

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais**

**SENSIBILIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> COM CdSe PELA TÉCNICA DE  
RF *MAGNETRON SPUTTERING* PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS  
FOTOELETROQUÍMICAS**

**Jesum Alves Fernandes**

**Tese de Doutorado**  
Porto Alegre, abril de 2014.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais**

**SENSIBILIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> COM CdSe PELA TÉCNICA DE  
RF MAGNETRON SPUTTERING PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS  
FOTOELETROQUÍMICAS**

**Jesum Alves Fernandes**

Defesa realizada sob a orientação do Prof. Dr. Jairton Dupont e co-orientação do Prof. Dr. Rafael P. Pezzi, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial aos requisitos para obtenção do título de doutorado.

Porto Alegre, abril de 2014

## AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos, uma das partes mais importantes do trabalho, senão a mais importante, no qual tentamos de um modo muito simples agradecer a todos aqueles que ajudaram e foram fundamentais para a conclusão desta etapa da minha vida.

Em primeiro lugar quero agradecer minha família por todo suporte que me deram durante toda minha vida, sem eles nada disso seria possível. Meu pai (Zé Carlos), minha mãe (Neda), meu irmão (Jonas), minha irmã (Jaque) e minha cunhada (Anne), além do meu padrinho que não está mais de corpo presente, porém estará sempre presente na minha vida (Toniho). A todos os membros da minha família que foram importantes nesta etapa.

Ao meu orientador Prof. Jairton Dupont a oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, confiando no meu trabalho e sempre dando todo suporte quando necessário, além da total liberdade para trabalhar e pesquisar livremente, enfim por tudo.

Ao Prof. Marcos Jose Leite Santos que também me deu a oportunidade de trabalhar em conjunto com ele, aceitando ser meu co-orientador, sempre acreditando no meu trabalho e me dando todo suporte necessário, enfim por tudo.

Ao Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira (Durão), pela oportunidade de trabalhar em conjunto no seu laboratório, além de ser mais um importante orientador que tive durante estes 4 anos.

A todos integrantes dos laboratórios onde trabalhei por estarem sempre dispostos a me ajudar em todos os momentos, em especial aos meus colegas do LAMOCA, do L3Fnano e Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces. Eu vou agradecer ao algumas pessoas que trabalharam comigo mais diretamente como Guilherme J. Machado, Dario Eberhardt, Adriano F. Feil, Pedro Migowski, Guilhermino Rosa, Sherdil Jadon, Mauricio Oliveira, Renato V. Gonçalves, Emerson Kohlrausch, Hemerson Castro, Silvio Kisrt, Maximiliano Zapata, Lucio Sulzbach, José R. Borba, João W. L. de Oliveira, Heberton Wender, Flavia e Wellington, Luana, André, Virginia e Cris, Tiago, Ataídes, obrigado pelas discussões e parceira em todo momentos.

A todo laboratório de implantação iônica em especial ao Prof. Paulo F. P. Fichtner e ao Zacarias Fabrin pelo trabalho em conjunto realizado, além de agradecer ao Paulo Borba, Agostinho, Miro, Michele e ao Eder a todo apoio durante este período.

Ao Prof. Daniel Weibel pelas inúmeras vezes que fui a sua sala pedir explicações sobre o trabalho que foram muito importante, além de pedir algumas coisas emprestado.

A Profa. Giovanna Machado pelas medidas no CETENE, por todo suporte quando lá estive e discussões sobre o trabalho.

Aos meus orientadores na graduação na PUCRS Prof. Roberto Hubler e Prof. Eduardo Blando por abrirem as portas para minha iniciação científica e pela confiança que depositaram em mim e continuarem sempre dispostos a me auxiliar.

Aos meus orientadores de mestrado Profa. Naira Balzaretto e ao Prof. Altair Sória que deram continuidade na minha formação, além de abrirem as portas da UFRGS para mim e confiarem no meu trabalho e continuarem sempre dispostos a me auxiliar.

Ao pessoal da oficina do IF Gervaldo, Paulhino e Ezequiel por todas as horas estarem prontos para ajudar; ao vidreiro César por sempre estar à disposição para resolver os problemas. Ao seu Otelo pelas DRX, as conversas e os conselhos.

Ao Nanolab em especial ao Antônio Marcos (Teco) e ao Júlio pelas deposições uma das partes mais importantes deste trabalho.

Ao Prof. Daniel Baptista pelas medidas de STEM e HRTEM de última hora e ao INMETRO-RJ pela utilização do microscópio.

Ao laboratório de óptica pelas medidas de UV-Vis e todo suporte durante as discussões.

A todo pessoal do CME-UFRGS que sempre estiveram dispostos e pronta para me ajudar quando necessário.

Ao GEPSI-PUCRS pelas medidas de DRX e em especial ao André L. M. Vargas.

Aos grupos de pesquisas onde trabalhei GEPSI-PUCRS e LAPMA-UFRGS a todos integrantes e ex-integrantes pelas discussões que contribuíram para este trabalho.

Aos meus amigos do Surf-POA, infância (CRAT), PUCRS, UFRGS, IF-PUCRS, Mostardas e do gasômetro por todas as viagens, festas, parceiras nos momentos bons e ruins.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram e passaram na minha vida durante estes anos, meu muito obrigado!

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>III</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA - HIDROGÊNIO.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2. PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> A PARTIR DE UMA CÉLULA</b>	
<b>FOTOELETROQUÍMICA (PEC) .....</b>	<b>21</b>
2.2.1. Aspectos gerais.....	21
2.2.2. Mecanismos de uma PEC.....	22
2.2.3. Interface semicondutor/eletrólito.....	23
2.2.4. Estrutura de bandas de uma PEC.....	25
2.2.5. Eficiência de uma PEC.....	26
2.2.6. Agente de sacrifício.....	27
2.2.7. Considerações finais de um sistema fotoeletroquímico .....	28
<b>2.3. LIMITAÇÕES E ALTERNATIVAS DE UM SISTEMA HÍBRIDO Nt-</b>	
<b>TiO<sub>2</sub>/CdSe PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>.....</b>	<b>31</b>
<b>2.4. SÍNTESE DE NANOTUBOS A PARTIR DA TÉCNICA DE ANODIZAÇÃO</b>	
<b>.....</b>	<b>33</b>
2.4.1. Cristalização de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	36
<b>2.5. PROCESSO DE SPUTTERING .....</b>	<b>38</b>
2.5.1. <i>Magnetron sputtering</i> .....	39
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>42</b>
<b>3.1. Materiais e reagentes químicos.....</b>	<b>42</b>
<b>3.2. Síntese de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>42</b>
<b>3.3. Deposição de CdSe sobre Nt-TiO<sub>2</sub> pela técnica de <i>Magnetron Sputtering</i> .....</b>	<b>43</b>
<b>3.4. Tratamentos térmicos.....</b>	<b>44</b>
<b>3.5. Técnicas de caracterização.....</b>	<b>45</b>
3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	45

3.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	46
3.5.3. Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios X (EDX).....	46
3.5.4. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) .....	46
3.5.5. Difração de raios-X (DRX) .....	46
3.5.6. Espectroscopia de UV-Visível .....	47
3.5.7. Medidas de Fotoeletrólise.....	47
3.5.8. Eficiência de conversão de fóton incidente (IPCE).....	49
3.5.9. Impedância Eletroquímica (IE) .....	50
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>51</b>
<b>4.1. Caracterização de Nt-TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>51</b>
4.1.1. Relação entre comprimento dos nanotubos e sua resposta fotoeletroquímica .....	51
4.1.2. Efeito da temperatura de tratamento pós-síntese nas propriedades do Nt <sub>1</sub> -TiO <sub>2</sub> ....	57
<b>4.2. Caracterização dos clusters de CdSe .....</b>	<b>64</b>
<b>4.3. Obtenção e caracterização do material híbrido Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/CdSe.....</b>	<b>66</b>
4.3.1. Comparação fotoeletroquímica de clusters de CdSe depositados sobre Ti metálico, sobre um filme fino de TiO <sub>2</sub> e sobre nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	66
4.3.2. Nt <sub>1</sub> -TiO <sub>2</sub> com diferentes concentrações de CdSe.....	67
4.3.3. Deposição de CdSe sobre substratos de Nt <sub>1</sub> -TiO <sub>2</sub> previamente tratados termicamente a diferentes temperaturas .....	74
<b>4.4. Tratamento térmico dos materiais híbridos de Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/CdSe a 300 °C .....</b>	<b>81</b>
<b>4.5. Otimização da temperatura e tempo de tratamento térmico em vácuo para a amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400/CdSe<sub>30</sub>.....</b>	<b>88</b>
<b>4.6. Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica e eficiência de conversão de fóton incidente.....</b>	<b>92</b>
<b>4.7. Análises comparativas entre os sistemas Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub> e Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400/CdSe<sub>30</sub>/400/30....</b>	<b>94</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>99</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>100</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Apresenta a radiação média em cada uma das cinco regiões brasileiras. <sup>32</sup> .....	18
Figura 2: a e b) Percentuais da produção e consumo mundial de hidrogênio, respectivamente. <sup>21,36</sup> .....	20
Figura 3: Esquema de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica convencional de três eletrodos. <sup>27</sup> .....	22
Figura 4: Mecanismos de funcionamento de uma PEC e processos de oxidação e redução da água. <sup>27,39</sup> .....	23
Figura 5: Distribuição de energia na interface de um semicondutor e um eletrólito no equilíbrio para um semicondutor tipo n e p, respectivamente. <sup>27</sup> .....	24
Figura 6: Esquema das bandas de energia de um semicondutor sem e com iluminação. <sup>27</sup> .....	25
Figura 7: Estrutura de bandas de uma PEC: a) sem contato WE e CE, b) contato entre WE e CE, c) sob iluminação e, d) com aplicação de um potencial. <sup>27</sup> .....	25
Figura 8: Reação de decomposição da molécula de água utilizando diferentes agentes de sacrifício. <sup>21</sup> .....	27
Figura 9: Relação entre o potencial de redução da água vs NHE e as posições das bandas de energias de semicondutores. <sup>21,27,29,31</sup> .....	29
Figura 10: Esquema ilustrativo mostrando diferentes caminhos que os elétrons devem percorrer através de uma estrutura de nanopartículas e nanotubos. <sup>49</sup> .....	30
Figura 11: Esquemas mostrando a dependência do gap com o tamanho da nanopartícula, relação entre o topo da BC do CdSe e do TiO <sub>2</sub> e esquema de CdSe decorando a superfície de nanotubos de TiO <sub>2</sub> . <sup>11</sup> .....	31
Figura 12: Esquema de duas rotas para ligar os pontos quânticos em NPs de TiO <sub>2</sub> : a e b) sem e com a adsorção de MPA nas NPs de TiO <sub>2</sub> antes da deposição dos pontos quânticos, respectivamente. <sup>25</sup> .....	32
Figura 13: a) Desenho esquemático mostrando a dependência das condições de anodização (potencial aplicado e eletrólito) no controle da estrutura de formação do TiO <sub>2</sub> . b) Micrografia da superfície e seção transversal de nanotubos de TiO <sub>2</sub> formados pelo processo de anodização a partir de um substrato de Ti metálico. <sup>54</sup> .....	33
Figura 14: Esquema de formação de nanotubos de óxidos metálicos. a) formação da camada de óxido compacta; b) formação de buracos ( <i>pits</i> ) na camada de óxido; c)	

crescimento dos <i>pits</i> em forma de poros; d) formação de vazios entre os nanoporos pela dissolução auxiliada pelo campo elétrico aplicado; e) nanotubos completamente formados, visão da seção transversal e do topo. <sup>21,58,59</sup> .....	34
Figura 15: Dois modelos de evolução da morfologia e cristalização de nanotubos de TiO <sub>2</sub> tratados termicamente em ar. a) Nanotubos de TiO <sub>2</sub> aderidos ao substrato de Ti metálico; b) Nanotubos de TiO <sub>2</sub> soltos. <sup>64</sup> .....	37
Figura 16: Representação de alguns efeitos na superfície de um sólido a partir do bombardeamento de partículas energéticas. <sup>66</sup> .....	38
Figura 17: Representação esquemática de sistema de deposição similar ao utilizado neste trabalho. <sup>69</sup> .....	40
Figura 18: Ilustração esquemática da nucleação até a formação de um filme contínuo pelo processo de <i>sputtering</i> . <sup>70</sup> .....	40
Figura 19: a) Fotografia do reator de anodização, b) sistema de fontes e aquisição utilizados durante os processos de anodização. <sup>21</sup> .....	42
Figura 20: Foto do equipamento de <i>sputtering</i> utilizado para deposição de CdSe. <sup>71</sup> .....	43
Figura 21: Fotografia do sistema utilizado durante as medidas fotoeletroquímicas. ....	48
Figura 22: Esquema do reator de fotoeletrólise utilizado nas medidas deste trabalho.....	48
Figura 23: Curvas de densidade de corrente em função de diferentes tempos de anodização do Titânio metálico, obtidos a temperatura ambiente. ....	51
Figura 24: Imagens de MEV da seção transversal das amostras de Nt-TiO <sub>2</sub> obtidas após a) 0,5h, b) 1h, c) 1,5h, d)2h, e) 5h, f) 14,4h de anodização.....	52
Figura 25: Relação do tempo de anodização em função dos comprimentos obtidos para as amostras de Nt-TiO <sub>2</sub> .....	53
Figura 26: Espectros de absorção das amostras de Nt-TiO <sub>2</sub> com diferentes comprimentos. ....	54
Figura 27: Voltametria linear das amostras de nanotubos com diferentes comprimentos, sob irradiação simulando a luz solar.....	55
Figura 28: Voltametria linear da amostra de Nt <sub>1</sub> -TiO <sub>2</sub> e de uma amostra de filme fino de TiO <sub>2</sub> depositado sobre um substrato de Titânio (Ti-FiFi).....	56
Figura 29: Voltametria linear com bloqueio da luz a cada intervalo de 0,1 V.....	57

Figura 30: Micrografias de $Nt_1-TiO_2$ com os respectivos tratamentos térmico por um período de 3 h em ar: a) sem tratamento; b) 300°C; c) 400°C; d) 500°C; e) 600°C; f) 900°C.....	58
Figura 31: Histogramas mostrando o diâmetro interno (a) e a espessura de parede dos nanotubos (b).....	59
Figura 32: Difratomogramas dos nanotubos de $TiO_2$ aderidos ao substrato de Ti metálico.....	60
Figura 33:a) Difratomogramas do substrato de Ti metálico e da camada barreira de óxido de titânio após a retirada dos nanotubos, b) difratograma dos nanotubos soltos da base do substrato de Ti metálico e a micrografia da amostra tratada termicamente a 900°C/3h. ....	61
Figura 34: Espectros de absorção das amostras de nanotubos como anodizado e após tratamento térmico a diferentes temperaturas. ....	62
Figura 35: Voltametria linear dos $Nt_1-TiO_2$ tratados em diferentes temperaturas. ....	63
Figura 36: Imagem de TEM da secção transversal de diferentes semicondutores depositados pela técnica de RF <i>magnetron sputtering</i> .....	64
Figura 37: Espectros de RBS para diferentes tempos de deposição de CdSe. ....	65
Figura 38: Curvas de corrente versus potencial de diferentes amostras sensibilizadas com clusters de CdSe depositados pela técnica de RF <i>magnetron sputtering</i> . ....	66
Figura 39: Espectros de RBS para as diferentes concentrações de CdSe.....	67
Figura 40: Imagens de MEV das amostras: a) $Nt_1-TiO_2/400$ , b) $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{05}$ , c) $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30}$ , d) $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{60}$ , e-f) as imagens de STEM mostram a distribuição de CdSe depositados por 30 min nos $Nt_1-TiO_2/400$ , g) análise de EDS na borda e no centro do nanotubo de $TiO_2$ com 30 min de deposição de CdSe. ....	68
Figura 41: Imagens de MEV-FEG da amostra $Nt_1-TiO_2/CdSe_{30}$ evidenciando a presença da forma tubular na superfície após a formação do material híbrido.....	69
Figura 42: Espectros de UV-Vis das amostras de $Nt_1-TiO_2/400$ com a deposição de CdSe em diferentes concentrações. ....	70
Figura 43: Voltametria linear das amostras com diferentes concentrações de CdSe sem e com tratamento térmico sob iluminação: a) 1 sol, b) somente espectro visível.....	72
Figura 44: Micrografias dos híbridos de $TiO_2/CdSe$ sobre nanotubos com diferentes tratamentos: a) como anodizado, b) 400°C, c) 500°C, d) 600°C. ....	74

Figura 45: Imagens de TEM de alta resolução de amostras de CdSe com 30 min de deposição sobre $Nt_1-TiO_2$ .....	75
Figura 46: Difratomogramas de amostras de CdSe depositadas em substratos com diferentes temperaturas de tratamento térmico. ....	76
Figura 47: Espectros de UV-Vis das amostras com diferentes tratamento térmicos no substrato de $Nt_1-TiO_2$ e posterior deposição de CdSe. ....	77
Figura 48: Medidas fotoeletroquímicas realizadas por voltametria linear para as amostras com diferentes tratamentos térmicos nos substrato e posterior deposição de CdSe com iluminação de: a) 1 sol, b) somente com espectro visível. ....	78
Figura 49: Voltametria cíclica de uma solução aquosa de 0,24 M de $Na_2S$ e 0,35 M de $Na_2SO_3$ . ....	79
Figura 50: Eficiência do sistema fotoeletroquímico para a amostra $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30}$ comparando os resultados sob iluminação de 1 sol e somente com os espectro visível. ....	81
Figura 51: Espectros de RBS das amostras $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30}$ e $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/300/30}$ . .	82
Figura 52: Imagens dos híbridos de $TiO_2/CdSe$ , onde o CdSe foi depositado sobre $Nt_1-TiO_2$ previamente tratados termicamente a 400°C (a) e 600°C (b) e após deposição do CdSe tratado a 300 °C. ....	83
Figura 53: Difratomogramas das amostras tratadas termicamente após a deposição de CdSe. ....	84
Figura 54: Espectros de absorção das amostras de híbridos tratadas a 300 C após a deposição de CdSe sobre substratos de $Nt_1-TiO_2$ .....	85
Figura 55: Medidas de voltametria linear sobre iluminação: a) 1 Sol, b) 1SolFR400. Amostras de CdSe depositado sobre $Nt_1-TiO_2$ com diferentes tratamentos térmicos tratadas termicamente em vácuo a 300°C por 3 horas.....	86
Figura 56: Eficiência com iluminação de: a) 1 Sol, b) somente luz visível, do sistema $Nt_1-TiO_2/CdSe_{30}$ após o tratamento térmico em vácuo a 300°C por 30 min. ....	87
Figura 57: Espectro de RBS das amostras tratadas termicamente em vácuo com diferentes temperaturas e tempos. ....	88
Figura 58: Micrografia das amostras de $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30}$ tratadas termicamente em vácuo por 30 min com a temperatura de: a) 400°C, b) 500°C.....	89
Fig. 59: Apresenta imagens de HRTEM para amostra $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/400/30}$ . ....	90

