes de sacrifício.

Os agentes de sacrifício geralmente são utilizados para aumentar a eficiência na atividade fotocatalítica. Quando uma reação fotocatalítica é realizada em uma solução aquosa contendo um agente de redução (agente de sacrifício) oxidam irreversivelmente o agente redutor ao invés da água, como mostrado na Figura 2.5. Nesse processo o agente de sacrifício (etanol ou íons sulfeto) doa elétrons para a banda de valência, impedindo a recombinação entre os portadores de carga, aumentando significativamente a fotogeração de hidrogênio [8,31,32].

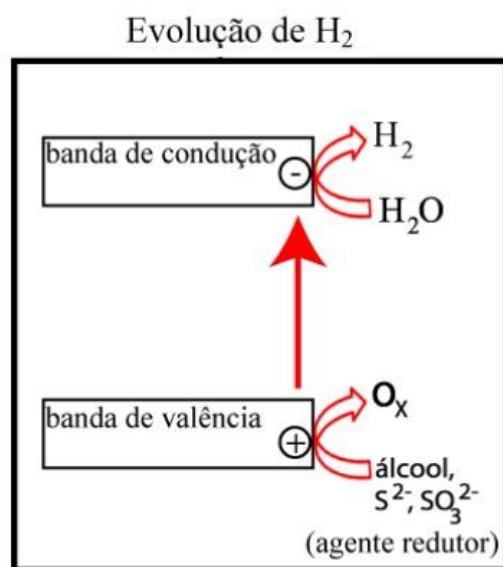
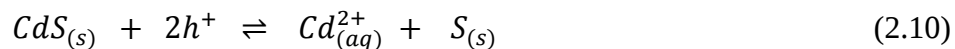


Figura 2.5. Evolução de H_2 a partir da molécula de água na presença de agentes de sacrifício.

Os compostos orgânicos mais amplamente utilizados como agentes de sacrifício (doadores de elétrons) para a produção de H_2 na fotocatalise são EDTA, metanol, etanol, ácido láctico, ácido acético e formaldeído [8]. Alguns trabalhos científicos têm observado que quanto maior o potencial redox do agente de sacrifício maior a eficiência quântica de geração de hidrogênio [31]. O ranking em termos do aumento da capacidade de produção de H_2 foi encontrado como a seguir [33]: EDTA > metanol > etanol > ácido láctico. É importante salientar que a decomposição destes hidrocarbonetos também pode contribuir para uma maior produção de hidrogênio uma vez que o H_2 é um dos seus produtos de decomposição.

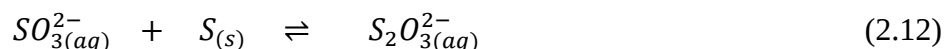
Também são usados íons inorgânicos como agentes redutores para melhorar a produção de hidrogênio, principalmente S^{2-}/SO_3^{2-} , Ce^{4+}/Ce^{3+} e IO_3^-/I^- . O par S^{2-}/SO_3^{2-} [34], é usado especialmente em sistemas fotocatalíticos que contenham semicondutores tipo metal calcogênio II-VI, como CdS, CdSe, etc. Para o caso de sistemas que contenham CdS a fotocorrosão é factível de ocorrer segundo a equação 2.10 [8]:



Servindo como agente de sacrifício o S^{2-} pode reagir com os buracos fotogerados como segue:



E por sua vez o SO_3^{2-} adicionado pode dissolver o enxofre depositado obtendo-se $S_2O_3^{2-}$:



A adição de SO_3^{2-} é capaz de evitar qualquer deposição prejudicial de S no material CdS prevenindo assim, a fotocorrosão do CdS.

Nesse caso o agente de sacrifício faz a dupla função, além de diminuir a eficiência de recombinação dos portadores de carga, também diminui a probabilidade de foto-oxidação do material semiconductor [31].

2.5 Fotoeletrolise usando uma célula fotoeletroquímica (PEC).

2.5.1 Mecanismos de uma PEC.

Como explicado na **seção 2.3.2.2** é possível gerar hidrogênio a partir da fotoeletrolise da água. Geralmente são usadas as células fotoeletroquímicas de dois ou três eletrodos imersos em uma solução eletrolítica. Estes eletrodos são denominados comumente de eletrodo de trabalho (WE); contra-eletrodo (CE) e eletrodo de referência (RE) no caso de uma PEC com três eletrodos. Para o caso de uma PEC com dois eletrodos, o eletrodo de referencia não é usado, porém o funcionamento geral é similar.

Normalmente o WE é constituído de um semiconductor, o qual será iluminado pela radiação solar e na sua superfície vão ocorrer reações químicas. O CE é constituído de um metal inerte, geralmente de platina (Pt), de modo que não sofra corrosão quando em contato com a solução eletrolítica, e na sua superfície também ocorrem reações químicas. O RE geralmente utilizado é de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e serve para medir diferenças de potencial gerados sob iluminação usando um potenciostato. A Figura 2.6 apresenta o esquema de uma PEC convencional de dois eletrodos para as diferentes possibilidades usando materiais fotoativos [35].

Em eletrodos de semicondutores do tipo n (como o caso do TiO_2), que funcionam como fotoânodos (Figura 2.6 a), os buracos fotogerados pela irradiação solar se acumulam sobre a superfície do semicondutor e são consumidos em reações de oxidação, enquanto que os elétrons fotogerados são transferidos para o contra-eletródo, através do contato com um circuito externo, e utilizados em reações de redução [35].

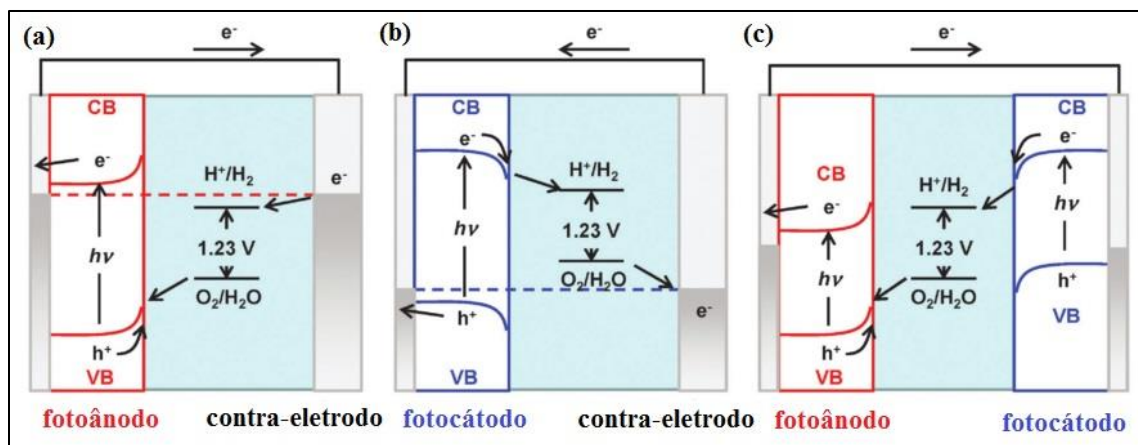


Figura 2.6. Diagrama de uma PEC para a reação da quebra da água usando (a) fotoânodo, (b) fotocátodo e (c) fotoânodo e fotocátodo em um sistema tandem. (Adaptado de [35]).

Uma voltagem externa pode ser aplicada entre o fotoânodo e o contra-eletródo para compensar as perdas de potencial nas interfaces semicondutor/eletrólito e nos contatos elétricos, de modo a conduzir os elétrons para o contra-eletródo e participarem na reação redox. Em tal caso, a entrada de energia externa, que é o produto da corrente e da tensão aplicada, deve ser subtraída da saída de energia quando a eficiência de conversão de energia solar em hidrogênio gerado é considerada.

Na fotoeletrolise da água em uma PEC também podem ser usados, no eletrólito, agentes de sacrifício com as mesmas funções já explicadas na **seção 2.4.1**.

2.5.2 Eficiência de uma PEC.

O cálculo da eficiência (η) de uma PEC onde é utilizado um potencial externo aplicado é descrito pela equação 2.13 [35,36].

$$\eta (\%) = (\text{Energia armazenada como } \text{H}_2 - \text{Energia externa aplicada}) / \text{Potência luminosa incidente})$$

$$\eta (\%) = \left[j_p (E^0 - E_{\text{aplicado}}) / I_0 \right] * 100 \quad (2.13)$$

onde j_p é a densidade de fotocorrente em mA/cm^2 , I_0 é a potência luminosa incidente em mW/cm^2 , E^0 é o potencial de redução da água (1,23 V vs NHE) e $E_{aplicado}$ é a energia de entrada da fonte externa, que pode ser obtida pela equação 2.14:

$$E_{aplicado} = [E_{medido} - E_{VOC}] \quad (2.14)$$

onde, E_{medido} (vs Ag/AgCl) é o potencial fixado no potenciostato e E_{voc} (vs Ag/AgCl) é o potencial de circuito aberto do fotoânodo utilizado sob iluminação, sendo determinado nas mesmas condições experimentais que a fotocorrente j_p .

Para estes cálculos são feitas as seguintes considerações: i) não ocorrem reações de corrosão nos eletrodos; ii) a eficiência faradaica é considerada 100 %, ou seja todo elétron fotogerado é utilizado para produção de H_2 . Para que o valor da eficiência seja mais próximo da realidade deve ser utilizada a configuração de dois eletrodos nos experimentos, porém a configuração de três eletrodos é a mais utilizada nas PECs por ser mais fácil de implementar experimentalmente.

2.6 Fotocatálise vs fotoeletrocatalise.

Nas seções anteriores discutimos os mecanismos principais envolvidos na fotólise e na fotoeletrólise da água usando semicondutores fotoativos, os quais estão resumidos no diagrama da Figura 2.7.

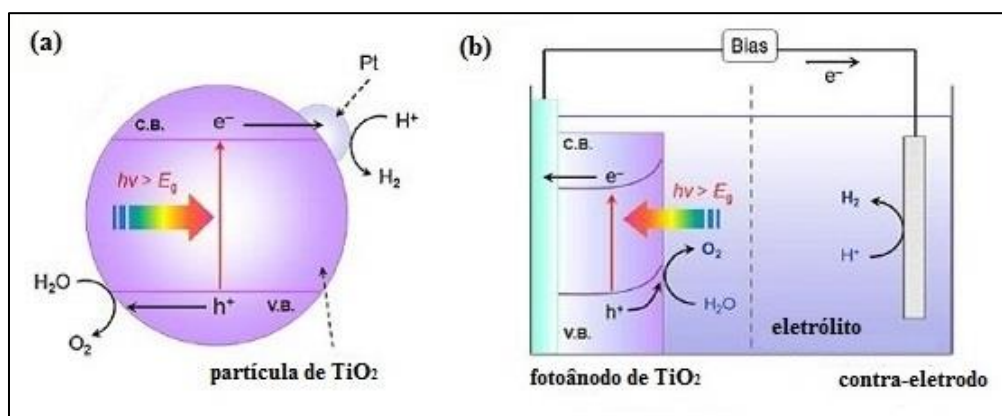


Figura 2.7. Diagrama das etapas envolvidas na reação de dissociação da água por (a) fotocatalise e (b) fotoeletrocatalise. (Adaptado de [36]).

Comparando os métodos demonstrados na Figura 2.7, percebemos que em geral eles se baseiam nas mesmas quatro etapas com algumas diferenças [36]: (1) geração do par elétron-buraco por meio da irradiação solar, (2) separação do par elétron-buraco para a superfície do cátodo e ânodo

respectivamente, (3) oxidação da água na superfície do ânodo a partir dos buracos fotogerados para obter O_2 e H^+ e (4) redução do H^+ na superfície do cátodo para gerar H_2 .

As diferenças principais são que na fotocatalise o ânodo e o cátodo se encontram na mesma partícula (Figura 2.7 a) e na fotoeletrocatalise a separação de cargas é através do circuito externo porque o ânodo é separado do cátodo (Figura 2.7 b).

Usualmente, a fotocatalise tem a vantagem de ser um processo mais simples, porque não é necessária a deposição adicional de filmes ou preparação do fotoeletrodo [36]. Outra vantagem é que o fotocatalisador suspenso tende a ter uma maior área superficial por unidade de massa disponível para a reação fotocatalítica, o que significa mais locais ativos de reação fotocatalítica, porém isto também pode ser uma desvantagem para recuperar e reutilizar o fotocatalisador suspenso na solução.

Por outro lado, a fotoeletrocatalise tem a vantagem de que uma polarização interna pode ser facilmente alcançada pelo fotoânodo com uma combinação de diferentes materiais. A polarização formada facilita a separação de cargas, diminui a recombinação, resultando em uma maior atividade fotocatalítica. Também pode ser aplicada uma polarização externa entre os eletrodos para uma maior eficiência fotocatalítica [36]. Desde que a oxidação da água (evolução de O_2) e redução (evolução H_2) na célula fotoeletroquímica ocorrem em diferentes locais (eletrodos), a separação simultânea de O_2 e H_2 produzido é possível, sendo a maior vantagem das PECs [36]. A separação instantânea do O_2 e H_2 produzido não só evita a reação inversa para formar água novamente, mas também economiza o custo adicional para a separação do hidrogênio antes do seu uso nas células combustíveis como visto na seção 2.2.

2.7 O dióxido de titânio como fotocatalisador e fotoânodo.

Desde a descoberta da fotocatalise por Fujishima e Honda em 1972 [4], um dos materiais mais estudados tem sido o TiO_2 . Suas boas propriedades eletrônicas, estruturais e morfológicas contribuem para este ser um dos semicondutores mais investigados. Como já comentado anteriormente, o TiO_2 possui um poder oxidante elevado, fotoestabilidade, estabilidade química e uma natureza não-tóxica [7]. Também tem grande disponibilidade comercial e facilidade de síntese no laboratório [37].

2.7.1 Estrutura cristalina.

O dióxido de titânio existe na natureza tanto na forma amorfa como nas formas polimórficas rutilo, anatase e brookita. A Figura 2.8 mostra esquematicamente as diferentes estruturas cristalinas. Em todas

as formas cristalinas, átomos de titânio (Ti^{4+}) são coordenados a seis átomos de oxigênio (O^{2-}), formando octaedros (TiO_6) [38]. As três estruturas cristalinas diferem pelos padrões de montagem das cadeias octaédricas [39]. Na fase anatase o parâmetro de rede entre os átomos de titânio (Ti-Ti) é maior que na fase rutilo, embora a distância Ti-O seja menor.

De forma geral, o TiO_2 , é considerado um material versátil, que tem aplicações em diversos produtos, tais como pigmentos de tintas, cremes protetores solares, eletrodos eletroquímicos, e como corante alimentar [40].

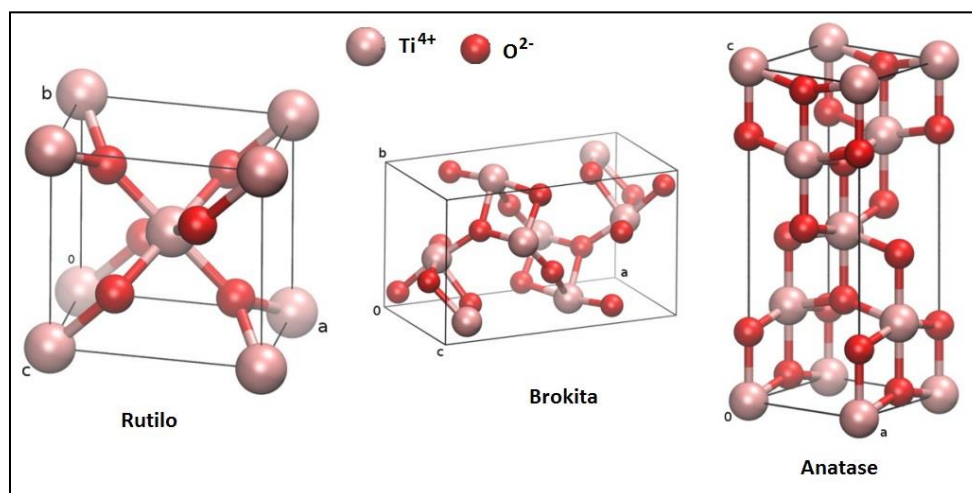


Figura 2.8. Células unitárias das diferentes formas polimórficas do TiO_2 . (Adaptado de [41]).

Na maioria dos estudos usando TiO_2 como fotocatalisador, a fase rutilo, que possui uma maior disponibilidade comercial é a mais utilizada; e em uma minoria é utilizada a fase anatase. Embora sejam estudos mais relevantes pelas melhores características da fase anatase na fotocatalise [7]. Já o TiO_2 na fase brookita somente é estável a temperaturas muito baixas e, portanto, é pouco utilizado para fotocatalise [42].

Diferentes trabalhos na literatura demonstram que, desde o ponto de vista estrutural, a fase anatase é mais eficiente frente à fotocatalise do que a fase rutilo, devido a uma maior mobilidade dos portadores de carga na estrutura [43]. No entanto, em muitos casos de fotocatalise, combinações das fases anatase e rutilo podem ser superiores a fase anatase puro. Possivelmente devido a uma menor energia do *band gap* de rutilo ($E_g = 3,0$ eV contra o da anatase $E_g = 3,2$ eV), que levaria a uma maior quantidade de absorção da luz visível [7].

2.7.2 Métodos de síntese de nanoestruturas de TiO₂.

Para uma maior eficiência na fotocatalise é desejado o uso de nanomateriais, devido a uma maior área superficial e um menor caminho para a difusão dos portadores de cargas fotogerados [7].

Nas ultimas décadas muitos métodos têm sido relatados para a produção de materiais nanoestruturados de TiO₂. Tais como, métodos solvotérmicos [44], decomposição química a vapor (CVD) [45], por microemulsões [46], usando a hidrólise de TiCl₄ ou alcóxidos [47], *sputtering* [48], pelo processo sol-gel [49,50], e processos eletroquímicos [51,52]. Em diferentes estudos foram investigadas as propriedades fotocatalíticas de varias estruturas 1D (nanotubos, nanofios) de TiO₂, e em muitos casos estas estruturas foram superiores a nanopartículas de TiO₂ [53]. Kamat e colaboradores [54], compararam a eficiência da fotoeletrocatalise para amostras de nanotubos de TiO₂ e nanopartículas de TiO₂ sensibilizadas com QDs de CdS, sendo quase o dobro para o caso da morfologia nanotubular. Este aumento da eficiência é atribuído a um incremento na separação de cargas e uma maior eficiência no transporte de elétrons nas amostras de nanotubos se comparados com nanopartículas.

O processo de transporte dos portadores de carga é diferente quando compararmos nanotubos de TiO₂ com nanopartículas similares, como mostrado no estudo de Schmuki e colaboradores [55]. Onde a difusão dos elétrons fotogerados por raios UV para os nanotubos é de 20 a 30 µm maior que para nanopartículas similares, devido a uma menor recombinação dos portadores de carga na superfície.

No entanto sistemas mais eficientes resultam da combinação de nanotubos e nanopartículas de TiO₂ [56]. Os nanotubos podem ser recobertos por nanopartículas de TiO₂ pelo chamado tratamento com TiCl₄ [57], o que leva a um incremento significativo da área superficial. Esse aumento da área superficial se traduz em um maior número de sítios ativos para fotocatalise e também um maior número de moléculas sensibilizadoras que podem ser adsorvidas no material.

Considerando as vantagens, várias morfologias nanoestruturadas 1D podem ser obtidas diretamente alinhadas sobre um substrato condutor, como nanofios [58], nanofitas sobre *templates* [59], ou nanotubos auto organizados obtidos por anodização sobre o substrato titânio metálico [51,60,61]. Portanto, as estruturas de TiO₂ 1D assim obtidas podem ser utilizadas diretamente, não só nos reatores fotocatalíticos estáticos, mas também como fotoânodos para geração de H₂ por fotoeletrocatalise nas PECs. O uso do fotocatalisador suportado evitaria a etapa extra para separar o fotocatalisador do líquido de sacrifício no final do processo para sua reutilização, o qual é a principal desvantagens para o uso de fotocatalisadores em suspensão.

2.7.2.1 Síntese de nanotubos de TiO_2 pelo processo de anodização.

O desenvolvimento de estruturas auto-organizadas de TiO_2 nos últimos 15 anos, tem estimulado fortemente as pesquisas sobre materiais baseados em TiO_2 [51]. Neste contexto, destacam-se as matrizes nanotubulares de TiO_2 crescidos diretamente em um substrato metálico de Ti, que podem ser obtidos pelo processo de anodização [51,60,61].

Este método de fabricação de nanotubos de TiO_2 fornece uma matriz nanotubular altamente ordenada e orientada verticalmente. Como o óxido fica unido ao substrato metálico os materiais podem ser usados diretamente como fotoânodos em processos fotoeletrocatalíticos, já que o Ti metálico facilita o contato elétrico com o circuito externo. Além disso, a anodização de titânio é um processo simples e barato quando comparado a outros métodos de preparação de materiais nanoestruturados.

O processo de anodização em geral existe a mais de 50 anos e já se tem o conhecimento que é possível obter uma camada de óxido homogênea e compacta através deste processo em meio aquoso para diferentes metais, como o titânio, alumínio, nióbio, tântalo, tungstênio, e zircônio, etc [51,62]. No entanto, morfologias de crescimento diferentes (nanotubos, membranas mesoporosas) podem ser obtidas com a presença de íons fluoreto (F^-) no eletrólito e condições de anodização adequadas [51].

Estruturas nanotubulares ou nanoporosas de TiO_2 e outros óxidos de metais de transição podem ser obtidas segundo o esquema representado na Figura 2.9. Em geral, a morfologia e a estrutura das camadas porosas são afetadas fortemente pelas condições eletroquímicas (principalmente pela diferença de potencial aplicada) e pela composição do eletrólito (particularmente pela concentração de íons fluoreto, pH da solução e pela quantidade de H_2O no eletrólito) [63,64].

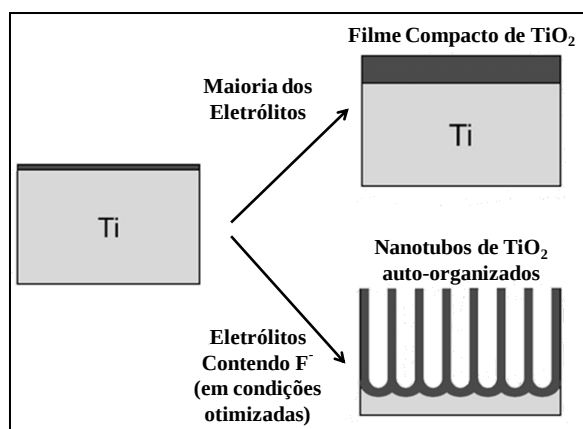


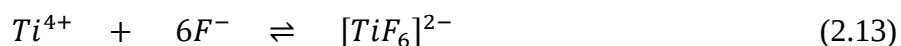
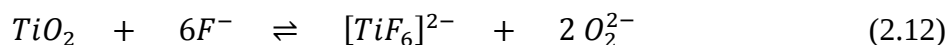
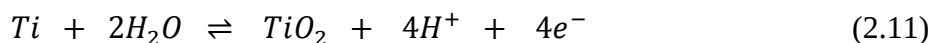
Figura 2.9. Representação esquemática do processo de anodização do Ti para diferentes eletrólitos. (Adaptado de [51]).

A primeira geração de síntese de matrizes nanotubulares de TiO_2 por oxidação eletroquímica se refere ao uso de eletrólitos de HF aquoso ou misturas ácidas contendo HF [65,66]. As camadas de nanotubos obtidos por esse método não excedem o tamanho limite de 500-600 nm. Embora recentemente, Allam e colaboradores reportaram matrizes nanotubulares de 2,5 μm utilizando um eletrólito aquoso [64].

Na segunda geração, o pH das soluções eletrolíticas aquosas contendo KF, NaF ou NH_4F foi ajustado, para reduzir com isso a dissolução química do óxido [63]. Com isto foi obtido um aumento no comprimento dos nanotubos em vários micrômetros com a taxa de crescimento de aproximadamente 0,25 $\mu\text{m/h}$.

A terceira geração de síntese de nanotubos de TiO_2 foi marcada pela utilização de eletrólitos quase livres de água, usando solventes orgânicos, tais como glicerol [67], etilenoglicol, dietilenoglicol, formamida, N-metilformamida, e dimetil sulfoxido (DMSO) [61]. Em combinação com os solventes orgânicos foram usados HF, KF, NaF ou NH_4F a fim de fornecer íons fluoreto para produzir os nanotubos com uma taxa de crescimento de até 15 $\mu\text{m/h}$ [68]. O uso de solventes orgânicos permitiu a produção de nanotubos com paredes mais lisas [69].

O crescimento anódico dos nanotubos de TiO_2 sobre uma superfície de Ti metálico é, em primeira aproximação, governado por uma competição entre a formação do óxido anódico (2.11) e a dissolução química do óxido em complexos fluorados solúveis (2.12), além da complexação direta dos cátions metálicos de Ti^{4+} (2.13), transportados até a interface óxido-eletrólito [51].



A reação 2.11 descreve o crescimento do óxido na superfície do metal anodizado. Em um eletrólito livre de flúor, por exemplo, na Figura 2.10a onde espécies do metal oxidado reagem com os íons de O^{2-} da água formando a camada de óxido. Além disso, o crescimento desta camada é controlado pelo campo elétrico aplicado, auxiliando no transporte dos íons O^{2-} e Ti^{4+} através do óxido. Como o sistema está submetido a uma diferença de potencial constante (ou seja, sob o efeito de um campo elétrico constante), o campo elétrico dentro do óxido é reduzido progressivamente com o aumento da espessura do mesmo, tornando esse processo autolimitado [51]. No final são obtidos filmes compactos de óxido de titânio.

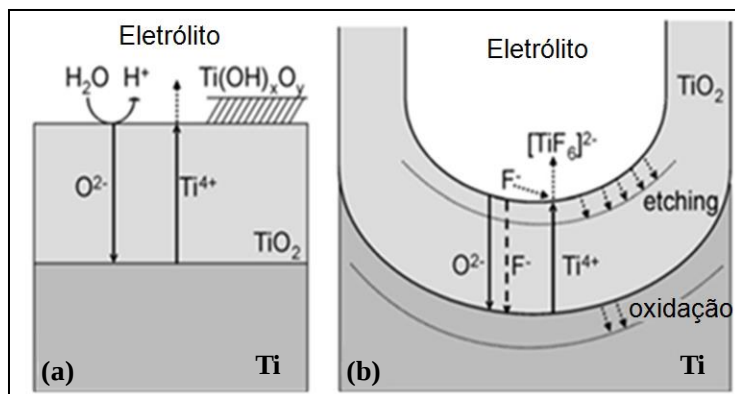


Figura 2.10. Representação esquemática da anodização do Ti (a) na ausência de íons fluoreto, e (b) na presença de íons fluoretos. (Adaptado de [51]).

Na presença de íons fluoreto [51], o processo de oxidação se torna menos limitado como pode ser observado no esquema da Figura 2.10b. Isto é provocado principalmente por dois efeitos do F⁻. Primeiramente pela capacidade de formar, como mostra a reação 2.12, o complexo TiF₆²⁻ que é solúvel em água. O segundo efeito é devido ao pequeno raio iônico do íon fluoreto que torna possível a penetração na estrutura do TiO₂ e a possibilidade de ser transportado através do óxido com a presença do campo elétrico. A formação do complexo TiF₆²⁻ causa a permanente dissolução da superfície do TiO₂. Simultaneamente, quando o íon Ti⁴⁺ chega à interface óxido-solução, pode ser solvatado em TiF₆²⁻ (reação 2.13) antes de reagir e formar a camada de óxido insolúvel Ti(OH)_xO_y. Como resultado desses processos, a curva corrente vs tempo dos sistemas contendo íons F⁻ apresenta certas diferenças com o comportamento clássico de crescimento em alto campo dos sistemas livres de íons F⁻ [51]. A forma típica das curvas corrente vs tempo para os diferentes sistemas são apresentados na Figura 2.11.

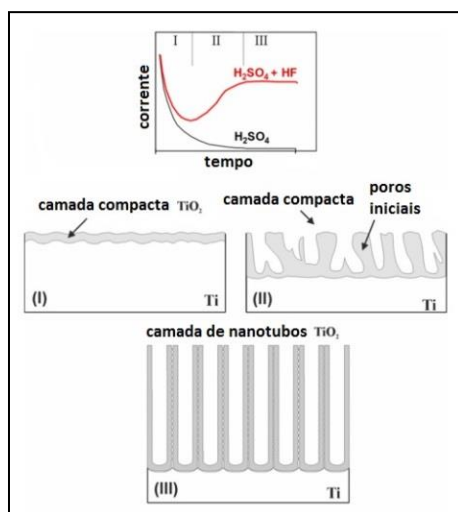


Figura 2.11. Representação esquemática das curvas corrente vs tempo no processo de anodização do Ti. (Adaptado de [51]).

Estudos similares sobre anodização de metais para obtenção de nanotubos tem reportado o mesmo comportamento da curva de corrente vs tempo [70,71], onde tipicamente três estágios podem ser identificados na formação de NTs:

(I) No estágio inicial, uma abrupta queda na intensidade da densidade de corrente corresponde à formação de uma densa camada de óxido barreira. Nessa etapa, para manter o processo de oxidação ativo, uma mobilidade iônica de O^{2-} e OH^- na interface óxido/eletrólito ocorre devido a um intenso campo elétrico externo aplicado. Dentro da camada barreira o campo elétrico rapidamente diminui devido á maior constante dielétrica do óxido.

(II) Na próxima etapa, a superfície do óxido é localmente ativada e os poros começam a crescer de forma aleatória pela dissolução com os íons F^- . Devido ao crescimento dos poros, a área ativa é maior, aumentando assim a corrente.

(III) Nesse estágio a corrente alcança um estado quase-constante, alcançando condições otimizadas onde os poros compartilham igualitariamente a corrente disponível e se auto-organizam crescendo na vertical como nanotubos. Assim, são estabelecidas as condições de estado estacionário.

A competição entre oxidação e dissolução é a chave para a formação de NTs de TiO_2 . A condição “ideal” está relacionada com os parâmetros de anodização; como natureza do eletrólito e potencial de anodização. Outro fator que altera as características das matrizes nanotubulares de TiO_2 é a temperatura: assim que produzidas, elas são amorfas e se cristalizam após tratamentos térmicos [72]. Assim, para as matrizes nanotubulares as temperaturas mais elevadas aumentam a espessura da camada de dióxido de titânio, formada entre os nanotubos e o titânio. Desta forma, controlando o processo de anodização é possível obter diretamente a cristalinidade, ainda que baixa, dos nanotubos de TiO_2 [73].