Figura 60: Voltametria linear das amostras $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$ com diferentes temperaturas de tratamento térmico em vácuo por 30 min. ....	91
Figura 61: Voltametria linear das amostras tratadas termicamente em diferentes tempos medidas com iluminação de: a) 1 Sol, b) somente com luz visível. ....	92
Figura 62: Medidas de IE para as amostras $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$ e $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$ . .	93
Figura 63: Apresenta medidas de IPCE para as amostras $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$ e $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$ . ....	94
Figura 64: Imagens de MEV da superfície $Nt-TiO_2$ e $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$ . ....	95
Figura 65. Eficiência de conversão de fóton incidente (IPCE) obtidos das amostras de nanotubos ( $Nt_1-TiO_{2/400}$ ) e $TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$ . ....	96
Figura 66: Medidas de voltametria linear e os respectivos cálculos de eficiência com iluminação de a,c) 1 sol, b,d) somente com a luz visível, para as amostras $Nt_1-TiO_{2/400}$ e $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$ . ....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Densidade energética de diferentes combustíveis. <sup>21</sup> .....	19
Tabela 2: Relação geral entre os parâmetros de anodização e as propriedades físicas finais dos nanotubos. ....	35
Tabela 3: Nomenclatura das amostras, tempo de deposição, tempo de tratamento térmico e temperatura de tratamento térmico.....	45
Tabela 4: Concentrações de Cd e Se para os diferentes tempos de deposição de CdSe sobre substrato de Si. ....	65
Tabela 5: Concentrações de Cd e Se para os diferentes tempos de deposição. ....	67
Tabela 6: Concentrações para as amostras tratadas termicamente em vácuo com diferentes temperaturas e tempo. ....	88

## RESUMO

Neste trabalho serão apresentados os resultados referentes à síntese e caracterização de materiais híbridos constituídos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e clusters de  $\text{CdSe}$  ( $\text{Nt-TiO}_2/\text{CdSe}$ ), além de sua aplicação em células fotoeletroquímicas utilizadas na produção de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). A primeira etapa do trabalho envolveu a síntese e caracterização dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Inicialmente foram encontradas as condições ótimas para síntese e tratamento térmico dos nanotubos. Foi observado que nanotubos de  $\text{TiO}_2$  apresentam melhor resposta fotoeletroquímica quando obtidos com cerca de  $1\ \mu\text{m}$  de comprimento, no entanto as temperaturas de tratamento térmico estudadas neste trabalho não afetaram significativamente seu comportamento fotoeletroquímico. A segunda etapa envolveu a utilização da técnica de *RF Magnetron Sputtering* para deposição de nanopartículas e clusters de  $\text{CdSe}$  sobre os nanotubos. Primeiramente foi realizado um estudo sobre a dependência das propriedades fotoeletroquímicas com a concentração de  $\text{CdSe}$  sendo a concentração ótima para este sistema de  $3,18 \times 10^{17}\ \text{at.cm}^{-2}$  de  $\text{Cd}$  e  $\text{Se}$ . Para avaliar o efeito da cristalinidade do  $\text{TiO}_2$  sobre a resposta fotoeletroquímica do sistema híbrido ( $\text{Nt-TiO}_2/\text{CdSe}$ ) antes da deposição de  $\text{CdSe}$  os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  foram submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Nesta etapa foi verificado um efeito significativo da temperatura de tratamento térmico dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  na formação do híbrido, o qual influenciou suas propriedades morfológicas, ópticas e fotoeletroquímicas. Adicionalmente, as amostras de nanotubos recobertos com  $\text{CdSe}$  foram submetidas a tratamentos térmicos em vácuo resultando em uma melhora significativa das suas propriedades fotoeletroquímicas. A maior fotocorrente foi obtida de uma amostra de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tratada termicamente a  $400^\circ\text{C}$  por 3h seguido da deposição de  $\text{CdSe}$  e tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$  por 30 min em vácuo, gerando uma densidade de corrente de  $1,9\ \text{mA.cm}^{-2}$  sob irradiação do espectro solar terrestre ou somente do espectro visível. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que o comportamento sinérgico do material híbrido produzido está relacionado a diminuição da resistência elétrica na interface  $\text{CdSe}/\text{TiO}_2$  e o consequente aumento da transferência de cargas do  $\text{CdSe}$  para  $\text{TiO}_2$  após o tratamento térmico em uma condição específica. De acordo com os resultados indiretos de produção de hidrogênio através de medidas de fotocorrente, podemos concluir que o material híbrido desenvolvido neste trabalho apresenta um grande potencial para geração de hidrogênio.

## ABSTRACT

In this work we present the results obtained from the synthesis and characterization of a hybrid materials consisting of TiO<sub>2</sub> nanotubes and CdSe clusters (CdSe/Nt-TiO<sub>2</sub>) as well as its application in photoelectrochemical cells used to produce hydrogen (H<sub>2</sub>). The primary step of this work was the synthesis and characterization of the TiO<sub>2</sub> nanotubes. At first, the ideal parameters for the synthesis and thermal treatment of the nanotubes were found. The best photoelectrochemical results were obtained from 1 micrometer long nanotubes, however the temperatures studied in this work are not found to have an effect on the photoelectrochemical behavior. The second part of this work concerned the use of RF Magnetron Sputtering to deposit CdSe nanoparticles and agglomerates on the TiO<sub>2</sub> nanotubes. From the study of the photoelectrochemical dependence on the CdSe concentration we have found the best concentration to be  $3.18 \times 10^{17}$  at.cm<sup>-2</sup> of Cd and Se. In order to evaluate the effect of TiO<sub>2</sub> crystallinity on the photoelectrochemical response of Nt-TiO<sub>2</sub>/CdSe, CdSe was deposited on TiO<sub>2</sub> nanotubes previously treated at different temperatures. The effect of the thermal treatment on the TiO<sub>2</sub> nanotubes before CdSe deposition resulted in improved optical, morphological and photoelectrochemical behavior. In addition the CdSe covered TiO<sub>2</sub> nanotubes were thermally treated under vacuum resulting in significant improvement of the photoelectrochemical properties. The highest photocurrent density was obtained from the samples thermally treated at 400°C before and after CdSe deposition, generating a photocurrent density of 1.9 mA/cm<sup>-2</sup> under simulated sun or visible light irradiation. The results obtained in this work strongly suggest a synergistic behavior in the hybrid material related to a decrease of the electrical resistance at the CdSe/TiO<sub>2</sub> interface, hence to an improvement of charge transfer from the CdSe to the TiO<sub>2</sub> after thermal annealing at specific conditions. According to the results obtained from indirect measurements of hydrogen production by measuring photocurrent, we conclude that the hybrid material developed in this work presents potential for hydrogen generation.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial, necessária para manter os modelos de crescimento econômico de diversos países, ainda é baseada principalmente em combustíveis fósseis. Esta fonte energética não renovável tem resultado em um grande aumento da concentração de gases poluentes na atmosfera terrestre. Devido à crescente consciência ambiental da sociedade, vários investimentos têm sido destinados ao desenvolvimento de novas tecnologias para produção de energia através de fontes limpas e renováveis.<sup>1-3</sup>

Dentro deste contexto, a produção de hidrogênio através da dissociação da água, demonstrada por Fujishima e Honda em 1972, tem sido uma das alternativas energéticas mais estudadas nos últimos anos.<sup>4</sup> O processo é baseado na utilização da radiação solar, fotocalisador de óxido metálico e um contra-eletrodo (metálico). Quando um pequeno potencial é aplicado, ocorre a formação de oxigênio no ânodo e de hidrogênio no cátodo. Através deste processo é possível se produzir energia renovável e limpa, e o hidrogênio obtido pode ser utilizado em uma célula combustível, gerando eletricidade. Desde a publicação deste trabalho, inúmeros sistemas baseados nesta tecnologia têm sido investigados com o objetivo de aumentar a eficiência de produção de hidrogênio e reduzir o potencial externo aplicado.<sup>5-7</sup>

Nos últimos anos nanocompósitos contendo  $\text{TiO}_2$  e semicondutores de baixo GAP, como CdSe, CdS e CdTe tem sido muito estudados e os resultados demonstram uma melhora na eficiência de produção de hidrogênio quando comparados a sistemas de um só componente.<sup>8-13</sup> A ampla utilização do  $\text{TiO}_2$  está relacionada a características como estabilidade química, baixo custo de obtenção e a facilidade de nanoestruturação em diferentes formatos.<sup>14-19</sup> Recentemente, a utilização do CdSe tem sido muito explorada devido a sua intensa absorção na região do visível, e da posição das bandas de valência e de condução permitirem a produção de hidrogênio e a transferência de elétrons excitados para o  $\text{TiO}_2$ .<sup>20-22</sup> Devido ao tempo de pesquisa relativamente curto sobre estes nanocompósitos, a compreensão do sistema ainda está em fase de desenvolvimento e efeitos térmicos e cinéticos na preparação dos compósitos ainda são objetos de estudo.<sup>8,10</sup> A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura descrevem a obtenção destes nanocompósitos através das rotas *sol-gel*, *spray pyrolysis* e deposição por banho químico.<sup>11,13,20,22-24</sup> Estas rotas utilizam agentes estabilizantes para partículas em solução e ligantes para promover a adsorção dos materiais. A utilização destas espécies pode resultar em um aumento significativo da resistência em série, impedindo a transferência de carga do sensibilizador para o nanotubo (Nt) de  $\text{TiO}_2$ .<sup>23,25,26</sup>

Este trabalho tem como objetivo obter e caracterizar nanocompósitos a partir de Nts-TiO<sub>2</sub> e aglomerados de CdSe, que não necessitem de estabilizantes ou ligantes, resultando interfaces de semicondutores que terão contato direto. Os resultados deste trabalho podem contribuir para a compreensão do efeito de espaçadores, na resistência a transferência de carga, o qual afetam a eficiência dos sistemas fotoeletroquímicos utilizados na geração de hidrogênio.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA - HIDROGÊNIO

Nos últimos anos, apesar de todos os esforços para substituir a matriz energética mundial de combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia, a emissão de gases poluentes continua aumentando significativamente.<sup>1-3,27</sup> De acordo com o Instituto de Energias Renováveis da Alemanha, a emissão de dióxido de carbono no ano de 2011 aumentou 2,5% somando um total de 34 bilhões de toneladas, sendo que no Brasil o aumento foi de 1,4% somando 424 milhões de toneladas a mais que a produção em 2010. Ainda, de acordo com este estudo após superar a atual crise econômica mundial a recuperação da indústria deve resultar em um aumento de mais 20% da emissão de dióxido de carbono até 2020, somando um total de 40 bilhões de toneladas a mais. O crescente aumento da demanda energética e o consequente aumento das emissões de gases poluentes são fatores que contribuem para desequilíbrio ambiental, que vem constantemente se agravando. Outro fator a ser observado é que as reservas de combustíveis fósseis não são inesgotáveis, e vários estudos preveem um possível esgotamento destas reservas nos próximos 100 anos.<sup>1-3</sup>

Neste contexto é clara a necessidade do desenvolvimento e utilização de formas alternativas de energia que utilizem fontes renováveis. Dentre as fontes renováveis e limpas que estão sendo exploradas, podemos citar energia hídrica, biomassa, eólica e a energia proveniente de radiação solar. A energia solar apresenta como características o fato de ser uma fonte de energia limpa, abundante e inacabável da perspectiva humana. A potência média da radiação solar que incide na terra é de 100 mW/cm<sup>2</sup>, excedendo em 10.000 vezes a demanda da energia mundial durante 1 ano.<sup>21,30,31</sup> Considerando um país como o Brasil, que possui uma posição geográfica privilegiada em relação à incidência solar, como é apresentado na Fig. 1, a utilização da energia é claramente um dos caminhos a ser seguido.

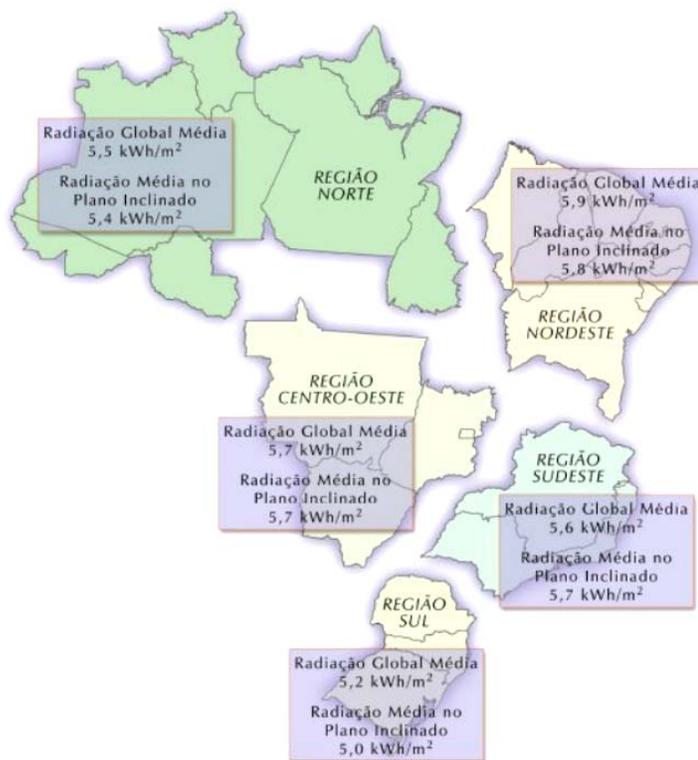


Figura 1: Apresenta a radiação média em cada uma das cinco regiões brasileiras.<sup>32</sup>

Apesar das diferenças climáticas do Brasil, que apresenta dimensões continentais, o país possui um bom nível médio de radiação solar de aproximadamente 5,4 kWh/m<sup>2</sup>dia. O maior contraste está no estado da Bahia, quase fronteira com estado do Piauí com 6,5 kWh/m<sup>2</sup>dia e no litoral norte de Santa Catarina com 4,25 kWh/m<sup>2</sup>dia. O potencial brasileiro para uso desta forma de energia é ainda mais evidente se o compararmos com países da União Europeia que realizam grandes investimentos nesta área, e que apresentam radiação solar média entre 0,9 a 1,85 kWh/m<sup>2</sup>dia.<sup>32</sup>

O aproveitamento da energia solar pode ser realizado através de forma passiva ou ativa.<sup>29,32</sup> A forma passiva consiste na utilização de tecnologias arquitetônicas, onde edifícios são construídos de forma que possibilitem a maior captação da radiação solar e posteriormente a utilização desta energia em sistemas de calefação. A forma ativa consiste em converter a radiação solar em outra forma de energia como a química, térmica ou elétrica. Dentro desta linha, painel fotovoltaico a base de silício, é uma das tecnologias mais promissoras para a geração de energia utilizando irradiação solar. Entretanto, o elevado custo na produção de silício com propriedades eletrônicas

adequadas tornam esta tecnologia muito cara e não acessível para uma grande parcela da população.<sup>29</sup> Com o objetivo de contornar estes problemas, células solares de terceira geração têm sido desenvolvidas, as chamadas células solares orgânicas, células solares sensibilizadas por corantes e células tandem, contudo estes dispositivos ainda não apresentam eficiência suficiente para ampla comercialização.<sup>33-35</sup>

Uma tecnologia alternativa que vem recebendo grande atenção da comunidade científica, como possível matriz energética para o futuro é a produção de hidrogênio a partir da dissociação da água. As vantagens desta tecnologia são a queima do hidrogênio sem produção de carbono, maior poder calorífico por unidade de massa (Tabela 1), e a possibilidade de produção de energia elétrica a partir de células combustível, apresentando na sua queima apenas água como subproduto. Quando comparamos com máquinas, térmicas que trabalham com uma eficiência de aproximadamente 32%, as células a combustível apresentam eficiência de 60 a 80%.<sup>21,27</sup>

Tabela 1: Densidade energética de diferentes combustíveis.<sup>21</sup>

Combustível	Densidade Energética (25 °C, 1 atm)
Hidrogênio	141 kJ/g
Gasolina	47 kJ/g
Diesel	45 kJ/g
Metano	56 kJ/g
Propano	51 kJ/g
Metanol	20 kJ/g
Etanol	26 kJ/g

Como é apresentado na Tabela 1, o hidrogênio possui uma densidade energética 3 vezes maior que combustíveis fósseis baseados em carbono como gasolina, diesel, metano e propano. A observação desta propriedade o torna ainda mais promissor para utilização como fonte de energia renovável e limpa.

Embora hidrogênio possa ser obtido a partir de água, atualmente a sua produção é principalmente realizada a partir da reforma do gás natural, a qual é constituída por metano, e através da gaseificação do carvão, ou seja, rotas que resultam na emissão de dióxido de carbono. A Fig. 2a mostra a proporção de hidrogênio obtido de diversas fontes e a Fig. 2b a proporção de hidrogênio consumido.

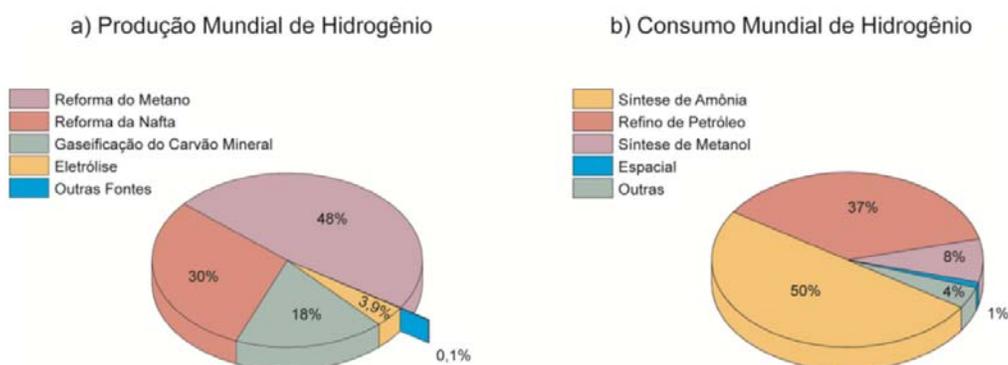


Figura 2: a e b) Percentuais da produção e consumo mundial de hidrogênio, respectivamente.<sup>21,36</sup>

Como pode ser observado na Fig. 2b, os maiores consumidores de hidrogênio são as indústrias químicas de síntese e petroquímicas com 95% do mercado, e os outros consumidores em uma proporção bem menor. Através de uma análise da Fig. 2a é possível observar que somente cerca de 3,9% do hidrogênio produzido é obtido através da eletrólise da água. Embora esta rota não gere carbono, para haver produção em larga escala é necessário a aplicação de altos potenciais elétricos, que neste caso é gerado a partir da energia elétrica produzida por combustíveis fósseis, perdendo o conceito de uma energia renovável e limpa.

No século XX, mais precisamente no ano de 1972 foi obtido um grande avanço na tecnologia de produção de H<sub>2</sub>, a partir da fotoeletrólise da água desenvolvido por Fujishima e Honda.<sup>4</sup> Este método se diferencia do processo de eletrólise tradicional, pois utiliza a energia solar para promover a criação de um par elétron-buraco, resultando na necessidade de um menor potencial aplicado para promover a eletrólise da água (da ordem de 0,4 V / ~ 4 vezes menor). Esta técnica possibilitou a utilização de semicondutores extremamente baratos, tendo como destaque o dióxido de titânio utilizado por Fujishima e Honda. Este processo ficou conhecido como *Overwall Water*

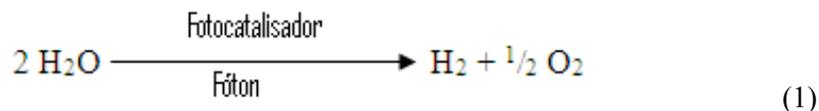
*Splitting* (OWS).<sup>4</sup> A partir deste conceito surgiram inúmeras pesquisas sobre fotocatalisadores e produção de hidrogênio, sem a necessidade do potencial aplicado, a chamada fotólise.<sup>16,21,29,37</sup> Contudo esta tecnologia ainda apresenta algumas limitações que impossibilitam a sua aplicação em larga escala, dentre elas, a necessidade de utilizar álcoois para aumentar a velocidade e a eficiência da reação, resultando na produção de gases poluentes como dióxido de carbono.<sup>29</sup> Além disso, este processo apresenta baixa eficiência e não pode alimentar continuamente uma célula combustível, sendo necessário se armazenar o H<sub>2</sub> produzido tornando o seu custo muito elevado.

Na década de 90, no *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) foi desenvolvido um sistema híbrido que resultou em um segundo avanço no desenvolvimento de células fotoeletroquímicas (PEC) para produção de hidrogênio. Este sistema consiste na utilização de uma célula fotovoltaica em conjunto com a PEC, desta forma o potencial necessário para realização do processo de quebra da molécula da água é fornecido através de um sistema que também produz energia através de uma fonte renovável e limpa.<sup>38</sup> É importante ressaltar que devido ao potencial auxiliar das PECs ser relativamente baixo (~0,4 V), células solares sensibilizadas por corante podem ser eficientemente utilizadas para alimentar o processo de fotoeletrólise, tornando o custo do sistema completo mais baixo.

## 2.2. PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> A PARTIR DE UMA CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA (PEC)

### 2.2.1. Aspectos gerais

A produção de hidrogênio a partir da quebra da molécula da água pode ser realizada com auxílio da radiação eletromagnética proveniente do sol incidindo sobre um semicondutor, esta é absorvida gerando um par elétron-buraco e conseqüentemente resultando na formação de oxigênio e hidrogênio, como representado na Equação 1.<sup>31</sup>



Esta reação envolve dois mols de elétrons, cada um com energia igual a 1,23 eV, que é a energia de uma onda eletromagnética com comprimento de onda de aproximadamente 1000 nm, porém a água não absorve luz nesta região e em

comprimento de onda menores. Dessa forma é necessário a utilização de um semicondutor que absorva luz na faixa do visível, gerando um elétron excitado, possibilitando a reação de produção de hidrogênio.<sup>39</sup>

### 2.2.2. Mecanismos de uma PEC

Geralmente as células fotoeletroquímicas consistem em três eletrodos imersos em solução eletrolítica. Estes eletrodos são denominados comumente de eletrodo de trabalho (WE); contra-eletródo (CE) e eletrodo de referência (RE). Normalmente o WE é constituído de um semicondutor, o qual será iluminado pela radiação solar e na sua superfície ocorrerão reações químicas. O CE é constituído de um metal com baixa reatividade química, geralmente de platina (Pt), de modo que não sofra corrosão quando em contato com a solução eletrolítica, pois na sua superfície também ocorrerão reações químicas. O RE geralmente utilizado é de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).<sup>27</sup> A Fig. 3 apresenta um esquema de uma PEC convencional de três eletrodos.

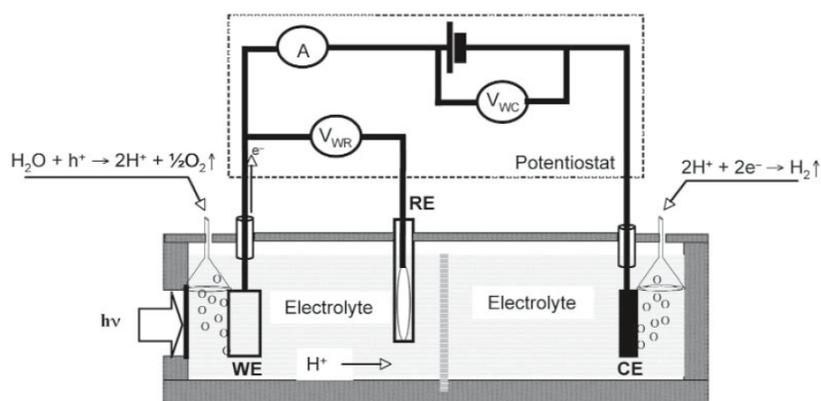


Figura 3: Esquema de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica convencional de três eletrodos.<sup>27</sup>

A Figura 3 apresenta a configuração de uma PEC utilizando um semicondutor do tipo-n como WE. Quando o semicondutor tipo-n (WE) é iluminado por fótons com energia ( $h\nu$ ) maior ou igual a energia de gap (GAP) do semicondutor, elétrons são promovidos do topo da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e podem migrar para o circuito externo chegando ao CE e realizando o processo de redução da água. Os buracos criados na BV do WE serão responsáveis pelas reações de oxidação da água.<sup>27</sup> Estas reações estão representadas nas seguintes equações:

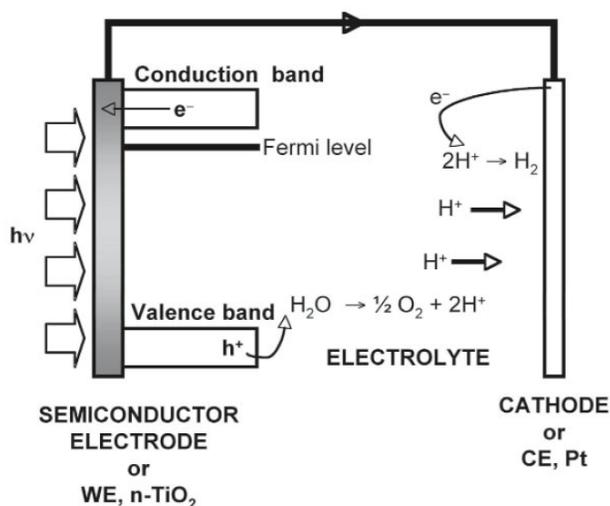
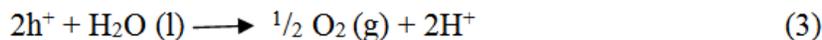
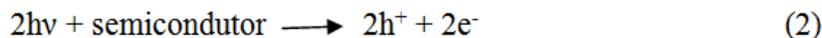


Figura 4: Mecanismos de funcionamento de uma PEC e processos de oxidação e redução da água.<sup>27,39</sup>

A Fig. 4 ilustra estas reações ocorrendo em uma célula fotoeletroquímica, utilizando um semicondutor do tipo-n. Como pode ser observado oxigênio é produzido através da oxidação da água na banda de valência do semicondutor e o hidrogênio é produzido pela redução da água no contra eletrodo. A utilização de um semicondutor do tipo-p irá resultar na produção de hidrogênio (cátodo) e na Pt (ânodo) ocorrerá a produção de oxigênio.

### 2.2.3. Interface semicondutor/eletrolito

Quando um semicondutor é imerso em uma solução eletrolítica, ocorre instantaneamente um desequilíbrio de cargas na sua interface, e como consequência ocorrerá a migração de cargas na interface semicondutor/eletrolito até que o potencial eletroquímico alcance o equilíbrio,  $E_F = E_{f, REDOX}$ .<sup>27</sup>

Em um semicondutor tipo-n, geralmente a energia do nível de Fermi é maior que o potencial eletroquímico do par redox e o equilíbrio na interface ocorre pela transferência de cargas da superfície do semicondutor para o eletrólito. As cargas positivas irão se acumular no semicondutor ocasionando o dobramento das BC e BV

para potenciais mais positivos (chamada zona de depleção). No eletrólito também ocorrerá um acúmulo de íons (de sinal oposto ao excesso de carga no semiconductor) na interface semiconductor/eletrólito que estão adsorvidos na superfície do semiconductor, formando a camada de Helmholtz. Para um semiconductor tipo-p onde o nível de Fermi tipicamente é menor que potencial do par redox, elétrons irão fluir do eletrólito para o semiconductor, para que o sistema alcance o equilíbrio. Esta migração irá carregar negativamente a zona de depleção, ocasionando o dobramento das BC e BV para potenciais mais negativos. A partir do equilíbrio do potencial eletroquímico, as transferências de cargas são interrompidas.<sup>27,39,40</sup> A Fig. 5 ilustra os dois mecanismos descritos acima.

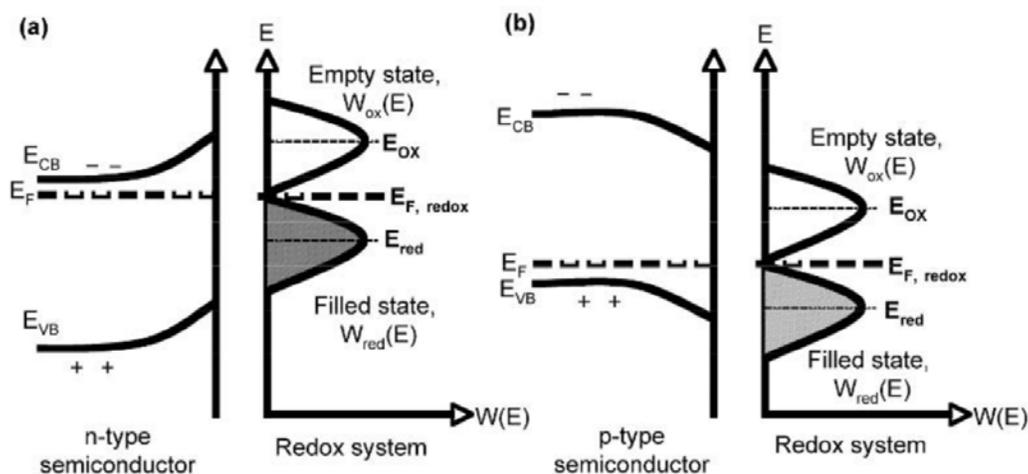


Figura 5: Distribuição de energia na interface de um semiconductor e um eletrólito no equilíbrio para um semiconductor tipo n e p, respectivamente.<sup>27</sup>

A zona de depleção e a dupla camada de Helmholtz, formam uma junção entre semiconductor/eletrólito que é caracterizada por um intenso campo elétrico. Na zona de depleção a queda de potencial ocorre a uma distância maior que a queda de potencial da dupla camada de Helmholtz. Portanto, com duas regiões iguais, porém com sinais contrários, a capacitância da dupla camada será muito maior do que a da zona de depleção. Sob estas condições o potencial da dupla camada de Helmholtz é considerado constante, com as mudanças do potencial aplicado entre os eletrodos, semiconductor e o de referência, governados pela zona de depleção<sup>40</sup>.

Em um semiconductor, por exemplo, tipo-n, irradiado com luz com energia maior que o GAP, pares elétron-buraco serão gerados e resultarão na diminuição do

dobramento das BC e BV e em um novo posicionamento do nível de Fermi do semicondutor em relação ao potencial de redução do eletrólito. Essa diferença  $V_{ph} = E_{f,n} - E_{f, redox}$  é a força eletromotriz gerada pela da célula<sup>27</sup> (Fig. 6).

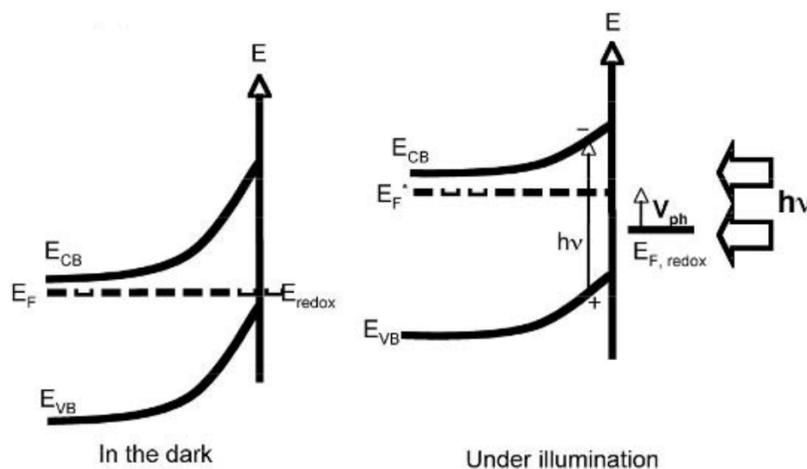


Figura 6: Esquema das bandas de energia de um semicondutor sem e com iluminação.<sup>27</sup>

#### 2.2.4. Estrutura de bandas de uma PEC

Considerando a estrutura de uma célula fotoeletroquímica típica, onde o WE é um semicondutor tipo-n e o CE é um metal, o diagrama de bandas da célula é ilustrado na Fig. 7.

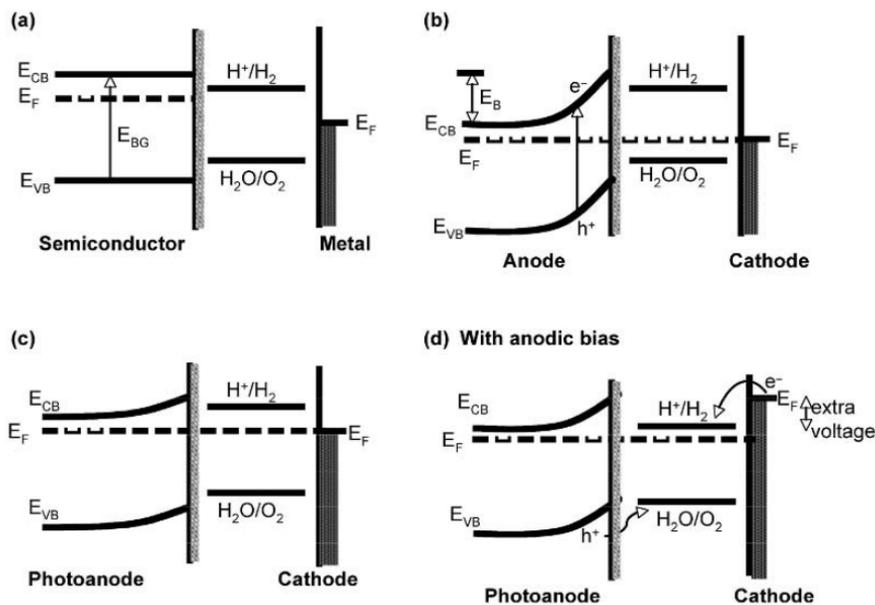


Figura 7: Estrutura de bandas de uma PEC: a) sem contato WE e CE, b) contato entre WE e CE, c) sob iluminação e, d) com aplicação de um potencial.<sup>27</sup>

Na Fig. 7a não há contato entre o WE e o CE e não se observa equilíbrio do potencial eletroquímico. Na Fig. 7b ainda sem iluminação ocorre o contato entre os dois eletrodos. Isso leva a transferência de carga saindo do semiconductor para o contra eletrodo, até que as funções trabalhos dos dois eletrodos cheguem ao equilíbrio. Como resultado desta transferência de cargas ocorre o dobramento das BC e BV. Entretanto os níveis de energia não são favoráveis à decomposição da água, já que o nível de energia necessário para a redução está acima do nível de Fermi do cátodo. Na Fig. 7c após iluminação o potencial de superfície do semiconductor e o potencial de redução da água ficam mais baixos, porém o nível de Fermi do cátodo continua abaixo, impossibilitando a reação. Na Fig. 7d é aplicado um potencial externo, que funciona como um potencial extra ao sistema, o que implica em dois fenômenos: *i*) a energia de Fermi do catodo ficou acima do potencial de redução, possibilitando o fluxo de corrente, *ii*) ocorreu o aumento do dobramento das bandas do semiconductor e o conseqüente aumento do campo elétrico auxiliando na separação das cargas do semiconductor.<sup>27</sup>

### 2.2.5. Eficiência de uma PEC

O cálculo da eficiência ( $\eta$ ) de uma PEC onde é utilizado um potencial externo aplicado é descrito pela Equação 5.<sup>11,27,41-43</sup> Para este cálculo são necessárias as seguintes considerações: *i*) não ocorrem reações de corrosão nos eletrodos; *ii*) e todo elétron gerado é utilizado para conversão de H<sub>2</sub>. Para que o cálculo seja mais próximo da realidade deveria ser utilizada a configuração de dois-eletrodos e não a de três-eletrodos, que é na verdade a mais utilizada nas PECs.<sup>27</sup>

$\eta$  (%) = (energia armazenada como H<sub>2</sub> – energia de entrada da fonte externa) / potência da fonte luminosa incidente)

$$\eta (\%) = [ j_p(E^\circ - | E_{\text{aplicado}} |) / I_0 ] \times 100 \quad (5)$$

Onde  $j_p$  é a densidade de fotocorrente em mA.cm<sup>-2</sup>,  $I_0$  é a intensidade de incidência de luz em mW/cm<sup>2</sup> e  $E^\circ$  é o potencial de redução padrão de um dado par redox. Em muitos trabalhos científicos são utilizados eletrólitos que contem sulfetos na sua composição, no entanto para o cálculo da eficiência em alguns destes trabalhos utilizam o potencial padrão de redução da água ( $E^\circ = 1,23$  V vs NHE (*normal hydrogen*

*electrode*)), o que pode superestimar os resultados.<sup>11</sup> Este tema será abordado com mais detalhes no subcapítulo 3.5.7. O  $E_{\text{aplicado}}$  é a energia de entrada da fonte externa, que pode ser obtida pela Equação 6:

$$E_{\text{aplicado}} = (E_{\text{medido}} - E_{\text{voc}}) \quad (6)$$

sendo,  $E_{\text{medido}}$  (vs Ag/AgCl) é o potencial medido do eletrodo e  $E_{\text{voc}}$  (vs Ag/AgCl) é o potencial de circuito aberto medido, em ambos os casos as medidas foram realizadas no mesmo eletrólito e com a mesma iluminação que foi medida a  $j_p$ .<sup>11,27,41-43</sup>

### 2.2.6. Agente de sacrifício

Agentes de sacrifício são muito utilizados em processos fotocatalíticos, para aumentar a eficiência destes sistemas.<sup>12,13,21,29</sup> Em alguns processos se utilizam álcoois misturados em água para aumentar a efetividade das reações. Isso se deve ao fato de que a BV do semiconductor tem a capacidade de oxidar os compostos orgânicos em tempos menores, evitando a recombinação do par elétron-buraco e aumentando a produção de  $H_2$ .<sup>21,31</sup> Sulfetos são agentes de sacrifício que tem sido muito utilizados para evitar a corrosão dos fotoeletrodos compostos por sulfetos, selenetos e teluretos.<sup>12,13,44</sup> Devido a estes compostos apresentarem potencial de oxidação menor que o da água, eles inibem a produção de oxigênio, evitando perda de atividade dos fotoeletrodos. Em geral são utilizados em uma mistura  $Na_2S + Na_2SO_3$ , como é demonstrado na Fig. 8.