Para aplicações da matrizes nanotubulares em fotocatalise, existe um comprimento e um diâmetro ideal dos nanotubos onde a absorção da luz incidente é equilibrada pela recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados [74]. Em matrizes com nanotubos menores que o limite para 100 % de absorvância, a luz não é completamente absorvida; enquanto matrizes com nanotubos que possuem comprimento maior que o necessário para a absorção total da luz, existe uma maior recombinação das cargas fotogeradas e a eficiência da fotoconversão da luz diminui. Para aplicações dos nanotubos de TiO_2 em células solares especula-se que o comprimento ótimo está na ordem de 20 μm , pois mais elétrons são fotogerados em uma distância razoável para o transporte das cargas [75].

As estruturas auto-organizadas de nanotubos de TiO_2 permitem um controle preciso das características geométricas, possibilitando a obtenção de um material com características específicas de absorção e propagação da luz [76]. Dessa forma, a geometria das matrizes nanotubulares de TiO_2 parece proporcionar uma arquitetura ideal para fotólise/fotoeletrolise da água sob iluminação ultravioleta (320 – 400 nm), já que pelo seu amplo *band gap* ($E_g \geq 3,0$ eV), o TiO_2 só absorve eficientemente na região do ultravioleta.

Essa limitação do TiO_2 quanto á absorção de luz, é a principal desvantagem para seu uso como fotocatalisador usando a energia solar, já que a região ultravioleta (Figura 2.12) corresponde a apenas 5% da radiação solar. Por esse motivo, o uso apenas da radiação UV para dissociar fotocataliticamente a água em hidrogênio e oxigênio não é uma opção economicamente viável. Aproximadamente 43% da energia solar incidente na superfície da Terra deve-se aos fótons da região do visível ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$). Assim, é de grande interesse a utilização da luz visível de forma eficiente para realizar a produção de H_2 pela dissociação fotocatalítica da água em grande escala [77].

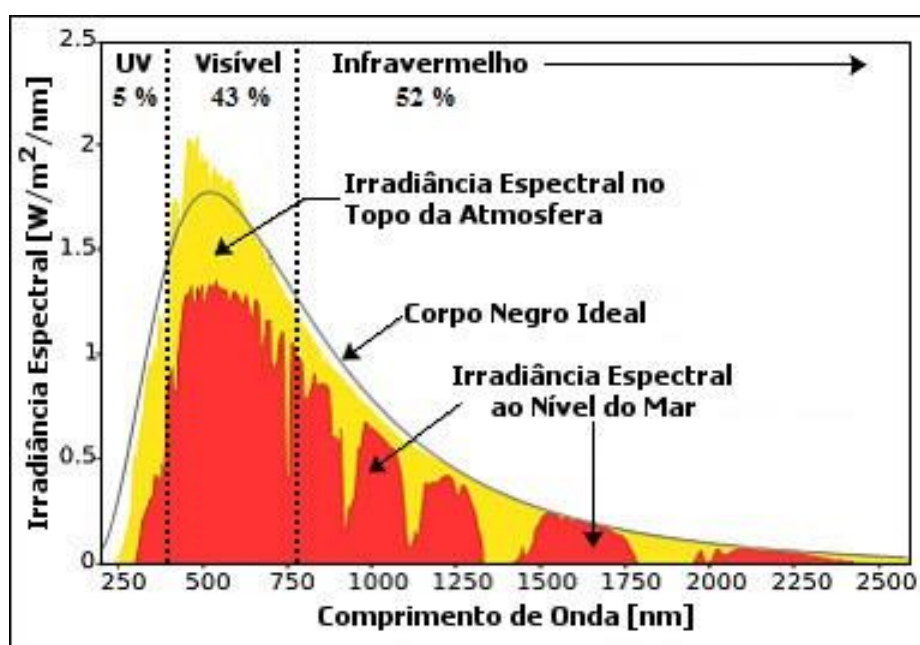


Figura 2.12 Espectro eletromagnético da radiação solar. (adaptado de [77a])

A fim de melhorar a resposta à luz visível e tornar viável a produção fotocatalítica de hidrogênio pela energia solar, esforços contínuos têm sido realizados para modificar os materiais baseados no TiO_2 e promover sua atividade fotocatalítica [8]. Diferentes técnicas e aproximações têm sido investigadas com esse propósito, tais como, adsorção de metais nobres, dopagem com íons metálicos e/ou com elementos

não metálicos, sensibilização com corante, acoplamento com semicondutores de *band gap* estreito, e sensibilização com *quantum dots*. Muitas dessas técnicas têm provado ser útil para aumentar a produção de hidrogênio deste fotocatalisador devido à melhora da resposta frente à luz visível.

2.8 Técnicas de modificação no TiO₂ para melhorar a absorção no visível.

2.8.1 Adsorção de metais nobres.

A adsorção de metais nobres sobre a superfície do TiO₂ melhoram o processo fotocatalítico, tornando os materiais mais eficientes na produção de hidrogênio [8]. Isto se explica, pois metais nobres, como por exemplo, Pt, Au, Pd, Rh, e Ag, têm níveis de Fermi localizados mais abaixo do que a banda de condução do TiO₂, portanto, fotoelétrons excitados podem ser transferidos a partir da banda de condução para partículas metálicas depositadas sobre a superfície do fotocatalisador, reduzindo com isso a possibilidade de recombinação do par elétron-buraco no semicondutor [78]. A presença de metais na superfície do TiO₂ além de reduzir a possibilidade de recombinação, favorece a absorção de fótons na região do visível pelo fenômeno de ressonância plasmônica na superfície [36].

2.8.2 Dopagem com íons metálicos.

A dopagem com íons metálicos, tais como Fe²⁺, Os⁴⁺, Ru⁴⁺, Mo⁵⁺, V⁵⁺, Rh⁵⁺, entre outros, pode melhorar a atividade fotocatalítica do TiO₂ [8]. Como a estrutura do semicondutor é modificada pela incorporação dos íons metálicos, níveis de energia relativos à dopagem podem ser formados no *band gap* do TiO₂, como indicado nas equações 2.14 e 2.15:



O nível de energia de $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ deve ser menos negativo do que o nível da banda de condução do TiO₂, enquanto que o nível de energia de $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ deve ser menos positivo do que o nível da banda de valência do TiO₂. As reações fotocatalíticas ocorrem somente se os elétrons e buracos gerados forem transferidos para a superfície. Portanto, os íons metálicos devem ser dopados perto da superfície do TiO₂ para uma melhor transferência de carga. Em caso de dopagem profunda, os íons metálicos comportam-se como centros de recombinação, uma vez que transferir elétrons/buracos para a superfície é mais difícil [79]. Além disso, existe uma concentração ótima de íons metálicos para dopagem (geralmente menor que 1%), acima do qual a atividade fotocatalítica diminui devido o aumento da recombinação.

2.8.3 Dopagem com elementos não metálicos.

Também a dopagem do TiO_2 com elementos não metálicos, por exemplo N, C, S, B, P, etc. pode mudar sua fotoresposta na região do visível [8]. A Figura 2.13 mostra esquematicamente as posições das bandas para diferentes dopantes não metálicos relativos ao TiO_2 .

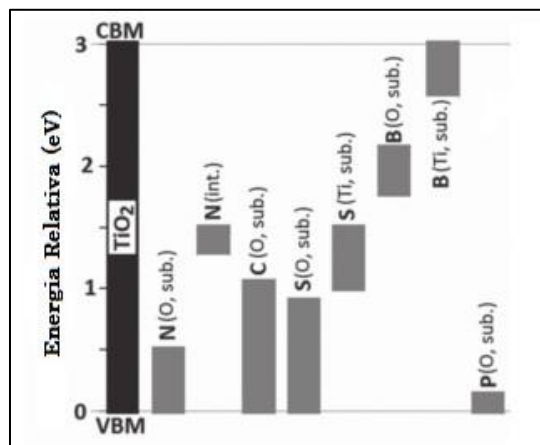


Figura 2.13. Esquema das posições das bandas para diferentes dopantes no TiO_2 . (Adaptado de [7]).

Asahi e colaboradores observaram no espectro de absorção deslocamentos significativos para o vermelho depois da dopagem do fotocatalisador TiO_2 com nitrogênio [80]. Estes resultados são explicados em termos de redução do *band gap* devido a uma mistura dos orbitais 2p do nitrogênio dopante com os orbitais 2p do oxigênio formando a banda de valência do material [27]. Nesse caso, o estreitamento do *band gap* foi causado pelo deslocamento da banda de valência para cima, enquanto a banda de condução manteve-se inalterada.

A dopagem em si pode não melhorar a produção de H_2 via fotocatálise, uma vez que são afetadas as posições das bandas no material dopado, podendo cair fora dos potenciais redox necessários para a reação de dissociação da água como explicado anteriormente na **seção 2.4**.

2.8.4 Sensibilização com corantes.

A sensibilização com corante é amplamente usada na utilização de luz visível proveniente do sol para a conversão em energia renovável. Alguns corantes que possuem propriedade redox e sensibilidade à luz visível, podem ser utilizados em diversos sistemas, como por exemplo: em células solares ou em sistemas fotocatalíticos. Os corantes excitados sob iluminação da luz visível, podem injetar elétrons para a banda de condução do semiconductor. Seguidamente, o semiconductor usa esses elétrons nas reações

fotocatalíticas aumentando sua eficiência. O processo total e a transferência de elétrons são mostrados esquematicamente na Figura 2.14 para o caso da produção de H_2 .

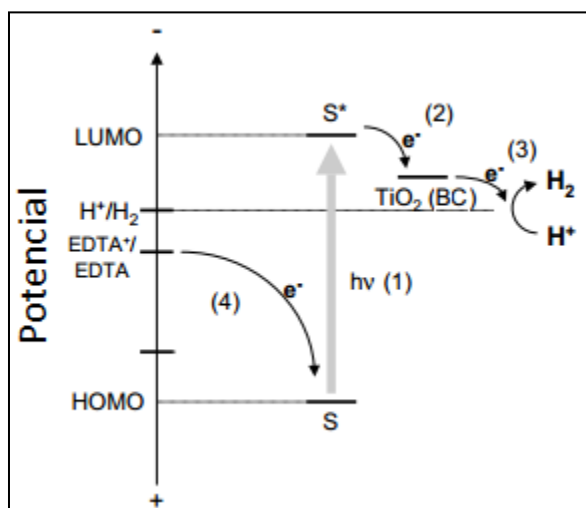
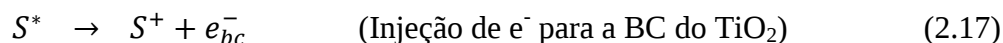
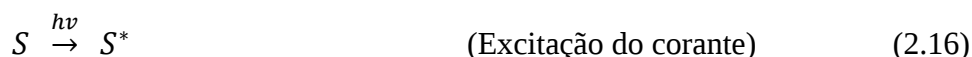


Figura 2.14. Diagrama de energia de produção de H_2 a partir da água, utilizando TiO_2 sensibilizado por corante. (Adaptado de [81]).

Ao absorver fótons com energia na região do espectro visível, as moléculas do corante são excitadas desde o nível S (estado eletrônico fundamental) até o nível vibracional do estado excitado S^* (Figura 2.14 (1)). Seguidamente, o elétron no estado excitado S^* é injetado na banda de condução do semiconductor (Figura 2.14, (2)) ficando disponível para reduzir os íons H^+ a H_2 (Figura 2.14, (3)). A fim de evitar a oxidação dos corantes utilizados, os agentes de sacrifício ou sistemas redox, como EDTA ou par I^{3-}/I^- [82], podem ser adicionados à solução para manter o ciclo da reação e regenerar o corante (Figura 2.14, (4)). As reações correspondentes estão representadas a seguir:



Para obter uma maior eficiência na conversão da luz absorvida em energia elétrica (para as células solares) ou energia armazenada em forma de hidrogênio, uma rápida injeção eletrônica e uma reação inversa lenta são necessárias. Nos corantes a recombinação do elétron do estado excitado para o estado fundamental, foi considerada em grande parte, na ordem de nanosegundos a microsegundos, enquanto

que os tempos de injeção de elétrons foram da ordem de fentosegundos. A rápida injeção eletrônica e lenta reação inversa faz com que semicondutores sensibilizados por corante sejam viáveis para a conversão de energia [8]. Portanto, uma gama de corantes orgânicos e organometálicos tem sido investigados para o processo fotocatalítico da dissociação da água.

Os requisitos fundamentais para que o corante participe eficientemente na reação de dissociação da água pela radiação solar são: que o mesmo absorva na região do visível, que o primeiro estado excitado do corante (LUMO) tenha um nível de energia mais negativo do que a banda de condução do fotocatalisador, para que a transferência de elétrons seja termodinamicamente possível, sendo essa diferença de energia a força motora do processo [83,84].

2.8.5 Acoplamento de semicondutores.

Quando um semiconductor com *band gap* largo estiver acoplado com um semiconductor de *band gap* pequeno com um nível mais negativo na banda de condução, os elétrons desta banda podem ser injetados a partir do semiconductor de *band gap* pequeno para o semiconductor de *band gap* largo, como representado na Figura 2.15.

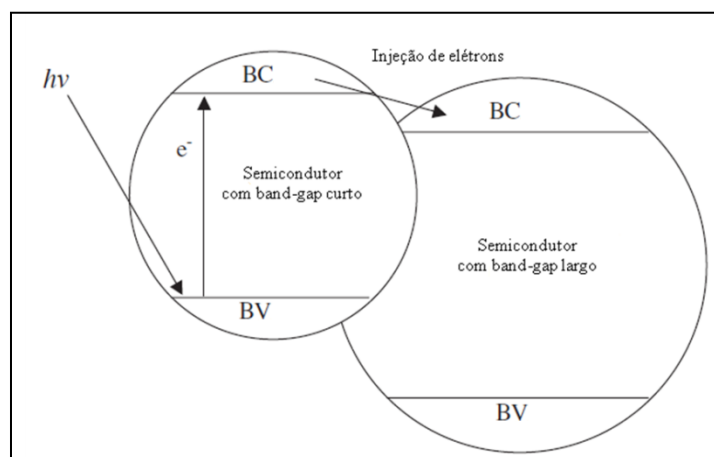


Figura 2.15. Esquema da injeção de elétrons em semicondutores acoplados. (Adaptado de [8]).

O processo apresentado na figura 2.15 é similar à sensibilização por corantes vista na seção anterior. A diferença é que os elétrons são injetados de um semicondutor para o outro, em vez do corante excitado para o semiconductor. Desta forma, para que o acoplamento de dois semicondutores seja bem sucedido para a produção fotocatalítica de hidrogênio as seguintes condições devem ser atendidas [8]:

- (1) os semicondutores devem estar livres de fotocorrosão, por exemplo, com o uso de agentes de sacrifício,

- (2) o semiconductor de *band gap* menor deve ser capaz de ser excitado pela luz visível, gerando os pares elétron-buraco,
- (3) a banda de condução do semiconductor de *band gap* menor deve ter um potencial mais negativo do que o semiconductor de *band gap* maior, para que a injeção de elétrons seja termodinamicamente possível,
- (4) a banda de condução do semiconductor de *band gap* maior deve ter um potencial de redução mais negativo do que E_{H_2/H_2O} para poder reduzir os íons H^+ em H_2 ,
- (5) a injeção de elétrons deve ser rápida e eficiente antes que aconteça a recombinação do par elétron/buraco no semiconductor de menor *band gap*.

Na literatura tem sido reportado [85], que o acoplamento do semiconductor CdS (*band gap* 2,4 eV) com o SnO_2 (*band gap* 3,5 eV) produz hidrogênio sob iluminação de luz visível. Os elétrons excitados para a banda de condução (-0,76 eV vs NHE) do CdS são injetados na banda de condução (-0,34 eV vs NHE) do SnO_2 em menos de 20 ps, resultando na separação efetiva do par elétron-buraco.

Doong e colaboradores [86], acoplaram CdS com TiO_2 para a fotodegradação de 2-clorofenol sob irradiação UV. Nesse caso, ambos semicondutores (CdS e TiO_2) podem ser excitados. A combinação dos dois semicondutores apresentou melhor atividade fotocatalítica devido a uma melhor separação das cargas. Os elétrons da banda de condução do CdS são injetados na banda de condução do TiO_2 , enquanto os buracos da banda de valência do TiO_2 são injetados na banda de valência do CdS [87]. A fotocorrosão do CdS pode ser prevenida usando Na_2S ou a mistura S^{2-}/SO_3^{2-} como agentes de sacrifício. O espectro de absorção mostra que o compósito TiO_2 -CdS absorve os fótons com comprimento de onda abaixo de 520 nm. Então, sob iluminação de luz visível o compósito TiO_2 -CdS apresenta uma taxa de produção de hidrogênio maior do que os semicondutores TiO_2 e CdS se usados separadamente.

2.8.6 Sensibilização com *quantum dots*.

Os *quantum dots* são nanopartículas semicondutoras em uma faixa de tamanhos onde suas propriedades ópticas e elétricas são dependentes do tamanho, tipicamente entre 2 e 10 nm aproximadamente [88]. Devido a essas propriedades interessantes, os *quantum dots* são amplamente estudados para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como: sensores, marcadores fluorescentes em sistemas biológicos [89], sensibilizadores para uso em fotocatalise e células solares [90].

Existem dois efeitos principais responsáveis pela variação das propriedades com o tamanho. O primeiro efeito está relacionado com a grande fração de átomos na superfície em nanoescala, que por sua vez é relacionado com a contribuição da superfície a energia livre do sistema [88]. O segundo efeito é conhecido como confinamento quântico, o qual é obtido por transformações nos níveis de energia em função do tamanho das nanopartículas. Este fenômeno afeta principalmente as propriedades óticas e elétricas e se manifesta com um deslocamento para o azul no máximo de absorção no espectro de absorção UV-Vis quando diminui o tamanho do material [88]. Portanto, soluções coloidais de *quantum dots* apresentam cores diferentes dependendo do tamanho das partículas que afetam o *band gap* e as propriedades de absorção pelo confinamento quântico.

Para o caso de *quantum dots* de CdS, efeitos de confinamento quântico ocorrem para diâmetros de cristalitos comparáveis e menores do que o diâmetro de Bohr do éxciton que se encontra no intervalo de 5 a 6 nm (aproximadamente 3000-4000 átomos), enquanto para o PbS o confinamento quântico é observado para cristalitos grandes, da ordem de 18 nm, os quais possuem mais de 10^5 átomos [91]. Como os *quantum dots* são nanopartículas semicondutoras, eles são capazes de sensibilizar semicondutores de amplo *band gap* (TiO_2) para absorver a luz visível e aumentar a eficiência fotocatalítica ou serem usados em células solares [9,10,90,92,93], como já explicado na seção anterior. A Figura 2.16 ilustra esquematicamente o processo de injeção dos elétrons foto gerados nos *quantum dots* para o TiO_2 .

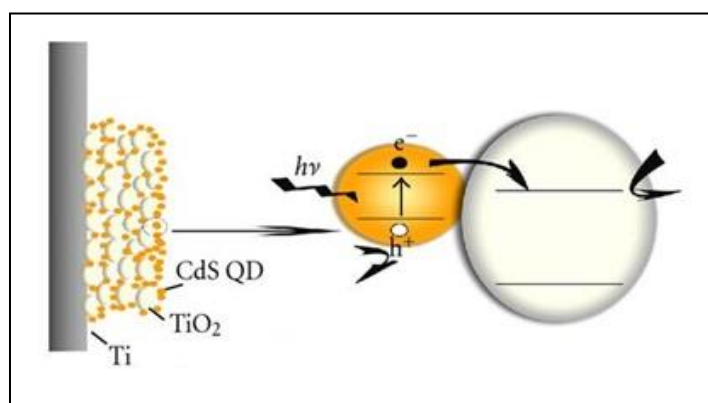


Figura 2.16. Esquema da injeção de elétrons a partir dos *quantum dots* para o semicondutor de *band gap* maior. (Adaptado de [93]).

O uso de *quantum dots* como sensibilizadores apresenta certas vantagens frente a outras técnicas de modificação para melhorar a produção de H_2 . As principais vantagens estão relacionadas com o fato dos QDs possuírem um *band gap* ajustável dependendo do material e do método de síntese usado. Além

disso, possuem capacidade de geração de múltiplos excítons, ou seja, por cada fóton absorvido podem ser gerados mais de um par elétron-buraco. Também exibem grande fotoestabilidade e um grande coeficiente de absorvidade molar, o que garante uma grande absorção no visível [9]. As principais limitações estão relacionadas com a estabilidade dos QDs, sua fotocorrosão, assim como a possível lixiviação no processo fotocatalítico.

A principal motivação do uso dos QDs como sensibilizadores é devido ao *band gap* ajustável, podendo-se controlar assim o intervalo de absorção. Kongkanand e colaboradores [94], relataram que pela variação do tamanho dos QDs de CdSe suportados sobre filmes de TiO_2 , pode ser obtida uma melhoria na resposta fotoeletroquímica e na eficiência de fotoconversão (Figura 2.17). Com a diminuição do tamanho das partículas de CdSe, há um aumento da fotocorrente devido ao deslocamento da banda de condução para potenciais mais negativos, aumentando assim a força motriz para a injeção de cargas [94]. Por outro lado, se o tamanho da nanopartícula é aumentado, elas terão uma melhor absorção na região do visível. A desvantagem destas partículas é uma menor eficácia na injeção de elétrons no TiO_2 se comparadas com QDs de CdSe de menor tamanho [94].

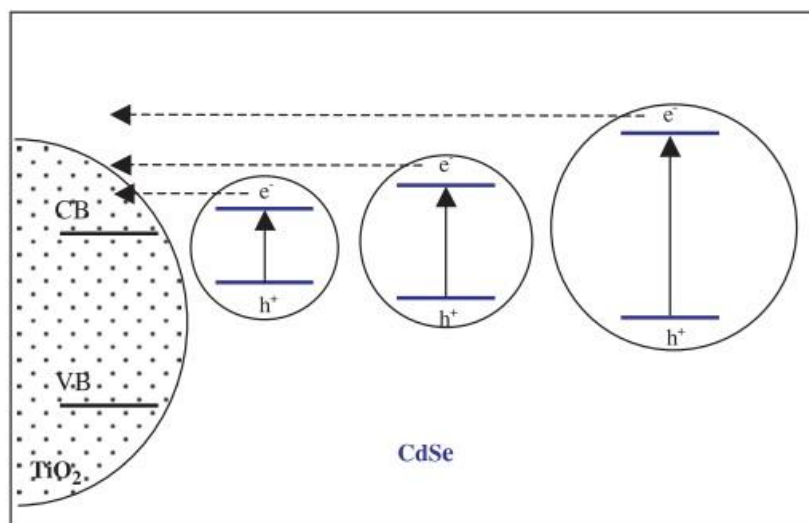


Figura 2.17. Esquema da injeção de elétrons dos QDs de CdSe de diferentes tamanhos (*band gap* diferentes) para o TiO_2 . (Adaptado de [94]).

Portanto, podemos concluir que a sensibilização com *quantum dots* de diferentes tamanhos terá uma melhor eficiência na fotocatalise devido a uma maior absorção no visível pelos QDs que têm seus *band gaps* em diferentes regiões do espectro visível e também se incrementa a eficiência na injeção de elétrons [9].

2.9 Sínteses de *quantum dots* usados como sensibilizadores.

Existem vários métodos para sintetizar os *quantum dots* e ligá-los aos materiais semicondutores de *band gap* maior [10]. Geralmente, esses métodos podem ser categorizados em dois grandes tipos: a fabricação *in situ* e a ligação com QDs coloidais sintetizados previamente [9].

A fabricação *in situ* é a aproximação mais usada para a preparação dos QDs ligados ao semicondutor. As técnicas de deposição por banho químico (CBD das siglas em inglês) e a reação e adsorção de camadas iônicas sucessivas (SILAR das siglas em inglês) são dois métodos *in situ* simples e de baixo custo. Estas técnicas podem ser usadas na produção em grande escala, porém não permitem um controle preciso sobre a distribuição de tamanhos destas partículas.

O outro método de preparação se refere ao uso de QDs pré-sintetizados (também conhecido como fabricação *ex-situ*). Os QDs são usualmente preparados separadamente e logo adsorvidos na superfície do semicondutor de maior *band gap* utilizando moléculas com diferentes grupos funcionais como ligantes. Também podem ser adsorvidos diretamente na superfície sem o uso das moléculas ligantes. Estes métodos permitem um controle preciso sobre o tamanho e, portanto, sobre as propriedades de absorção dos QDs.

2.9.1 Deposição por banho químico (CBD).

No método CBD, a nucleação e o crescimento dos QDs tem lugar na mesma solução. Os precursores aniônico e catiônico são preparados separadamente e logo colocados juntos no mesmo béquer para uma reação lenta. Os QDs crescem na superfície do semicondutor com maior *band gap* pelo mergulho deste na solução da reação por certo período de tempo. Portanto, a deposição dos QDs é controlada pelo tempo de mergulho para concentrações de precursores definidas. O método CBD tem sido usado com êxito para adsorver QDs de CdS e CdSe na superfície do TiO₂ [9,95,96].

2.9.2 Reação e adsorção de camadas iônicas sucessivas (SILAR).

O método SILAR é uma extensão do método CBD. Nesta estratégia, os precursores catiônicos e aniônicos são colocados separadamente em dois béqueres. Na primeira etapa o TiO₂ a sensibilizar é mergulhado na solução do precursor catiônico seguido de lavagem com água e secagem. Então, na segunda etapa, o TiO₂ é mergulhado na solução do precursor aniônico seguido de lavagem com água e secagem. As duas etapas correspondem à deposição de uma camada ou um ciclo SILAR. O tamanho dos QDs depositados pode ser controlado pelo número de ciclos de mergulho. O período de mergulho é

ajustado para alcançar o tamanho de partícula desejado. O método é desenhado para que a partícula cresça camada a camada durante os ciclos SILAR. Em geral, o método SILAR é melhor do que o CBD devido a um menor tempo de reação e uma formação quase estequiométrica como reportado na literatura [11].

2.9.3 Adsorção dos QDs assistida por ligantes bifuncionais.

A adsorção dos QDs na superfície dos semicondutores de *band gap* maior pode ser facilitada pelo uso de ligantes bifuncionais. Os QDs devem ser pré-sintetizados usando agentes estabilizantes. Esses compostos são responsáveis pelo controle da forma, tamanho e propriedades ópticas da nanoestrutura [88]. Alguns exemplos de agentes estabilizantes são o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), trioctilfosfina (TOP) e óxido de trioctilfosfina (TOPO).

Após a síntese dos *quantum dots*, o semiconductor de *band gap* largo é adicionado em uma solução contendo moléculas ligantes bifuncionais (nesse caso pode ser o agente estabilizante MPA). O MPA é ligado pelo grupo carboxilato na superfície do semiconductor enquanto o grupo mercapto fica livre para ligar com os QDs [13]. Posteriormente, o semiconductor ativado com os ligantes é adicionado a uma solução contendo os QDs para promover a adsorção dos QDs na sua superfície. Os tempos de reação podem variar de algumas horas até poucos dias, o que é muito tempo consumido no processo se comparado com os métodos CBD ou SILAR. A Figura 2.18 ilustra esquematicamente o processo de síntese usando ligantes bifuncionais.

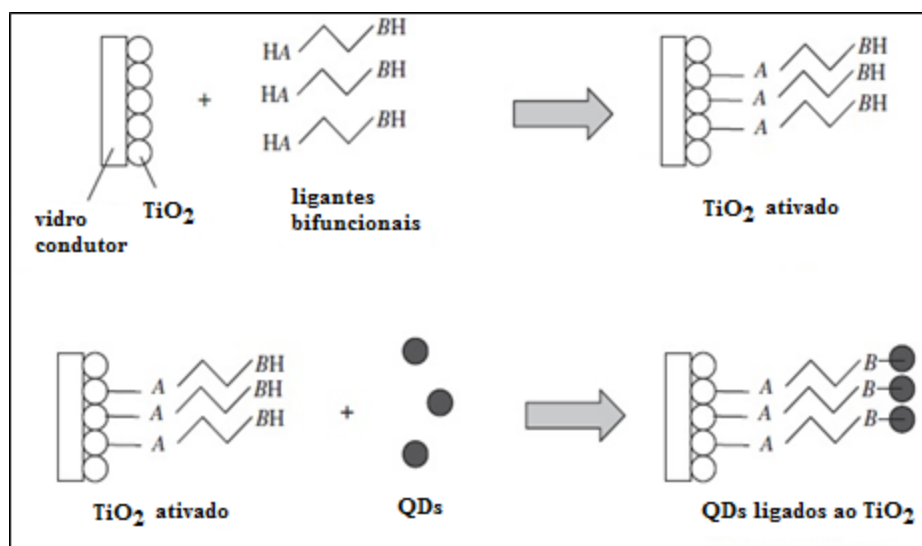


Figura 2.18. Esquema da adsorção dos QDs em semicondutores de *band gap* largo usando ligantes bifuncionais. Adaptado de [13].

Os QDs após serem preparados por algum método podem ser ligados à superfície do semicondutor de maior *band gap* também pela adsorção direta ou física. Nesta estratégia, os QDs são ligados diretamente na superfície sem ajuda dos ligantes bifuncionais. O método pode resultar em um alto grau de agregação dos QDs além de baixo recobrimento da superfície do semicondutor pelos QDs [9,10].

2.10 Sistemas TiO₂/CdS para geração de hidrogênio.

Primeiramente fizemos um levantamento bibliográfico dos parâmetros da fotocatalise e/ou fotoeletrocatalise para geração de hidrogênio para sistemas TiO₂/CdS usados como fotocatalisador. Existe uma grande variedade de trabalhos com diferentes metodologias e condições experimentais para avaliar a atividade fotocatalítica para geração de hidrogênio. Os parâmetros experimentais mais comuns usados para geração de H₂ são a quantidade de massa ou área do fotocatalisador a utilizar, agentes de sacrifício, método de síntese, relação massa/volume de solução, potencia e faixa de irradiação, utilização ou não de um bias externo, entre outros.

A Tabela 2.1 mostra os resultados de geração de H₂ com diferentes parâmetros experimentais encontrados na literatura [97]. Ainda mais, a Tabela 2.1 mostra os valores das taxas de produção de H₂ normalizados por grama ou cm² do catalisador segundo o experimento seja em pó ou em filme respectivamente. Devido às diversas formas de obter os resultados de geração de H₂ é difícil fazer uma comparação objetiva entre diferentes sistemas na literatura. Porém, no caso de sistemas suportados normalizados pela área podem ser comparados com os nossos resultados, não esquecendo as diferenças nos procedimentos experimentais citadas acima e principalmente a utilização ou não de um bias externo que aumentaria consideravelmente a taxa de geração de H₂. Também são reportados na literatura sistemas terciários que apresentam efeitos sinérgicos aumentando a eficiência fotocatalítica dos sistemas binários TiO₂/CdS que são objeto de estudo neste trabalho.

Tabela 2.1. Levantamento bibliográfico dos parâmetros experimentais na fotogeração de H₂ para sistemas TiO₂/CdS e similares.