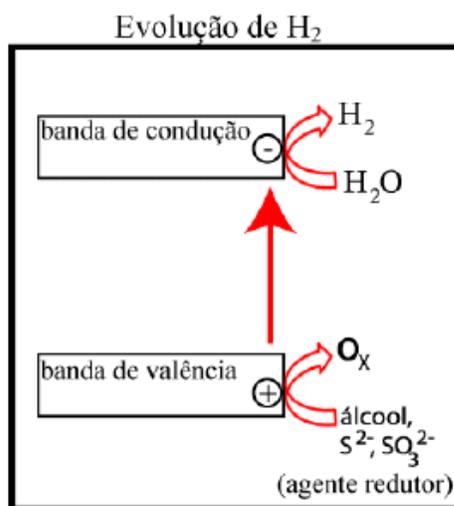
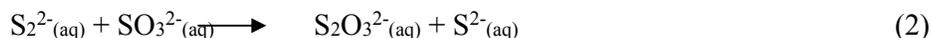


Figura 8: Reação de decomposição da molécula de água utilizando diferentes agentes de sacrifício.<sup>21</sup>

Em geral, o  $S^{2-}$  age como um “removedor” de buracos, sendo oxidado conforme descrito na reação 1 prevenindo, por exemplo, a corrosão do CdSe. O  $SO_3^{2-}$  é adicionado para aumentar a produção de hidrogênio no cátodo conforme é demonstrado na reação 2.<sup>12,13,44,45</sup>



Um fato muito interessante e que vem a contribuir para o caráter sustentável desta tecnologia, é que estes agentes de sacrifício podem ser obtidos a partir de resíduos industriais. Os sulfetos, por exemplo, são resíduos na cadeia produtiva do couro. A cada processamento de 1 tonelada de couro salgado são produzidos 200 – 250 kg de couro acabado e 3 – 10 kg de sulfetos, entre outros poluentes que tem um grande impacto ambiental. Em 2009 o Brasil foi o terceiro maior exportador mundial de couro e a região sul neste mesmo ano teve uma parcela de 40% do mercado brasileiro.<sup>46-48</sup>

### 2.2.7. Considerações finais de um sistema fotoeletroquímico

A partir das discussões realizadas nos subcapítulos anteriores sobre as condições termodinâmicas para que ocorra a decomposição da água a partir de células fotoeletroquímicas, alguns pontos devem ser destacados para o bom funcionamento da mesma:

- i) A borda da banda de condução e da banda de valência do semicondutor tem que estar acima e abaixo dos potenciais de redução e oxidação do par redox a ser utilizado, respectivamente. A Fig. 9 ilustra este comportamento para a água. É importante destacar que todos semicondutores capazes de oxidar a água, também serão capazes de oxidar o par redox utilizando sulfetos, devido ao seu potencial de oxidação em relação à água ser menos positivo.

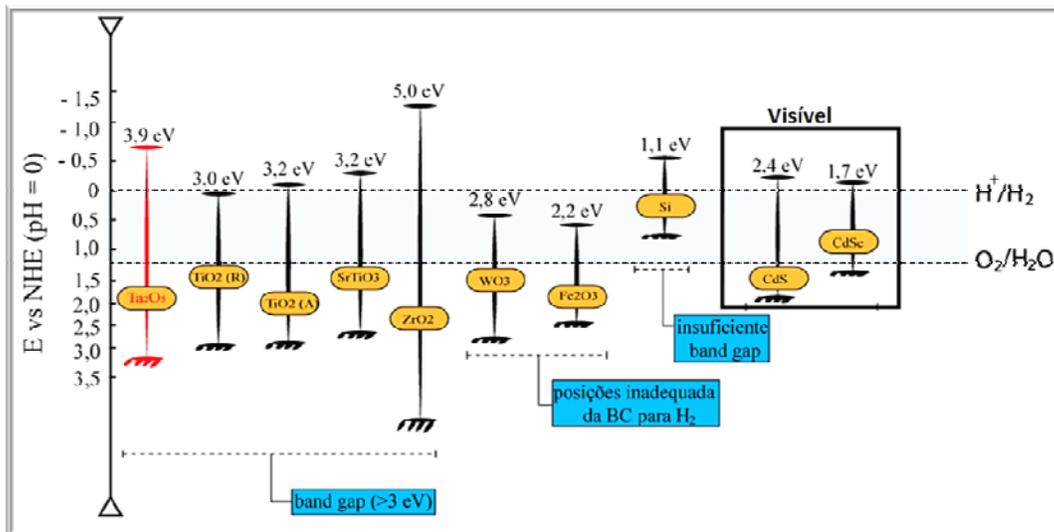


Figura 9: Relação entre o potencial de redução da água vs NHE e as posições das bandas de energias de semicondutores.<sup>21,27,29,31</sup>

A Fig. 9 mostra diversos semicondutores que podem ser utilizados para decomposição da água, contudo a maioria possui um GAP elevado, inviabilizando a sua utilização eficiente. Contudo  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e Si embora absorvam luz na faixa do visível, apresentam níveis de BV e BC que não possibilitam a redução ou oxidação da água. Dentre os semicondutores viáveis, o CdSe e o CdS apresentam características ideais para o processo de decomposição da água, pois sua BC e BV estão em posições adequadas e apresentam absorção na região do visível. Abaixo estão descritas as características que tornam o CdSe um semiconductor ideal para processos fotocatalíticos.

ii) A estabilidade química do semiconductor é uma característica muito importante, já que os buracos gerados podem resultar na oxidação do próprio semiconductor, inviabilizando sua utilização.<sup>39</sup> O CdSe, semiconductor escolhido neste trabalho, apresenta a desvantagem de ser suscetível a oxidação. Entretanto, a literatura descreve inúmeros trabalhos onde sistemas estáveis são obtidos através da utilização de agentes de sacrifício (discutido com mais detalhe no capítulo 2.2.6), inibindo a oxidação de materiais a base de sulfetos e ou selenetos.<sup>10,19,44</sup>

iii) Para obter sistemas eficientes é necessário que os filmes de CdSe sejam espessos o suficiente para absorver o máximo de luz, mas sem comprometer a resistência em série do dispositivo. Em alguns casos são produzidos filmes espessos ou aglomerados de nanopartículas para o máximo aproveitamento

da absorção solar, entretanto, a baixa condutividade destes fotoeletrodos torna estes sistemas ineficientes.<sup>13</sup> Considerando a relação entre absorbância e condutividade, a utilização de nanotubos proporciona um sistema que pode possibilitar a obtenção de filmes mais espessos que apresentem menor resistência elétrica (Fig. 10).

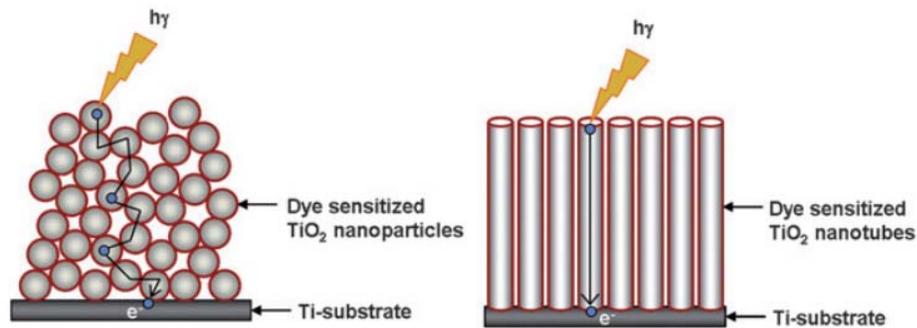


Figura 10: Esquema ilustrativo mostrando diferentes caminhos que os elétrons devem percorrer através de uma estrutura de nanopartículas e nanotubos.<sup>49</sup>

Como pode ser observado na Fig. 10 o transporte eletrônico em nanopartículas é realizado principalmente por “saltos” de uma nanopartícula para outra, encontrando inúmeras barreiras como limites de grãos, estados de superfícies, etc. Isso torna a condutividade do sistema muito lenta, enquanto que em nanotubos que apresentam paredes finas o suficiente para que ocorra confinamento quântico, a condutividade é preferencialmente unidimensional, resultando em melhor transporte eletrônico.<sup>13,49</sup>

Considerando a utilização de CdSe ou CdS como sensibilizador, a sua nanoestruturação na forma de nanotubos é extremamente difícil, através dos processos de síntese conhecidos. Portanto, a obtenção de materiais híbridos são uma rota mais viável, para se obter um fotoanodo com boa condutividade e alta absorbância. Neste contexto, o TiO<sub>2</sub> pode ser facilmente nanoestruturado na forma de tubos, além disso o topo de sua BC está localizado abaixo do topo da BC do CdSe, possibilitando a transferência de elétrons.<sup>13,19</sup> A Fig. 11 apresenta a relação dos topos das BC do TiO<sub>2</sub> e do CdSe com diferentes tamanhos de partículas, bem como um esquema dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> decorados com CdSe, obtidos pela técnica de *spray pyrolysis*.<sup>11</sup>

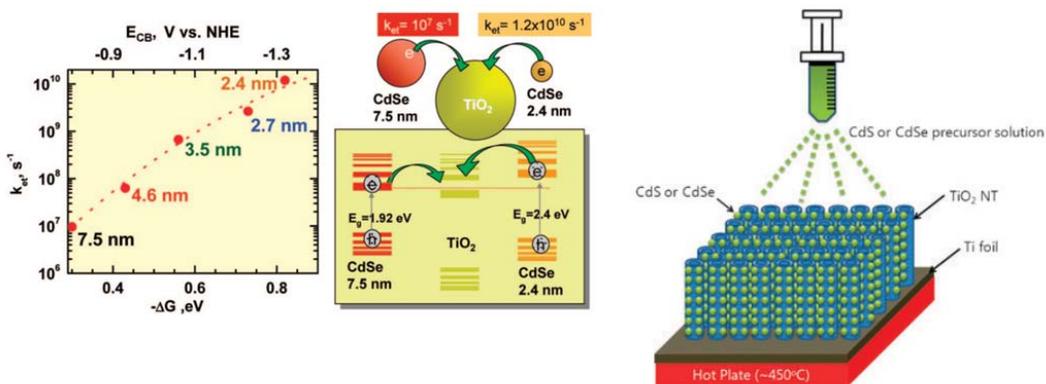


Figura 11: Esquemas mostrando a dependência do gap com o tamanho da nanopartícula, relação entre o topo da BC do CdSe e do TiO<sub>2</sub> e esquema de CdSe decorando a superfície de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.<sup>11</sup>

Como observado através da Fig. 11, a combinação de Nt-TiO<sub>2</sub> e CdSe possibilita a obtenção de um material híbrido com excelente relação entre absorção da radiação solar e condutividade.<sup>13</sup> Entretanto, este sistema apresenta algumas limitações que serão discutidas no próximo subcapítulo, bem como algumas propostas alternativas para sua melhoria. Contudo, a melhora desta configuração para sua aplicação como um fotoanodo em uma célula fotoeletroquímica possui excelentes perspectivas.

### 2.3. LIMITAÇÕES E ALTERNATIVAS DE UM SISTEMA HÍBRIDO Nt-TiO<sub>2</sub>/CdSe PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>

Em sistemas híbridos a interface entre o sensibilizador (por exemplo, o CdSe) e os Nt-TiO<sub>2</sub> é extremamente importante para uma boa eficiência na transferência de carga. Atualmente estes sensibilizadores são obtidos principalmente pelos métodos de sol-gel, *spray pyrolysis*, deposição por banho químico, etc.<sup>8,13,18,24,25</sup> Nestes métodos são utilizados ligantes ou agentes estabilizantes para a produção destes sensibilizadores, como é demonstrado na Fig. 12.

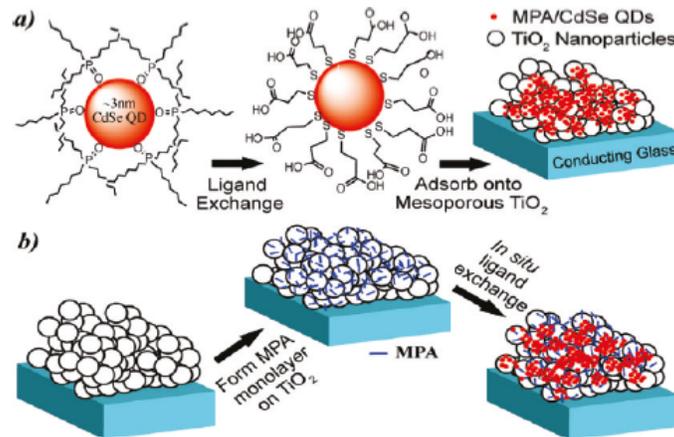


Figura 12: Esquema de duas rotas para ligar os pontos quânticos em NPs de  $\text{TiO}_2$ : a e b) sem e com a adsorção de MPA nas NPs de  $\text{TiO}_2$  antes da deposição dos pontos quânticos, respectivamente.<sup>25</sup>

A utilização destes métodos e consequentemente a utilização de agentes estabilizantes e ou ligantes podem gerar um aumento de resistência elétrica em série, dificultando a transferência de carga do CdSe para o  $\text{TiO}_2$ . Neste tipo de sistema para que ocorra a transferência de cargas entre o sensibilizador e o  $\text{TiO}_2$ , o elétron terá que atravessar no mínimo duas interfaces, como segue os esquema abaixo:

**Sensibilizador - ligante e ou agente estabilizante - Nt- $\text{TiO}_2$**

**Eletrólito - ligante e ou agente estabilizante – sensibilizador**

Para este sistema, considerando que este é um processo cíclico, o elétron proveniente do eletrólito terá que atravessar no mínimo quatro interfaces até alcançar o eletrodo coletor, portanto, a probabilidade de recombinação de cargas é relativamente alta. Para diminuir o número de interfaces e consequentemente a resistência elétrica em série e os processos de recombinação de carga, torna-se necessário a produção de sensibilizadores estáveis, que possuam uma boa interação com o  $\text{TiO}_2$  e que não necessitem de camadas de ligantes, ou seja, sensibilizadores que sejam obtidos através de uma rota limpa e eficiente. Para este propósito, a técnica de RF *magnetron sputtering* é um dos processos mais utilizados para se obter estruturas ultrapuras.<sup>50-53</sup> Esta técnica é muito versátil, possibilitando que sensibilizadores possam ser depositados em altas concentrações, em poucos minutos, sem gerar resíduos, possibilitando o controle de

tamanho de partícula, co-deposição de materiais diferentes, etc (os dois últimos fatores também podem ser obtidos pelas rotas tradicionais citadas anteriormente).

#### 2.4. SÍNTESE DE NANOTUBOS A PARTIR DA TÉCNICA DE ANODIZAÇÃO

A técnica de anodização é um dos processos eletroquímicos mais utilizados para oxidação de metais. Desde o século XX esta técnica vem sendo amplamente utilizada em metais como titânio, alumínio, tântalo, nióbio, entre outros.<sup>21,54</sup> Os principais parâmetros que influenciam no processo de anodização são: metal utilizado, potencial aplicado, taxa de subida do potencial, composição e pH do eletrólito, tempo de anodização, distância entre os eletrodos, agitação e temperatura da solução. Os ajustes de todos estes fatores é muito importante para se obter a estrutura desejada e também manter a reprodutibilidade do sistema.<sup>29,55,56</sup> A Fig. 13a apresenta a forte influência das condições de anodização, mostrando a diferença entre a formação de uma camada barreira e a formação de nanotubos de TiO<sub>2</sub> dependendo do eletrólito utilizado. A Fig. 13b mostra uma micrografia de nanotubos de TiO<sub>2</sub> formados a partir de um substrato de Ti metálico.

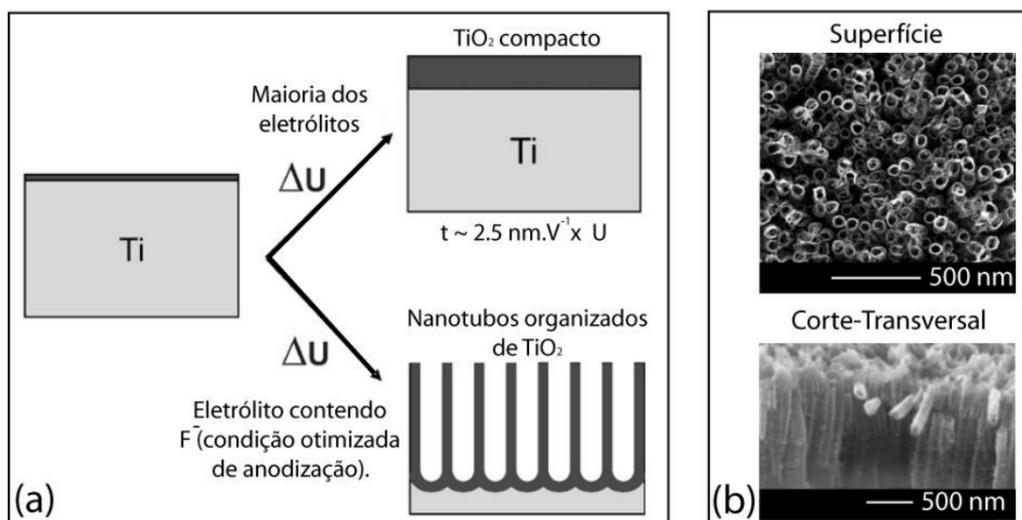


Figura 13: a) Desenho esquemático mostrando a dependência das condições de anodização (potencial aplicado e eletrólito) no controle da estrutura de formação do TiO<sub>2</sub>. b) Micrografia da superfície e seção transversal de nanotubos de TiO<sub>2</sub> formados pelo processo de anodização a partir de um substrato de Ti metálico.<sup>54</sup>

A formação destes óxidos metálicos e a formação de nanotubos durante o processo de anodização ocorre a partir de uma intensa “disputa” entre os processos de

formação de um óxido e a dissolução química, que são demonstrados nas reações 3 e 4, respectivamente.<sup>29,57</sup>



Esta disputa vai depender principalmente da composição, pH do eletrólito e do potencial aplicado. A primeira etapa de oxidação do metal é gerada pelos íons de  $\text{O}^{2-}$  da água. A formação dessa camada será controlada pelo potencial aplicado, o qual irá gerar um campo elétrico (E). O campo elétrico irá auxiliar na direção dos íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{M}^{4+}$  através do óxido. A segunda etapa vai depender fortemente do eletrólito e sua concentração, por exemplo, na presença de íons de flúor se formam complexos metálicos de  $[\text{MeF}_6]^{2-}$ .<sup>21,57</sup> Íons fluoreto são muito utilizados devido a sua solubilidade em diversos eletrólitos e ao seu pequeno raio atômico, que possibilita sua difusão em óxidos com aplicação de um campo elétrico. A Fig. 14 ilustra os mecanismos para a formação de nanotubos de óxidos metálicos, ilustrando a “disputa” entre oxidação e dissolução.

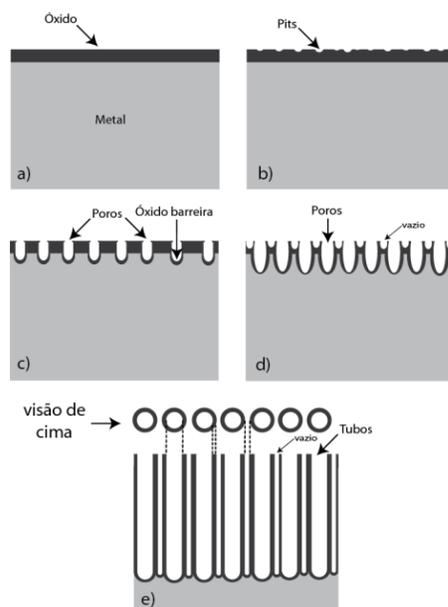


Figura 14: Esquema de formação de nanotubos de óxidos metálicos. a) formação da camada de óxido compacta; b) formação de buracos (*pits*) na camada de óxido; c) crescimento dos *pits* em forma de poros; d) formação de vazios entre os nanoporos pela dissolução auxiliada pelo campo elétrico aplicado; e) nanotubos completamente formados, visão da seção transversal e do topo.<sup>21,58,59</sup>

Na primeira etapa (Fig. 14) é formada uma camada de óxido metálico compacto sobre a superfície do metal. A seguir devido à dissolução causada pela presença de íons fluoretos, começam a se formar pequenos poros (*pits*) desuniformes, sendo que nestes *pits* o campo elétrico começa a ficar mais intenso. O diâmetro dos poros está ligado proporcionalmente ao potencial aplicado, porém é bom salientar que existe um valor mínimo e máximo de potencial aplicado para que seja possível a formação de nanotubos em cada condição de anodização. Após delimitação entre um poro e outro, a sua profundidade aumenta. Nestas regiões o campo elétrico fica mais intenso resultando em uma maior dissolução, isto resultara na formação dos nanotubos e a consequente formação de espaços vazios entre as paredes dos mesmos. O comprimento dos nanotubos será independente do tempo de anodização somente quando ocorrer um equilíbrio entre o processo de oxidação eletroquímica e a taxa de dissolução química da superfície do topo dos nanotubos.<sup>21</sup> A influência de outros fatores citados anteriormente pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2: Relação geral entre os parâmetros de anodização e as propriedades físicas finais dos nanotubos.

<b>Propriedade Física dos Nanotubos</b>	<b>Parâmetros de Anodização</b>
Adesão	Taxa de subida do potencial Temperatura da solução
Diâmetro	Potencial
Taxa de Crescimento	Potencial, Distância entre os eletrodos Concentração e ou pH Agitação da solução e temperatura
Comprimento	Tempo de anodização
Organização e Alinhamento	Polimento ou defeitos do substrato Tipo de agitação da solução

A Tabela 2 sugere parâmetros gerais que devem ser observados para obtenção dos nanotubos com as dimensões desejadas, ressaltando que o tipo de substrato metálico utilizado é de suma importância.

#### **2.4.1. Cristalização de nanotubos de TiO<sub>2</sub>**

A cristalização de TiO<sub>2</sub> *bulk* é bem conhecida, com temperaturas bem definidas de transições das fases amorfa-anatase e anatase-rutila. Entretanto, isto não se aplica a nanotubos de TiO<sub>2</sub> e este processo é objeto de muitas discussões na literatura, devido a sua importância em aplicações fotocatalíticas.<sup>60-63</sup> A fase cristalina do material é um fator preponderante no transporte de carga e a identificação errônea das fases prejudica o entendimento e o aprimoramento dos sistemas fotocatalíticos. Em alguns trabalhos utilizando nanotubos de TiO<sub>2</sub>, mudanças nos sistemas fotoeletroquímicos são atribuídos ao aparecimento da fase rutila, devido a suas propriedades distintas da fase anatase, contudo esta conclusão podem não estar completamente correta.

A transformação de fase anatase-rutila pode ser influenciada por vários fatores, dentre eles: atmosfera de tratamento térmico, dopantes, geometria (nanotubos, *bulk*, nanopartícula). Alguns estudos verificaram que a presença de dopantes como manganês e vanádio podem criar sítios com defeitos. Isso facilita energeticamente a difusão de átomos para outras posições da rede cristalina e reduz a temperatura de transformação de fase anatase-rutila.<sup>64</sup> Outro fator importante, é que nanotubos de TiO<sub>2</sub> produzidos pela técnica de anodização possuem muitas vacâncias de oxigênio, o que propiciou a investigação da interferência desses sítios vacantes na transformação de fase.<sup>31</sup> Foram realizados experimentos de tratamentos térmicos com Ar e CO para evitar a ocupação destes sítios. Então, verificou-se que a temperatura de transição de fase diminuiu novamente. Estes estudos contribuíram para elaboração do modelo apresentado na Fig. 15, já que a região onde possui a maior quantidade de vacâncias de oxigênio após o processo de anodização é a interface entre substrato de Ti metálico e nanotubos.<sup>63,64</sup> A Fig. 15 apresenta dois modelos para a evolução de cristalização de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, levando em conta a presença e ausência do substrato de Ti metálico, respectivamente.

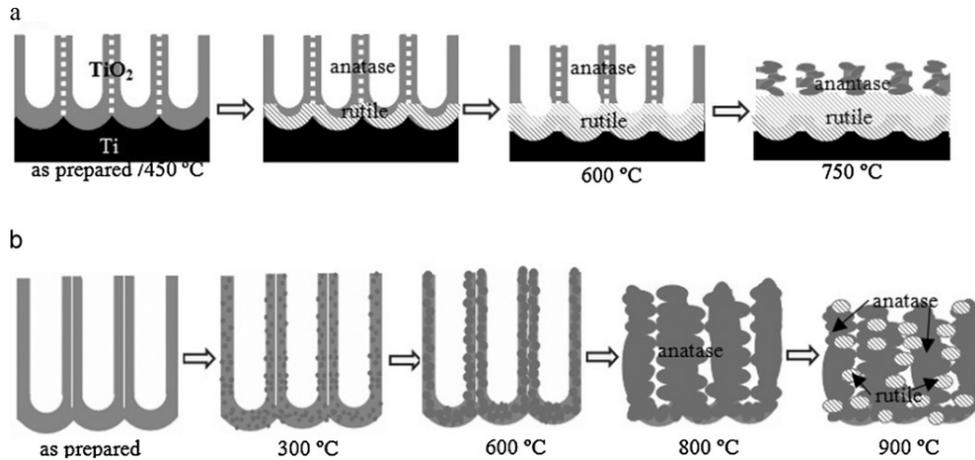


Figura 15: Dois modelos de evolução da morfologia e cristalização de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tratados termicamente em ar. a) Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  aderidos ao substrato de Ti metálico; b) Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soltos.<sup>64</sup>

A Fig 15a demonstra a transformação de fase anatase-rutila na presença de um substrato de Ti metálico. O modelo sugere que a nucleação e crescimento da fase rutila inicia-se na interface entre substrato e nanotubos, em torno de 600 °C.<sup>60-62,64</sup> Com o aumento da temperatura, cristaltos crescem ao longo dos nanotubos, porém também ocorrem mudanças significativas na sua morfologia entre 600 °C e 750 °C. Como pode ser observado o comprimento dos nanotubos diminui e ele perde sua forma nanotubular.<sup>60,62,64</sup> Nesta temperatura obtemos uma nova estrutura, dessa forma obtendo a fase rutila predominantemente.

Na Fig. 15b é ilustrada a transformação de fase anatase-rutila para nanotubos soltos, ou seja, sem a presença do substrato de Ti metálico. Até 300°C os nanotubos não apresentaram nenhuma mudança morfológica significativa. A partir de 600°C os núcleos dos cristaltos cresceram e começam a mudar a morfologia dos nanotubos, mas sem prejudicar forma nanotubular. Entretanto a 800°C os cristaltos coalescem e a morfologia dos nanotubos é totalmente modificada, perdendo seu formato tubular.<sup>60,62</sup> Contudo, mesmo nesta alta temperatura a fase rutila ainda não é formada.<sup>64</sup> Com a elevação da temperatura a 900°C ocorreu o crescimento dos grãos e a consequente diminuição da energia livre de Gibbs de superfície. A partir de um tamanho crítico de partícula, os cristais tiveram espaço disponível para se reorientar e o processo de transformação de fase anatase-rutila começou a ocorrer definitivamente.<sup>64</sup> Nesta etapa os nanotubos perdem totalmente a sua forma e se tornaram uma estrutura compacta de

TiO<sub>2</sub>. Dessa forma, deve se ter muito cuidado para interpretar difratogramas de Nt-TiO<sub>2</sub> aderidos ao substrato de Ti metálico, pois a presença do pico característico referente a fase rutila pode estar ligado somente a base do substrato e não aos nanotubos.

As temperaturas dos processos de transições de fases apresentadas na Fig. 15 podem ter variações dependendo do processo de síntese, espessura de parede dos nanotubos (neste caso considerado menor que 30 nm), atmosfera e fonte de tratamento térmico.<sup>23,60,64,65</sup>

## 2.5. PROCESSO DE SPUTTERING

A interação de átomos, íons ou moléculas com materiais sólidos podem desencadear inúmeros fenômenos físicos e reações químicas. Estes fenômenos irão ocorrer dependendo do material sólido, da massa e carga, e principalmente da energia cinética das partículas incidentes: *i*) se uma partícula massiva interagir com energias menores que 5 eV elas serão preferencialmente retroespalhadas, podendo também sofrer processos de acomodação e transferência de momentum e; *ii*) para energias maiores que 10 keV, a maioria das partículas incidentes penetram no material provocando o fenômeno de implantação iônica.<sup>50,66</sup> A Fig. 16 mostra a representação de alguns efeitos que podem ocorrer quando utilizamos partículas com energias intermediárias as citadas anteriormente.

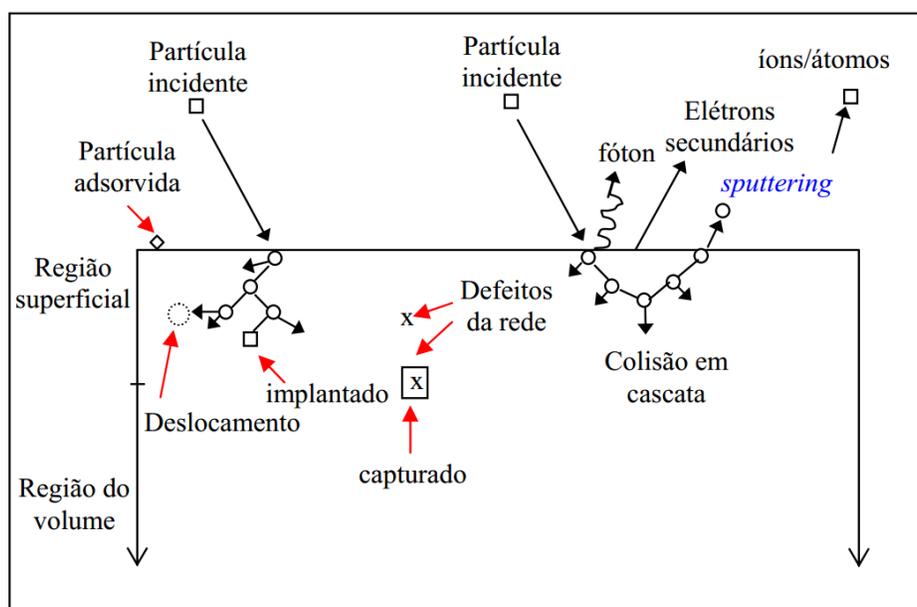


Figura 16: Representação de alguns efeitos na superfície de um sólido a partir do bombardeamento de partículas energéticas.<sup>66</sup>

Ao incidir sobre a superfície do material essas partículas poderão sofrer vários eventos como: ser capturados por defeitos da rede, difundirem ou reagir com o material dependendo de sua estabilidade química, causar a emissão de radiação eletromagnética, entre outros efeitos.

Outro efeito que pode ocorrer a partir da transferência de energia para os átomos da rede é o deslocamento dos mesmos para novas posições da rede, ocorrendo assim um efeito cascata de transferência de momentum, podendo ocorrer a ejeção de um átomo da rede. Este fenômeno é denominado de *Sputtering*.<sup>66</sup>

Através do processo de *sputtering* podem ser ejetados átomos, clusters destes mesmos átomos ou mesmo de diferentes elementos. Estas partículas em geral são ejetados com energias entre 10 a 100 eV. Para que o processo de *sputtering* seja eficiente, um dos fatores a serem considerados é a característica da partícula incidente, por exemplo, um íon de Argônio (Ar) mesmo tendo mesma energia que um íon de Hélio (He), possui maior transferência de momentum, que resulta em maior eficiência. Normalmente nestes processos se utiliza Ar, devido a sua massa e também por ser um gás nobre e conseqüentemente não reagindo com o meio.<sup>50,51,66</sup>

A técnica de *sputtering* é uma das diferentes técnicas de deposição física a vapor (PVD). A técnica vem sendo aprimorada ao longo dos anos, resultando na técnica de *magnetron sputtering* que utiliza fontes de corrente contínua (DC) e de radiofrequência (RF).

### **2.5.1. Magnetron sputtering**

Para realizar o processo de *magnetron sputtering* é necessário uma câmara acoplada a bombas de vácuo, fonte de tensão, gás inerte, cátodo (alvo), ânodo (substrato) e magnetos. Em um processo convencional, após colocar os substratos na câmara é realizado um bombeamento, para obter a menor pressão possível retirando todas as impurezas gasosas de dentro da mesma, essa pressão é denominada pressão de base ( $\sim 10^{-9}$  mbar). A seguir, é colocada uma dada pressão de um gás inerte (Ar, em geral), essa é denominada pressão de trabalho ( $\sim 10^{-2}$  mbar). Nessas condições utilizando uma fonte de radiofrequência (RF), por exemplo, aplica-se uma diferença de potencial, com valores que privilegiem o fenômeno de *sputtering*, entre o cátodo e o ânodo, gerando um campo elétrico não uniforme. Na presença do gás, através de colisões elétron-gás ocorre a ionização das moléculas do gás gerando um plasma. Através do

bombardeamento da superfície do alvo, os átomos neutros, aglomerados de átomos e elétrons secundários são ejetados. Durante este processo, a função dos magnetos junto aos alvos é gerar um campo magnético intenso, confinando os elétrons próximos da superfície do alvo e gerando assim maior eficiência do processo de sputtering.<sup>51,52,66-68</sup> A Fig. 17 apresenta um esquema de um equipamento de *magnetron sputtering* similar ao utilizado neste trabalho.