Fotocatalisador	Agente de Sacrifício	Fonte de Irradiação	Taxa de geração de H₂	Ref.
TiO ₂ NFs/Pt/CdS	ácido láctico	350-W lâmpada Xe, $\lambda > 420$ nm	6625 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$	[98]
TiO ₂ NTs/Pt/CdS	Na ₂ SO ₃ (0.35M)/Na ₂ S(0.25M)	300-W lâmpada Xe, $\lambda > 420$ nm	2680 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$	[99]
TiO ₂ NTs/CdS	Na ₂ SO ₃ / Na ₂ S	350-W lâmpada Xe, $\lambda > 400$ nm	68,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ após 6 h	[100]
TiO ₂ NTs/CdS (bulk)	NaOH _(1M) saturada com H ₂ S	500-W lâmpada Hg, $\lambda > 420$ nm	9800 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$	[101]
TiO ₂ /CdS/CdSe	Na ₂ SO ₃ (0.35M)/Na ₂ S(0.24M)	300-W lâmpada Xe (filtro AM 1.5 G, 100mWcm ⁻²), Bias -0,85 V vs Ag/AgCl	185 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$	[102]
Pt-CdS-TiO ₂	NaOH(0,2M) solução água/etanol	400-W lâmpada Xe (irradiação 470 nm)	0,84 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$	[103]
TiO ₂ NTs/CdS	Na ₂ SO ₃ (0.35M)/Na ₂ S(0.24M)	300-W lâmpada Xe (filtro AM 1.5 G, 100mWcm ⁻²), Bias 0 V	50,7 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$	[104]
CdSe/CdS/TiO ₂ NTs	Etilenoglicol _(10%v/v) /Na ₂ S _(0.1M)	(filtro AM 1.5 G, 100mWcm ⁻²)	413 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$	[105]
TiO ₂ /CdS/CdSe	Na ₂ S _(0.1M)	(1 kW lâmpada Xe, $\lambda > 420$ nm) Bias 0,5 V	1540 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$	[106]
TiO ₂ NTs/CdS	Na ₂ S _(1M)	300-W lâmpada Xe (100mWcm ⁻²), Bias -0,5 V	30,3 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$	[107]
TiO ₂ /CdS/CdTe	Na ₂ SO ₃ (0.35M)/Na ₂ S(0.24M)	300-W lâmpada Xe (filtro AM 1.5 G, 106mWcm ⁻²), Bias -0,98 V vs Ag/AgCl	50 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$	[108]

3. Procedimento Experimental

Nesta seção serão descritas todas as etapas necessárias para a formação de nanotubos (NTs) de TiO_2 a partir da anodização de uma chapa de Ti metálico comercial. Será mostrado ainda, o processo de sensibilização dos NTs de TiO_2 com os QDs de CdS pela síntese hidrotérmica *in situ*. Bem como as técnicas de caracterização e o procedimento experimental no estudo do uso das amostras como fotocatalisadores para geração de H_2 através da reação de dissociação da água. Por fim será apresentada a caracterização fotoeletroquímica das amostras utilizadas como fotoânodos para aplicações em geração de hidrogênio utilizando uma PEC de três eletrodos.

3.1 Reagentes.

As amostras foram fabricadas a partir de uma chapa de Ti comercial com pureza de 98,6%. As chapas de Ti metálico (10x10x1 mm) foram inicialmente usinadas, polidas e lavadas para então serem anodizadas.

Para os diferentes processos, foram utilizados os reagentes Etilenoglicol (Sigma-Aldrich), NH_4F (Sigma-Aldrich), acetona PA (Synth), CdCl_2 (Sigma-Aldrich), $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Alfa-Aesar), Na_2SO_3 (Proquimios) e ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) (Sigma-Aldrich), NaOH (Fmaia) utilizados como recebidos, além de água *milli-Q* para preparar as soluções aquosas e também para o lavagens das amostras.

3.2 Síntese dos nanotubos de TiO_2 .

Os nanotubos de TiO_2 foram produzidos pelo processo de anodização [109,110] a partir do titânio metálico com uma diferença de potencial de 30 V durante uma hora.

As chapas de Ti metálico foram previamente lavadas com água *milli-Q* e acetona em banho de ultrassom durante 6 minutos intercaladamente em três ciclos. Os substratos foram secos ao ar para posterior utilização no processo de anodização. A síntese dos nanotubos de TiO_2 foi realizada em uma célula eletroquímica de Teflon, como mostrado na Figura 3.1. Como ânodo foi usado uma chapa de Ti e no cátodo uma placa de platina, com relação de área (1:1) e uma área efetiva de anodização de $0,44 \text{ cm}^2$. A distância entre os eletrodos foi mantida em 1,0 cm em todos os experimentos. Como eletrólito para a anodização foi utilizada uma solução de etilenoglicol contendo H_2O *milli-Q* (10% m/m) e NH_4F (0,7% m/m).

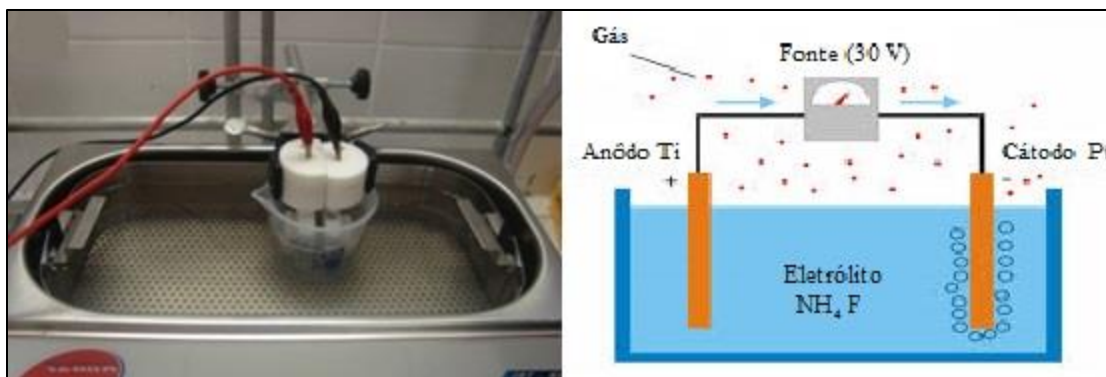


Figura 3.1. Sistema real e esquemático para anodização.

No processo de anodização foi usada uma fonte *Supplier AC Power Source* aplicando-se 30 V durante 1 hora com uma rampa de subida para a voltagem de 5 segundos e 2 segundos para a descida. Durante todo o processo de anodização o eletrólito foi mantido em um banho de ultrassom, marca *Ultracleaner 1600 A*, para homogeneizar a solução.

Imediatamente após à anodização, os NTs de TiO_2 foram cuidadosamente lavados com água *milli-Q* e submetidos a tratamento térmico (TT) realizado em uma Mufla *EDG 10P-S* da marca *EDG equipamentos*. O TT para a cristalização dos NTs foi realizado a 400 °C durante 3 h com uma rampa de aquecimento de 10 °C /min. Foram escolhidas estas condições para o tratamento térmico, pois foi constatado que com estes parâmetros era obtida a fase cristalina anatase. Esta fase é a desejada para nosso trabalho por ter melhores propriedades para a fotocatalise como explicado anteriormente na **seção 2.7.1**.

3.3 Sensibilização dos NTs de TiO_2 com Quantum Dots de CdS.

Os nanotubos de TiO_2 obtidos foram sensibilizados com *quantum dots* de CdS por meio de uma síntese hidrotérmica *in situ* pelo método reportado por *Wang et al.* [12], com algumas adaptações.

Em uma síntese típica (Figura 3.2), coloca-se a chapa com os NTs de TiO_2 já tratada termicamente junto com os precursores para a síntese dos *quantum dots* de CdS em um reator de aço inoxidável com recipiente de teflon, como mostrado na Figura 3.3. Este sistema é colocado no forno a 180 °C durante diferentes tempos de reação (30, 60, 90, 120 e 150 min). O método usado para a obtenção dos *quantum dots* de CdS foi desenvolvido previamente pelo autor [111] e adaptado para o novo sistema.

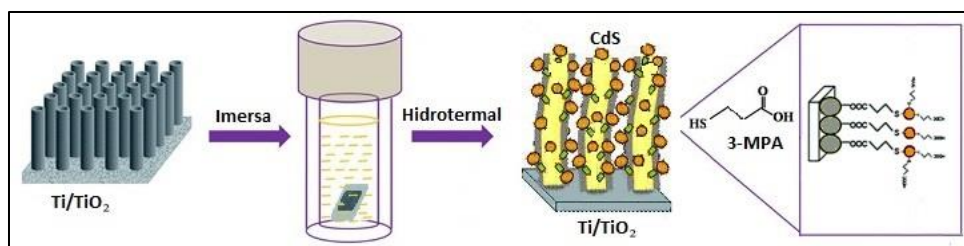


Figura 3.2. Esquema da Síntese Hidrotérmica *in situ* utilizada na obtenção dos NT_s de TiO₂ sensibilizados com os QDs de CdS.



Figura 3.3. Reator de aço inoxidável com recipiente de teflon.

Resumidamente, em 10 mL de água *milli-Q* se prepara uma solução 1 mM de CdCl₂ e 5 mM de ácido 3-mercaptopropiônico (MPA). O pH da solução é ajustado em 9,5 utilizando uma solução de NaOH 0,1 M. Posteriormente, adiciona-se rapidamente 0,1 mL de uma solução estoque de Na₂S•9H₂O 0,05 M preparada previamente. A concentração alcançada para o precursor S²⁻ foi de 0,5 mM e portanto a relação entre as concentrações dos precursores [Cd²⁺]:[MPA]:[S²⁻] na reação foi de 1:5:0,5. Finalmente as amostras são colocadas em um forno a 180 °C para os diferentes tempos de reação hidrotérmica. Terminada a reação, o reator é resfriado rapidamente à temperatura ambiente utilizando um fluxo de água contínuo. De forma similar e mantendo a mesma relação das concentrações iniciais dos precursores foram sintetizadas amostras mais concentradas partindo de 5 mM e 10 mM de CdCl₂ para os tempos de reação de 60 e 120 min. Para melhor compreensão da síntese utilizada é mostrado o diagrama de fluxo na Figura 3.4.

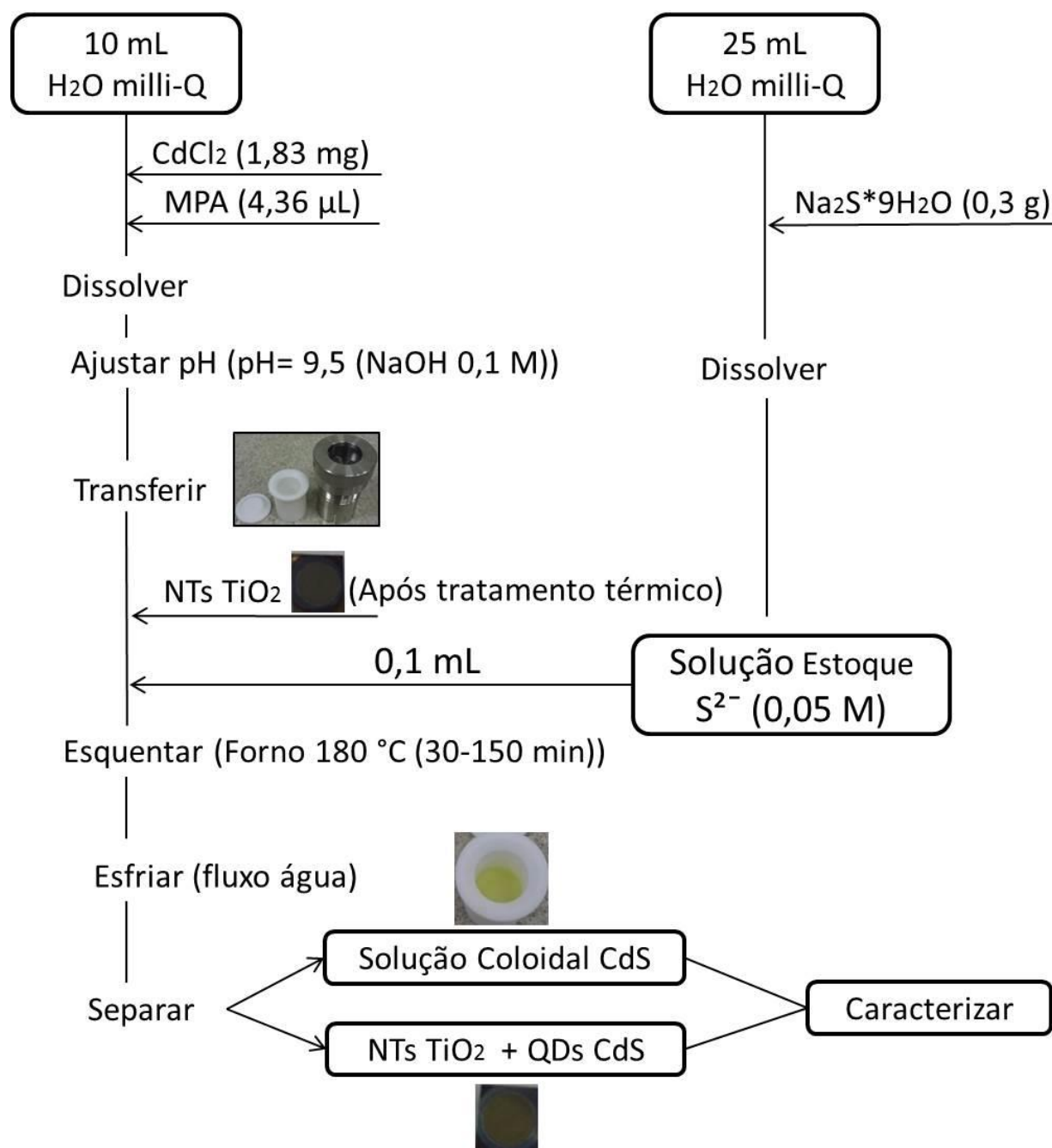


Figura 3.4. Diagrama de fluxo da síntese utilizada. Obtenção de QDs de CdS coloidais e NTs de TiO₂ sensibilizados com QDs de CdS.

Os nanotubos de TiO₂ sensibilizados com *quantum dots* de CdS foram lavados com água *milli-Q* e secos a temperatura ambiente para posterior caracterização. As amostras serão referidas da forma seguinte NTs_TiO₂+CdS_{conc}_Xmin para facilitar as discussões neste trabalho. As soluções coloidais dos *quantum dots* de CdS estabilizadas com MPA também foram conservadas na ausência de luz para sua

caracterização. Os coloides serão referidos como QDs_CdS_{conc}_Xmin para uma maior facilidade na diferenciação das amostras.

3.4 Caracterizações.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio *FEI Quanta 200F* com uma tensão de 20 000 kV, detector ETD no modo de elétrons secundários e uma distancia de trabalho (WD de 9,8 mm). O MEV está equipado com um analisador EDAX para a obtenção dos espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) e a posterior identificação dos elementos químicos. As análises foram efetuadas no modo ambiente, e não foi necessário recobrir as amostras com um filme condutor.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) foram obtidas em um microscópio *FEI TECNAIG2* com uma tensão de aceleração de 200 kV.

Para a análise da estrutura cristalina dos NTs de TiO₂ foi usado o difratômetro de Raios X *D8 Advance* da *Bruker*. As medidas foram obtidas através da radiação K α do cobre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ sendo a velocidade de análise $0,02^\circ$ passos por segundo.

Os espectros de absorção UV-Vis para as amostras coloidais de CdS foram registrados no espectrômetro *Jasco J-815*, no intervalo de 200 até 800 nm a temperatura ambiente.

Além disso, os espectros de absorção das matrizes sólidas foram realizados no Instituto de Física da UFRGS calculados a partir de espectros de reflectância difusa obtidos em um espectrofotômetro *CARY 5000*, da empresa *Varian (Agilent)*. Para estas análises de reflectância difusa foi utilizado uma esfera integradora e como padrão de referência foi utilizado o BaSO₄.

Para a análise da superfície das amostras foi utilizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), existente no Instituto de Química da UFRJ. As análises foram realizadas em um espectrômetro Thermo Scientific ESCALAB 250Xi equipado com um analisador hemisférico de energia de elétrons. Foi utilizada a fonte monocromática de Al K α (1486,6 eV) para coletar os espectros XPS. Os espectros gerais foram registrados com "*pass energy*" de 40 eV e os espectros de alta resolução com "*pass energy*" de 25 eV. O erro em valores de energia para XPS de alta resolução foi estimado em 0,2 eV. Os espectros foram calibrados em relação ao pico do Au (4f_{5/2}) a 84,0 eV.

Para estudar o perfil de profundidade pelo XPS, as amostras foram submetidas a sucessivas erosões com um feixe de íons Ar^+ . A energia do feixe de íons foi de 1 keV com um tempo de exposição de 10 s para cada erosão.

Também foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (UPS) no mesmo equipamento da UFRJ. Usando uma fonte de He I (21,2 eV) para a excitação das amostras com um "pass energy" de 10 eV. A pressão na câmara de análise foi fixada em $2,8 \times 10^{-8}$ mbar. O erro nos valores de energia foi estimado em 0,02 eV. Os espectros UPS, para as amostras de NTs de TiO_2 com e sem sensibilização com os quantum dots de CdS, foram utilizados para a determinação da energia máxima da banda de valência (VB_M) e da função trabalho (Φ).

3.5 Geração de hidrogênio a partir da fotocatalise.

As medidas de produção de H_2 foram realizadas em um reator fotoquímico com janela de quartzo desenvolvido pelo laboratório L3Fnano da UFRGS em parceria com o CETENE (Figura 3.5). O reator é fechado hermeticamente por válvulas que permitem a realização da purga antes da reação, e impedem a saída dos gases produzidos durante a reação de dissociação da água. O reator também apresenta paredes duplas, por onde circula água, agindo como filtro de infravermelho, além de controlar a temperatura da solução fotocatalítica em 23 °C durante os experimentos, por meio de um sistema de refrigeração (*chiller*) acoplado.



Figura 3.5. Sistema real e esquemático para geração de H_2 a partir da fotocatalise.

As reações fotocatalíticas foram realizadas em 12 mL de solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) e Na_2SO_3 (0,1 M) com um pH de 13, a mistura $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ é usada como agente de sacrifício, para melhorar

a eficiência de captura dos buracos no sistema fotocatalítico, assim como diminuir a fotocorrosão dos QDs de CdS [112]. Antes de iniciar a reação, a solução foi desareada borbulhando argônio por 45 min e depois tratada em um ciclo de vácuo/Ar de modo a remover os gases (N_2 , O_2 e traços de outros gases) dissolvidos na solução. Os gases dissolvidos na água têm efeitos prejudiciais na produção de H_2 , já que podem levar as reações redox por caminhos não desejados [7].

A amostra foi fixada em uma lâmina de vidro, e colocada dentro do reator. Uma janela de quartzo no reator permite a excitação do material pela radiação incidente do simulador solar. O simulador utilizado foi *Newport* modelo 69907 com lâmpada de Xe e uma potência máxima de 150 W para irradiação ultravioleta. Para as medidas com irradiação visível foi utilizada a mesma lâmpada com um filtro de corte ($\lambda > 420$ nm) FSR-GG420 da *Newport*.

O reator foi posicionado a uma distância de 9,0 cm da saída da lâmpada. Foi utilizada uma irradiância de 1 sol (100 mW/cm^2) calibrado com uma célula solar padrão de Silício na mesma distância de trabalho. É importante o uso de condições padrões de irradiância definidas pela comunidade científica internacional para poder comparar os resultados obtidos em nosso trabalho com materiais similares na literatura.

O H_2 produzido foi quantificado em um cromatógrafo gasoso GC-2014 da *Shimadzu* com um detector por condutividade térmica (TCD), usando uma coluna empacotada do tipo *Porapak-Q* e Ar como gás de arrastre e de referência para o TCD. Alíquotas do gás produzido (250 μL) foram retiradas a cada 30 minutos, com uma seringa *Hamilton*[®] *GASTIGHT*[®] com válvula, do espaço gasoso do reator através de um septo e rapidamente injetado no cromatógrafo gasoso para a análise.

Uma curva analítica foi obtida para determinar o teor de hidrogênio presente no espaço gasoso do reator fotocatalítico nos diferentes tempos de irradiação. A curva foi obtida pela injeção de 50, 100, 150, 200, 250 μL de um padrão de gás contendo 5,2 % de H_2 , 4,9 % de CO_2 com balanço em Ar fornecido pela empresa TAG[®] e nas mesmas condições cromatográficas utilizadas para a análise das amostras. Todas as injeções foram feitas em triplicata a fim de diminuir o erro experimental.

3.6 Caracterizações fotoeletroquímicas usando uma PEC de três eletrodos.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB da Metrohm Pensalab controlado pelo software NOVA 1.11, utilizando diferentes métodos eletroquímicos.

Para a realização dos experimentos foi utilizada uma célula fotoeletroquímica (PEC) de três eletrodos desenvolvida em nosso laboratório (Figura 3.6). Como eletrodo de trabalho foram usadas as amostras a

serem caracterizadas montadas como fotoânodos, o contra-eletródo foi de platina e o eletródo de referência de Ag/AgCl (saturado em KCl). O eletrólito utilizado foi o mesmo que para as medidas fotocatalíticas, uma solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) e Na_2SO_3 (0,1 M). A mistura $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ serve para capturar os buracos fotogerados na superfície do fotoânodo de uma forma mais eficiente, e também para aumentar a condutividade iônica da solução, assim como diminuir a fotocorrosão dos QDs de CdS no fotoânodo [112].

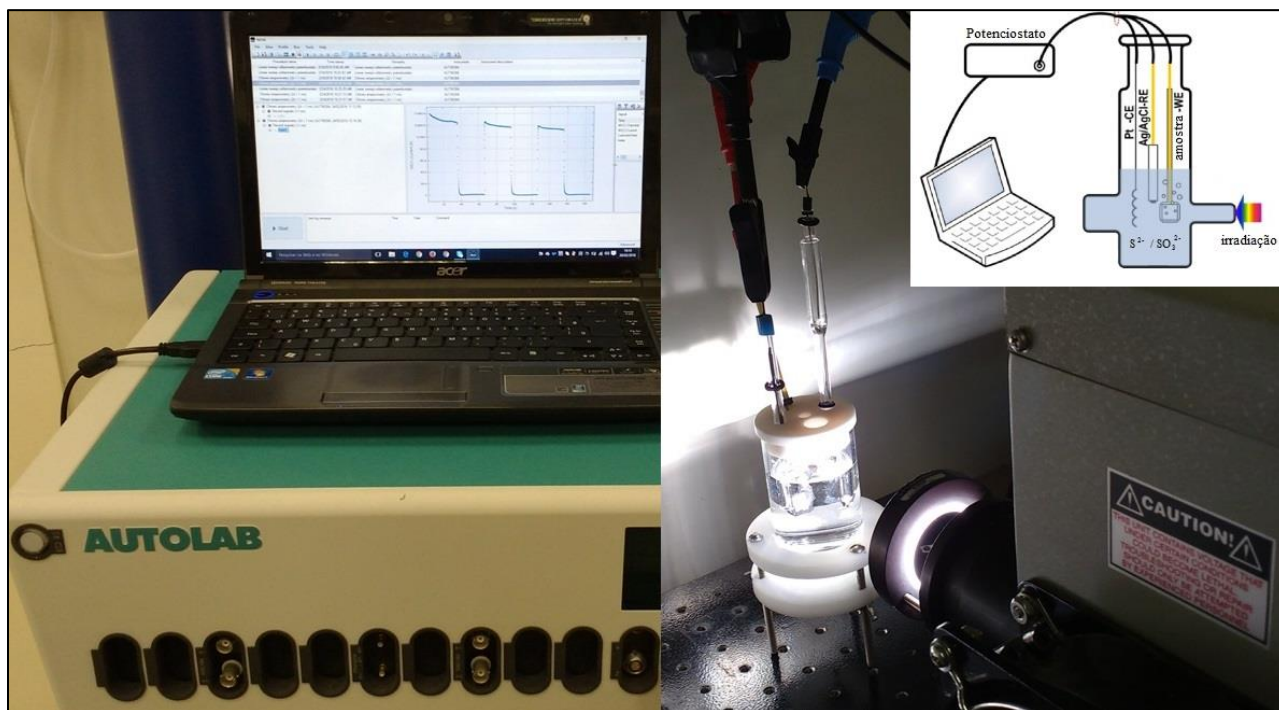


Figura 3.6. Sistema real e esquemático para caracterização fotoeletroquímica em uma célula (PEC) de três eletrodos.

Para a irradiação do fotoânodo foi usado o simulador *Newport* modelo 69907 com lâmpada de Hg (Xe) e uma potência máxima de 300 W. As medidas foram realizadas com um filtro AM 1,5 G modelo 81094 da *Newport*, que simula a radiação solar na superfície da terra e as perdas pela absorção do ar da atmosfera. A irradiância utilizada foi de 70 mW/cm^2 . Para as medidas com irradiação visível foi utilizada a mesma lâmpada com um filtro de corte ($\lambda > 420 \text{ nm}$) FSR-GG420 da *Newport* e uma irradiância de 60 mW/cm^2 .

Foram utilizados diferentes métodos eletroquímicos, como curvas corrente vs voltagem (I vs V) tanto no escuro como sob iluminação para avaliar se as amostras são de fato fotoativas, caracterizadas pelo comportamento de diodo sob iluminação. Também foram realizadas medidas de cronoamperometria intermitente em ciclos de iluminação on/off de 30 segundos e fixando um potencial de 0,0 V vs

Ag/AgCl. Estes gráficos servem para medir a fotocorrente gerada pela amostra sob determinadas condições de irradiação, como potencia e/ou uso de filtros específicos. Medidas de cronoamperometria sob irradiação constante e longos períodos de tempo serviram para avaliar a estabilidade dos fotoânodos na solução de sacrifício. Por último foi usado o método de cronopotenciometria para obter as curvas de decaimento da fotovoltagem. Neste método fixamos a corrente em 0 A com o circuito aberto (com o contra eletrodo de platina desconectado) mantemos a amostra sob irradiação durante 30 segundos medindo a fotovoltagem do estado quase-estacionário, após desligamos a lâmpada e medimos o decaimento da voltagem até o patamar estacionário no escuro. Este perfil de decaimento exponencial traz luz sobre os tempos de vida do elétron no material e processos relacionados.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos Nanotubos de TiO_2 .

4.1.1 Morfologia dos Nanotubos de TiO_2 .

Como mencionado anteriormente, a formação anódica das matrizes nanotubulares de TiO_2 em eletrólitos contendo íons de flúor é o resultado da ocorrência simultânea dos processos de: (1) oxidação do Ti metálico para a formação do TiO_2 , (2) dissolução química do óxido na presença dos íons de flúor e (3) dissolução do Ti metálico no eletrólito contendo íons flúor. De maneira geral, as condições da síntese eletroquímica são um fator importante para a formação de nanotubos de diferentes diâmetros e comprimentos.

A estrutura do TiO_2 crescido sobre o Ti metálico pode ser amorfa ou cristalina, dependendo diretamente dos parâmetros usados como, potencial aplicado, tempo de anodização ou a taxa de subida do potencial [51]. A adição de íons de flúor (F^-) ao eletrólito usado na anodização modifica completamente a morfologia do TiO_2 formado. Em geral, a morfologia e a estrutura dos nanotubos são controladas diretamente pelas condições eletroquímicas e pela composição do eletrólito utilizado.

Para a obtenção dos nanotubos de TiO_2 foram fixados algumas condições experimentais para o processo de anodização baseados em trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso laboratório [113]. Portanto foi usado um potencial de 30 V durante 1 h usando um eletrólito contendo íons fluoreto em uma solução de etilenoglicol.

A formação dos NTs de TiO_2 foi monitorada em tempo real pela curva de corrente (I) em função do tempo de anodização. A Figura 4.1 mostra a curva típica “I vs t” obtida para as diferentes anodizações do Ti usando um potencial de 30 V durante 1 h (3600 s).

De maneira geral, a curva “I vs t” apresenta um comportamento típico para as anodizações realizadas em eletrólitos contendo íons flúor como explicado na **seção 2.5.2.1**.

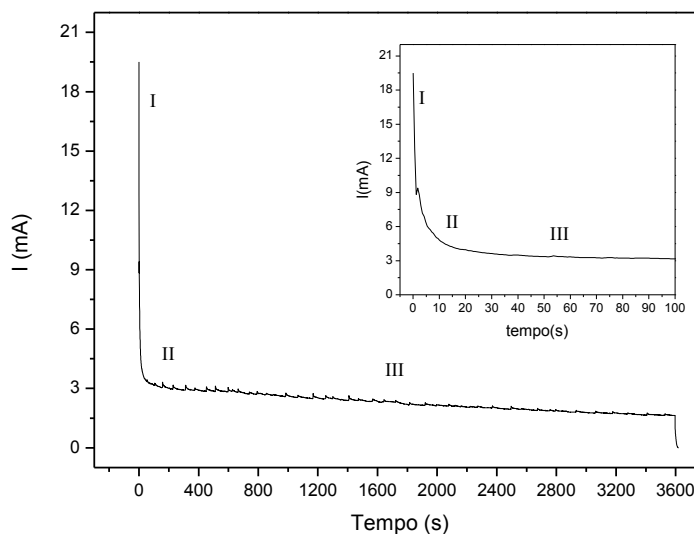


Figura 4.1. Corrente (I) em função do tempo de anodização das chapas de Ti metálico.

Inicialmente ($t < 5$ s), se pode observar uma brusca queda na corrente, que é atribuída à formação rápida de uma densa camada de óxido barreira de TiO_2 [51],[70],[71]. A formação do óxido barreira é devido à oxidação do titânio metálico no início da reação.

A abrupta queda na corrente (19,5 mA para 6 mA em ~ 5 s) é consequência da baixa condutividade elétrica do TiO_2 recém formado. Após essa etapa o TiO_2 formado começa a se dissolver devido à presença de íons de F^- na solução, levando a formação de nanoporos no óxido [51].

A fim de manter o processo de oxidação ativo, íons de O^{2-} , OH^- , Ti^{4+} e F^- se movem através da camada de óxido barreira. Desta forma a corrente elétrica subsequentemente reduz para um valor de 4 mA aproximadamente, correspondente à fase inicial da formação dos nanotubos. Em seguida, a corrente elétrica fica quase-constante indicando o equilíbrio entre a formação e a dissolução do óxido anódico, o que resulta no crescimento auto-organizado da estrutura nanotubular de TiO_2 .

A morfologia dos NTs de TiO_2 foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 4.2, pode ser observado imagens típicas dos NTs de TiO_2 obtidos pelo processo de anodização, com uma vista superior e lateral dos nanotubos respectivamente.

Em todas as imagens analisadas não são observadas diferenças significativas na morfologia dos NTs de TiO_2 obtidos para as diferentes anodizações. Da mesma forma, os nanotubos de TiO_2 após o tratamento térmico não mostraram diferenças morfológicas significativas quando comparados com os nanotubos obtidos assim que terminado o processo de anodização. Os valores médios de diâmetro interno e da

espessura da parede dos NTs de TiO_2 foram avaliados através de medições para 200 nanotubos utilizando o *software Image J*.

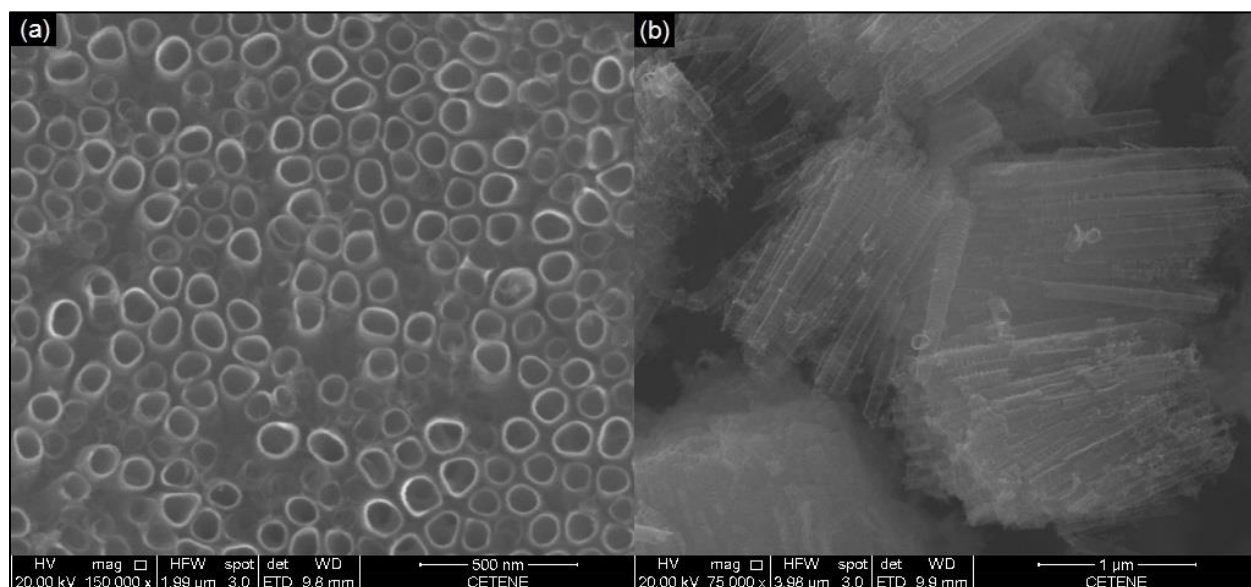


Figura 4.2. Micrografia Eletrônica de Varredura com vista superior (a) e lateral (b) dos nanotubos de TiO_2 .

Na Figura 4.3, são apresentados os histogramas de frequência obtidos, onde o diâmetro interno médio dos nanotubos é de 68 ± 8 nm e a espessura média da parede é de $10,7 \text{ nm} \pm 2,0$ nm. Das imagens observadas com vista lateral dos NTs de TiO_2 pode-se verificar que o comprimento médio dos NTs é aproximadamente 1,7 μm .

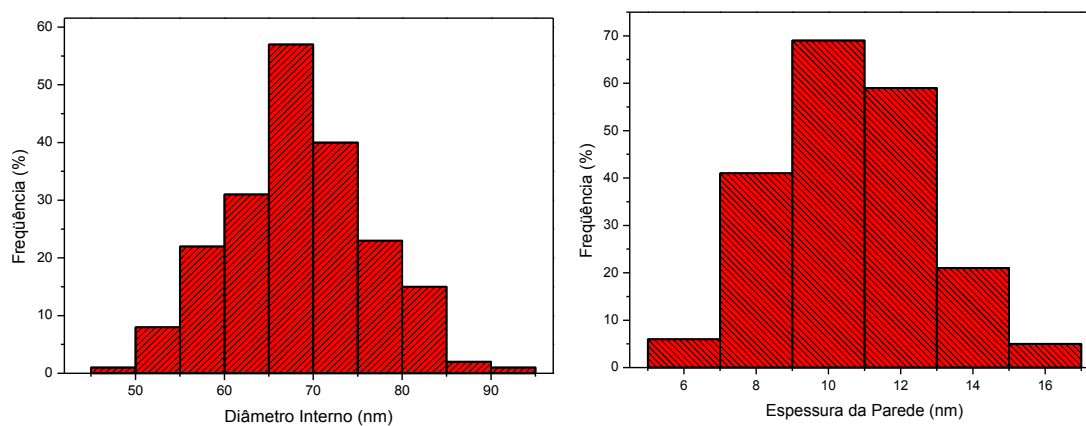


Figura 4.3. Histogramas para o diâmetro interno e a espessura da parede dos nanotubos de TiO_2 .

4.1.2 Caracterização elementar dos Nanotubos de TiO_2 .

A espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS) permite identificar a composição elementar da matriz nanotubular. Cada elemento possui uma energia característica de emissão de raios X e os principais picos de EDS de uma amostra típica de NTs de TiO_2 estão identificadas na Figura 4.4. Neste espectro, são identificadas as principais linhas de emissão do Ti ($K\alpha$ e $L\alpha$) e do O ($K\alpha$). A porcentagem atômica dos elementos Ti e O presentes na matriz guardam praticamente uma relação 1:1,5. A menor quantidade de oxigênio do que a esperada para a estequiometria do TiO_2 está relacionada com a presença do Ti metálico usado no processo de anodização que contribui para a maior proporção de Ti encontrado a partir do espectro EDS.

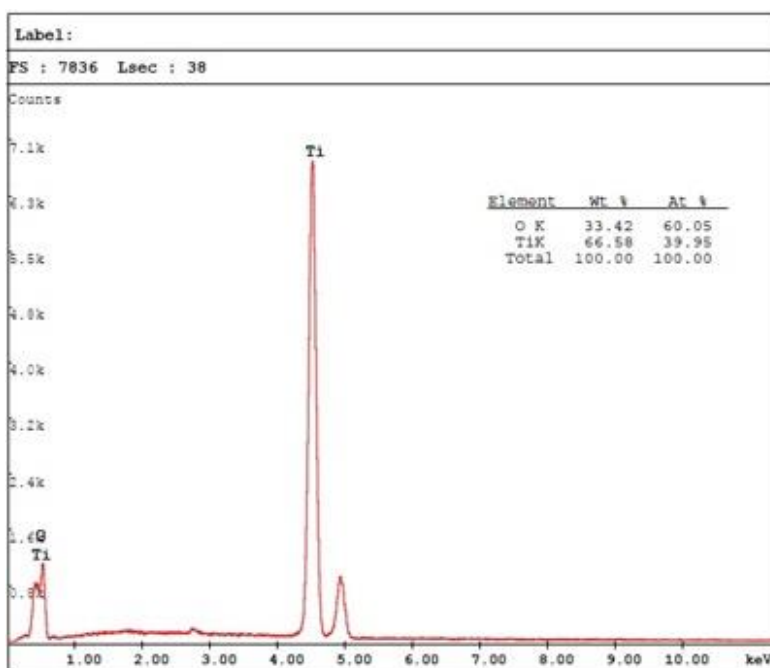


Figura 4.4. EDS da amostra contendo a matriz nanotubular de TiO_2 .

4.1.3 Caracterização Estrutural dos Nanotubos de TiO_2 .

A estrutura cristalina da matriz nanotubular de TiO_2 foi caracterizada por difração de raios X. A Figura 4.5 mostra os difratogramas da matriz nanotubular de TiO_2 sem e com tratamento térmico (400 °C durante 3 horas).

A amostra sem tratamento térmico apresenta um difratograma típico de um material amorfo com as reflexões de Bragg em 2θ igual a 35,27°, 38,65°, 40,39° e 52,98° correspondente aos planos cristalinos (100), (002), (101) e (102) do Ti hexagonal respectivamente, conforme ficha cristalográfica (PDF#

8927-62). Os picos observados correspondem a chapa metálica de titânio usada para o crescimento dos nanotubos por anodização.

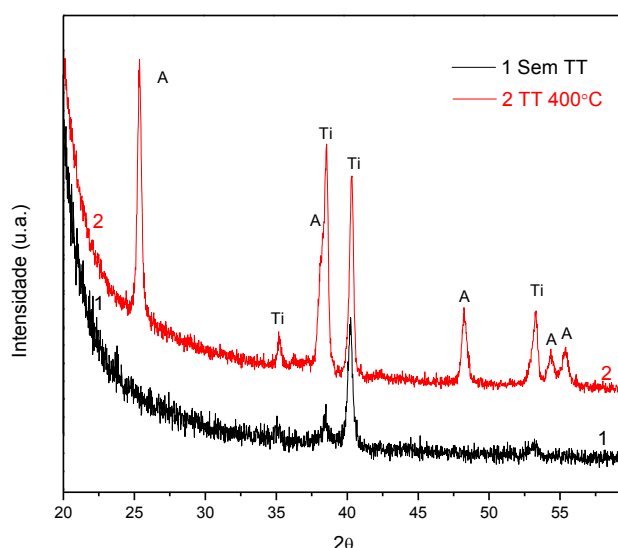


Figura 4.5. DRX das matrizes nanotubulares de TiO_2 , assim que anodizadas e após tratamento térmico ($400^\circ\text{C} - 3\text{ h}$).

A ausência dos picos relacionados ao TiO_2 no difratograma demonstra que esta matriz nanotubular não possui estrutura cristalina de longo alcance. No entanto, com o tratamento térmico a 400°C durante 3 horas no difratograma de raios X surgem as reflexões em 2θ igual a $25,40^\circ$, $48,23^\circ$, $53,95^\circ$ e $55,10^\circ$ correspondente aos planos cristalinos (101), (200), (105) e (211) da fase anatase do TiO_2 respectivamente, conforme a ficha cristalográfica (PDF# 8412-86) do TiO_2 .

Também se pode intuir a presença das reflexões em 2θ igual $37,11^\circ$, $38,02^\circ$ e $38,68^\circ$ correspondente aos planos (103), (004) e (112) da fase anatase, porém como aparecem na mesma zona que a reflexão $38,65^\circ$ do plano (002) do Ti a identificação fica comprometida, embora se observe um aumento da intensidade que pode ser indicativo das contribuições das diferentes estruturas presentes na amostra.

Com as condições de tratamento térmico usadas se consegue cristalizar a matriz nanotubular de TiO_2 inicialmente amorfa para a fase cristalina anatase. Esta é a fase desejável por apresentar maior atividade fotocatalítica devido a uma maior mobilidade dos portadores de carga [7,43].

4.1.4 Caracterização óptica dos Nanotubos de TiO_2 .

Uma característica importante dos materiais semicondutores usados na fotocatalise é seu espectro de absorção e a energia do *band gap* do material. Dependendo dessas características intrínsecas o material

pode ser mais eficiente na captação da energia solar para formar os pares elétrons-buracos que reagem com a H_2O para a formação do H_2 [6].

Como as amostras obtidas são opacas, os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos de maneira indireta por espectroscopia de reflectância difusa. Foi usada a função de Kubelka-Munk [114], a qual é equivalente à absorbância, obtida da forma seguinte:

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = k/S \quad (4.1)$$

onde R_∞ é a reflectância difusa, k é o coeficiente de absorção e S o coeficiente de espalhamento.

Na Figura 4.6.a observa-se o espectro de absorção UV-Vis dos NTs de TiO_2 , no qual se evidencia uma forte absorção do material na região ultravioleta.

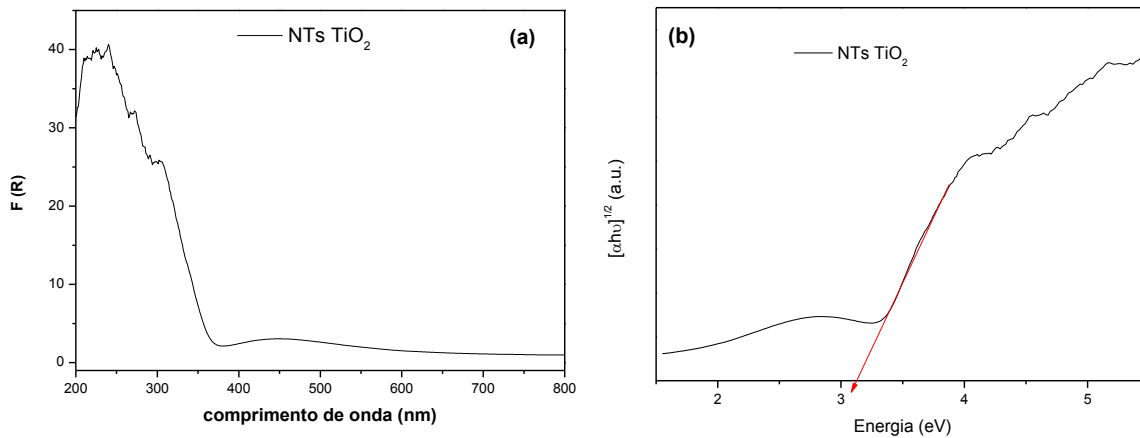


Figura 4.6. a) Espectro UV-Vis por refletância difusa dos NTs de TiO_2 . b) Curva para estimar o valor da E_g .

A energia do *band gap* óptico foi estimada utilizando a relação de Tauc [114,115].

$$\alpha hv = (hv - E_g)^n \quad (4.2)$$

onde α é o coeficiente de absorção, neste caso equivalente a $F(R_\infty)$, E_g é a energia do *band gap* do material e n depende do tipo de transição. Para uma transição de *band gap* indireto [116] (como é o caso do TiO_2) $n = 2$. O valor da E_g foi estimada a partir da interseção no eixo hv da extrapolação da parte linear da curva $(\alpha hv)^{1/2}$ vs hv como mostra a Figura 4.6.b.

O valor da E_g estimada para os NTs de TiO_2 foi de 3,2 eV, concordando com o valor reportado na literatura para a fase anatase do TiO_2 [42].

4.2 Caracterização das soluções coloidais de *Quantum Dots* de CdS.

Para a sensibilização dos NTs de TiO_2 com os *Quantum Dots* (QDs) de CdS foi usado o método de síntese hidrotérmica *in situ* como explicado na parte experimental. Para as diferentes sínteses com distintos tempos de reação, as soluções coloidais foram coletadas e caracterizadas por espectroscopia de absorção UV-VIS, espectroscopia de fotoluminescência, assim como por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM).

4.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis.

O método de crescimento *in situ* dos QDs de CdS ao redor dos NTs de TiO_2 , usando as mesmas condições de sua síntese livre, permite uma melhor difusão dos precursores livres através dos NTs de TiO_2 formados previamente, devido às dimensões na escala iônica dos precursores [117]. O MPA apresenta um papel muito importante na síntese, além de servir como estabilizante para regular o crescimento e o tamanho dos QDs de CdS também funciona como ligante para o TiO_2 pelo grupo carbóxico [111,118], de forma similar à síntese assistida por ligantes do tipo HS-R-COOH [13,119].

Na Figura 4.7 são apresentados os espectros UV-Vis para as soluções coloidais dos QDs de CdS 1 mM obtidos a 180 °C e diferentes tempos de reação. Pode-se observar que todos os espectros tem a borda de absorção abaixo dos 513 nm que é o valor para o CdS no *bulk*, demonstrando que os QDs obtidos apresentam confinamento quântico [19,20].

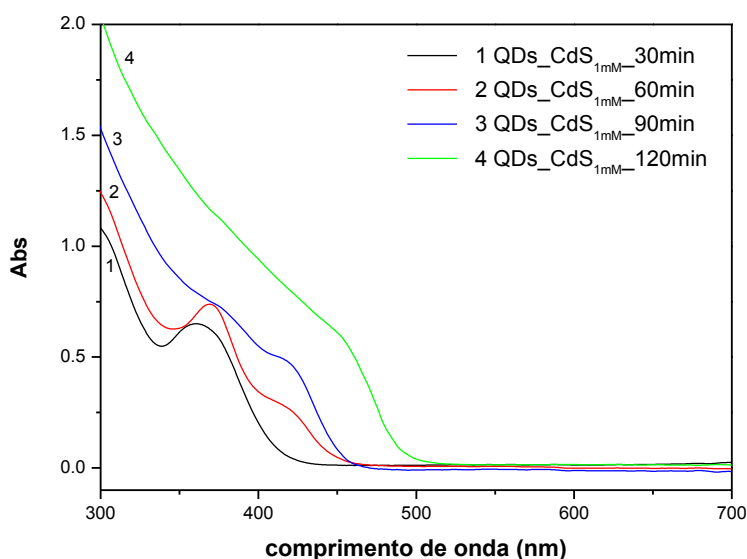


Figura 4.7. Espectros de absorção UV-Vis das soluções coloidais dos QDs de CdS.

O coloide QDs_CdS_{1mM}_30min tem um pico excitônico bem definido com máximo entorno aos 360 nm, o que sugere a formação de nanopartículas de CdS monodispersas. Resultados similares têm sido reportados para outros sistemas de QDs do tipo metal calcogênio II-VI [21,22].

À medida que aumentamos o tempo de reação existe um deslocamento do máximo de absorção para o vermelho, indicando um aumento no diâmetro médio das nanopartículas obtidas [111]. Também se observa para os coloides com 60 e 90 min de reação a presença de um segundo ombro no espectro de absorção que pode ser explicado por uma maior dispersão nos tamanhos das partículas além de uma possível distribuição bimodal desses tamanhos.

Para o caso da amostra QDs_CdS_{1mM}_120min, não se observa um pico excitônico bem definido, o que é um indicativo de uma maior dispersão dos tamanhos dos QDs de CdS obtidos. Neste caso, a borda de absorção é igual a 495 nm, encontrando-se ainda em um regime de confinamento quântico. As partículas sintetizadas possivelmente possuem tamanhos menores do que 6,0 nm, já que o raio do éxciton de Bohr para o CdS é de 3,0 nm aproximadamente [123], o qual define os regimes de confinamento quântico.

Também foi realizada a síntese para 150 min de reação obtendo-se um precipitado amarelo fino. Portanto, para este tempo de reação na temperatura de 180 °C a quantidade de MPA utilizada não é suficiente para estabilizar as partículas de CdS na escala nanométrica, ocasionando a precipitação das mesmas. A síntese de QDs para 150 min de reação resulta na perda de estabilidade da solução coloidal, levando à obtenção do CdS no *bulk*. Esta amostra (150 min) não foi utilizada em estudos posteriores.

Os espectros UV-Vis para as soluções coloidais dos QDs de CdS (180 °C, 60 min) com diferentes concentrações dos precursores são avaliados na Figura 4.8. Nesta figura, observa-se que os padrões de absorção são similares tendo um aumento da absorção à medida que aumenta a concentração dos precursores. Portanto, a distribuição de tamanhos dos QDs de CdS podem ser consideradas similares nas diferentes amostras, embora a concentração de nanopartículas no coloide seja maior à medida que aumenta a concentração dos precursores usados na reação. Isto sugere que o aumento da concentração dos precursores na faixa estudada não afeta significativamente o mecanismo de crescimento dos nanocristais a 180 °C e 60 min de reação.

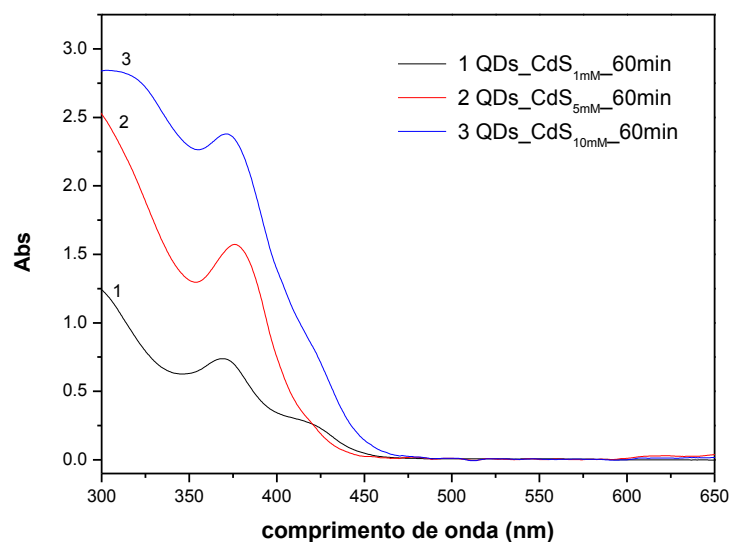


Figura 4.8. Espectros de absorção UV-Vis das soluções coloidais dos QDs de CdS (180 °C, 60 min) para diferentes concentrações.

Na Figura 4.9 são mostrados os espectros UV-Vis coletados para as amostras obtidas em diferentes concentrações de precursores após 120 min de reação. Para o caso da amostra com uma concentração do precursor CdCl_2 (5 mM) representa-se a absorção relativa a uma alíquota diluída 5 vezes, assim como diluída 10 vezes para o caso da amostra obtida a partir do precursor CdCl_2 (10 mM). Este artifício foi necessário devido à saturação do detector do espectrômetro nas amostras originais, pela grande absorbância exibida nestas concentrações.

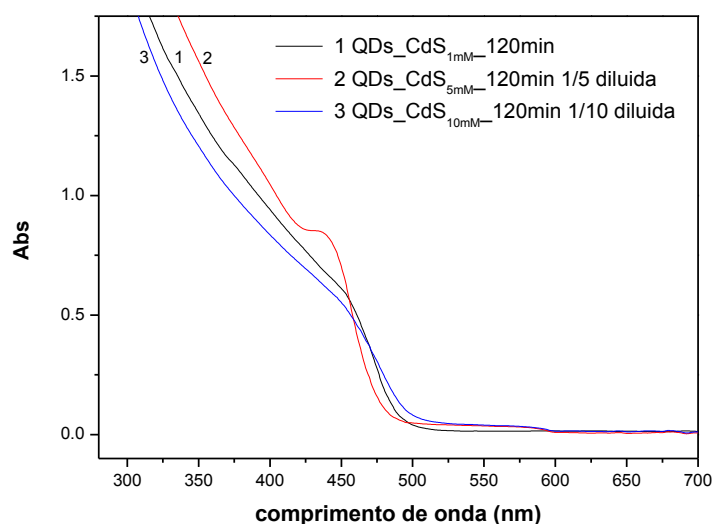


Figura 4.9. Espectros de absorção UV-Vis das soluções coloidais dos QDs de CdS (180 °C, 120 min) para diferentes concentrações.

Para esse grupo de amostras também se observa um aumento da absorbância com o aumento da concentração, lembrando que no gráfico se apresentam as amostras diluídas. A forma de apresentação do gráfico é equivalente a uma normalização realizada pela concentração dos precursores; como as absorbâncias são similares existe de fato um aumento da absorbância com o aumento da concentração.

Os padrões de absorção das amostras também são similares, embora exista uma melhor definição do pico excitônico para a amostra sintetizada com 5 mM do precursor CdCl_2 . Isto sugere que os tamanhos dos nanocristais são similares para os três casos, embora a distribuição de tamanhos seja mais estreita no caso da amostra QDs_CdS_{5mM_120min}. Para este grupo de amostras, os resultados corroboram que o aumento da concentração dos precursores não afeta significativamente o mecanismo de crescimento dos nanocristais nas condições experimentais usadas.

O tamanho médio dos QDs de CdS nos diferentes coloides foi estimado por uma correlação empírica reportada na literatura [124], que descreve, em boa aproximação, a dependência do máximo de absorção UV-Vis com o tamanho dos QDs de CdS [125]. Também pelo espectro de absorção das nanopartículas semicondutoras de CdS foi calculado o *band gap* óptico (E_g) utilizando a relação de Tauc [115], como comentado anteriormente. Neste caso se usa $n = \frac{1}{2}$ porque o CdS é um semicondutor de *gap* direto [116], diferentemente do TiO_2 visto anteriormente. O valor da E_g foi estimado a partir da interseção no eixo $h\nu$ da extrapolação da parte linear da curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. Na Tabela 4.1, são apresentados os valores de tamanho médio e a E_g para as distintas soluções coloidais. Para o caso das amostras QDs_CdS_{1mM_60min} e QDs_CdS_{1mM_90min} se reportam os valores relativos aos picos e ombros de absorção, sugerindo uma distribuição de tamanhos bimodal.

Os resultados mostram que inicialmente sintetizamos QDs com absorção na região do UV e, com o aumento do tempo de reação, foi possível aumentar a absorção dos QDs para o início da região do visível. Ampliar o espectro de absorção é de fundamental importância, visto que a radiação solar na região do ultravioleta (UV) representa apenas 5% da potência da energia solar que atinge a terra. Isto significa uma limitante na absorção da radiação solar e o uso dos QDs como sensibilizador para o TiO_2 também seria limitado. E desejável que os QDs de CdS absorvam na região do visível, visto que 43 % da radiação solar corresponde a essa região.

Tabela 4.1. Diâmetro médio e E_g dos QDs de CdS.

Amostra	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Diâmetro (nm)	E_g (eV)
QDs_CdS _{1mM} _30min	361	2,3	3,1
QDs_CdS _{1mM} _60min	369	2,5	3,1
	421	4,1	2,8
QDs_CdS _{1mM} _90min	380	2,8	2,9
	421	4,1	2,8
QDs_CdS _{1mM} _120min	454	5,4	2,6
QDs_CdS _{5mM} _60min	376	2,7	3,1
QDs_CdS _{10mM} _60min	371	2,5	3,0
QDs_CdS _{5mM} _120min	439	4,8	2,6
QDs_CdS _{10mM} _120min	458	5,6	2,5

4.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência.

A técnica de espectroscopia de fotoluminescência é uma ferramenta importante que tem sido amplamente utilizada no estudo dos níveis de energia dos materiais, assim como os estados energéticos que se encontram no interior do *band gap* [126].

Na Figura 4.12 são apresentados os espectros de fotoluminescência de excitação e emissão para as soluções coloidais dos QDs de CdS com diferentes tempos de reação.

Nos espectros de excitação se pode observar que todas as amostras apresentam uma larga banda de excitação o qual concorda com o reportado na literatura para *quantum dots* similares [88,127]. No entanto, para os coloides obtidos com tempo de reação de 60 e 90 min se pode observar a presença de dois picos largos de excitação (Figura 4.12.a). Isto confirma a presença de uma distribuição de tamanhos bimodal para estas amostras como discutido anteriormente na **seção 4.2.1**.

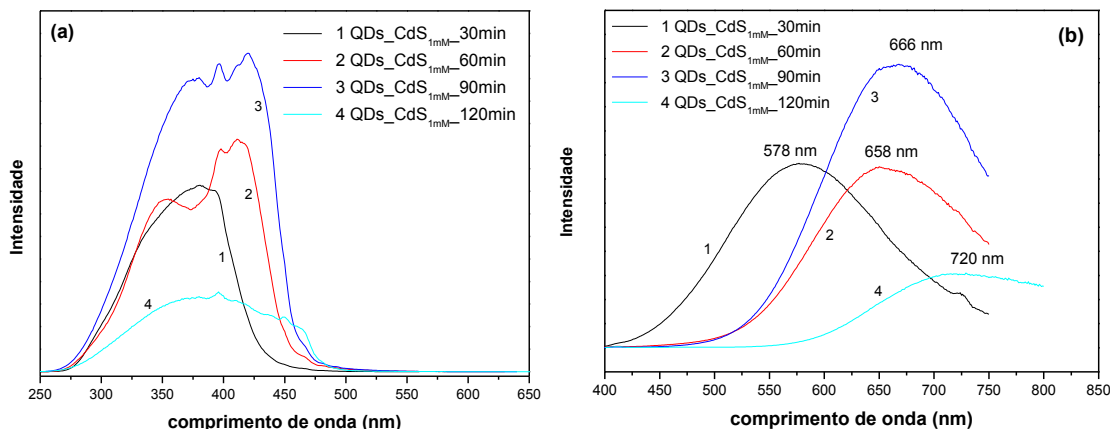


Figura 4.10. Espectros de fotoluminescência de (a) excitação obtido para o máximo de emissão respectivo e de (b) emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm) dos QDs de CdS.

Nos espectros de emissão (Figura 4.12.b) se observa, para todas as amostras, um largo pico de emissão na região do visível. À medida que aumenta o tempo da síntese existe um deslocamento para o vermelho no máximo de emissão, como consequência do aumento do tamanho dos QDs.

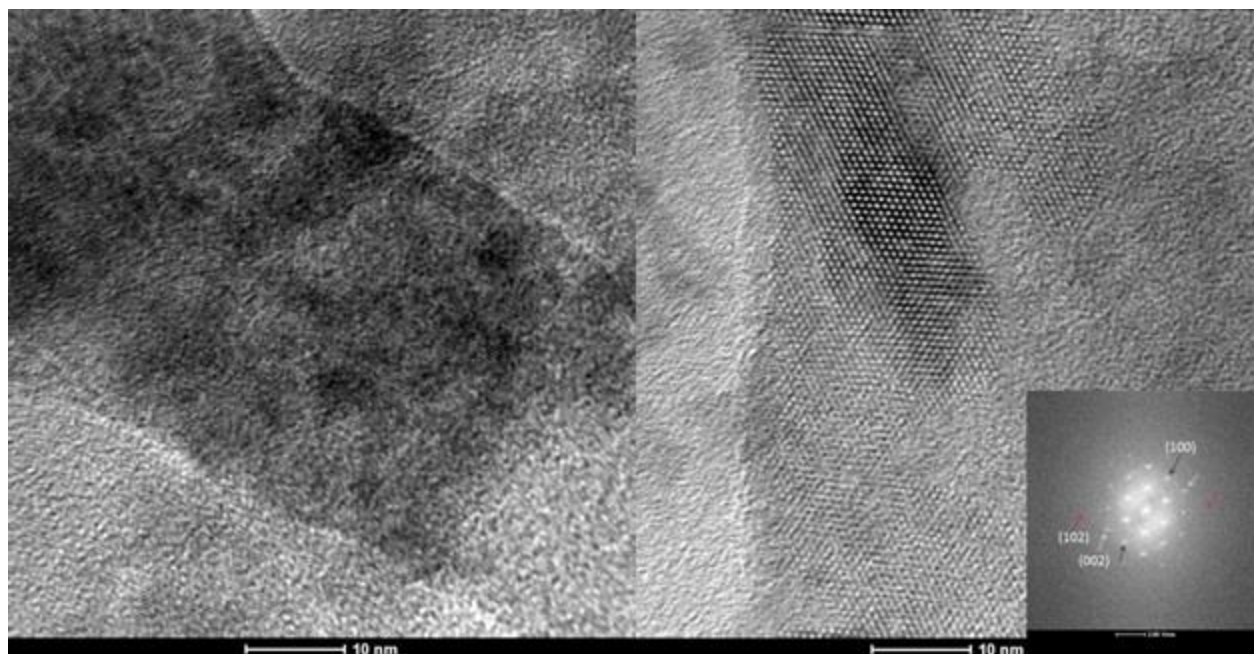
Também se pode observar para as amostras QDs_CdS_{1mM}_60min e QDs_CdS_{1mM}_90min que o máximo de emissão e a forma do pico são muito similares. Possivelmente a distribuição de tamanhos para as duas amostras são similares, confirmando o discutido para os espectros de absorção UV-Vis destas amostras. A larga banda de emissão observada pode também ser explicada devido aos estados de armadilhas localizados no interior do *band gap* dos QDs. Estes estados são causados por diferentes imperfeições na superfície das nanopartículas [128], na literatura tem sido reportado a presença de estados de armadilhas 0,9 eV abaixo da banda de condução para QDs de CdS similares [129].