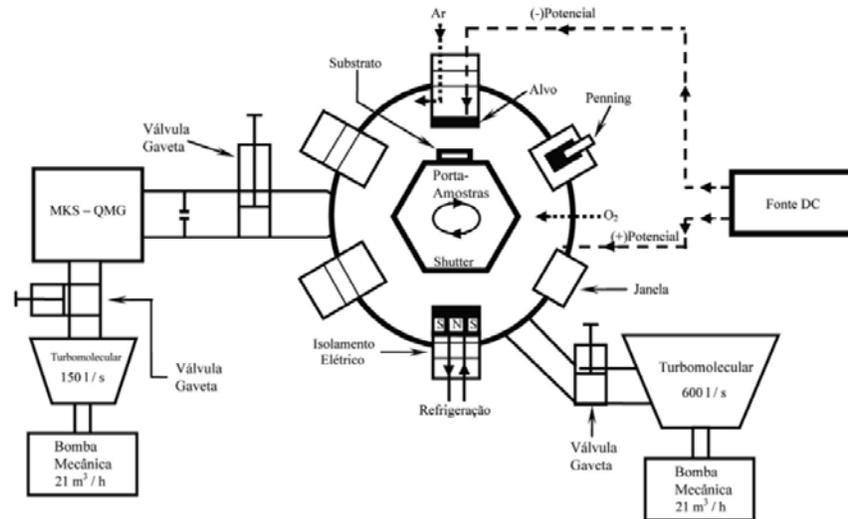


Figura 17: Representação esquemática de sistema de deposição similar ao utilizado neste trabalho.<sup>69</sup>

A Fig. 17 apresenta um esquema de funcionamento de um equipamento de *magnetron sputtering* utilizando uma fonte DC.<sup>51</sup> Devido à versatilidade do processo de *sputtering*, através do simples controle do tempo deposição, podemos obter desde a deposição de pequenos clusters até um filme contínuo apenas controlando o tempo de deposição. A Fig. 18 ilustra o processo de nucleação até a formação de um filme contínuo.

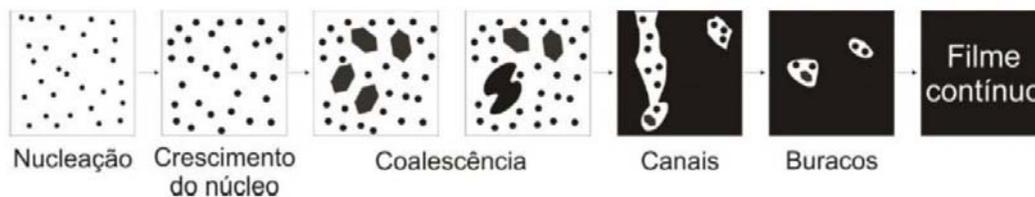


Figura 18: Ilustração esquemática da nucleação até a formação de um filme contínuo pelo processo de *sputtering*.<sup>70</sup>

Inicialmente observa-se a formação de pequenos clusters, que vão crescendo ao longo do tempo até entrarem em contato uns com os outros e conseqüentemente ocorrendo o processo de coalescimento se “fundem”, resultando em partículas maiores. Este processo ocorre continuamente no substrato até ocorrer a formação de um filme. Quando a deposição ocorre sobre substratos aquecidos a elevadas temperaturas (< 100°C), o crescimento e formação do filme ocorre mais rapidamente. Outro fator a ser considerado é que a energia dos íons acelerados contra o alvo dependem do potencial aplicado e quando maior a energia do íon, maiores serão as partículas removidas do alvo. Portanto existe uma dependência do tamanho dos clusters com o potencial externo aplicado.<sup>50,69,70</sup>

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais e reagentes químicos

Para o processo anodização, foram utilizados discos de Ti metálico com pureza de 98,6%, com 30 mm de diâmetro e 4 mm de espessura, Etileno glicol (ETG, 99,5%), fluoreto de amônia 98% (Synth) e Acetona PA 99,5% (Vetec). Para o processo de fotoeletrolise foram utilizados sulfeto de sódio (Merck) e sulfito de sódio (Synth). Todos os solventes e reagentes foram utilizados como recebidos. Para o sputtering foi utilizado um alvo composto de CdSe com 99,99% de pureza (AJA/Internacional) e o gás de argônio (Ar) com pureza de 99,9999%.

#### 3.2. Síntese de nanotubos de $\text{TiO}_2$

Discos de Ti metálico foram previamente lavados em água corrente e sabão neutro. As amostras imersas em água destilada foram limpas em banho de ultrassom, por um período de 30 min e posteriormente imersas em acetona PA em banho de ultrassom por mais 30 min. Os substratos foram então secos com gás nitrogênio, para posterior utilização no processo de anodização. Após esta etapa a amostra foi posicionada no reator de anodização mostrado na Fig. 19.



Figura 19: a) Fotografia do reator de anodização, b) sistema de fontes e aquisição utilizados durante os processos de anodização.<sup>21</sup>

Todos os processos de anodização foram realizados com a célula eletroquímica imersa em um banho de ultrassom. A temperatura do banho foi mantida entre 23-25°C, através da utilização de um sistema de fluxo contínuo da marca Thermo Scientific. A solução eletrolítica utilizada no processo foi composta de ETG + 10% de H<sub>2</sub>O + 0,5% NH<sub>4</sub>F (m/m). Como pode ser observado na Fig. 19a os discos de Ti foram utilizados como ânodo e um disco de cobre foi utilizado no cátodo, a distância entre os eletrodos foi mantida em 15 mm. A diferença de potencial utilizada foi de 20 V, durante tempos de anodização de 0,5h; 1h; 1,5h; 2h, 5h e 14,4h. O controle da intensidade da corrente elétrica gerada no processo foi realizada através de um software desenvolvido pelo laboratório L3Fnano (IF-UFRGS) conforme é mostrado Fig. 19b.<sup>21,29,31</sup> Após anodização as amostras foram lavadas por 10 min em banho de ultrassom com água destilada e acetona, para retirar os excessos de resíduos da solução de anodização. As amostras obtidas neste processo serão descritas neste trabalho como:



sendo x o tempo de anodização e y a temperatura de tratamento térmico pós síntese.

### 3.3. Deposição de CdSe sobre Nt-TiO<sub>2</sub> pela técnica de *Magnetron Sputtering*

O processo de *sputtering* foi realizado através de um equipamento da marca *AJA/Internacional* modelo Orion-8 UHV (Fig. 20).



Figura 20: Foto do equipamento de *sputtering* utilizado para deposição de CdSe.<sup>71</sup>

Foi utilizado um alvo composto de CdSe com 99,99% de pureza (*AJA/Internacional*) e o gás de argônio (Ar) com pureza de 99,9999%. Após inserir as amostras na pré-câmara, o sistema foi evacuado até a pressão de  $1 \times 10^{-3}$  mbar, próxima a pressão da câmara principal, foi então aberta a válvula “gaveta” e o porta amostras foi inserido na câmara principal, em seguida a válvula “gaveta” foi fechada e a câmara principal foi evacuada até uma pressão de base de  $1 \times 10^{-9}$  mbar. A pressão de trabalho utilizada durante o processo de deposição foi de  $2 \times 10^{-2}$  mbar. Antes da deposição, foi realizado um tratamento pré-*sputtering* por 5 minutos, para limpar o alvo. O processo de *sputtering* foi realizado com uma fonte RF com potência de 50 W, a uma taxa de deposição de  $0,057 \text{ nm.s}^{-1}$ . A temperatura dos substratos foi mantida constante a  $23^\circ\text{C}$ , a distância entre alvo e porta amostra assim como a rotação do porta-amostra também foram mantidas constante. Foram obtidas amostras com diferentes tempos de deposição que estão descritas na Tabela 3.

#### 3.4. Tratamentos térmicos

Amostras de Nt-TiO<sub>2</sub> e Nt-TiO<sub>2</sub>/CdSe foram submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas e períodos, em um forno tipo mufla, da marca Lavoisier modelo 402B, utilizando taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Após o tratamento o forno foi resfriado até temperatura ambiente. As amostras de Nt-TiO<sub>2</sub> foram tratadas termicamente a pressão ambiente e as amostras de Nt-TiO<sub>2</sub>/CdSe a uma pressão de  $2 \times 10^{-3}$  mbar. A duração do tratamento térmico e a nomenclatura das amostras estão descritos na Tabela 3 (amostras anodizadas por um período de 1 hora).

Tabela 3: Nomenclatura das amostras, tempo de deposição, tempo de tratamento térmico e temperatura de tratamento térmico.

Nome da Amostra	Amostra	Tempo de Deposição	Tempo de	Temp. de TT
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	Nanotubos	-	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400°C</b>	Nanotubos	-	3 h	400 °C
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/500°C</b>	Nanotubos	-	3 h	500 °C
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/600°C</b>	Nanotubos	-	3 h	600 °C
<b>Ti-FiFi<sub>100</sub>_TiO<sub>2</sub>/600°C</b>	Ti_Metalico / Filme	100 nm	3 h	600 °C
<b>Ti-</b>	Ti-FiFi_TiO <sub>2</sub> / CdSe	100 nm/ 60 min	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/600°C/CdSe<sub>60</sub></b>	Nanotubos/CdSe	60 min	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400°C/CdSe<sub>5</sub></b>	Nanotubos/CdSe	5 min	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400°C/CdSe<sub>30</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400°C/CdSe<sub>60</sub></b>	Nanotubos/CdSe	60 min	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/CdSe<sub>30</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/300°C/CdSe<sub>30</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400°C/CdSe<sub>30</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/500°C/CdSe<sub>30</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/600°C/CdSe<sub>30</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	-	-
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/CdSe<sub>30/30/300°</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	30 min	300 °C
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/300°C/CdSe<sub>30/30/300°</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	30 min	300 °C
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400°C/CdSe<sub>30/30/300°</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	30 min	300 °C
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/500°C/CdSe<sub>30/30/300°</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	30 min	300 °C
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/600°C/CdSe<sub>30/30/300°</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	30 min	300 °C
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/600°C/CdSe<sub>30/30/400°</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	30 min	400 °C
<b>Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/600°C/CdSe<sub>30/60/400°</sub></b>	Nanotubos/CdSe	30 min	60 min	400 °C

### 3.5. Técnicas de caracterização

#### 3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens de MEV foram obtidas em um equipamento da marca *JEOL* modelo *JSM 6060*, instalado no Centro de Microscopia (CME) da UFRGS e em microscópio FEI Inspec F50 (SEM-HR), instalado no CETENE em Recife. A técnica foi utilizada para analisar a morfologia e a estrutura superficial dos Nt-TiO<sub>2</sub> puros e dos nanotubos sensibilizadas com

CdSe (Nt-TiO<sub>2</sub>/CdSe), antes e após tratamentos térmicos. Através das imagens foi possível determinar as dimensões dos Nt-TiO<sub>2</sub>, utilizando-se o software Sigma Scan.<sup>21,29,68,72</sup>

### **3.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Imagens de MET foram obtidas em um equipamento JEOL 200 kV, instalado no Centro de Microscopia, CME da UFRGS e no TITAN localizado no INMETRO-RJ. Para obtenção das imagens, as amostras de Nt-TiO<sub>2</sub> e Nt-TiO<sub>2</sub>/CdSe foram removidas do substrato, imersas em álcool isopropílico e dispersas em banho de ultrassom por 30 min. Uma pequena fração da amostra foi depositada sobre uma grade de Cu (mesh 400). As análises de transformada de Fourier foram realizadas a partir do programa *Digital Micrograph*. Para comparação com os dados experimentais foi realizada uma simulação da estrutura do CdSe, através do programa *Powder Cell*.<sup>50,73-76</sup>

### **3.5.3. Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios X (EDX)**

A presença e composição química do CdSe depositado sobre as amostra de nanotubos de TiO<sub>2</sub> (Nt-TiO<sub>2</sub>/CdSe), foi avaliada de forma qualitativa, através de análises de EDX. As análises de EDX foram realizadas em um equipamento JEOL modelo JSM 5800 instalado no Centro de Microscopia, CME da UFRGS.<sup>21,68</sup>

### **3.5.4. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)**

Medidas de RBS foram realizadas para verificar estequiometria e concentração de CdSe sobre a amostra de Nt-TiO<sub>2</sub> e sobre um wafer de silício. Foi utilizado um feixe de íons He<sup>+</sup>, com os detectores posicionados a 15° em relação ao feixe. A curva de calibração foi obtida com um filme de Au analisado em diferentes energias. As análises de RBS foram realizadas em um acelerador Tandetron 3 MV instalado no Laboratório de Implantação Iônica IF-UFRGS.<sup>73,77,78</sup>

### **3.5.5. Difração de raios-X (DRX)**

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Siemens com geometria Bragg-Brentano utilizando um tubo de radiação K<sub>α</sub> (λ= 1.54 Å), com passo de 0,02°, em intervalos de 5 s e com a região angular 2θ = 20 - 90° utilizando uma fenda divergente de 1° e uma fenda de recepção de 0,15° para as amostras de Nt-TiO<sub>2</sub>. Para as amostras de Nt-TiO<sub>2</sub>/CdSe foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu com uma

geometria Bragg-Brentano localizado no GEPSI-PUCRS. As medidas foram realizadas com incidência rasante com  $\theta = 1,5^\circ$ , passo angular de  $0,02^\circ$  a cada intervalos de 20 s e região angular  $2\theta = 20^\circ - 50^\circ$  utilizando uma fenda divergente de  $1^\circ$  e uma fenda de recepção de  $0,3^\circ$ . A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada através do software *Crystallographica Search Match*, em conjunto com o banco de dados ICSD - PDF2-*International Centre For Diffraction Data*.<sup>21,29,60,64</sup>

### 3.5.6. Espectroscopia de UV-Visível

Espectroscopia na região UV-Vis foi utilizada para caracterizar as bandas de absorção das amostras. Espectros de absorção na região do UV-visível foram obtidos através do método de refletância difusa. A partir dessas medidas foi possível verificar se ocorreu alguma alteração nos espectros antes e depois dos tratamentos térmicos. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Visível localizado no laboratório de Óptica e Laser do IF-UFRGS.<sup>21,29</sup>

### 3.5.7. Medidas de Fotoeletrólise

As medidas de fotoeletrólise foram realizadas em um reator desenvolvido no próprio laboratório. O reator consiste em célula fotoeletroquímica com a configuração padrão de três eletrodos.  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CdSe}$  são semicondutores do tipo-n, portanto as amostras de  $\text{Nt-TiO}_2$  e  $\text{Nt-TiO}_2/\text{CdSe}$  foram utilizadas como eletrodo de trabalho (WE), um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo (CE) e um eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  foi utilizada como referência (RE). O motivo de se utilizar esta configuração para semicondutores do tipo-n foi discutido no subcapítulo 2.2. A célula possui dois recipientes cilíndricos de vidro tipo pirex que são interconectados, resultando em um volume total de cerca de 200 ml. Em todas as medidas foi utilizado como eletrólito uma solução aquosa contendo 0,24 M de  $\text{Na}_2\text{S}$  + 0,35 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (a escolha do eletrólito foi baseada em fatores discutidos no capítulo 2.2.6). Medidas de voltametria linear foram realizadas em um potenciostato da marca AUTOLAB modelo PGSTAT 100N, em um intervalo de potencial entre +0,6 V e  $V_{oc} + 0,1$  V, a uma velocidade de varredura de 10 mV/s com um incremento de tensão de 0,00152 V. Foi utilizado um simulador solar da marca Newport modelo 69911 e 67005, com uma lâmpada de xenônio (Xe) da marca Oriel. A potência luminosa utilizada foi de  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  (1 sol) calibrado com uma célula de silício padrão. Para simular o efeito filtro da atmosfera terrestre foi utilizado um filtro AM1.5 da marca Newport. Com o objetivo de isolar a contribuição do  $\text{CdSe}$ , foi

utilizado um filtro para comprimentos de onda menores que 400 nm, também da marca Newport.

Durante a apresentação dos resultados, as medidas realizadas com luz simulando o espectro solar serão denominadas 1Sol e as medidas utilizando filtro de 400 nm serão denominadas 1SolFR400.

A Fig. 21 apresenta uma foto do sistema montado incluindo o reator fotoeletroquímico, filtros e fonte de iluminação.

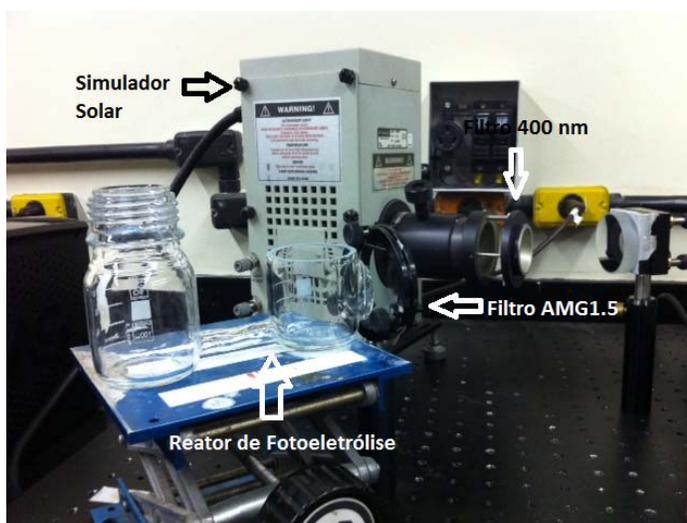


Figura 21: Fotografia do sistema utilizado durante as medidas fotoeletroquímicas.

Na Figura 22 é apresentado com maiores detalhes um esquema do reator fotoeletroquímico utilizado e demonstrando as reações de oxidação e redução para água pura, ou seja, sem agente de sacrifício.

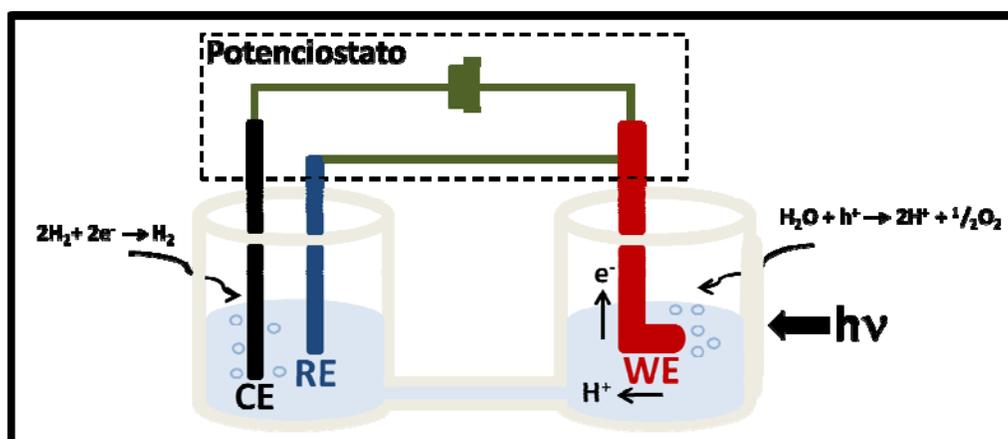


Figura 22: Esquema do reator de fotoeletrolise utilizado nas medidas deste trabalho.