A caracterização das soluções coloidais pelas diferentes técnicas é importante porque; além de conhecer as propriedades dos QDs de CdS coloidais, permite ter uma ideia das propriedades dos QDs de CdS que se encontram ligados nos NTs de TiO₂. Já que reportes na literatura [117], indicam que os QDs de CdS que se formam livres na solução possuem características similares a aqueles que crescem ligados ao redor da superfície dos NTs de TiO₂.

4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM).

No intuito de melhor investigar o tamanho e morfologia dos QDs de CdS obtidos, as soluções coloidais foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM). Nas Figuras 4.10 e 4.11 são apresentadas imagens HR-TEM típicas obtidas para os QDs de CdS

(QDs_CdS_{1mM}_120min e QDs_CdS_{10mM}_120min respectivamente). As imagens mostram uma representação visual dos QDs de CdS estabilizados com MPA obtidos por síntese hidrotérmica.

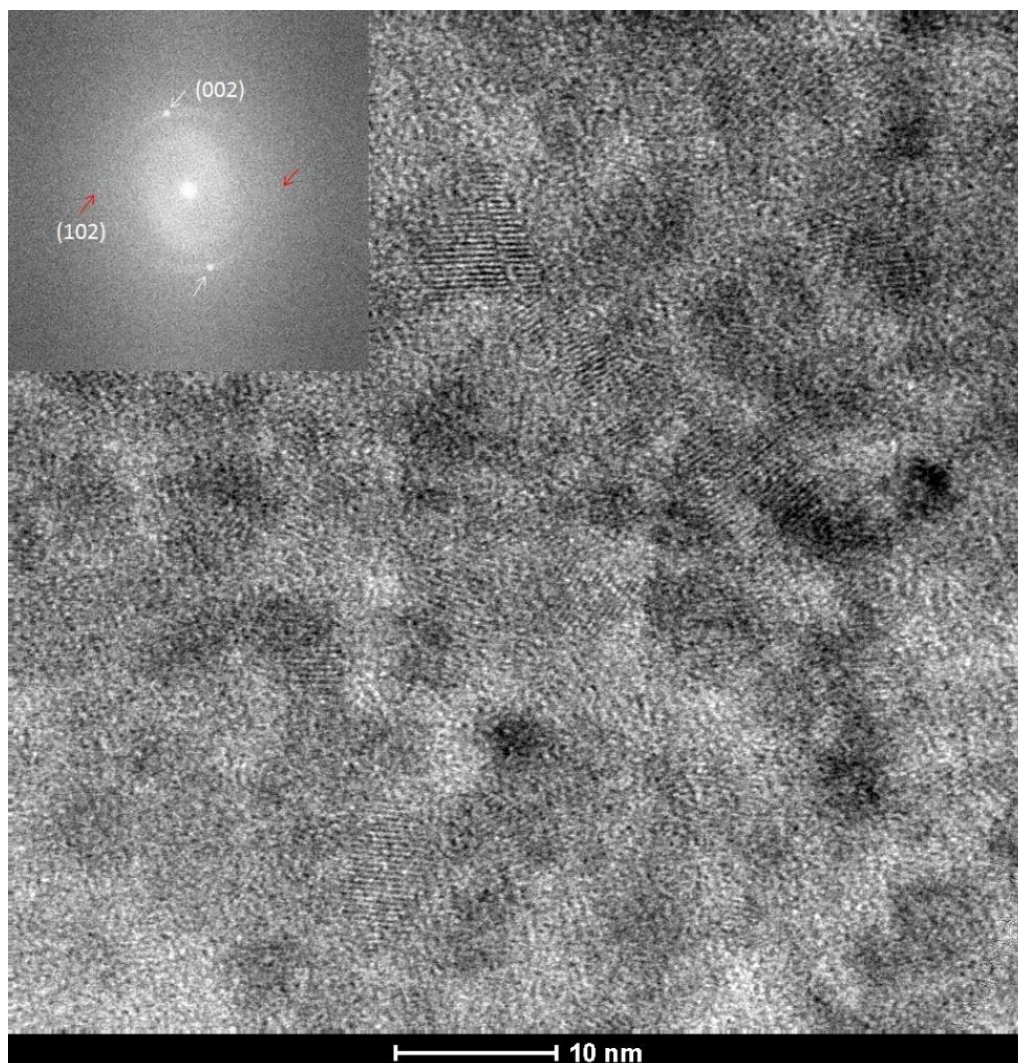


**Figura 4.11. Imagens HR-TEM dos QDs de CdS (QDs_CdS_{1mM}_120min).
Quadro inferior direita: FFT da imagem HR-TEM da direita.**

Nas imagens observam-se linhas uniformes paralelas correspondentes aos planos cristalinos do CdS, assim como, outros pontos que não apresentam uma ordem aparente, representando a matriz amorfa onde se encontram embebidas as nanopartículas de CdS. A matriz amorfa está formada em parte pelo MPA, que se encontra estabilizando os QDs e pelo suporte de carbono da grade usada no experimento.

O tamanho dos QDs de CdS foram estimados a partir da imagem em alta resolução identificada pelos limites dos planos cristalinos, obtendo-se valores ao redor dos 5 nm. Esses resultados corroboram a formação de nanopartículas de CdS em regime de confinamento quântico, como discutido acima a partir dos resultados obtidos por espectroscopia de absorção UV-Vis.

Comparando as Figuras 4.10 e 4.11 não se observam diferenças significativas já que as amostras dos QDs são praticamente do mesmo tamanho, só muda a concentração de nanopartículas observando-se uma maior aglomeração das partículas na Figura 4.11 correspondente à amostra QDs_CdS_{10mM}_120min que é aproximadamente 10 vezes mais concentrada que a amostra QDs_CdS_{1mM}_120min representada na Figura 4.10.



**Figura 4.12. Imagem HR-TEM dos QDs de CdS (QDs_CdS_{10mM_120min}).
Quadro superior esquerda: FFT da imagem HR-TEM.**

As imagens HR-TEM mostram somente o núcleo cristalino do CdS, não sendo possível observar a camada superficial de moléculas orgânicas. Os QDs de CdS observados nas imagens HR-TEM mostram uma morfologia regular com uma seção transversal praticamente esférica, o que sugere a formação de cristais esféricos e/ou elípticos.

A transformada rápida de Fourier (FFT) foi calculada para as imagens HRTEM correspondentes e são apresentadas inseridas nas respectivas figuras. A FFT das imagens permite simular o padrão de difração de elétrons dos QDs de CdS. A partir do qual, na Figura 4.10, são obtidos os máximos com valores para a distância interplanar (d_{hkl}) de aproximadamente 0,38 nm, 0,36 nm e 0,24 nm. Esses valores coincidem com a distância interplanar para a família de planos (100), (002) e (102), respectivamente, reportados para o CdS com uma estrutura tipo Wurtzita de simetria hexagonal conforme a ficha cristalográfica

(PDF#7723-06). Também para o caso da amostra QDs_CdS_{10mM_120min} foi possível reconhecer os planos (002) e (102) correspondentes à mesma estrutura. Devido a esses fatos, foi atribuída uma estrutura hexagonal do tipo Wurzite para os QDs de CdS, similar à estrutura reportada na literatura para QDs de CdS estabilizados com MPA sintetizados em meio aquoso [130].

A caracterização das soluções coloidais é de suma importância, pois, além de revelar as propriedades dos QDs de CdS coloidais, permite também estimar as propriedades dos QDs de CdS que se encontram ligados aos NTs de TiO₂. Como reportado na literatura [117], os QDs de CdS que se formam livres na solução possuem características similares àqueles que crescem confinados dentro de estruturas mesoporosas de TiO₂.

4.3 Caracterização dos NTs de TiO₂ sensibilizados com QDs de CdS.

4.3.1 Caracterização morfológica e elemental.

Os nanotubos de TiO₂ contendo os QDs de CdS obtidos pela síntese hidrotérmica *in situ* a 180 °C com diferentes tempos de reação foram caracterizados por diferentes técnicas.

Primeiramente caracterizamos as amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas não mostraram mudanças significativas na morfologia com a incorporação dos QDs de CdS, mantendo-se a mesma morfologia nanotubular. Não foi possível observar os QDs de CdS diretamente nas imagens do MEV para as amostras sintetizadas com a concentração do precursor CdCl₂ de 1mM, devido à resolução do equipamento que não permite a identificação de partículas com diâmetros menores do que 20 nm. Não obstante, foi verificado a presença de CdS nessas amostras pela técnica de espectroscopia EDS (Figura 4.12). As principais linhas de emissão de Cd e S podem ser identificadas em uma amostra típica (NTs_TiO₂+CdS_{1mM_120 min}) além dos elementos Ti e O correspondentes ao TiO₂.

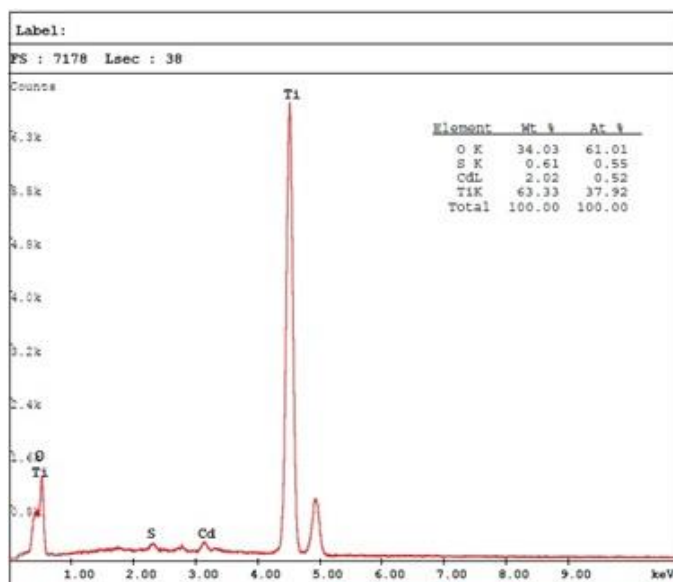


Figura 4.13. EDS dos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de CdS (NTs_ TiO_2 +CdS_{1mM}_120 min).

A porcentagem atômica dos elementos na matriz é majoritariamente devido ao Ti e O, sendo que para o Cd e S os percentuais de 0,52 e 0,55, respectivamente, guardando praticamente uma relação 1:1, o qual concorda com a estequiometria do composto CdS.

Para identificar melhor a presença do CdS nos materiais obtidos, foi realizado um mapeamento por EDS para os elementos Cd e S com uma vista superior, como mostrado na Figura 4.13. Nestas imagens identifica-se uma presença uniforme dos elementos em toda a matriz nanotubular estudada, confirmando que o CdS está presente no material de forma homogênea, ao menos nas duas dimensões estudadas até agora.

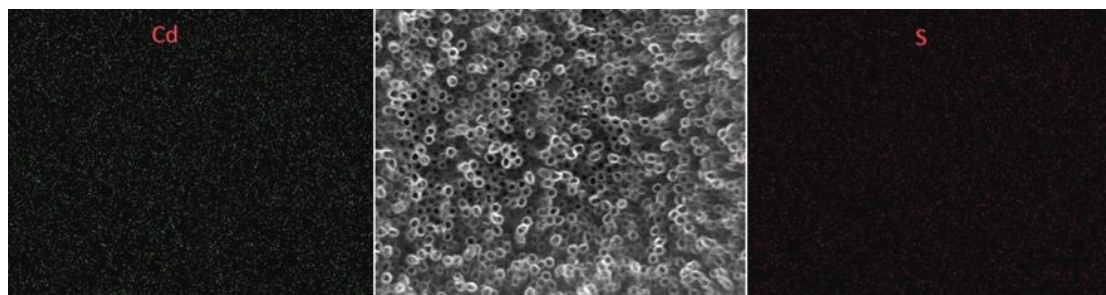


Figura 4.14. Mapeamento por EDS (Cd e S) nos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de CdS (NTs_ TiO_2 +CdS_{1mM}_120 min).

Já nas amostras mais concentradas (NTs_ TiO_2 +CdS_{5mM}_120min e NTs_ TiO_2 +CdS_{10mM}_120min) foi possível observar algumas aglomerações de partículas na superfície da matriz nanotubular (Figura 4.14). Essas aglomerações correspondem à formação dos QDs de CdS na superfície dos nanotubos de TiO_2 e sua

agregação subsequente quando a amostra é secada à temperatura ambiente, devido a uma maior concentração de QDs de CdS nessas amostras.

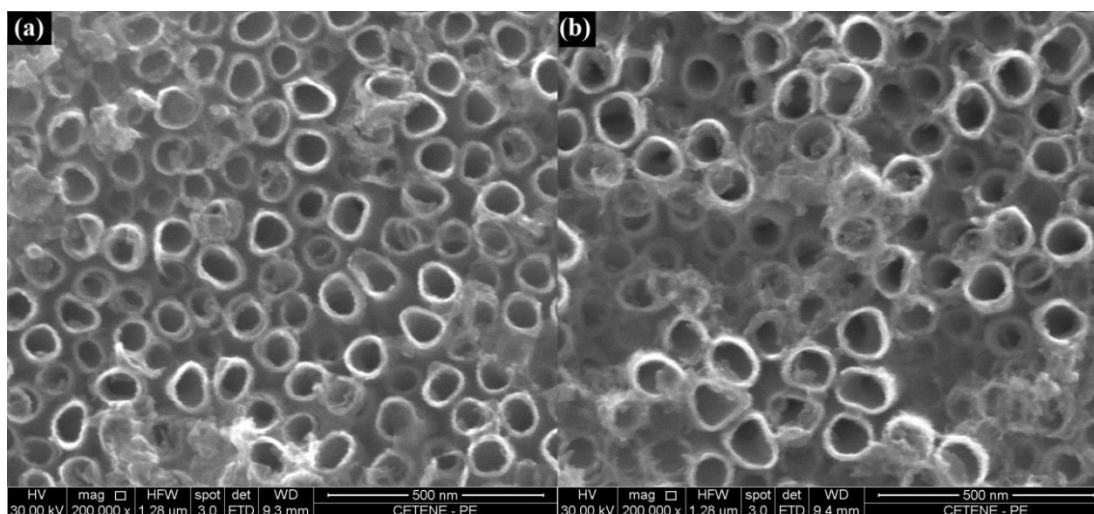


Figura 4.15. Micrografia Eletrônica de Varredura com vista superior para NTs_TiO₂+CdS_{5mM}_120min (a), e NTs_TiO₂+CdS_{10mM}_120min (b).

4.3.2 Caracterização Estrutural.

A estrutura cristalina dos NTs de TiO₂ sensibilizados com os QDs de CdS foi caracterizada por difração de raios X. Para elucidar a estrutura do CdS presente na matriz nanotubular de TiO₂ foram escolhidas as amostras com maior concentração dos precursores, já que para as outras amostras não foi possível observar os picos correspondentes ao CdS devido a sua baixa concentração relativa ao TiO₂ no compósito.

A Figura 4.15 mostra comparativamente os difratogramas dos NTs de TiO₂ sem tratamento térmico e os NTs de TiO₂ sem tratamento térmico sensibilizados com QDs de CdS 10 mM com 120 min de síntese hidrotérmica. Nos dois difratogramas os picos correspondentes ao Ti hexagonal são da chapa metálica de titânio usada para crescer os nanotubos durante o processo de anodização como discutido na **seção 4.1.3**. Nesse caso, como os NTs não foram tratados termicamente o TiO₂ é amorfo não podendo ser identificado por DRX.

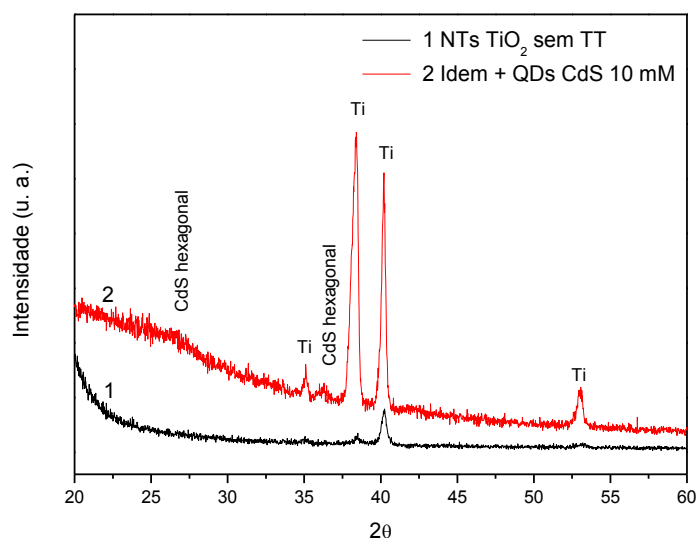


Figura 4.16. DRX das matrizes nanotubulares de TiO₂ sem tratamento térmico e sensibilizadas com QDs de CdS (10 mM-120 min).

No difratograma da amostra sensibilizada com CdS, pode-se observar um pico largo com centro aproximado em 26,6° que pode ser atribuído à sobreposição das reflexões de Bragg em 2θ igual a 24,84°, 26,53° e 28,21° correspondente aos planos cristalinos (100), (002) e (101) do CdS hexagonal conforme ficha cristalográfica (PDF# 7723-06). Também se observa um pico em 36,2° que parece ser relativo à reflexão em 2θ igual a 36,66° correspondente ao plano cristalino (102) do CdS hexagonal segundo a mesma ficha cristalográfica.

Além disso, na Figura 4.16 verificam-se os difratogramas dos NTs de TiO₂ após tratamento térmico e os mesmo após a sensibilização com QDs de CdS 10 mM com 120 min de síntese hidrotérmica.

No difratograma da amostra sensibilizada com os QDs de CdS, pode-se observar os mesmos picos correspondente ao CdS hexagonal como discutido anteriormente. O largo pico em aproximadamente 26,6°, aparece sobreposto ao pico em 25,40° correspondente ao plano (101) da fase anatase do TiO₂. Também aparecem os picos correspondentes ao titânio metálico e ao TiO₂ anatase que surgem quando os NTs de TiO₂ cristalizam após tratamento térmico como discutido na **seção 4.1.3**.

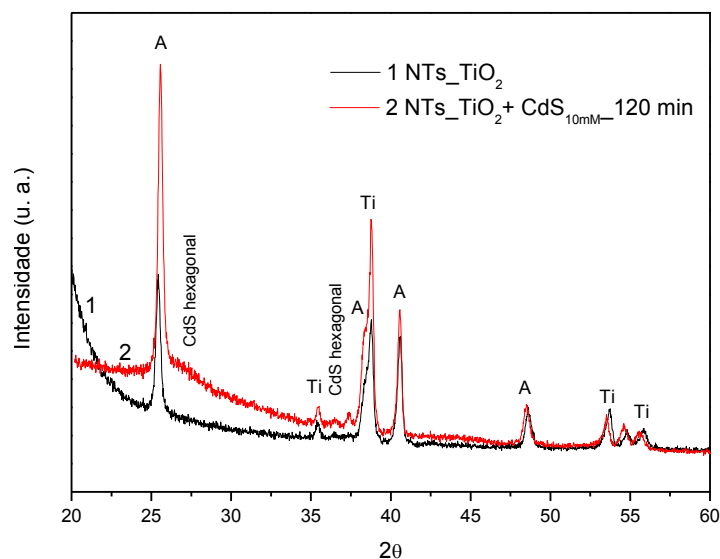


Figura 4.17. DRX das matrizes nanotubulares de TiO₂ com tratamento térmico e sensibilizadas com QDs de CdS (10 mM- 120 min).

Os resultados obtidos por DRX confirmam a presença dos QDs de CdS na matriz nanotubular de TiO₂, atribuindo-lhes uma estrutura tipo *wurzite* com simetria hexagonal, o qual está em conformidade com os resultados obtidos pelas imagens HR-TEM das soluções coloidais dos QDs de CdS discutidos na **seção 4.2.2**.

4.3.3 Caracterização Superficial pela técnica de XPS.

A formação de QDs de CdS na matriz nanotubular de TiO₂ também foi confirmada por XPS. Os espectros gerais para amostras típicas de NTs de TiO₂ e NTs de TiO₂ sensibilizados com QDs de CdS são apresentados na Figura 4.17.

Para o caso dos NTs de TiO₂ são identificados os elementos Ti, O, e C por suas linhas características no espectro XPS; e no caso dos NTs de TiO₂ sensibilizados com os QDs de CdS são identificados além destes elementos o Cd e S. Estes resultados confirmam a presença de cádmio e enxofre nas amostras sensibilizadas via síntese hidrotérmica *in situ*.

A sinal de C 1s em ambos os espectros pode ser atribuída à presença de restos e/ou impurezas de moléculas que contém carbono, tipo o etilenoglicol usado no processo de anodização, assim como o MPA usado para estabilizar os QDs de CdS no caso das amostras sensibilizadas.

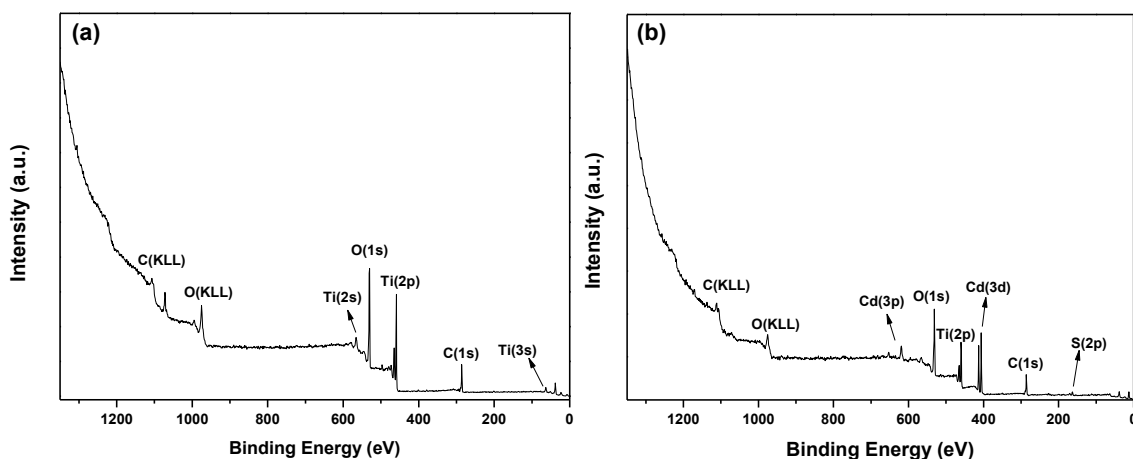


Figura 4.18. Espectros XPS gerais para as amostras de (a) NTs_TiO₂ e (b) NTs_TiO₂+CdS_{10mM}_120 min. As concentrações atômicas relativas para cada elemento presentes na superfície de ambas as amostras foram estimados a partir dos espectros XPS gerais correspondentes, sendo apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Concentrações atômicas relativas (% atm) estimadas por XPS.

Amostra	Ti	O	C	Cd	S	S/Cd
NTs_TiO ₂	16,9	49,5	33,6	-	-	-
NTs_TiO ₂ +CdS _{10mM} _120 min	14,1	47	32,0	2,93	3,97	1,35

A razão atômica S/Cd é 1,35, sugerindo que os QDs de CdS são ligeiramente ricos em enxofre. Este resultado é esperado devido à utilização do MPA como agente estabilizador, sendo uma fonte adicional de enxofre pelos seus grupos mercaptos.

Para um melhor entendimento e comparação entre as amostras foram obtidos os espectros em alta resolução com as respectivas energias de ligação para os diferentes elementos. As Figuras 4.18 e 4.19 mostram os espectros em alta resolução para o Ti 2p e O 1s para ambas as amostras, respectivamente. A Figura 4.20 mostra os espectros em alta resolução para o Cd 3d e S 2p para o caso da amostra dos NTs de TiO₂ sensibilizados com QDs de CdS.

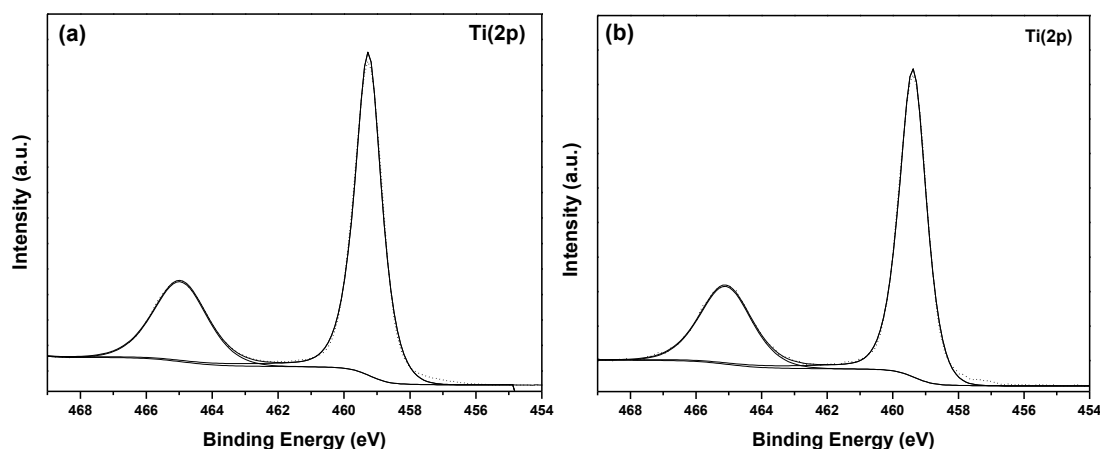


Figura 4.19. Espectros XPS em alta resolução (Ti 2p) para as amostras de (a) NTs_TiO₂ e (b) NTs_TiO₂+CdS_{10mM}_120 min.

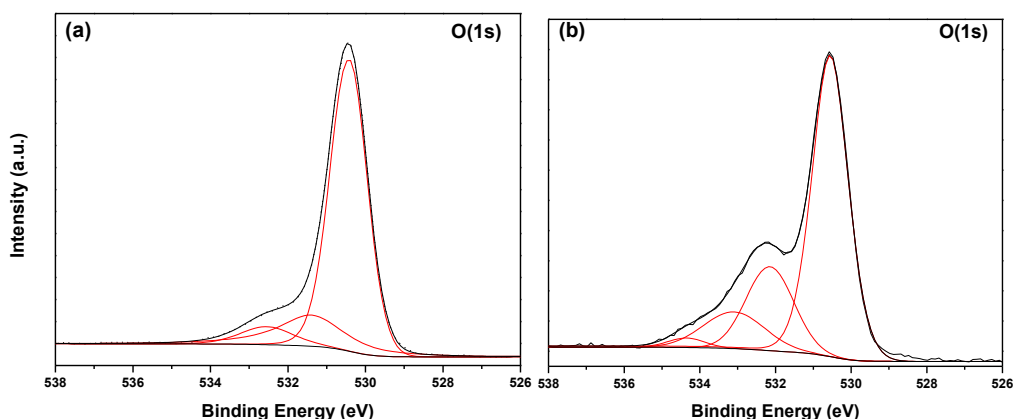


Figura 4.20. Espectros XPS em alta resolução (O 1s) para as amostras de (a) NTs_TiO₂ e (b) NTs_TiO₂+CdS_{10mM}_120 min.

Na Figura 4.18 observa-se que de maneira geral os espectros em alta resolução para o Ti 2p não apresentam diferenças significativas. Ambas as amostras tem uma energia de ligação para o Ti 2p_{3/2} de aproximadamente 459,3 eV; a qual está associada ao Ti (IV) referente ao dióxido de titânio e de acordo com a energia de ligação de 530,4 eV para o O 1s [131,132], referente ao pico mais intenso (Figura 4.19), também presente nas duas amostras. O espectro do oxigênio O 1s é o resultado de diferentes contribuições [132], devido principalmente ao oxigênio relativo ao TiO₂ e aos oxigênios de diferentes grupos orgânicos das moléculas usadas nas diferentes etapas da síntese e/ou impurezas presentes.

Na Figura 4.19 observa-se que o espectro em alta resolução para o O1s da amostra de NTs de TiO₂ sensibilizados com QDs de CdS apresenta um ombro mais pronunciado a energias maiores devido à contribuição de um pico com energia aproximada de 534,5 eV; o qual não está presente no espectro da amostra de NTs de TiO₂ sem sensibilizar. Este pico pode estar associado aos oxigênios do grupo

carboxílico presentes no MPA utilizado [33]. O MPA é utilizado na síntese dos QDs para estabilizar o CdS, o qual não está presente nas amostras de NTs de TiO_2 sem sensibilizar.

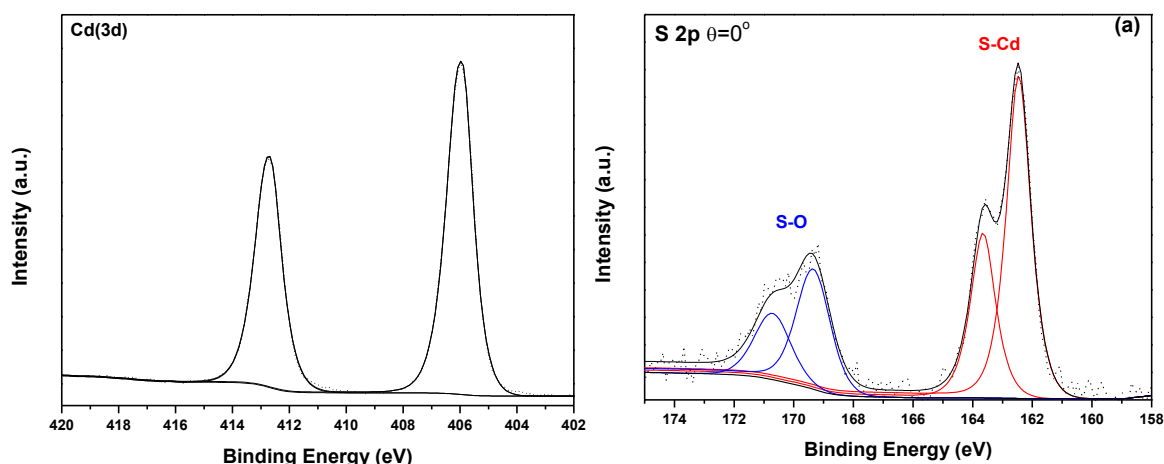


Figura 4.21. Espectros XPS em alta resolução (Cd 3d e S 2p) para NTs_ TiO_2 +CdS_{10mM}_120 min.

Para o caso da amostra dos NTs de TiO_2 sensibilizados com QDs de CdS também foram obtidos os espectros em alta resolução nas regiões do Cd 3d e S 2p. Na Figura 4.20 pode-se observar que o Cd 3d apresenta energias de ligação de 405,9 eV (3d5/2) e 412,6 eV (3d3/2), com uma separação spin-orbita de 6,7 eV, em concordância com o reportado na literatura para o CdS [133,134]. No entanto, o S 2p pode ser dividido em duas componentes quimicamente distintas, primeiramente os picos com maior intensidade com componentes spin-orbita em 162,5 eV (S 2p3/2) e 163,7 eV (S 2p1/2), com uma diferença de energia de 1,2 eV e relação de intensidade aproximadamente 2:1, referentes aos ions S^{2-} previamente reportados para nanopartículas de CdS [134]. A segunda componente é resultado dos picos com menor intensidade e energias maiores em 169,4 e 170,7 eV correspondente às componentes spin-orbita S 2p3/2 e S 2p1/2 da espécie sulfato, respectivamente [134]. Este resultado sugere que os QDs de CdS carregados nos NTs de TiO_2 se encontram parcialmente oxidados (CdSO_4) ou parte do MPA remanescente também é oxidado.

Para ter uma melhor ideia sobre essa oxidação parcial foram tomados espectros XPS de alta resolução para o S 2p em ângulo rasante, 70° com respeito à normal da superfície da amostra. Na figura 4.21 é mostrado um espectro XPS típico.

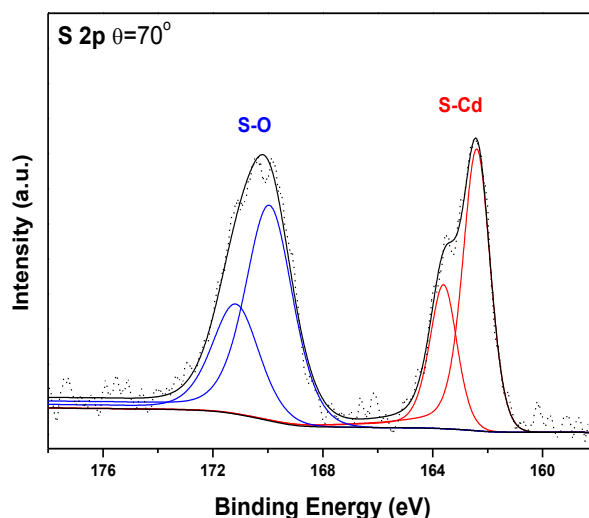


Figura 4.22. Espectro XPS em alta resolução (S 2p) com ângulo rasante para NTs_TiO₂+CdS_{10mM}_120 min.

Se compararmos o espectro para S 2p com ângulo rasante com o espectro tomado perpendicular à superfície (Figura 4.20) podemos observar um forte aumento relativo do pico S-O correspondente ao S oxidado. Este resultado indica que a oxidação parcial dos *quantum dots* de CdS têm um caráter superficial, sendo bem maior na superfície do material.

Esta oxidação na superfície é esperada devido a que o processo de oxidação será muito mais eficiente sobre a superfície superior dos nanotubos de TiO₂ onde o contato com o ar é maior e mais fácil do que na superfície interior dos nanotubos, em que o contato com o oxigênio seria controlado pela difusão dentro dos pequenos nanotubos (~ 10 nm de diâmetro). Também devido à agregação dos QDs de CdS na superfície, alguns nanotubos de TiO₂ podem estar bloqueados, dificultando a oxidação no interior da matriz nanotubular.

O caráter superficial da oxidação parcial dos *quantum dots* de CdS é também corroborado pelo perfil de profundidade obtido pelos espectros XPS após erosões sucessivas com íons He⁺ (Figura 4.22).

Na figura 4.22 pode-se observar que a contribuição relativa à S-O diminui até um valor mínimo após aproximadamente 200 nm de profundidade. Este resultado mostra que a oxidação dos QDs de CdS ocorre majoritariamente na superfície e a amostra além dos 200 nm de profundidade, será protegida ou sua oxidação será minimizada perante a ação do ar. Isto pode ser também devido à aglomeração na superfície dos *quantum dots* de CdS que causam o bloqueio parcial dos nanotubos de TiO₂.

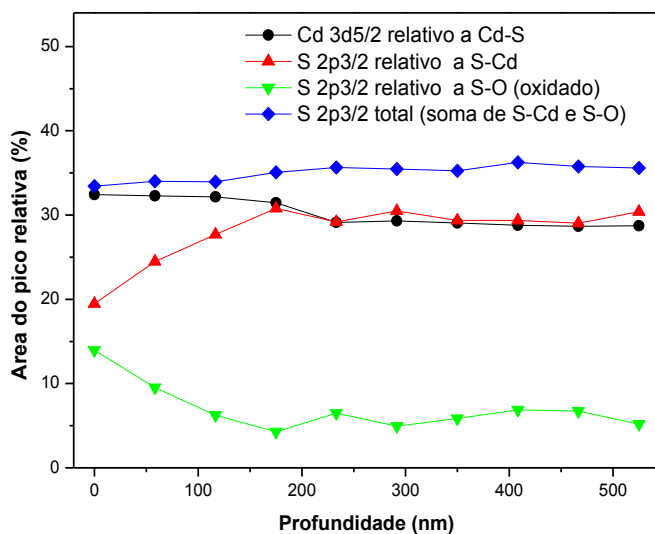


Figura 4.23. Perfil de profundidade XPS para o Cd 3d5/2 e S 2p3/2 de NTs_TiO₂+CdS_{10mM}_120 min. (profundidade 0 relativo a superfície da amostra)

O perfil de profundidade XPS também mostra que as quantidades totais de Cd e S permanecem quase constantes na profundidade dos nanotubos, dentro da incerteza experimental. Estes resultados são uma evidência da distribuição homogênea do CdS na vertical das matrizes nanotubulares de TiO₂, que, combinado com o resultado anterior obtido por meio do mapeamento EDS (Figura 4.13) permite-nos concluir que os *quantum dots* de CdS têm uma distribuição homogênea ao redor dos nanotubos de TiO₂ nas três dimensões.

4.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM).

Para investigar a interação entre os semicondutores TiO₂ e CdS nas amostras sensibilizadas, foram realizadas imagens por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM).

Na Figura 4.23 podemos observar a presença das nanopartículas de CdS carregadas no interior dos nanotubos de TiO₂. Esta observação é corroborada pela imagem em alta resolução onde os espaçamentos das franjas visíveis do retículo cristalino foram estimados em 0,29 nm e 0,24 nm concordando com as distâncias inter-planares das famílias de planos (102) para a fase anatase de TiO₂ (PDF# 8412-86) e (102) para o CdS hexagonal (PDF# 7723-06), respectivamente.

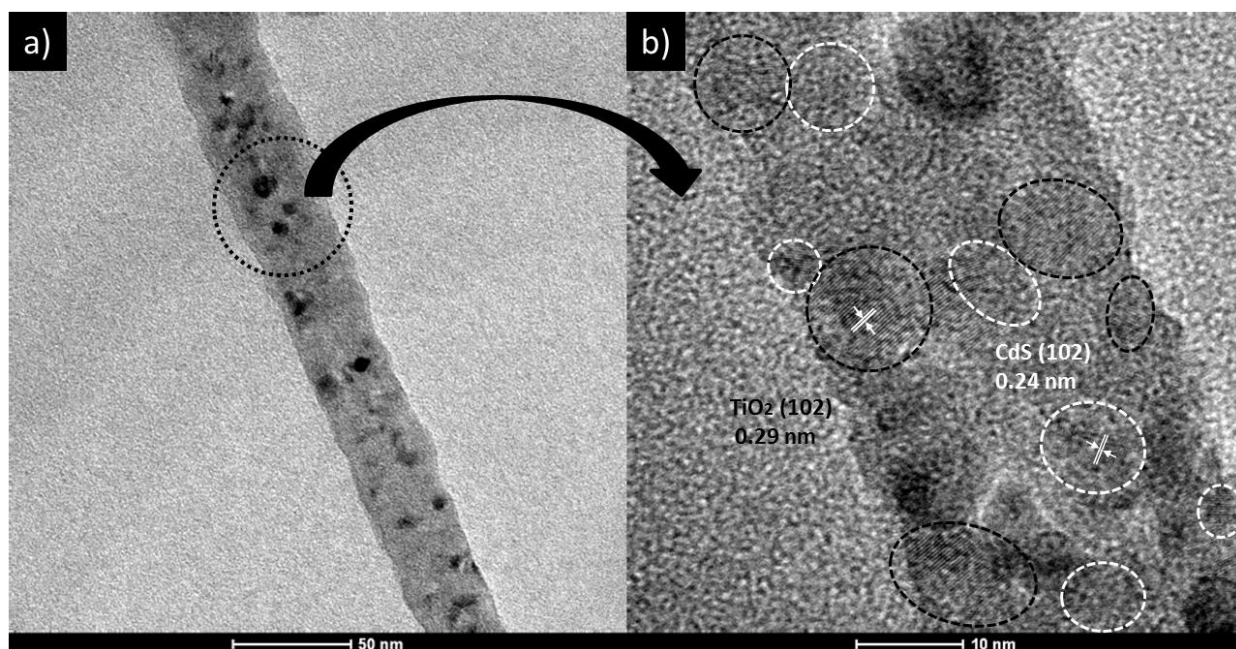


Figura 4.24. Imagens de microscopia de transmissão (a) e de alta resolução (b) para a amostra NTs_TiO₂+CdS_{10mM}_120min.

4.3.5 Espectroscopia UV-Vis por refletância difusa.

Os espectros de absorção UV-Vis das amostras sensibilizadas com os QDs de CdS foram obtidas por refletância difusa de maneira similar que no caso dos NTs de TiO₂ discutido na **seção 4.1.3**.

Na Figura 4.24, são mostrados os espectros UV-Vis por refletância difusa para as diferentes amostras sensibilizadas por síntese hidrotérmica com concentração de 1 mM para o precursor CdCl₂ e distintos tempos de reação. De maneira geral os espectros das amostras sensibilizadas com os QDs de CdS são similares ao espectro dos NTs de TiO₂ sem sensibilizar com uma forte absorção na região ultravioleta. No entanto, algumas amostras exibem uma absorção ligeiramente maior na região do visível (400-500 nm) se comparados com os NTs de TiO₂ sem sensibilizar, devido à presença dos QDs de CdS com um *band gap* menor [135].

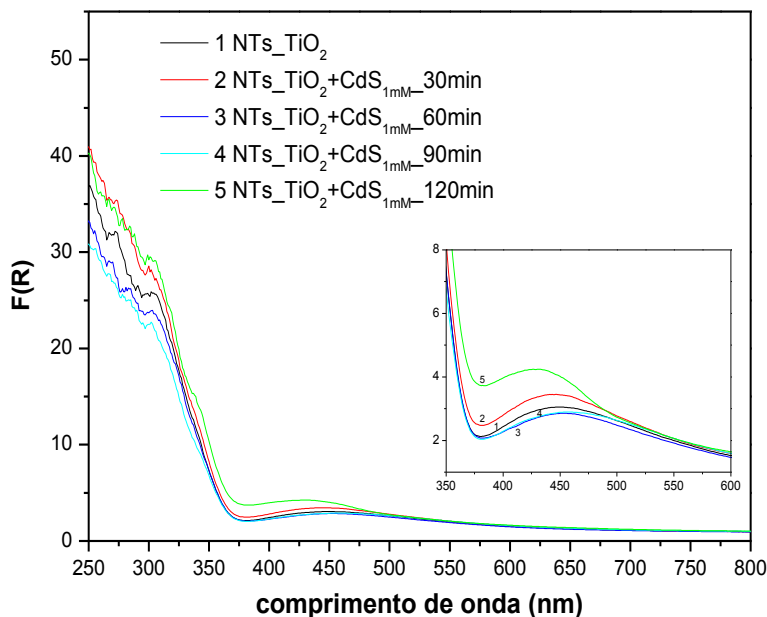


Figura 4.25. Espectros UV-Vis por refletância difusa dos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de CdS.

Na tabela 4.3 são apresentados os valores de *band gap* para os QDs de CdS carregados nos NTs de TiO_2 , estimados a partir dos valores obtidos na **seção 4.2.1** para as soluções coloidais de CdS relativas a cada amostra respectivamente. A utilização dos mesmos valores como primeira aproximação é possível devido a que segundo a literatura [117], os QDs que crescem confinados em estruturas mesoporosas de TiO_2 são ligeiramente menores que aqueles que crescem livres na solução devido a processos de difusão.

Tabela 4.3. E_g dos QDs de CdS carregados nos NTs de TiO_2 estimados pela solução coloidal relativa (Tabela 4.1).

Amostra	$E_g \text{ TiO}_2(\text{eV})$	$E_g \text{ CdS}(\text{eV})$
NTs TiO_2	3,2	—
NTs_ TiO_2 +CdS _{1mM} _30min	-	3,1
NTs_ TiO_2 +CdS _{1mM} _60min	-	3,1/2,8
NTs_ TiO_2 +CdS _{1mM} _90min	-	2,9/2,8
NTs_ TiO_2 +CdS _{1mM} _120min	-	2,6
NTs_ TiO_2 +CdS _{5mM} _60min	-	3,1
NTs_ TiO_2 +CdS _{10mM} _60min	-	3,0
NTs_ TiO_2 +CdS _{5mM} _120min	-	2,6
NTs_ TiO_2 +CdS _{10mM} _120min	-	2,5

Como os *band gaps* estimados para os diferentes tempos de reação (30, 60, 90 minutos) estão na região ultravioleta predominantemente, estas amostras não apresentaram uma sensibilização efetiva na região do visível. Também as amostras mais concentradas (5 mM e 10 mM para o precursor CdCl_2) com 60 min de reação hidrotérmica (Figura 4.25 a), exibem uma baixa absorção na região do visível de maneira similar aos NTs de TiO_2 sem sensibilizar. Estes resultados reforçam a tese de que, para estas condições de síntese hidrotérmica, a sensibilização almejada não é eficiente, pois um aumento da concentração dos QDs de CdS não implica em um aumento da absorção na região do visível para estas amostras.

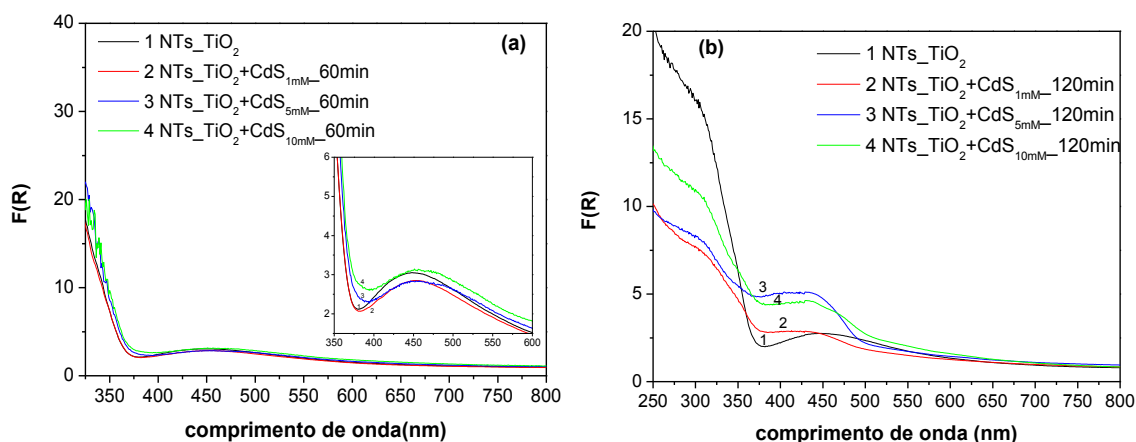


Figura 4.26. Espectros UV-Vis por refletância difusa dos NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de CdS para diferentes concentrações dos precursores. a) 60 min e b) 120 min de reação.

Por outro lado, para as amostras obtidas com 120 minutos na síntese hidrotérmica foi observado um aumento significativo da absorção na região do visível, com o aumento da concentração dos QDs de CdS (1, 5, 10 mM para o precursor CdCl_2) (Figura 4.25 b). Para estas condições experimentais, foi alcançada uma sensibilização eficiente dos NTs de TiO_2 pelos QDs de CdS na região do visível. Além disso, estas amostras apresentaram uma melhor atividade fotocatalítica, o que será discutido a seguir.

4.4 Geração de Hidrogênio a partir da fotocatalise.

4.4.1 Irradiação ultravioleta-visível.

A atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas foi avaliada pela geração de hidrogênio por meio da reação de dissociação da água em uma solução contendo 0,1 M de S^{2-} e 0,1 M de SO_3^{2-} , usados como agentes de sacrifício [112], os quais capturam os buracos fotogerados com maior eficiência aumentando assim a atividade fotocatalítica. A Figura 4.26 mostra a geração de H_2 com o tempo de irradiação ultravioleta-visível (1 sol) para as amostras de NTs de TiO_2 sensibilizadas com QDs de CdS (1mM do precursor CdCl_2) e diferentes tempos de síntese hidrotérmica.

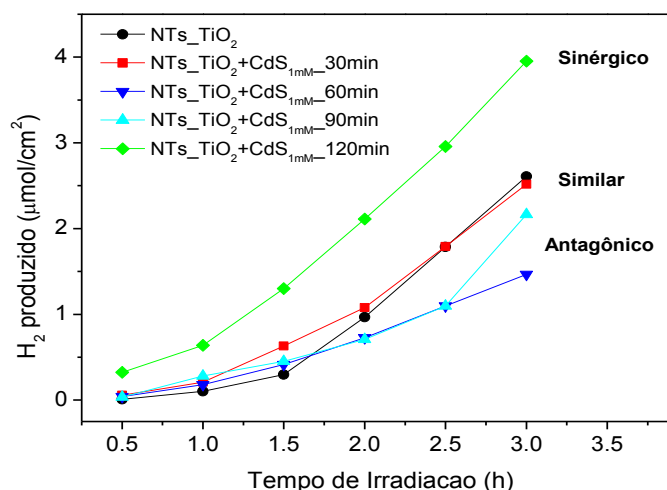


Figura 4.27. Produção de H₂ com o tempo de irradiação UV-Vis (1 sol) para as diferentes amostras.

Todas as amostras apresentam atividade fotocatalítica, e a quantidade total de H₂ produzido para 3 horas de irradiação UV são mostrados na Tabela 4.4.

O comportamento autocatalítico aparente em todas as curvas de geração de H₂ é devido à solução de sacrifício a qual deve atingir primeiro a saturação gasosa. Portanto, há um atraso na evolução de hidrogênio nos tempos iniciais. A irradiação ultravioleta também pode ajudar a limpar a superfície das amostras de impurezas presentes aumentando a produção de hidrogênio após 1 hora de irradiação, aproximadamente.

Tabela 4.4. Hidrogênio produzido para 3 horas de irradiação UV-Vis.

Amostra	H ₂ (μmol/cm ²)
NTs_TiO ₂	2,61
NTs_TiO ₂ +CdS _{1mM} _30min	2,52
NTs_TiO ₂ +CdS _{1mM} _60min	1,47
NTs_TiO ₂ +CdS _{1mM} _90min	2,16
NTs_TiO ₂ +CdS _{1mM} _120min	3,95

Na Figura 4.26 observam-se três comportamentos diferentes para as amostras sensibilizadas com os QDs de CdS se comparadas com à amostra de NTs de TiO₂ sem sensibilizar. A amostra NTs_TiO₂+CdS_{1mM}_30min produz praticamente a mesma quantidade de H₂ que os NTs de TiO₂, não tendo efeito sobre sua atividade fotocatalítica. Por outro lado, as amostras NTs_TiO₂+CdS_{1mM}_60min e NTs_TiO₂+CdS_{1mM}_90min diminuem a produção de H₂ relativo aos NTs de TiO₂ sem sensibilizar,

tendo um efeito antagônico frente a fotocatalise. Finalmente a amostra NTs_TiO₂+CdS_{1mM}_120min apresenta um incremento na geração de hidrogênio relacionado a um efeito sinérgico frente a fotocatalise.

Para melhor estudar os diferentes efeitos, amostras representativas de cada comportamento foram tomadas como fotoânodos e realizadas medidas de fotocorrente em uma célula fotoeletroquímica de três eletrodos. A Figura 4.27 mostra a fotocorrente gerada de maneira intermitente usando irradiação UV-VIS e o mesmo eletrólito S²⁻/SO₃²⁻ 0,1 M para as diferentes amostras. Também foi medida a fotocorrente gerada com irradiação visível ($\lambda > 420$ nm) nas mesmas condições experimentais para cada amostra. Por último, a fotocorrente devida principalmente à irradiação ultravioleta foi calculada como a diferença dos dados experimentais obtidos acima. Os resultados globais para cada amostra são apresentados na Tabela 4.5.

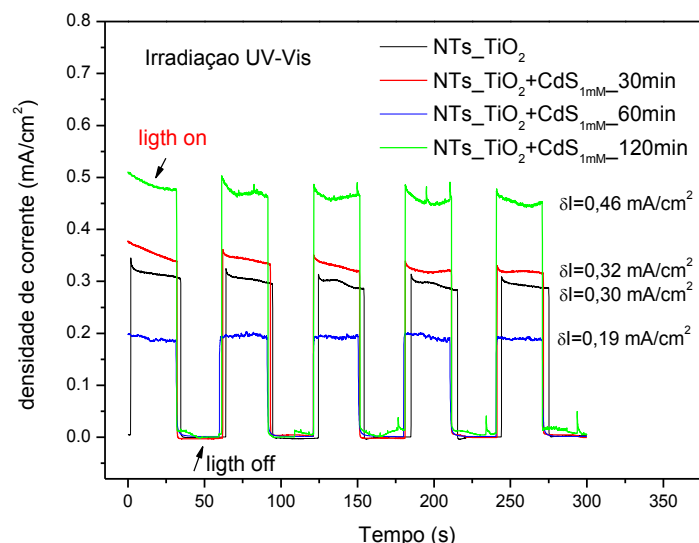


Figura 4.28. Fotocorrente dos NTs de TiO₂ sensibilizados sob irradiação UV-Vis com ciclos on/off e voltagem aplicado de 0.0 V vs Ag/AgCl.

Tabela 4.5. Fotocorrente dos NTs de TiO₂ sensibilizados. A coluna δI (UV) foi calculada como a diferença dos dados experimentais (δI (UV-Vis) - δI (Vis)).

Amostra	δI (UV-Vis) experimental (mA/cm ²)	δI (Vis) experimental (mA/cm ²)	δI (UV) calculado (mA/cm ²)
NTs_TiO ₂	0,3	0,009	0,29
NTs_TiO ₂ +CdS _{1mM} _30 min	0,32 (~)	0,023	0,30
NTs_TiO ₂ +CdS _{1mM} _60 min	0,19 (-37 %)	0,038	0,15
NTs_TiO ₂ +CdS _{1mM} _120 min	0,46 (+ 53%)	0,14	0,32

Os diferentes comportamentos observados na Figura 4.27 a partir dos resultados de fotocorrente, estão em concordância com os resultados de geração de H_2 a partir da fotocatalise (Figura 4.26). Isto é esperado porque a geração de H_2 é proporcional à fotocorrente gerada, pois ambas respostas estão relacionadas com a quantidade de elétrons gerados pela absorção de fótons da fonte de irradiação UV-Vis [136].

Estes diferentes comportamentos observados para as amostras sensibilizadas podem ser explicados tomando em conta a absorção no visível dos QDs de CdS e sua capacidade de injetar elétrons no TiO_2 para assim aumentar sua capacidade fotocatalítica. A força motriz para esta transferência de elétrons é a diferença de energia entre as bandas de condução do doador de elétrons (QDs de CdS) e o semiconductor receptor de elétrons (TiO_2 NTs) [137,138].

Tomando como referência os *band gap* estimados para os QDs de CdS coloidais (Tabela 4.3), podemos sugerir que o *band gap* dos QDs de CdS na amostra NTs_ TiO_2 +CdS_{1mM}_30min (~ 3.1 eV) é praticamente o mesmo que o do TiO_2 ($\sim 3,2$ eV).

Assim, os QDs de CdS absorvem fótons com os mesmos comprimentos de onda UV do que o TiO_2 , para gerar elétrons que são rapidamente transferidos para os NTs de TiO_2 , resultando em praticamente nenhuma influência sobre sua atividade fotocatalítica. O processo geral de transferência de cargas é mostrado esquematicamente na Figura 4.28a. Todos os diagramas foram desenhados com base nas posições das bandas para sistemas de TiO_2 e CdS [139] e usando os *band gaps* estimados anteriormente para cada amostra. Portanto, para nossas condições experimentais, com 30 minutos de reação hidrotérmica, não se consegue a sensibilização desejada devido ao pequeno tamanho e grande *band gap* dos QDs de CdS impregnados no material (NTs de TiO_2).

No caso da amostra NTs_ TiO_2 +CdS_{1mM}_60min, duas populações de tamanhos são verificadas na solução coloidal de CdS (Tabela 4.3). A população com maior *band gap* (~ 3.1 eV) tem um valor semelhante que o TiO_2 , e nós esperávamos nenhum efeito na atividade fotocatalítica na região ultravioleta como observado para NTs_ TiO_2 +CdS_{1mM}_30min. Em vez disso, uma redução significativa da fotocorrente na região ultravioleta (Tabela 4.5) relativo aos NTs de TiO_2 foi observada para esta amostra. Apesar de um pequeno aumento da fotocorrente na região visível (Tabela 4.5), a grande redução da fotocorrente na região ultravioleta é responsável pela redução da atividade fotocatalítica total desta amostra com irradiação UV-Vis.

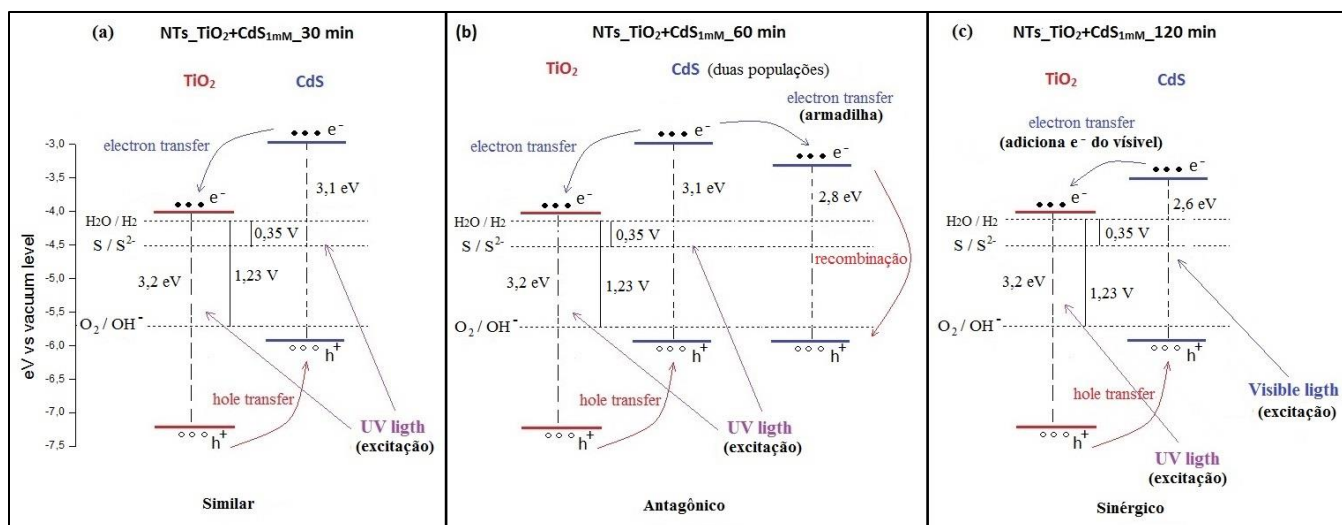


Figura 4.29. Diagramas de excitação UV-Vis e os processos de transferência de carga para as amostras com diferentes comportamentos. Similar (a), Desativação (b) e Ativação (c).

As duas populações de tamanhos presentes na amostra $\text{NTs_TiO}_2+\text{CdS}_{1\text{mM_}60\text{min}}$ parecem ser responsáveis pela diminuição da atividade fotocatalítica se comparado com os NTs de TiO_2 sem sensibilizar. Os QDs de CdS com maior *band gap* absorvem os fótons com os mesmos comprimentos de onda UV do que o TiO_2 ; mas estas partículas poderiam transferir os elétrons foto gerados por dois caminhos termodinamicamente possíveis; para os NTs de TiO_2 ou para as nanopartículas de CdS com menor *band gap*, onde uma grande parte destas partículas funcionam como uma armadilha para os elétrons, que podem sofrer recombinação ou outros processos, em vez de levar à geração de H_2 almejada.

O processo geral explicado acima é mostrado esquematicamente na Figura 4.28b. Onde, ambos os semicondutores absorvem fótons com aproximadamente os mesmos comprimentos de onda na região ultravioleta, o que leva a uma competição em relação a qual das espécies absorve os fótons para gerar as cargas a serem usadas na reação de dissociação da água para gerar H_2 . Parte dos elétrons foto gerados são transferidos para os QDs de CdS com menor *band gap* e participam em outros processos ou terminam recombinando-se, o que resulta na diminuição da atividade fotocatalítica para estas amostras. Este efeito antagônico sobre a atividade fotocatalítica de TiO_2 abordado para as amostras com duas populações de QDs de CdS, é a primeira vez que é relatado na literatura em nosso melhor conhecimento.

Um processo semelhante ao observado para nossas amostras foi comprovado na literatura para fotoânodos ternários a base de $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{CdS}$ [140], onde os elétrons foto gerados pela absorção de CdSe poderiam ser transferidos de duas maneiras possíveis, tanto para o TiO_2 quanto para o CdS, devido

à banda de condução do CdSe ser mais negativa. Por outro lado, quando o sistema é sintetizado na ordem $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ a transferência de elétrons é promovida de maneira similar a uma cascata, incrementando-se a resposta da fotocorrente [140].

Em geral, a sensibilização de TiO_2 usando duas ou mais populações de *quantum dots* tem grandes vantagens, se sintetizados de maneira ordenada (de maiores a menores tamanhos de QDs em relação à superfície de TiO_2). Exemplo disso são os estudos de células solares a partir de *quantum dots* em uma abordagem do tipo *quantum dots rainbow solar cell* [94]. Esta abordagem permite uma alta absorção em todo o espectro UV-Vis e uma transferência de elétrons mais eficiente dos QDs menores para os maiores e, finalmente, para o TiO_2 , em um efeito cascata, pois as bandas de condução estão posicionadas adequadamente permitindo a transferência de elétrons de forma eficiente [94].