A eficiência ( $\eta$ ) dos sistemas em relação a produção de hidrogênio, foi avaliada através das medidas de cronoamperometria linear, utilizando as mesmas condições descritas anteriormente (solução e potência luminosa). Os cálculos de eficiências foram realizados através das Equações 5 e 6 descritas no subcapítulo 2.2.5.

### 3.5.8. Eficiência de conversão de fóton incidente (IPCE)

Medidas de eficiência de conversão de fóton incidente (IPCE) foram realizadas em uma cela de dois eletrodos utilizando uma placa de platina como contra eletrodo. As medidas foram realizadas em um SourceMeter Keithley 2400 utilizando uma lâmpada de arco de Xenônio como fonte de luz e um monocromador Cornerstone Oriel. Como eletrólito foi utilizado uma solução aquosa de 0,2 M Na<sub>2</sub>S e 0,3 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

A eficiência de sensibilização do CdSe foi avaliada em relação a conversão de luz incidente em corrente elétrica e foi expressa em termos da eficiência de coleta de luz, (LHE), relativa ao rendimento quântico para o processo de injeção de elétrons,  $\phi_{inj}$  e eficiência de coleta dos elétrons injetados pelo substrato coletor,  $\eta$ , Equação 7.<sup>27</sup>

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \phi_{inj} \eta \quad \text{Equação 7}$$

O desempenho do sistema foi investigado através da resposta espectral do sistema, ou seja, pela curva IPCE *versus* comprimento de onda que pode ser representado pela Equação 8:<sup>27</sup>

$$IPCE = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)} \times \frac{1}{e}}{\text{Irradiância (W)} / \text{energia do fóton (} hc / \lambda \text{)}} \quad \text{Equação 8}$$

Na Equação 8,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $\lambda$  é o comprimento da luz incidente e  $e$  é a carga elementar do elétron. As constantes  $c$ ,  $h$  e  $e$  podem ser combinadas em um único termo e o resultado é a Equação 9:<sup>27, 44</sup>

$$IPCE = \frac{1250 \times \text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{Acm}^{-2})}{\text{Irradiância (Wm}^{-2}) \times \lambda \text{ (nm)}} \quad \text{Equação 9}$$

### 3.5.9. Impedância Eletroquímica (IE)

As medidas de impedância Eletroquímica (IE) foram realizadas em um reator desenvolvido no próprio laboratório. O reator consiste em célula fotoeletroquímica com a configuração padrão de três eletrodos.  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CdSe}$  são semicondutores do tipo-n, portanto as amostras de  $\text{Nt-TiO}_2$  e  $\text{Nt-TiO}_2/\text{CdSe}$  foram utilizadas como eletrodo de trabalho (WE), um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo (CE) e um eletrodo de  $\text{Ag/AgCl}$  foi utilizada como referência (RE). A célula possui dois recipientes cilíndricos de vidro tipo pirex que são interconectados, resultando em um volume total de cerca de 200 ml. Em todas as medidas foi utilizado como eletrólito uma solução aquosa contendo 0,24 M de  $\text{Na}_2\text{S}$  + 0,35 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (a escolha do eletrólito foi baseada em fatores discutidos no capítulo 2.2.6). Medidas de IE foram realizadas sem iluminação em um potenciostato da marca AUTOLAB modelo PGSTAT 100N, em um intervalo de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz com uma amplitude de 10 mV.<sup>40</sup>

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização de Nt-TiO<sub>2</sub>

Com o objetivo de obter um substrato de Nt-TiO<sub>2</sub> que apresente alta resposta fotoeletroquímica, foi realizado um estudo para se determinar as melhores dimensões dos nanotubos a serem utilizados e posteriormente a temperatura de cristalização pós-síntese que resultasse em um material com máxima absorção e mínima resistência ao transporte eletrônico.

#### 4.1.1. Relação entre comprimento dos nanotubos e sua resposta fotoeletroquímica

O monitoramento da curva de corrente *versus* potencial, gerada durante o processo de anodização, é um dos métodos mais utilizados para verificar se os processos de formação e dissolução do óxido durante a formação das nanoestruturas estão ocorrendo de forma eficiente.<sup>16,21,58,59,79-82</sup> Este método também fornece dados sobre a reprodutibilidade do processo de síntese. A Fig. 23 apresenta as curvas de corrente *versus* potencial obtidas durante a síntese de amostras de Nt-TiO<sub>2</sub>, anodizadas por diferentes períodos.

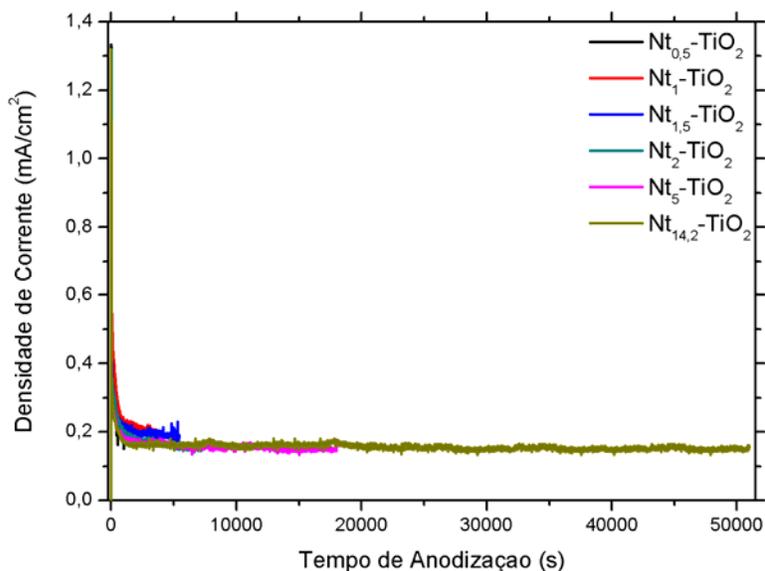


Figura 23: Curvas de densidade de corrente em função de diferentes tempos de anodização do Titânio metálico, obtidos a temperatura ambiente.

Como pode ser observado na Fig. 23, o processo de anodização apresenta alta reprodutibilidade, sendo observadas apenas pequenas flutuações de corrente, intrínsecas do processo que é realizado a partir de uma chapa de Ti metálica comercial.

A Fig. 24 mostra as imagens da seção transversal das membranas de nanotubos e as medidas dos comprimentos dos tubos obtidos após diferentes períodos de anodização. Para cada amostra foram obtidas no mínimo 5 imagens, sendo apresentadas as que melhor representam o comprimento as amostras.

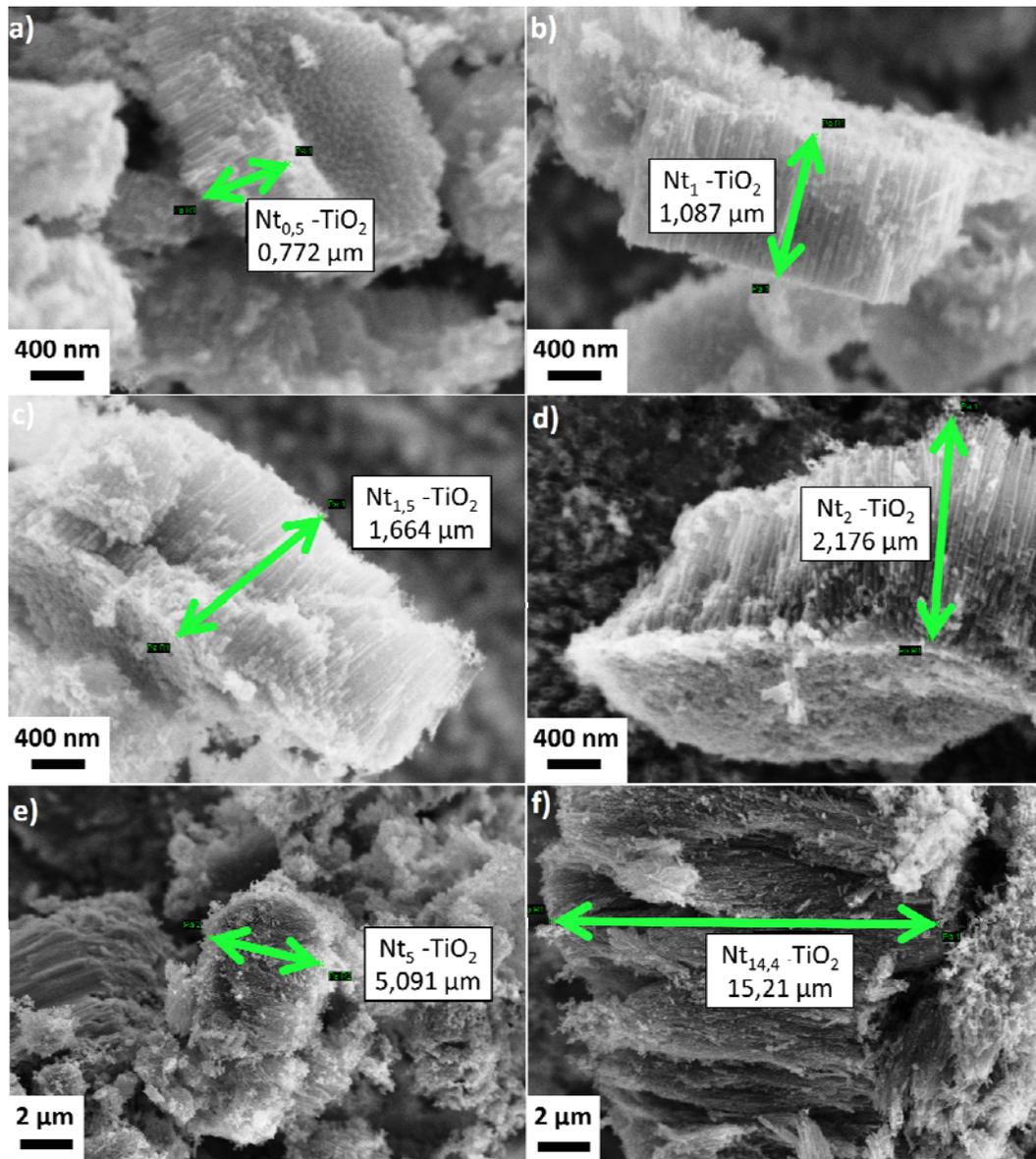


Figura 24: Imagens de MEV da seção transversal das amostras de Nt-TiO<sub>2</sub> obtidas após a) 0,5h, b) 1h, C) 1,5h, d)2h, e) 5h, f) 14,4h de anodização.

Foram obtidos nanotubos com comprimento médio de 0,7  $\mu\text{m}$ , 1,1  $\mu\text{m}$ , 1,7  $\mu\text{m}$ , 2,2  $\mu\text{m}$ , 5,1  $\mu\text{m}$  e 15,2  $\mu\text{m}$ , sendo observada uma dependência linear do comprimento dos nanotubos com o tempo de anodização, para uma taxa de anodização de aproximadamente 1,05  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  como pode ser observado na Figura 25. Este resultado sugere fortemente que o método utilizado é muito eficiente para obtenção de nanotubos e que o controle do comprimento pode ser facilmente obtido através de uma curva de calibração.

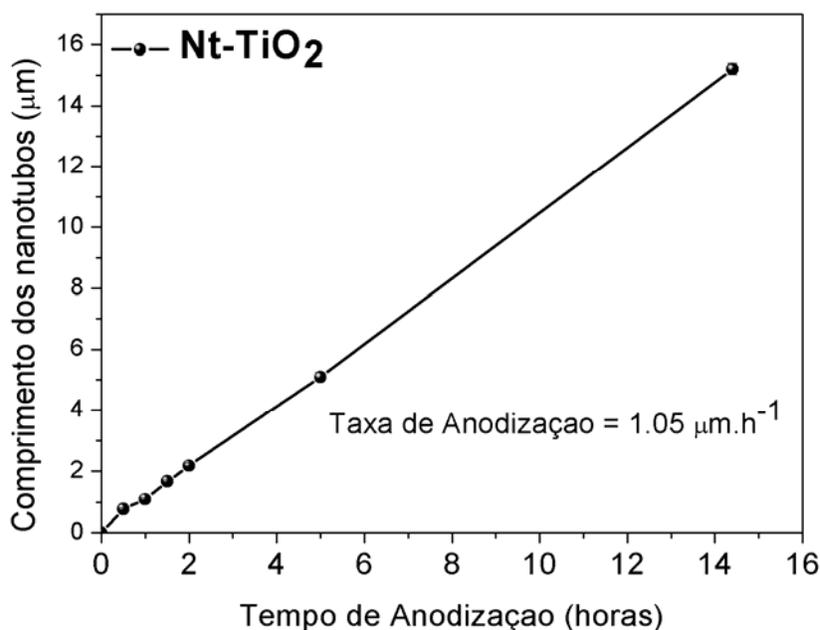


Figura 25: Relação do tempo de anodização em função dos comprimento obtidos para as amostras de Nt-TiO<sub>2</sub>.

A influência do comprimento dos nanotubos no espectro de absorção das amostras foi avaliada através de medidas de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (Fig. 26). Pode ser observado que embora a amostra obtida durante o menor período de anodização (Nt<sub>0,5</sub>-TiO<sub>2</sub>) apresente a menor absorbância e a amostra obtida com maior tempo de anodização (Nt<sub>14,4</sub>-TiO<sub>2</sub>) apresente a maior absorbância, a região espectral de absorção do TiO<sub>2</sub> não depende do comprimento dos tubos.<sup>58,59</sup> As amostras Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>, Nt<sub>1,5</sub>-TiO<sub>2</sub>, Nt<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> e Nt<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> apresentam uma absorbância intermediária. Portanto, os resultados sugerem que existe somente uma dependência da absorbância com o tempo de anodização, devido ao aumento do caminho óptico como previsto pela lei de Beer.

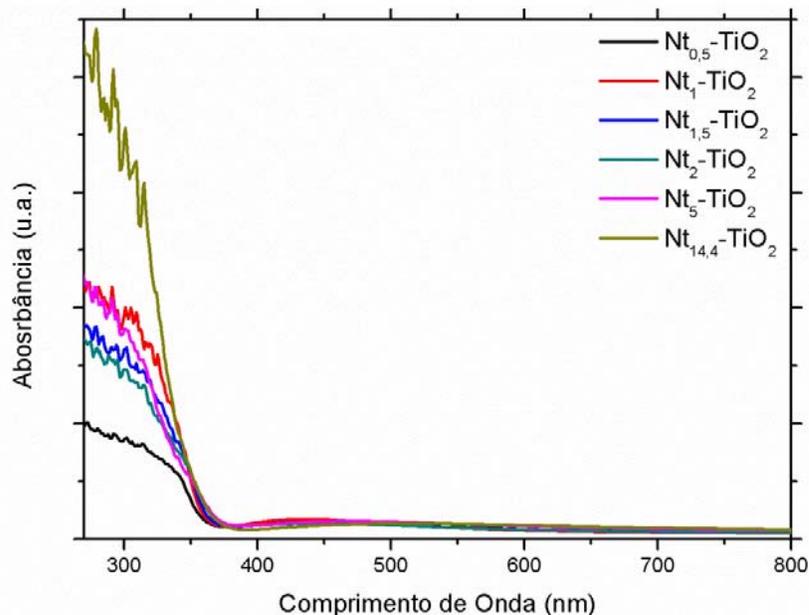


Figura 26: Espectros de absorção das amostras de Nt-TiO<sub>2</sub> com diferentes comprimentos.

A Fig. 27 apresenta as medidas fotoeletroquímicas das amostras de Nt-TiO<sub>2</sub> que foram obtidas com diferentes comprimentos de nanotubos. Como é possível observar, a resposta fotoeletroquímica não depende proporcionalmente do tempo de anodização e conseqüentemente não depende do comprimento dos nanotubos. As maiores densidades de corrente foram obtidas para comprimentos intermediários (Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>, Nt<sub>1,5</sub>-TiO<sub>2</sub> e Nt<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>), sendo o melhor resultado obtido da amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>. Estes resultados mostram um relação interessante entre as propriedades ópticas e elétricas do semiconductor. Embora o filme Nt<sub>14,4</sub>-TiO<sub>2</sub> tenha apresentado a maior absorbância e portanto um maior número de pares elétron-buraco seja gerado para a mesma irradiação, considerando que quanto maior o comprimento dos nanotubos, mais longo é o caminho que o elétron deve percorrer até chegar ao eletrodo coletor, um maior número de armadilhas estarão presentes no seu caminho, aumentando a taxa de recombinação e conseqüentemente, diminuindo a densidade de corrente gerada. Estes resultados sugerem fortemente que um sistema eficiente deve apresentar máxima absorção e mínima resistência em série. De acordo com os resultados a amostra que apresenta a melhor relação entre absorbância e transporte de carga foi obtida durante uma hora de anodização, resultando em uma densidade de corrente final de aproximadamente 0,6 mA.cm<sup>-2</sup>.

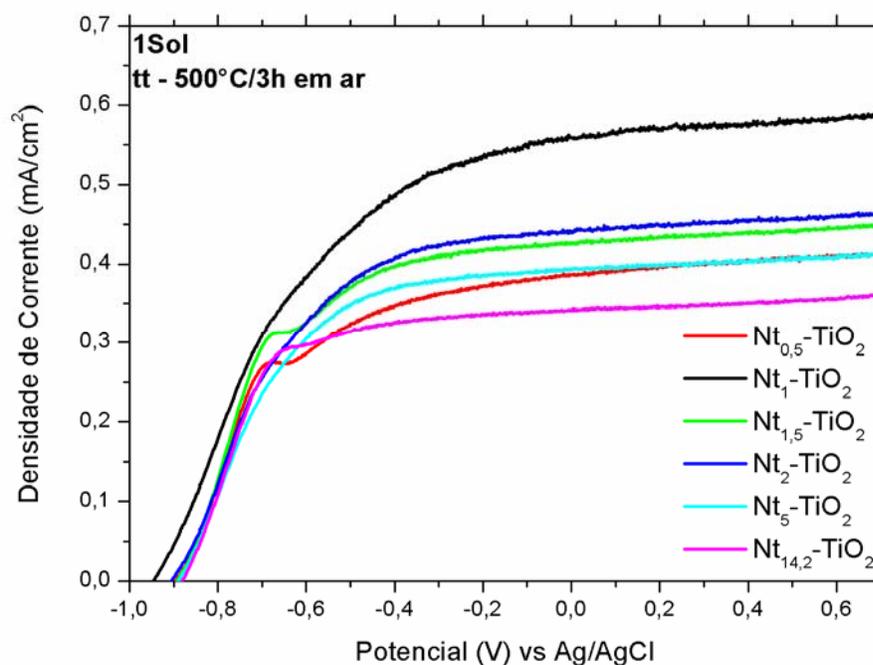


Figura 27: Voltametria linear das amostras de nanotubos com diferentes comprimentos, sob irradiação simulando a luz solar.