Finalmente, a amostra $\text{NTs_TiO}_2+\text{CdS}_{1\text{mM}}_{120\text{min}}$ produz aproximadamente 51% mais hidrogênio que os NTs de TiO_2 para as primeiras 3 horas de irradiação UV-Vis (Figura 4.26), além disso, a fotocorrente é 53% maior do que para os NTs de TiO_2 (Tabela 4.5) nas mesmas condições experimentais. O comportamento de ativação desta amostra é explicado pelo aumento significativo da absorção na região do visível em relação ao TiO_2 sem sensibilizar (Figura 4.24, inserção). Uma vez que os QDs de CdS absorvem fótons na região do visível para gerar elétrons, que são, rapidamente transferidos para o TiO_2 onde participam na reação de dissociação da água para gerar hidrogênio [137,141].

Esta absorção adicional na região do visível pelos QDs de CdS incrementa a atividade fotocatalítica de materiais à base de NTs de TiO_2 . De fato, a fotocorrente relacionada com a absorção no visível aumenta mais de 15 vezes em relação aos NTs de TiO_2 (Tabela 4.5) para a amostra $\text{NTs_TiO}_2+\text{CdS}_{1\text{mM}}_{120\text{min}}$, comprovando uma sensibilização efetiva através da absorção da luz visível. O processo global de excitação e transferência de cargas apresenta-se esquematicamente na Figura 4.28c.

A partir dos nossos dados experimentais, verificou-se que a maior geração de hidrogênio ocorre para amostras sensibilizadas com 120 minutos de reação hidrotérmica *in situ*. Estas amostras apresentam uma taxa de geração de H_2 de $1,76 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, valores de acordo com o reportado na literatura para sistemas suportados binários de TiO_2/CdS sem a utilização de um bias externo, como mostrado na **seção 2.10**.

Interessante destacar que para o sistema estudado neste trabalho; obtiveram-se diferentes comportamentos frente à fotocatalise para os NTs de TiO_2 sensibilizados com QDs de CdS. Esses resultados foram obtidos variando principalmente o tempo da reação hidrotérmica na sensibilização dos

NTs de TiO_2 com os QDs de CdS, o que repercute no tamanho dos QDs de CdS e suas propriedades óticas e eletrônicas, porém mantendo inalterada a natureza química das amostras.

4.4.2 Irradiação visível.

Para avaliar a real contribuição dos QDs de CdS na melhora da atividade fotocatalítica dos NTs de TiO_2 pela absorção da luz visível, foram realizados experimentos de produção de hidrogênio sob irradiação somente com luz visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$) usando um filtro no simulador solar. Para estas experiências foram selecionados, os NTs de TiO_2 e a amostra sensibilizada nas condições ótimas previamente discutidas (NTs_ TiO_2 +CdS_{10mM}_120min). Os experimentos foram conduzidos de maneira diferente ao realizado na geração de H_2 sob irradiação UV-Vis.

Antes que o hidrogênio produzido por fotocatalise possa ser detectado no espaço superior do reator, a solução de sacrifício tem primeiro que atingir a saturação gasosa. Para nossas amostras, quando é utilizada irradiação UV-Vis (1 sol), o tempo de saturação é entre 15 e 20 minutos; no entanto, quando é utilizada irradiação visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$), o tempo de saturação é de várias horas. Este aumento do tempo de saturação se deve a que, com irradiação UV-Vis, ambos os semicondutores TiO_2 e CdS podem absorver fótons para gerar pares elétron-buraco e contribuir para o processo de geração de hidrogênio, enquanto que com irradiação visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$), apenas os QDs de CdS podem gerar pares elétron-buraco e transferir os elétrons para o TiO_2 para participar na reação de dissociação da água [9], e consequentemente o tempo de saturação aumenta.

Para evitar o longo tempo de saturação no experimento com irradiação no visível, um artifício para calcular a produção de hidrogênio relativo à absorção da luz visível foi utilizado. Em primeiro lugar, a amostra foi irradiada com luz UV-Vis, durante 20 minutos, e, seguidamente, foi colocado o filtro para irradiação só com luz visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$), e a evolução de H_2 com o tempo foi quantificada por cromatografia gasosa. Em uma experiência semelhante, a mesma amostra foi irradiada com UV-Vis, durante 20 minutos, e, rapidamente, a lâmpada foi desligada, acompanhando a evolução de H_2 com o tempo da mesma forma. Finalmente, o H_2 produzido devido à luz visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$) foi calculado por subtração das curvas obtidas para ambos os experimentos acima explicados. O tempo zero nos gráficos corresponde ao tempo de comutação, isto é, após 20 min de irradiação UV-Vis. A pré-irradiação com luz UV-Vis serve para diminuir o tempo de saturação no reator e também para limpar a superfície do material de impurezas, melhorando o desempenho fotocatalítico dos materiais.

A Figura 4.29 mostra a evolução de hidrogênio para as amostras NTs_TiO₂ e NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120min} nas diferentes condições experimentais. Para a amostra NTs_TiO₂, ambas as curvas de geração de H₂ são semelhantes (a diferença está dentro do erro experimental). Este resultado confirma o resultado esperado para fotocatalisadores baseados em TiO₂, ou seja, não são absorvidos fótons na região visível do espectro, o que resulta na ausência de produção de hidrogênio por irradiação no visível [8].

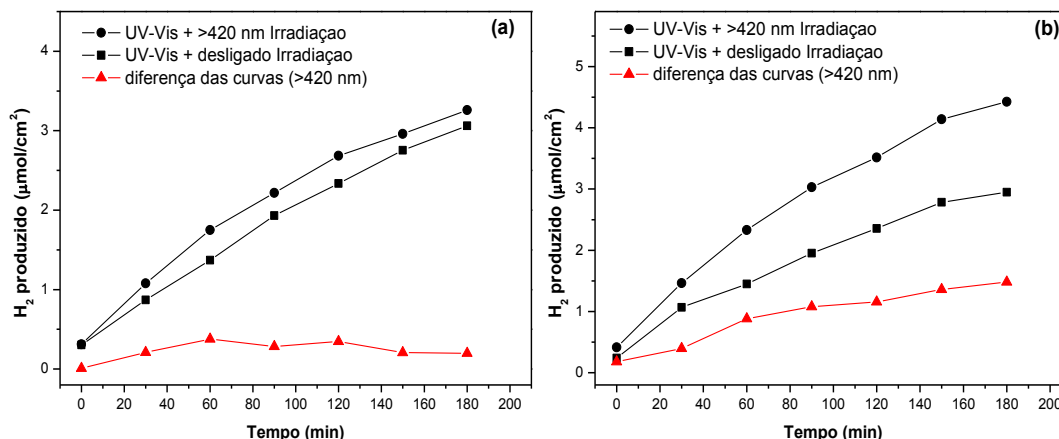


Figura 4.30. Produção de H₂ com o tempo para as amostras NTs_TiO₂ (a) e NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120min} (b).

De outra forma, para a amostra NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120min}, a evolução de H₂ aumentada significativamente quando irradiada com luz visível ($\lambda > 420$ nm) se comparado com a lâmpada desligada após o pré-tratamento com UV-Vis. A diferença das curvas representa o H₂ produzido somente pela irradiação no visível ($\lambda > 420$ nm), com uma taxa de evolução ao redor de $0,3 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$.

Este resultado confirma que esta amostra apresenta atividade fotocatalítica na região do visível, devido à eficaz sensibilização com os QDs de CdS, que absorvem os fótons na região do visível gerando pares elétrons-buraco, transferindo os elétrons para os NTs de TiO₂ para participar na reação redox da quebra da água.

4.5 Fotoânodos para geração de hidrogênio a partir da fotoeletrocatalise.

Os materiais sintetizados também foram caracterizados como fotoânodos para aplicações na geração de hidrogênio por fotoeletrocatalise em uma célula fotoeletroquímica (PEC). Para isso foram escolhidas as amostras NTs_TiO₂, NTs_TiO₂+CdS_{5mM_120min} e NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120min} e montadas em um eletrodo fazendo o contato traseiro com fio de cobre e aproveitando que as amostras são crescidas em

chapas de Ti metálico que já permite a condução elétrica para fechar o circuito e ser medida em um potenciostato. As amostras foram escolhidas para estudar o efeito da sensibilização com QDs de CdS nos NTs de TiO_2 e foram usadas as condições ótimas para a síntese já identificadas anteriormente.

Na Figura 4.30 é mostrado o comportamento da corrente com o potencial aplicado (vs Ag/AgCl) para a amostra NTs_ TiO_2 ; tanto no escuro como sob irradiação UV-Vis usando um filtro AM 1,5 G que simula a radiação solar na superfície da terra. A irradiância utilizada foi de 70 mW/cm^2 . Maiores detalhes sobre a PEC de três eletrodos e o potenciostato utilizado foram discutidos na seção experimental.

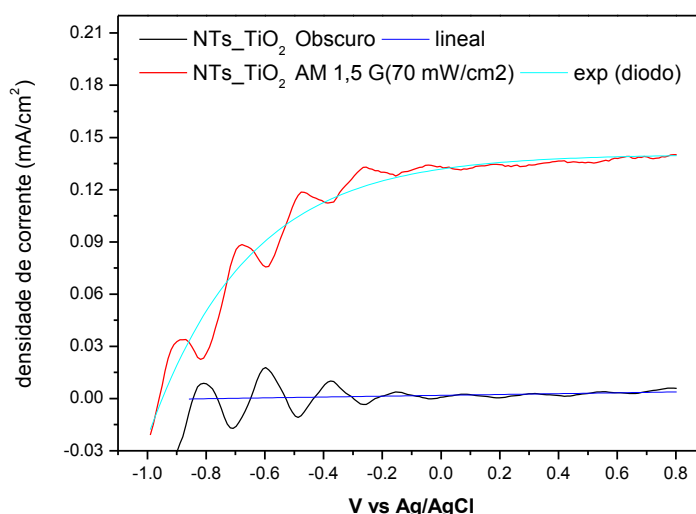


Figura 4.31. Características I vs V para amostra NTs_ TiO_2 .

No gráfico observa-se que para os NTs de TiO_2 , a corrente gerada no escuro é praticamente zero permanecendo quase constante em toda a janela de potencial. As oscilações na corrente estão relacionadas com alguma interferência do cobre usado para fazer o eletrodo em contato com o eletrólito, já que não foi possível um isolamento total.

No entanto, quando a amostra é submetida à irradiação, a fotocorrente gerada aumenta rapidamente com a voltagem aplicada, chegando a um patamar estável após $-0,3 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). Este comportamento típico de um diodo para materiais semicondutores [6,142], confirma que os nanotubos de TiO_2 são fotoativos gerando pares elétrons-buraco. Esses elétrons fotogerados são os responsáveis pela corrente elétrica que flui pelo circuito externo, medida pelo potenciostato. De outro modo, os buracos fotogerados são capturados pelos íons S^{2-} e SO_3^{2-} presentes na solução eletrolítica o que permite fechar o circuito.

Para estudar o efeito dos QDs de CdS nas amostras sensibilizadas, foi comparada a fotocorrente gerada pelas amostras usando a técnica de cronoamperometria com o potencial fixo em 0 V (vs Ag/AgCl). As amostras foram irradiadas tanto com o filtro AM 1,5 G como com o filtro no visível ($\lambda > 420$ nm).

Nas Figuras 4.31 e 4.32 apresentam-se o comportamento da fotocorrente para as diferentes amostras em um experimento típico com irradiação intermitente (ciclos *on/off* de 30 s).

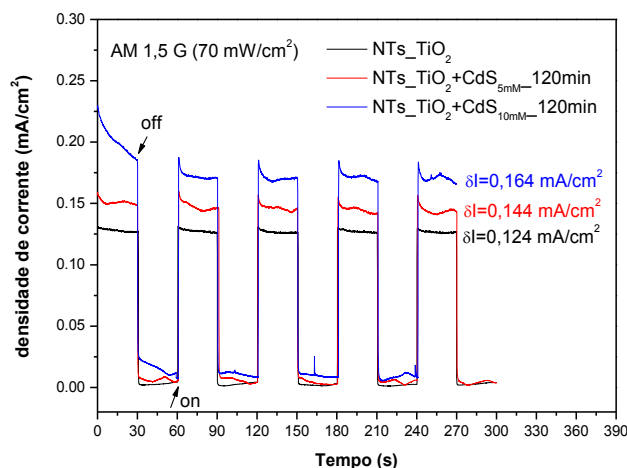


Figura 4.32. Cronoamperometria (0 V (vs Ag/AgCl)) com irradiação UV-Vis (AM 1,5 G) intermitente.

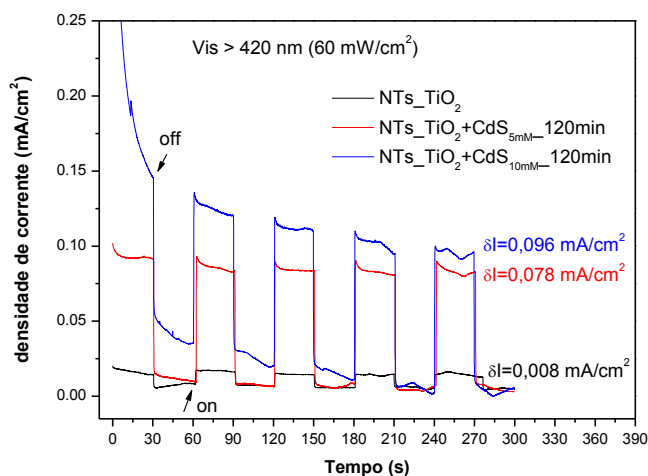


Figura 4.33. Cronoamperometria (0 V (vs Ag/AgCl)) com irradiação visível ($\lambda > 420$ nm) intermitente.

Em ambas as figuras pode-se observar que os fotoânodos apresentam um bom comportamento na foto-comutação (*photo-switching performance*), determinado pelo rápido tempo de resposta quando a luz é ligada ou desligada conferindo uma grande foto-estabilidade nas amostras [136].

Na Figura 4.31 podemos observar um aumento do δI (calculado como a diferença entre a densidade de corrente sob iluminação e no escuro) para as amostras sensibilizadas se comparadas com os NTs de TiO_2 . O aumento é de 16 % para NTs_ TiO_2 +CdS_{5mM}_120min e de 32 % para NTs_ TiO_2 +CdS_{10mM}_120min. Como nesses experimentos as amostras foram irradiadas com luz UV-Vis (AM 1,5 G) o TiO_2 tem uma forte contribuição na fotocorrente gerada pela absorção na região ultravioleta do espectro. Porém mesmo assim existe um aumento do δI total com a sensibilização com os QDs de CdS que aportam elétrons fotogerados pela absorção na região visível do espectro. Essa fotocorrente também aumenta com o aumento da concentração dos precursores de 5mM para 10 mM, já que existe maior quantidade de *quantum dots* de CdS carregados nos NTs de TiO_2 potencializando esse efeito pela absorção de maior número de fótons na região do visível.

Na Figura 4.32 as amostras foram irradiadas usando um filtro que só deixa passar a radiação a partir de 420 nm na parte visível do espectro. Na figura, o δI de 0,008 mA/cm² para os NTs de TiO_2 é muito pequeno se comparado com o δI das amostras sensibilizadas. Isso se deve ao fato que o TiO_2 praticamente não absorve fótons na região do visível não apresentando atividade fotocatalítica nessa região do espectro como explicado na **seção 4.4.2**.

Por essa razão, a influência da sensibilização com os QDs de CdS na fotocorrente devido à absorção no visível é mais marcante, sendo a fotocorrente 9,75 vezes maior para NTs_ TiO_2 +CdS_{5mM}_120min e 12 vezes maior para NTs_ TiO_2 +CdS_{10mM}_120min. Também houve um aumento de 20% na fotocorrente à medida que aumenta a concentração dos precursores de 5 mM para 10 mM.

Esses resultados confirmam que para as condições ótimas de nossos experimentos foi alcançada uma sensibilização satisfatória na região do visível devido à absorção de fótons dos QDs de CdS nessa região, que transfere os elétrons fotogerados para o TiO_2 , potencializando suas características como fotoânodo para geração de hidrogênio em uma PEC.

A taxa de geração de hidrogênio (v_{H_2}) pode ser calculada pela fotocorrente gerada a partir da lei de Faraday que diz “A massa da substância eletrolisada em qualquer dos elementos é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica que atravessa a solução.” A lei de Faraday é adaptada nas seguintes equações [136]:

$$n_{H_2} = Q * n_f / 2F \quad (4.3)$$

$$v_{H_2} = n_{H_2} \quad (\text{quantidade de } H_2 \text{ gerado numa hora}) \quad (4.4)$$

$$Q = 3600 * j_{ph} \quad (\text{quantidade de carga numa hora por cm}^2) \quad (4.5)$$

$$v_{H_2} = \frac{3600 * j_{ph} * n_f}{2F} \quad (4.6)$$

onde Q é a quantidade de eletricidade, j_{ph} é a densidade de fotocorrente (mA/cm^2) medida a um determinado potencial aplicado (0 V (vs Ag/AgCl)), F é a constante de faraday, igual a 96485 C aproximadamente, e n_f é a eficiência faradaica. O número 2 no denominador está relacionado a necessidade de 2 elétrons por cada molécula de hidrogênio formada no cátodo. A taxa de geração de hidrogênio calculada pela equação 4.6 precisa ser multiplicada por 1000 para obter o resultado na unidade ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) desejada.

Partindo do princípio que todos os elétrons fotogerados são usados na redução da água para produzir H_2 (assumindo 100 % de eficiência ($n_f = 1$)); foi estimada a taxa de geração de hidrogênio para as diferentes amostras sob irradiação UV-Vis (AM 1,5 G) e visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$), respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Taxa de geração de hidrogênio estimada pela fotocorrente gerada.

Amostra	$v_{H_2} (\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1})$	
	(AM 1,5 G)	($\lambda > 420 \text{ nm}$)
NTs TiO_2	2,30	0,15
NTs_ TiO_2 +CdS _{5mM} _120min	2,70	1,45
NTs_ TiO_2 +CdS _{10mM} _120min	3,06	1,79

Para colocarmos em perspectiva as taxas de geração de H_2 estimadas, foi tomado como exemplo uma célula combustível desenvolvida pela *heliocentris* existente em nosso laboratório. Esta célula precisa de 0,017 mol de H_2 para funcionar durante uma hora gerando uma corrente máxima de 1 A. Para gerar essa quantidade de H_2 no mesmo tempo, usando a amostra NTs_ TiO_2 +CdS_{10mM}_120min e as mesmas condições experimentais em uma PEC irradiada com luz solar seria necessário uma área ativa de aproximadamente $0,56 \text{ m}^2$. Esta área poderia ser diminuída aumentando a potência da irradiação solar ou melhorando a eficiência de geração de H_2 em uma PEC para o material.

A grande diferença da taxa de geração de H_2 estimada para NTs_TiO₂+CdS_{10mM}_120min ($1,79 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) a partir da fotoeletrocatalise com luz visível e a taxa de evolução de H_2 ($0,3 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) estimada pela quantificação direta na **seção 4.2.2** está relacionada com a consideração do 100% de eficiência faradaica, a qual é menor em sistemas reais onde são usados agentes de sacrifício [35]. Também a utilização de um potencial de polarização (0 V vs (Ag/AgCl)) ajuda a diminuir a recombinação dos portadores de cargas, já que os elétrons fotogerados são forçados a fluir pelo circuito externo antes de uma possível recombinação. Ambas considerações superestimam a taxa de evolução de H_2 para os experimentos usando uma PEC se comparado com os métodos fotocatalíticos [35].

Para estudar a estabilidade dos materiais na solução eletrolítica, a amostra NTs_TiO₂+CdS_{10mM}_120min foi tomada como fotoânodo e medições da fotocorrente com irradiação contínua de longa duração foram feitas [143]. A Figura 4.33 mostra a fotocorrente gerada durante 20 horas, na solução eletrolítica S²/SO₃²⁻ 0,1 M e irradiação com luz visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$). A fotocorrente inicial estabilizada (1 h) foi comparada com a fotocorrente final (20 h) para calcular o decaimento na fotocorrente [144]. O decaimento na fotocorrente calculado foi de 1,3 % em média para cada hora de irradiação, mostrando que as amostras sensibilizadas apresentam uma boa estabilidade no líquido de sacrifício por pelo menos 20 horas de irradiação visível contínua.

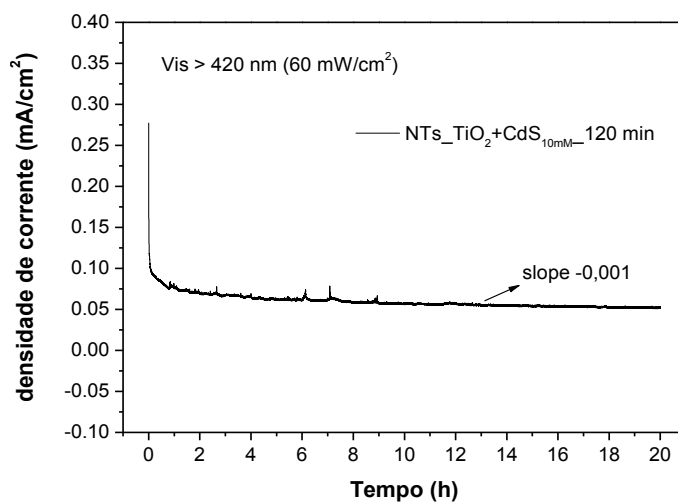


Figura 4.34. Cronoamperometria (0 V vs Ag/AgCl) de longa duração com irradiação visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$) contínua.

As boas propriedades de estabilidade das amostras estão relacionadas ao uso do MPA como ligante covalente entre os semicondutores TiO₂ e CdS, levando a uma melhor ancoragem, se comparados com amostras sintetizadas sem o uso de ligantes covalentes bifuncionais na literatura [13]. Também

acreditamos que a boa estabilidade esteja relacionada com a matriz nanotubular que minimiza a fotocorrosão dos QDs de CdS ancorados no interior dos NTs de TiO_2 . Similar proteção foi encontrada perante a oxidação ao ar, como explicado acima para os resultados de perfil de profundidade obtidos por XPS na **seção 4.3.3**.

Para estudar a recombinação das cargas fotogeradas nos materiais foi usada a técnica de decaimento da fotovoltagem de circuito aberto (*open-circuit voltage-decay (OCVD)* do inglês) [136],[145]. A técnica consiste em estudar o decaimento do potencial fotogerado com o circuito aberto quando a irradiação é interrompida. Quando o material está sob irradiação são gerados pares elétron-buraco estabilizando o potencial nessa condição quase-estacionária. Quando a irradiação é interrompida, o decaimento do potencial segue uma lei exponencial até atingir o estado base no escuro. Quanto mais rápido for esse decaimento mais rápida será a recombinação dos portadores de cargas fotogerados no material.

Na Figura 4.34a são mostradas as curvas de decaimento da fotovoltagem de circuito aberto para os NTs de TiO_2 e as amostras sensibilizadas $\text{NTs_TiO}_2+\text{CdS}_{5\text{mM_}120\text{min}}$ e $\text{NTs_TiO}_2+\text{CdS}_{10\text{mM_}120\text{min}}$. Uma grande diferença no decaimento exponencial é observada entre os NTs de TiO_2 e as amostras sensibilizadas com QDs de CdS. Sendo muito mais rápido o decaimento para os NTs de TiO_2 que para as amostras sensibilizadas.

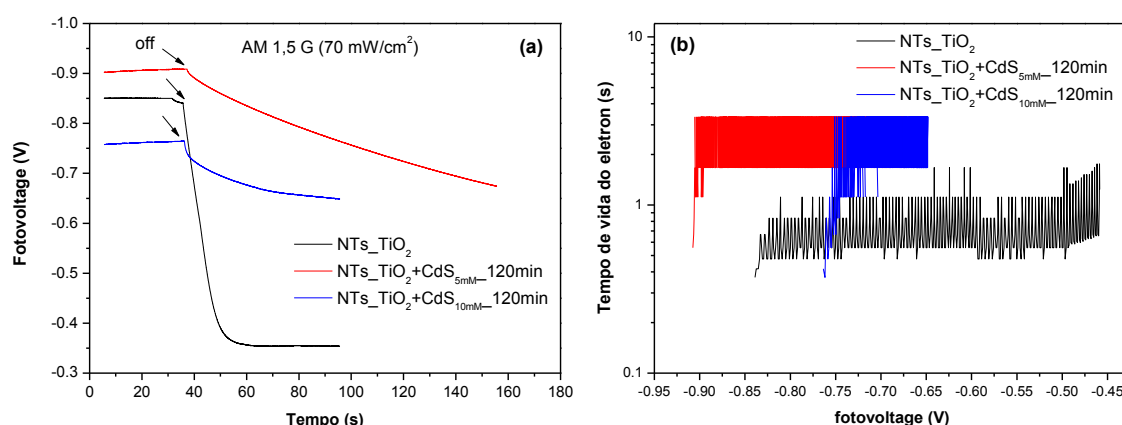


Figura 4.35. Decaimento da fotovoltagem de circuito aberto (a) e tempo de vida do elétron em função da fotovoltagem (b) para as diferentes amostras.

O decaimento da fotovoltagem mais lento observado para as amostras sensibilizadas com os QDs de CdS, significa um aumento do tempo de vida dos portadores de carga fotogerados. A Figura 4.34b mostra o tempo de vida do elétron em função da fotovoltagem, numa escala logarítmica para o tempo, calculado pela seguinte equação [136]:

$$\tau_n = -\left(kT/e\right) * (\partial V_{oc}/\partial t)^{-1} \quad (4.7)$$

onde kT é a energia térmica, e é a carga do elétron e $\partial V_{oc}/\partial t$ é a derivada de primeira ordem da voltagem de circuito aberto em função do tempo. O tempo de vida do elétron fotogerado para as amostras sensibilizadas é aproximadamente 3 segundos, 3 vezes maior que para os NTs de TiO_2 ($\tau_n = 1 \text{ s}$).

Estes resultados são evidências de uma diminuição da taxa de recombinação dos portadores de carga se comparado com os NTs de TiO_2 sem sensibilizar, devido à presença dos QDs de CdS, o que leva a uma separação efetiva do par elétron-buraco dificultando sua recombinação [145]. Quando os pares elétron-buraco são fotogerados ocorre uma rápida transferência dos elétrons para o TiO_2 e dos buracos para o CdS existindo uma barreira física entre os dois semicondutores que dificulta a recombinação de cargas. Uma discussão mais detalhada desses mecanismos será abordada na seção a seguir.

4.6 Mecanismo Fotocatalítico.

A Figura 4.35, mostra o diagrama de bandas planas para o TiO_2 e o CdS com relação ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) [139].

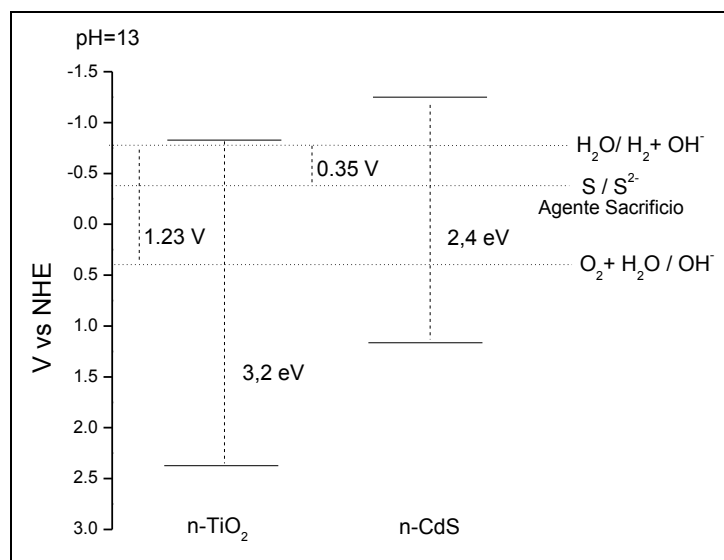
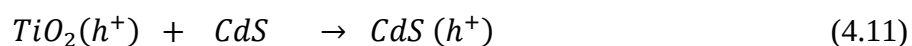
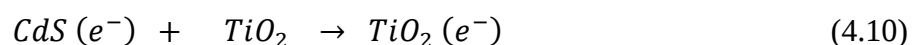
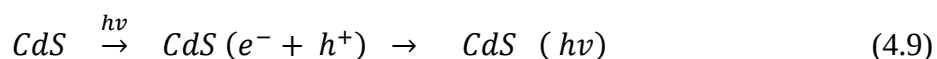
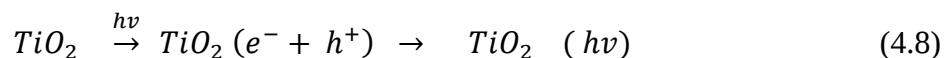


Figura 4.36. Diagrama energético de bandas planas da junção no sistema CdS/ TiO_2 . Adaptado de [139].

Os QDs de CdS são capazes de injetar elétrons no TiO_2 uma vez que sua banda de condução localizada a é mais catódica que a banda de condução do TiO_2 , sendo a diferencia de energia a força motora do processo. No caso dos QDs de CdS, os efeitos de confinamento quântico aumentam o *band gap* e

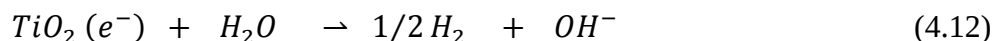
deslocam a banda de condução em maior medida que a banda de valência [146], portanto a banda de condução se localiza a potenciais mais negativos (vs NHE) com a diminuição do tamanho das partículas. De acordo com a literatura [7,114,137,147], para sistemas similares de TiO_2 impregnados com CdS, nos fenômenos fotofísicos estão envolvidos os seguintes processos:



Onde o processo 4.8 representa a fotogeração do par elétron-buraco para o TiO_2 e sua posterior recombinação para gerar a sinal de fotoluminescência. O processo 4.9 repete o mesmo fenômeno, porém considerando agora o CdS. O processo 4.10 representa a transferência de elétrons do CdS para o TiO_2 devido à força motora relativa à diferença energética das bandas de condução (Figura 4.35). Finalmente, o processo 4.11 representa a transferência de buracos do TiO_2 para o CdS devido à força motora relativa a diferença energética das bandas de valência (Figura 4.35).

Os resultados do decaimento do fotovoltagem de circuito aberto discutidos na seção anterior confirmam essa transferência de cargas entre os semicondutores TiO_2 e CdS para nossas amostras sensibilizadas.

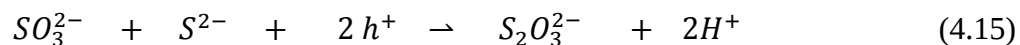
No caso da fotocatalise esses elétrons podem ser capturados pelas espécies redox participando nas reações, como exemplo da redução da água para produzir H_2 (4.12).



Portanto será mais eficiente para a produção de hidrogênio por fotocatalise o TiO_2 sensibilizado com os QDs de CdS. Já que os QDs de CdS são capazes de injetar elétrons no TiO_2 gerados pela absorção da luz visível onde o TiO_2 se mostra ineficiente.

Por outro lado, a meia reação de oxidação acontece pela captura de buracos da mistura sulfeto/sulfito, o agente de sacrifício utilizado, possivelmente por três vias diferentes [112]:





Para nossos sistemas, a transferência de elétrons foto gerados do CdS para o TiO₂ é demonstrada pelas medidas de decaimento da fotovoltagem de circuito aberto discutido anteriormente, e também pelos estudos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (UPS) que abordaremos a seguir.

Na Figura 4.36, mostram-se os espectros UPS para as amostras NTs_TiO₂ e NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120min}, respectivamente. Os espectros foram divididos em duas regiões; energias de ligação menores para investigar o efeito dos QDs de CdS na banda de valência e energias de ligação maiores para estudar como a sensibilização afeta a função trabalho efetivo (Φ) dos materiais, respectivamente. A função trabalho (Φ) foi calculada pela diferença da energia de excitação He I (21,2 eV) e a borda do elétron secundário [148].

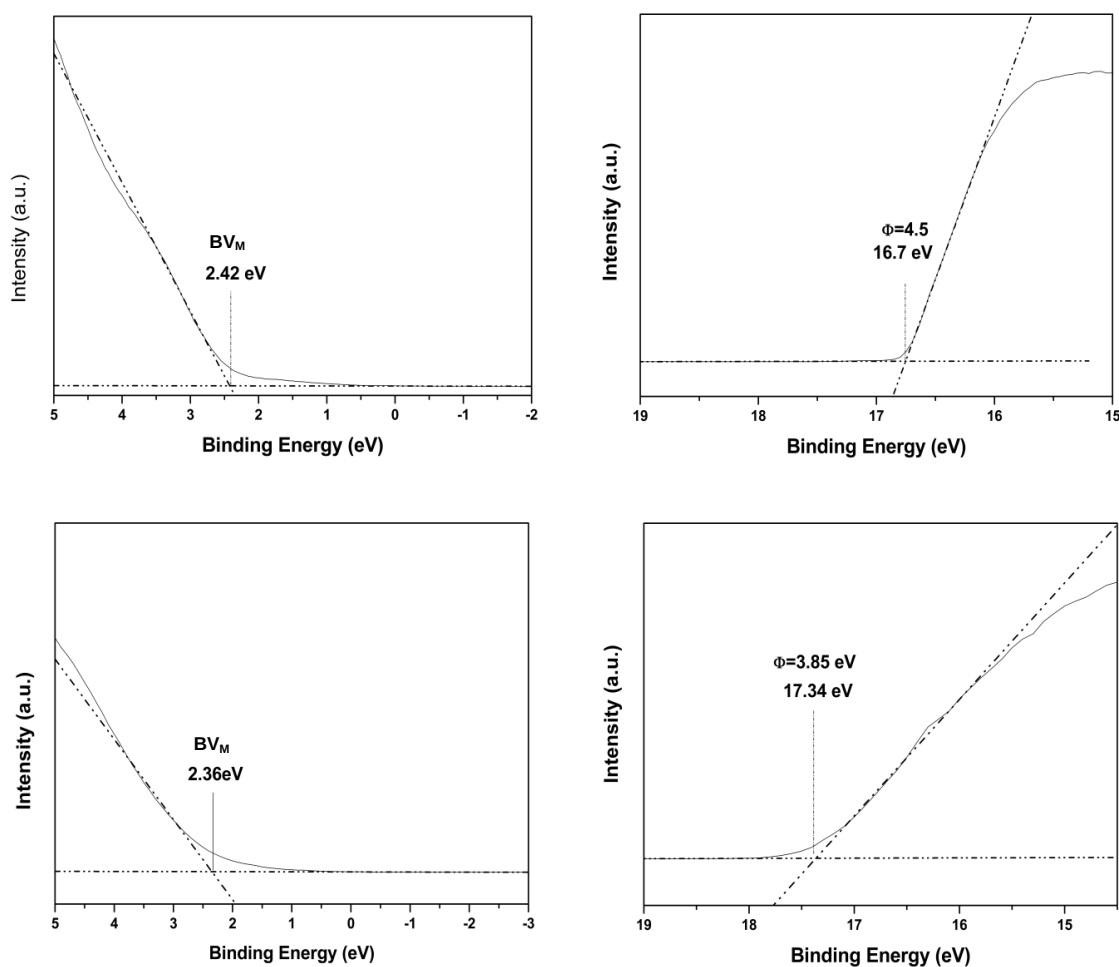


Figura 4.37. Espectros HeI-UPS para NTs_TiO₂ (acima) e NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120 min} (abaixo).

Foi estimado para as amostras NTs_TiO₂ e NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120min} o máximo da banda de valência (BV_M) de 2,40 e 2,36 eV abaixo do nível de Fermi, respectivamente [149]. Além disso, pode-se observar um decréscimo da função trabalho (Φ) de 4,5 eV para 3,9 eV com a incorporação dos QDs de CdS nos nanotubos de TiO₂.

Para completar o diagrama de energia aproximado das amostras; combinam-se as medições do *band gap* (Tabela 4.3) e os resultados por UPS, obtendo-se o mínimo da banda de condução (BC_m) para estas amostras [148].

Assim foram obtidos níveis de energia (BC_m) de 0,74 e 0,64 eV acima do nível de Fermi para as amostras NTs_TiO₂ e NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120min}, respectivamente. Estes resultados encontram-se resumidos em um diagrama de energias aparente para as diferentes amostras (Figura 4.37). Os valores estão representados em relação à escala termodinâmica absoluta (nível do vácuo em 0 eV). Além disso, é mostrado o diagrama teórico de bandas planas para sistemas de TiO₂ e CdS [139], para ganhar perspectiva na discussão.

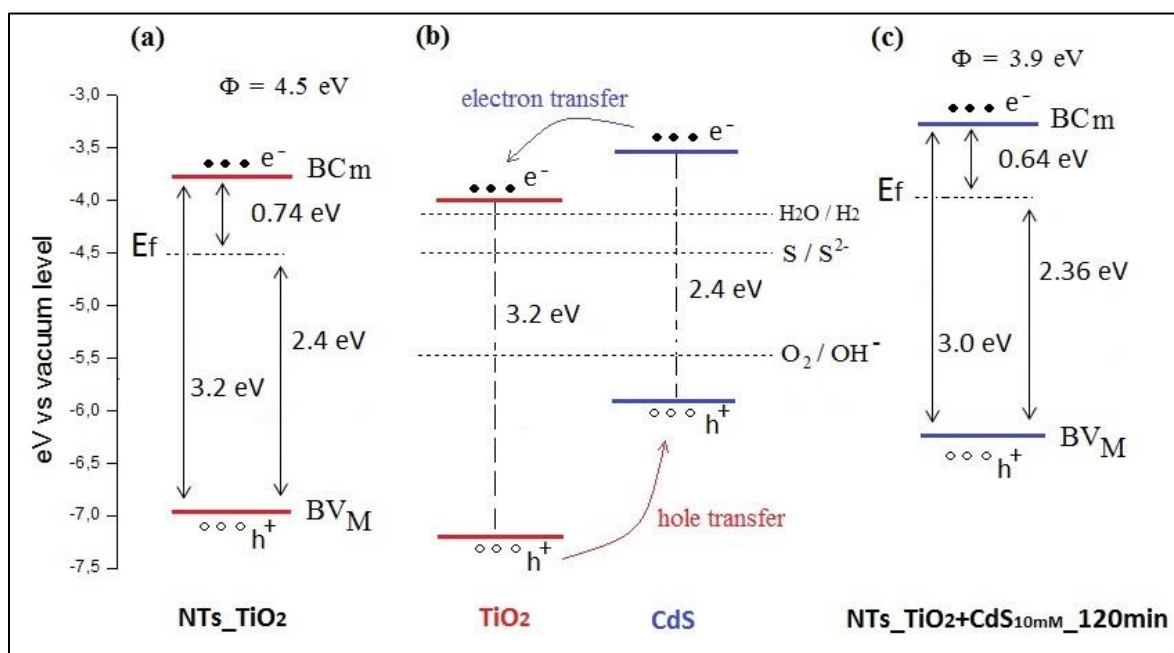


Figura 4.38. Diagrama de energias para NTs_TiO₂ (a) e NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120min} (c). (bandas planas teóricas para sistemas de TiO₂ e CdS (b)).

No caso de NTs_TiO₂ as posições das bandas são muito semelhantes dos valores reportados para o TiO₂, mostrando que as medições por UPS combinadas com o cálculo de *band gap* são robustas para a determinação da posição das bandas no semiconductor. Por outro lado, as posições das bandas para NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120} são mais parecidas com os valores teóricos do CdS. Mesmo quando as

posições das bandas estimadas para NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120min} são algum valor médio entre as posições das bandas reais para os semicondutores TiO₂ e CdS no sistema, um deslocamento da BV_M e CB_m para valores mais negativos na amostra sensibilizada com QDs de CdS se comparado com o TiO₂, parece consistente. Este resultado sugere uma forte contribuição dos QDs de CdS nas posições das bandas na superfície das amostras sensibilizadas; o que possibilita a transferência de elétrons entre os semicondutores, a partir das nanopartículas de CdS para os NTs de TiO₂ [148,149].

No caso de amostra NTs_TiO₂+CdS_{10mM_120min}, a separação de elétrons é energeticamente ($\Phi = 3,9$ eV) mais favorável do que no material NTs_TiO₂ ($\Phi = 4,5$ eV); por conseguinte, uma separação de cargas mais eficiente (diminuindo a recombinação) é alcançada [150]. Este resultado reforça as conclusões sobre a separação de cargas mais efetiva nas amostras sensibilizadas, obtidas a partir dos resultados de tempo de vida do elétron discutidos na **seção 4.5**.

Portanto, uma separação de cargas mais eficiente, combinada com melhores propriedades de absorção no visível, e uma transferência de elétrons hábil entre os semicondutores nas amostras sensibilizadas com QDs de CdS; levam a uma maior geração de hidrogênio pela reação de dissociação da água, quer seja a partir da fotocatalise ou fotoeletrocatalise em uma PEC de três eletrodos, se comparados com os NTs de TiO₂ como mostrado ao longo deste trabalho.

5. Conclusões

Deste trabalho podemos concluir que a sensibilização através da técnica hidrotérmica *in situ* permite um alto carregamento e uma distribuição uniforme dos *quantum dots* de CdS ao redor da matriz nanotubular de TiO₂. Ainda, foram identificados três comportamentos diferentes frente à fotocatalise para as amostras dos NTs sensibilizados com QDs de CdS de diferentes tamanhos. À medida que aumenta o tamanho dos QDs de CdS, a atividade fotocatalítica dos materiais a base dos NTs de TiO₂ muda desde nenhum efeito, para uma diminuição e, finalmente, para um aumento na geração de hidrogênio. O efeito antagônico parece estar relacionado com a presença de duas populações de tamanhos de QDs de CdS, onde a população com um *band gap* menor atua como uma armadilha para os elétrons foto gerados pela população com um *band gap* maior, diminuindo a atividade fotocatalítica do TiO₂ na região ultravioleta.

A sensibilização com os QDs de CdS foi mais eficiente para a síntese hidrotérmica com tempo de reação de 120 min. Observando-se uma melhora na taxa de geração de hidrogênio a partir de luz visível de quase zero nos NTs de TiO₂ para 0,3 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ na amostra NTs_TiO₂+CdS_{10mM}_120min.

As amostras foram avaliadas como fotoânodos para geração de hidrogênio em uma PEC de três eletrodos. Como resultados foram obtidas fotocorrentes até 12 vezes maior que as geradas pelos NTs de TiO₂ após a sensibilização com os QDs de CdS quando irradiados somente com luz visível. Essa melhora é devido a uma sinergia entre o aumento da absorção de fótons na região visível e uma separação de cargas mais eficiente após a sensibilização.

As amostras apresentam boa estabilidade na solução de sacrifício obtendo-se fotocorrentes estáveis por longos períodos de irradiação. A estabilidade do CdS contra a fotocorrosão parece estar relacionado com a matriz nanotubular; que oferece alguma proteção aos QDs no interior dos nanotubos, de maneira similar a proteção obtida frente a oxidação do ar corroborado pelo perfil de profundidade XPS.

Os estudos por UPS confirmam a transferência de elétrons a partir dos QDs de CdS para o TiO₂ e uma separação de cargas mais eficiente nas amostras sensibilizadas. Ambas as propriedades são fundamentais e estão relacionadas com a melhoria na geração de hidrogênio a partir da luz visível nas amostras de NTs de TiO₂ sensibilizadas com QDs de CdS estudadas ao longo deste trabalho.

6. Perspectivas

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, espera-se o desenvolvimento de sínteses similares com *quantum dots* de CdSe e CdTe, usando síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, já que essa técnica é mais rápida e reproduzível que a síntese hidrotérmica convencional.

Quantificar a concentração do CdS presente nas diferentes amostras por técnicas analíticas de absorção atômica.

Avaliar a área superficial dos NTs de TiO₂ e das amostras de NTs de TiO₂ sensibilizados com QDs de CdS pela técnica de BET.

Avaliar a geração de hidrogênio por fotoeletrocatalise em uma PEC de três eletrodos a partir de cromatografia gasosa e não só através de estimativas de fotocorrente para calcular a eficiência faradaica real em nossos sistemas.

Referências

1. J. N. Armor, Appl. Catal. A Gen. **176**, 159 (1999).
2. B. Cook, *AN INTRODUCTION TO FUEL CELLS AND HYDROGEN TECHNOLOGY* (Heliocentris, 3652 West 5th Avenue Vancouver, BC V6R-1S2 Canada, 2001).
3. C. J. Winter, Int. J. Hydrogen Energy **34**, S1 (2009).
4. A. and K. H. Fujishima, Nature **238**, 37 (1972).
5. R. Van De Krol, *Photoelectrochemical Hydrogen Production* (2012).
6. X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, Chem. Rev. **110**, 6503 (2010).
7. I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, and P. Schmuki, Small **8**, 3073 (2012).
8. M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, Renew. Sustain. Energy Rev. **11**, 401 (2007).
9. H. K. Jun, M. a. Careem, and a. K. Arof, Renew. Sustain. Energy Rev. **22**, 148 (2013).
10. S. Emin, S. P. Singh, L. Han, N. Satoh, and A. Islam, Sol. Energy **85**, 1264 (2011).
11. R. K. Senthamilselvi V, Saravanakumar K, Begum NJ, Anandhi R, Ravichandran AT, Sakthivel B, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **23**, 302 (2012).
12. X. Song, M. Wang, Y. Shi, J. Deng, Z. Yang, and X. Yao, Electrochim. Acta **81**, 260 (2012).
13. W. Y. and X. L. Shasha Qian, Changsong Wang, Weijia Liu, Yinhua Zhu, J. Mater. Chem. **21**, 4945 (2011).
14. J. Rifkin, *A Economia Do Hidrogênio*, 1ra Edição (São Paulo, 2003).
15. H. M. Villullas and E. R. Ticianelli, Edson A e González, QUÍMICA Nov. NA Esc. 28 (2002).
16. M. T. T. (Organizador), *Fontes Renováveis de Energia No Brasil* (CENERGIA, Rio de Janeiro, 2003).
17. B. C. R. Ewan and R. W. K. Allen, Int. J. Hydrogen Energy **30**, 809 (2005).
18. A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, and S. Adhikari, Energy & Fuels 66 (2005).
19. M. Ni, D. Y. C. Leung, and M. K. H. Leung, Int. J. Hydrogen Energy **32**, 3238 (2007).
20. J. Bockris and B. Dandapani, Int. J. ... **10**, 179 (1985).
21. F. E. Osterloh and B. a. Parkinson, MRS Bull. **36**, 17 (2011).
22. K. DOMEN, A. KUDO, and T. ONISHI', J. Catal. **102**, 92 (1986).
23. A. Kudo, Int. J. Hydrogen Energy **32**, 2673 (2007).
24. L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, A. G. Kontos, N. G. Moustakas, J. L. Faria, J. M. Doña-Rodríguez, P. Falaras, and A. M. T. Silva, Chem. Eng. J. (2012).
25. X. Li, Y. Huang, J.-F. Chen, and X. Tao, Catal. Commun. **20**, 94 (2012).
26. A. Fujishima and X. Zhang, Comptes Rendus Chim. **9**, 750 (2006).
27. A. Fujishima, X. Zhang, and D. Tryk, Int. J. Hydrogen Energy **32**, 2664 (2007).
28. K. Maeda, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. **12**, 237 (2011).
29. T. M. Razykov, C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal, and H. M. Upadhyaya, Sol. Energy **85**, 1580 (2011).
30. N. J. Cherepy, D. B. Liston, J. A. Lovejoy, H. Deng, and J. Z. Zhang, J. Phys. Chem. B **102**, 770 (1998).
31. M. J. Berr, P. Wagner, S. Fischbach, A. Vaneski, J. Schneider, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel, and J. Feldmann, Appl. Phys. Lett. **100**, 223903 (2012).
32. M. Koca, A and Şahin, Int. J. Hydrogen Energy **27**, 363 (2002).
33. A. NADA, M. BARAKAT, H. HAMED, N. MOHAMED, and T. VEZIROGLU, Int. J. Hydrogen Energy **30**, 687 (2005).
34. M. Koca, A and Şahin, Int. J. Hydrogen Energy **27**, 363 (2002).
35. T. Hisatomi, J. Kubota, and K. Domen, Chem. Soc. Rev. **43**, 7520 (2014).
36. C.-H. Liao, C.-W. Huang, and J. C. S. Wu, Catalysts **2**, 490 (2012).
37. B. Ohtani, Y. Ogawa, and S. Nishimoto, J. Phys. Chem. B **101**, 3746 (1997).
38. D. Nicholls, MacMillan Educ. Hong Kong (1974).
39. O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, Prog. Solid State Chem. **32**, 33 (2004).
40. G. Meacock, K. D. A. Taylor, and M. J. Knowles, J. Sci. Food Agric. **73**, 221 (1997).
41. J. Moellmann, S. Ehrlich, R. Tonner, and S. Grimme, J. Phys. Condens. Matter **24**, 424206 (2012).

42. K. M. Reddy, S. V Manorama, and A. R. Reddy, *Mater. Chem. Phys.* **78**, 239 (2002).
43. B. Kraeutler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5985 (1978).
44. Y. Shu, Fujishiro Yoshinobu, W. Jihuai, A. Minoru, and S. Tsugio, *J. Mater. Process. Tech.* **137**, 45 (2003).
45. A. C. Jones and P. R. Chalker, *J. Phys. D Appl. Phys* **36**, 80 (2003).
46. V. Pillai, P. Kumar, M. J. Hou, P. Ayyub, and D. . SHAH, *Adv. Colloid Interace Sci.* **55**, 241 (1995).
47. a. H. Sun, P. J. Guo, Z. X. Li, and P. Cui, *J. Alloys Compd.* **481**, 605 (2009).
48. A. Vale, N. Chaure, M. Simonds, A. K. Ray, and N. Bricklebank, *J Mater Sci Mater Electron* **17**, 851 (2006).
49. C. Su, B.-Y. Hong, and C.-M. Tseng, *Catal. Today* **96**, 119 (2004).
50. F. B. Li and X. Z. Li, *Appl. Catal. A Gen.* **228**, 15 (2002).
51. J. M. Macak, H. Tsuchiya, a. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, and P. Schmuki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11**, 3 (2007).
52. S. Banerjee, S. K. Mohapatra, and M. Misra, *Chem. Commun. (Camb).* 7137 (2009).
53. J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, and P. Schmuki, *Small* **3**, 300 (2007).
54. D. R. Baker and P. V. Kamat, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 805 (2009).
55. R. P. Lynch, A. Ghicov, and P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **157**, G76 (2010).
56. P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, and P. Schmuki, *Nanoscale* **2**, 45 (2010).
57. P. Roy, D. Kim, I. Paramasivam, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **11**, 1001 (2009).
58. Z. R. Tian, J. a Voigt, J. Liu, B. McKenzie, and H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12384 (2003).
59. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, *Adv. Mater.* **15**, 353 (2003).
60. D. Fang, K. Huang, S. Liu, and J. Huang, **19**, 1059 (2008).
61. M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H. E. Prakasham, O. K. Varghese, G. K. Mor, T. J. LaTempa, T. a Latempa, A. Fitzgerald, and C. a Grimes, *J. Phys. Chem. B* **110**, 16179 (2006).
62. J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, and D. Ross, *Electrochim. Acta* **28**, 973 (1983).
63. Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. a. Grimes, *J. Mater. Res.* **20**, 230 (2011).
64. N. K. Allam and C. a. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1468 (2008).
65. V. Zwillig, D. David, M. Y. Perrin, and M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.* **637**, 629 (1999).
66. D. Gong, C. a. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, and E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **16**, 3331 (2011).
67. J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **44**, 7463 (2005).
68. H. E. Prakasham, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. C* **111**, 7235 (2007).
69. J. M. Macak, S. P. Albu, and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi – Rapid Res. Lett.* **1**, 181 (2007).
70. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C. A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 2011 (2006).
71. H. a El-Sayed and V. I. Birss, *Nanoscale* **2**, 793 (2010).
72. C. A. G. and E. C. D. Oomman K. Varghese, D.G., Maggie Paulose, *J. Mater. Res.* **18**, 156 (2003).
73. et al. Yoriya, S., *J. Mater. Chem.* **18**, 3332 (n.d.).
74. C. A. Ong, K.G.V., Oomman K.; Mor, Gopal K.; Grimes, J. *Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 1801 (n.d.).
75. J. Yan and F. Zhou, *J. Mater. Chem.* **21**, 9406 (2011).
76. et al. Mor, G.K., *Nano Lett.* **6**, 215 (2005).
77. R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **11**, 179 (2010).
- 77a. http://recursosolar.geodesign.com.br/Pages/Sol_Rad_Basic_RS.html (acessado em janeiro 2014).
78. V. Subramanian, E. E. Wolf, and P. V Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4943 (2004).
79. S. Peng, Y. Li, F. Jiang, G. Lu, and S. Li, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 235 (2004).
80. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science (80-.)*. **293**, 269 (2001).
81. R. Abe, K. Sayama, and H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A* **166**, 115 (2004).
82. R. Abe, K. Sayama, and H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 441 (2002).
83. M. M. Waskasi, S. M. Hashemianzadeh, O. (Setare) Mostajabi Sarhangi, and A. P. Harzandi, *Energy Convers. Manag.* **62**, 154 (2012).

84. C. Longo and M. De Paoli, **14**, 889 (2003).
85. S. V. Gurunathan K, Maruthamuthu P, Int. J. Hydrogen Energy **22**, 57 (n.d.).
86. C. S. Doong RA, Chen CH, Maithreepala RA, Water Res **35**, 2873 (2001).
87. M. S. So WW, Kim KJ, Int. J. Hydrogen Energy **29**, 229 (2004).
88. A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **100**, 13226 (1996).
89. and C. A. K. (Eds) Rao. C. N. R., Muller A., *The Chemistry of Nanomaterials*, First Edit (Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Germany, 2004).
90. P. V. Kamat, J. Phys. Chem. C **18737** (2008).
91. and B. L. E. Steigerwald M. L, Acc. Chem. Res. **23**, 183 (1990).
92. T. Lana-villarreal and J. Bisquert, 4208 (2009).
93. Y. Wang, N. Peng, H. Li, and X. Bai, J. Nanomater. **2012**, 1 (2012).
94. A. Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno, P. V Kamat, and N. Dame, J. Am. Chem. Soc. **130**, 4007 (2008).
95. K. Yu, X. Lin, G. Lu, Z. Wen, C. Yuan, and J. Chen, RSC Adv. **2**, 7843 (2012).
96. S. W. Jung, J.-H. Kim, H. Kim, C.-J. Choi, and K.-S. Ahn, Curr. Appl. Phys. **12**, 1459 (2012).
97. D. Zhao and C.-F. Yang, Renew. Sustain. Energy Rev. **54**, 1048 (2016).
98. L. Qi, J. Yu, and M. Jaroniec, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 8915 (2011).
99. C. Li, J. Yuan, B. Han, L. Jiang, and W. Shangguan, Int. J. Hydrogen Energy **35**, 7073 (2010).
100. Y. J. Zhang, W. Yan, Y. P. Wu, and Z. H. Wang, Mater. Lett. **62**, 3846 (2008).
101. J. Jang, H. Gyukim, P. Borse, and J. Lee, Int. J. Hydrogen Energy **32**, 4786 (2007).
102. Y. L. Lee, C. F. Chi, and S. Y. Liau, Chem. Mater. **22**, 922 (2010).
103. N. Strataki, M. Antoniadou, V. Dracopoulos, and P. Lianos, Catal. Today **151**, 53 (2010).
104. L. Sang, H. Tan, X. Zhang, Y. Wu, C. Ma, and C. Burda, J. Phys. Chem. C **116**, 18633 (2012).
105. H. Wang, W. Zhu, B. Chong, and K. Qin, Int. J. Hydrogen Energy **39**, 90 (2014).
106. U. Shaislamov and B. L. Yang, Int. J. Hydrogen Energy **38**, 14180 (2013).
107. Y. Liu, H. Zhou, B. Zhou, J. Li, H. Chen, J. Wang, J. Bai, W. Shangguan, and W. Cai, Int. J. Hydrogen Energy **36**, 167 (2011).
108. P. Sheng, W. Li, J. Cai, X. Wang, X. Tong, Q. Cai, and C. a Grimes, J. Mater. Chem. A **1**, 7806 (2013).
109. C. a Grimes and G. K. Mor, *TiO₂ Nanotube Arrays* (Springer US, Boston, MA, 2009).
110. X. Chen and S. S. Mao, Chem. Rev. **107**, 2891 (2007).
111. J. González, P. Santiago-Jacinto, and E. Reguera, Sci. Adv. Mater. **1**, 69 (2009).
112. P. Gomathisankar, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Funasaka, and S. Kaneco, ACS Sustain. Chemistry&Engineering **1**, 982 (2013).
113. Daniel Amancio Duarte, Preparação E Caracterização de Matrizes Nanotubulares de TiO₂ Impregnadas Com Quantum Dots de Seleneto de Cádmio, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 2012.
114. H. Kisch, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **52**, 812 (2013).
115. A. Tauc, J. and Menth, J. Non. Cryst. Solids **8-10**, 569 (1972).
116. R. W. BRANDER, Rev. Phys. Technol. **145**, 145 (1972).
117. H. Wang, C. Luan, X. Xu, S. V Kershaw, and A. L. Rogach, J. Phys. Chem. C **116**, 484 (2012).
118. H. Li, W. Y. Shih, and W.-H. Shih, Nanotechnology **18**, 205604 (2007).
119. I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, and P. V Kamat, J. Am. Chem. Soc. **128**, 2385 (2006).
120. L. E. Brus, J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
121. J. O. Winter, N. Gomez, S. Gatzert, C. E. Schmidt, and B. a Korgel, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. **254**, 147 (2005).
122. J. Guo, W. Yang, and C. Wang, J. Phys. Chem. B **109**, 17467 (2005).
123. H. Yang, X. Yao, and D. Huang, Opt. Mater. (Amst). **29**, 747 (2007).
124. W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, Chem. Mater. **15**, 2854 (2003).
125. T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Gienig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmiiller, and H. Weller, J. Phys. Chem. **98**, 7665 (1994).
126. G. D. Gilliland, Mater. Sci. Eng. **R18**, 99 (1997).
127. H. Li, W. Y. Shih, and W.-H. Shih, Ind. Eng. Chem. Res. **46**, 2013 (2007).

128. D. Denzler, M. Olschewski, and K. Sattler, *J. Appl. Phys.* **84**, 2841 (1998).
129. J. S. , X. S. Zhao, T. G. Bilodeau, *Phys. Rev. B* **43**, 580 (1991).
130. D. S. Yoo, S. Y. Ha, I. G. Kim, M. S. Choo, G. W. Kim, E. S. Lee, S. J. Cho, and B. C. Lee, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B* **269**, 1350 (2011).
131. D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, a. Levasseur, G. Meunier, and R. Dormoy, *Surf. Sci.* **254**, 81 (1991).
132. D. Regonini, a. Jaroenworarluck, R. Stevens, and C. R. Bowen, *Surf. Interface Anal.* **42**, 139 (2010).
133. D. Pan, Q. Wang, J. Pang, S. Jiang, X. Ji, and L. An, *Chem. Mater.* **18**, 4253 (2006).
134. S. Chaguetmi, F. Mammeri, M. Pasut, S. Nowak, H. Lecoq, P. Decorse, C. Costentin, S. Achour, and S. Ammar, *J. Nanoparticle Res.* **15**, 2140 (2013).
135. Y. Gui-Sheng, Li, Die-Qing, Zhang and Jimmy C., *Environ. Sci. Technol.* **43**, 7079 (2009).
136. C. Gao, Z. Zhang, X. Li, L. Chen, Y. Wang, Y. He, F. Teng, J. Zhou, W. Han, and E. Xie, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **141**, 101 (2015).
137. C. Li, J. Yuan, B. Han, L. Jiang, and W. Shangguan, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 7073 (2010).
138. Y. Huo, J. Zhang, X. Chen, and H. Li, *Int. J. Photoenergy* **2012**, 1 (2012).
139. Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. . Weber, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **163**, 569 (2004).
140. N. Osada, T. Oshima, S. Kuwahara, T. Toyoda, Q. Shen, and K. Katayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5774 (2014).
141. Z. Yaojun, W. Yanpei, W. Zhenhua, and H. Yaru, *Rare Met. Mater. Eng.* **38**, 1514 (2009).
142. S. . Lade, M. . Uplane, and C. . Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* **68**, 36 (2001).
143. A. Pareek, R. Purbia, P. Paik, N. Y. Hebalkar, H. G. Kim, and P. H. Borse, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 4170 (2014).
144. J. A. Seabold and N. R. Neale, *Chem. Mater.* **27**, 1005 (2015).
145. A. Lamberti, A. Sacco, S. Bianco, D. Manfredi, F. Cappelluti, S. Hernandez, M. Quaglio, and C. F. Pirri, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, (2012).
146. D. Norris and M. Bawendi, *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **53**, 16338 (1996).
147. Y. Yin, Z. Jin, and F. Hou, *Nanotechnology* **18**, 495608 (2007).
148. G. Liu, W. Jaegermann, J. He, V. Sundstro, and L. Sun, *J. Phys. Chem. B* **106**, 5814 (2002).
149. R. Peng, C. Lin, J. Baltrusaitis, C.-M. Wu, N. M. Dimitrijevic, T. Rajh, S. May, and R. T. Koodali, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 2048 (2014).
150. G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R. C. Fitzmorris, C. Wang, J. Z. Zhang, and Y. Li, *Nano Lett.* **11**, 3026 (2011).