O transporte eletrônico em nanotubos é facilitado pela ausência de saltos entre grãos uma vez que o tubo se estende desde a interface com o eletrólito até o eletrodo coletor. Adicionalmente, devido a espessura das paredes, que são finas o suficiente para permitir confinamento quântico, a condutividade é preferencialmente unidimensional, resultando em melhor transporte eletrônico.<sup>13,49</sup> Para avaliar a contribuição do formato nanotubular na eficiência fotoeletroquímica, foram realizados experimentos de geração de fotocorrente comparando a resposta da amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub> com uma amostra de um filme fino de TiO<sub>2</sub> de aproximadamente 100 nm obtido através da deposição pela técnica de RF *magnetron sputtering*. Ambos os materiais foram tratados termicamente a 600°C por 3h. A Fig. 28 apresenta as voltametrias lineares das duas amostras.

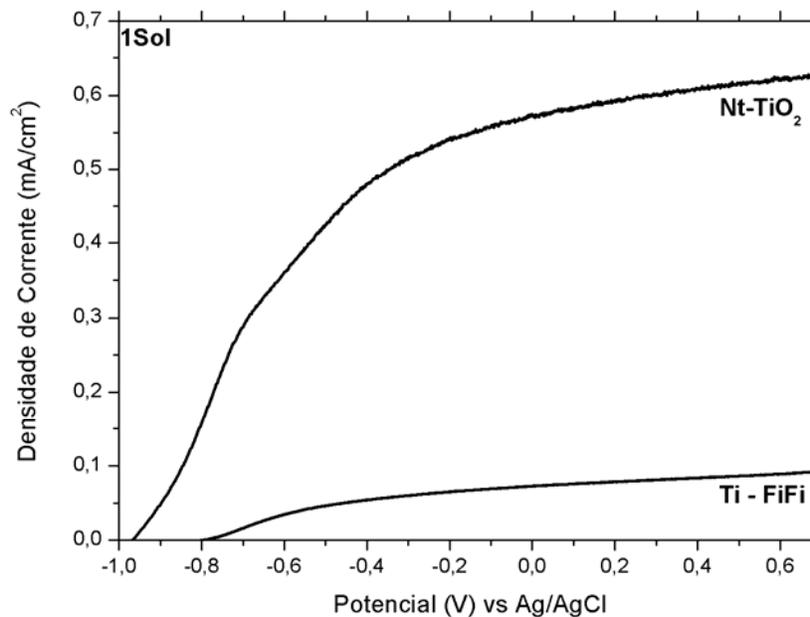


Figura 28: Voltametria linear da amostra de  $Nt_1-TiO_2$  e de uma amostra de filme fino de  $TiO_2$  depositado sobre um substrato de Titânio (Ti-FiFi).

Pode ser observado uma grande diferença entre a resposta fotoeletroquímica dos nanotubos e do filme fino. Os  $Nt_1-TiO_2$  produziram fotocorrente final de aproximadamente  $0,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  enquanto o filme fino de somente  $0,09 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Este fato demonstra viabilidade da utilização de nanotubos em relação a filmes finos.<sup>13,49</sup>

A velocidade da resposta fotoeletroquímica da amostra  $Nt_1-TiO_2$  foi avaliada através de medidas de voltametria linear, nas mesmas condições descritas na medida anterior, porém a cada  $0,1 \text{ V}$  a incidência da luz foi bloqueada por alguns segundos (Figura 29).<sup>12,13,24,83</sup>

O sistema apresenta alta velocidade de resposta quando irradiado, apresentando um aumento quase instantâneo até o máximo de densidade de corrente em todos os respectivos potenciais. A alta velocidade de resposta também pode ser observado pelo formato quadrático da curva de corrente versus potencial, praticamente perpendicular ao seu mínimo de densidade de corrente, indicando uma baixa resistência do sistema no transporte de carga.

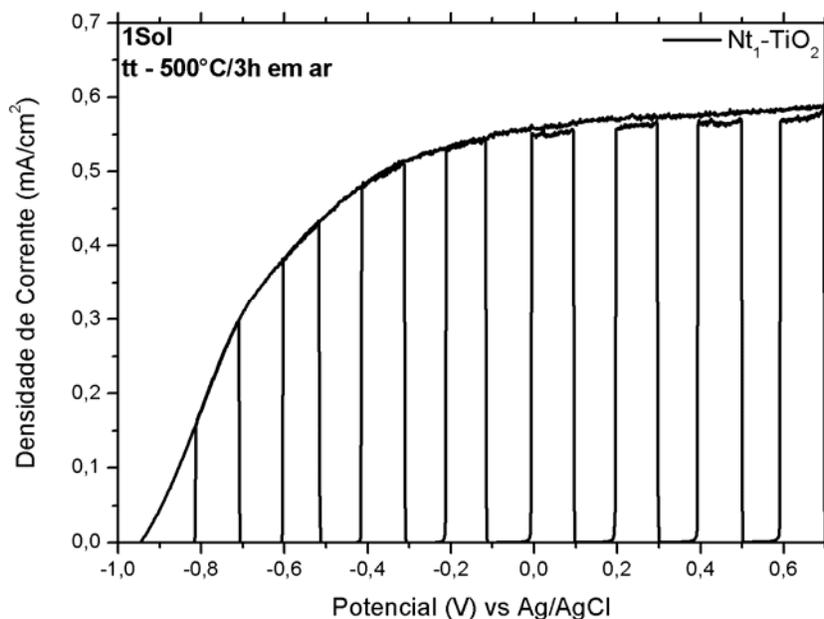


Figura 29: Voltametria linear com bloqueio da luz a cada intervalo de 0,1 V.

Um resultado interessante é que após irradiado a resposta do sistema é muito rápida sendo observada a geração de um pico de fotocorrente quase que instantaneamente, se mantendo estável durante o período de irradiação, ou seja, não se observa uma queda dramática após o pico de corrente, que geralmente é observado para sistemas que apresentam alta taxa de recombinação de portadores de carga.

#### 4.1.2. Efeito da temperatura de tratamento pós-síntese nas propriedades do $Nt_1-TiO_2$

As propriedades ópticas, elétricas e mecânicas do  $TiO_2$  são dependentes da cristalinidade e da fase polimórfica, por exemplo a fase anatase é mais utilizada para separação de carga em células solares sensibilizadas por corantes e fotocatalise. Como os nanotubos obtidos por anodização estão presentes na fase amorfa, assim que sintetizados, utilizamos uma amostra como anodizada e os restante das amostras de  $Nt_1-TiO_2$  foram tratadas termicamente a 300°C, 400°C, 500°C, 600°C e 900°C, por um período de 3 horas. A caracterização morfológica das amostras foi realizada por MEV (Fig. 30)

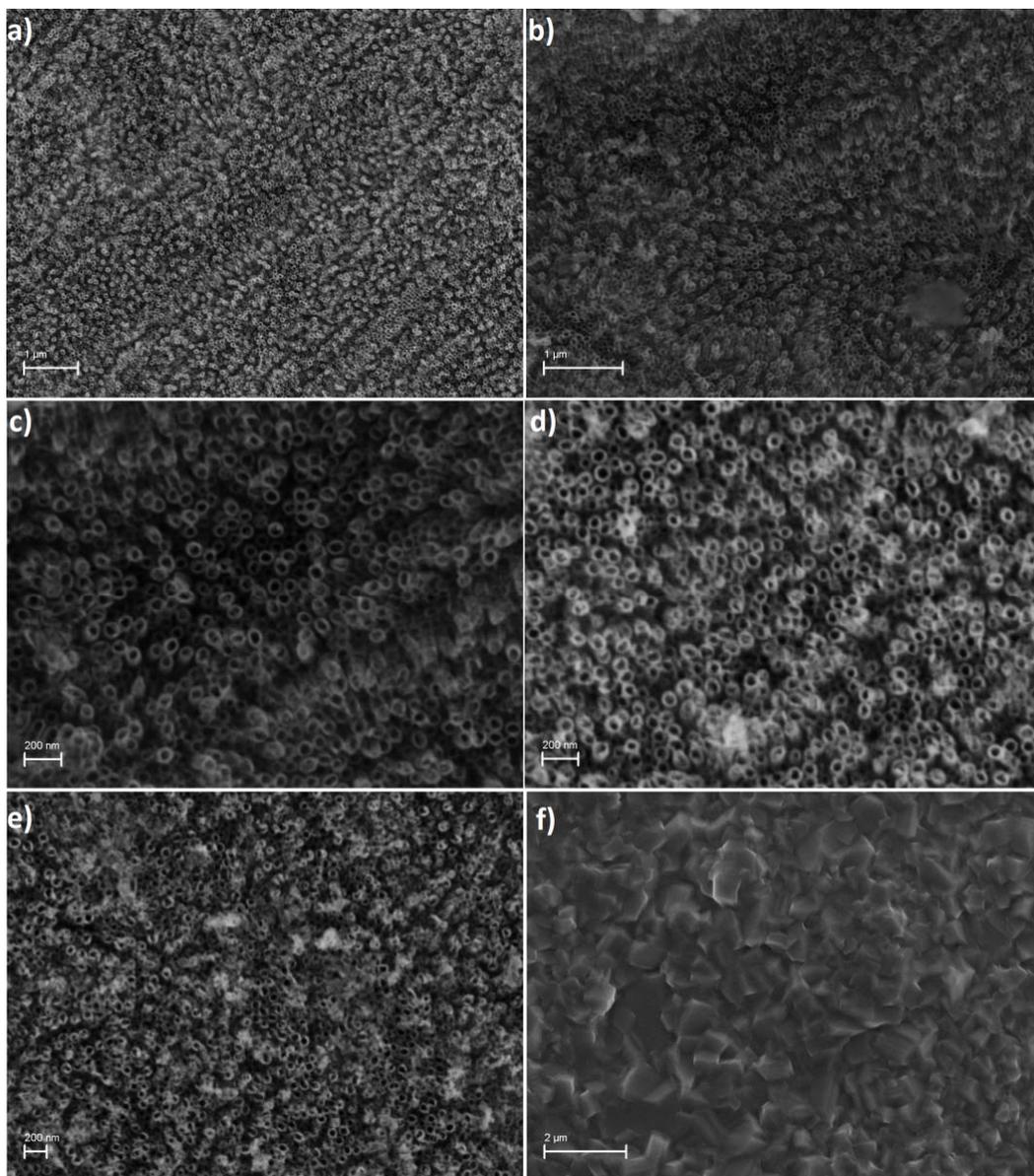


Figura 30: Micrografias de  $Nt_1-TiO_2$  com os respectivos tratamentos térmico por um período de 3 h em ar: a) sem tratamento; b) 300°C; c) 400°C; d) 500°C; e) 600°C; f) 900°C.

A amostra sem tratamento térmico (a) e com tratamento de 300 (b), 400 (c) e 500°C (d) não apresentam diferenças significativas em sua morfologia, sendo observadas superfícies com nanotubos bem empacotados. Contudo, pode se observar que a amostra tratada a 600°C, apresenta uma certa perda da definição dos tubos e são observados blocos disformes de óxido sobre a superfície. Esta morfologia não é desejada, uma vez que estes blocos irão prejudicar a deposição de CdSe sobre os nanotubos e a perda da formato tubular resulta em perda de

condutividade eletrônica favorecida pelo caminho quase unidimensional do elétron nos nanotubos. A amostra com tratamento a 900°C, não apresentam a morfologia nanotubular. A esta temperatura o formato tubular foi completamente destruído. Este resultado é interessante uma vez que de acordo com a literatura a transição da forma anatase para a rutila, acontece em um intervalo de temperatura entre 600°C e 1000°C, dependendo do tamanho do cristal.<sup>60,62,64</sup>

Para analisar a homogeneidade destas superfícies foram realizadas aproximadamente 500 contagens de nanotubos, desta forma foram obtidos dados representativos para o diâmetro interno e a espessura da parede dos tubos. As alterações verificadas ficaram dentro do erro da medida. Como exemplo, a Fig. 31 apresenta histogramas da amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub> tratada termicamente a 400°C por 3h. Pode ser observado que o diâmetro interno médio dos nanotubos é de 71 nm ± 9,3 nm e a espessura da parede é de 26 nm ± 2,5 nm.

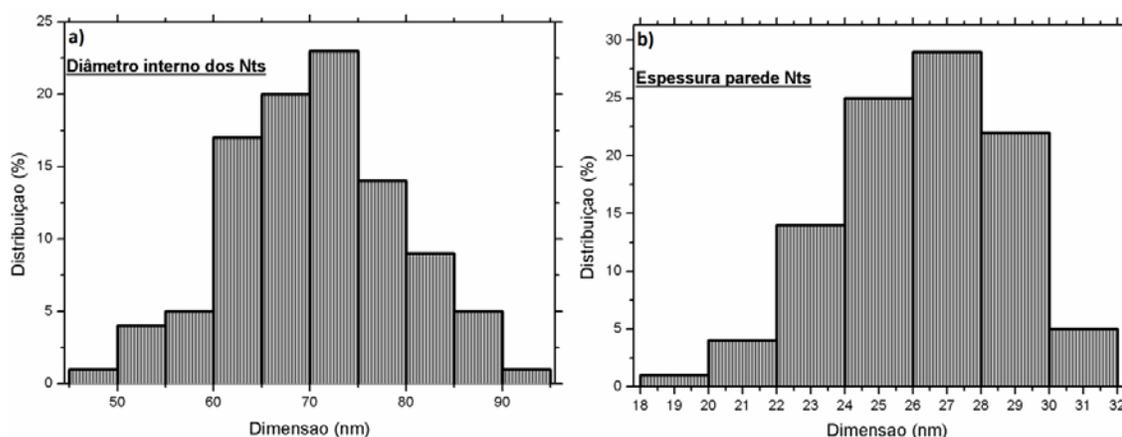


Figura 31: Histogramas mostrando o diâmetro interno (a) e a espessura de parede dos nanotubos (b).

Após caracterização morfológica foram realizadas análises estruturais através de DRX. A Fig. 32 apresenta os difratogramas dos Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub> aderidos ao substrato de Ti metálico. As análises foram realizadas com condição de ângulo rasante em  $\theta = 1,5^\circ$  (Fig. 32). No entanto não foi possível eliminar totalmente a presença do substrato, sendo observados picos característicos da fase hexagonal do Ti em  $2\theta = 36,31^\circ$ ,  $38,43^\circ$  e  $40,25^\circ$ .<sup>61,62</sup> As amostras de Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub> como anodizada e após tratamento térmico a 300°C não apresentaram picos de difração característico das fases cristalinas do TiO<sub>2</sub>, sendo caracterizada a fase amorfa do TiO<sub>2</sub> nestas amostras.

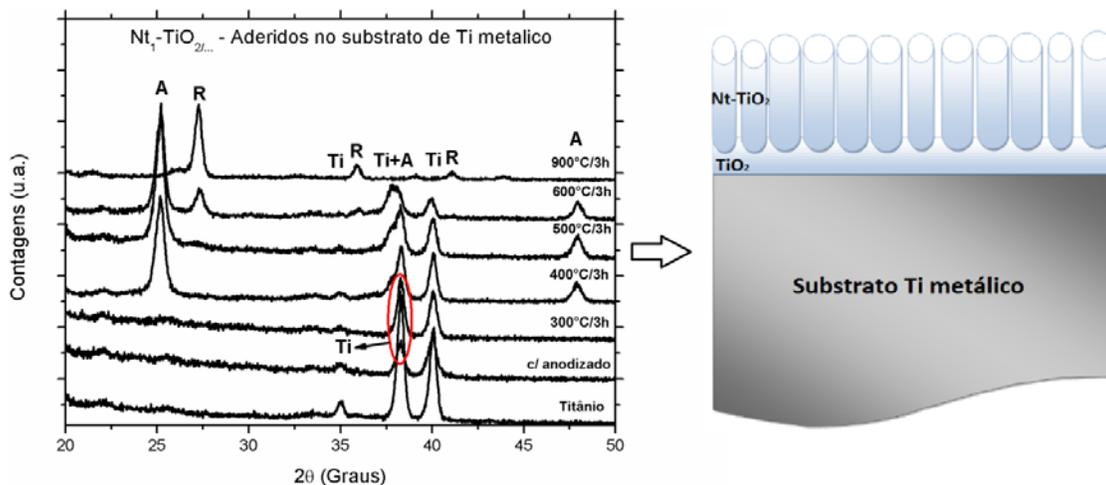


Figura 32: Difratomogramas dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  aderidos ao substrato de Ti metálico.

Para temperatura de  $400^\circ\text{C}$  é possível observar picos de difração característicos da fase anatase (tetragonal) em  $2\theta = 25,35^\circ$ ,  $38,52^\circ$  e  $48,16^\circ$ . O pico em  $38,52^\circ$  é caracterizado em relação ao seu alargamento em relação ao pico do substrato de Ti metálico, apresentado no difratograma anterior. Este efeito é explicado em termos do início de formação de cristaltos da fase anatase e se intensifica na amostra com tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$ . Após tratamento a  $600^\circ\text{C}$  o alargamento deste pico fica ainda mais intenso, devido também ao surgimento da fase rutila, que apresenta um pico preferencial de difração em  $2\theta = 27,48^\circ$ . Para a amostra aquecida a  $900^\circ\text{C}$ , somente picos característicos da fase rutila são observados. Como observado na Fig. 30f, nesta temperatura todos os nanotubos foram destruídos.<sup>62,64</sup> Estes resultados estão de acordo com o modelo de cristalização dos nanotubos discutido no subcapítulo 2.4.1. Este modelo sugere que a presença da fase rutila se deve primeiramente a camada barreira formada no substrato e não aos nanotubos, sendo que esta fase aparece majoritariamente após os nanotubos perderem sua forma.<sup>64</sup> Para confirmar esta hipótese foram realizadas análises de DRX do substrato de Ti metálico e da camada barreira de óxido de titânio. Para realizar este experimento os nanotubos tratados a  $600^\circ\text{C}$  foram removidos do substrato, deixando a camada barreira no substrato. Também foram realizadas análises de DRX em nanotubos soltos do substratos de Ti metálico.

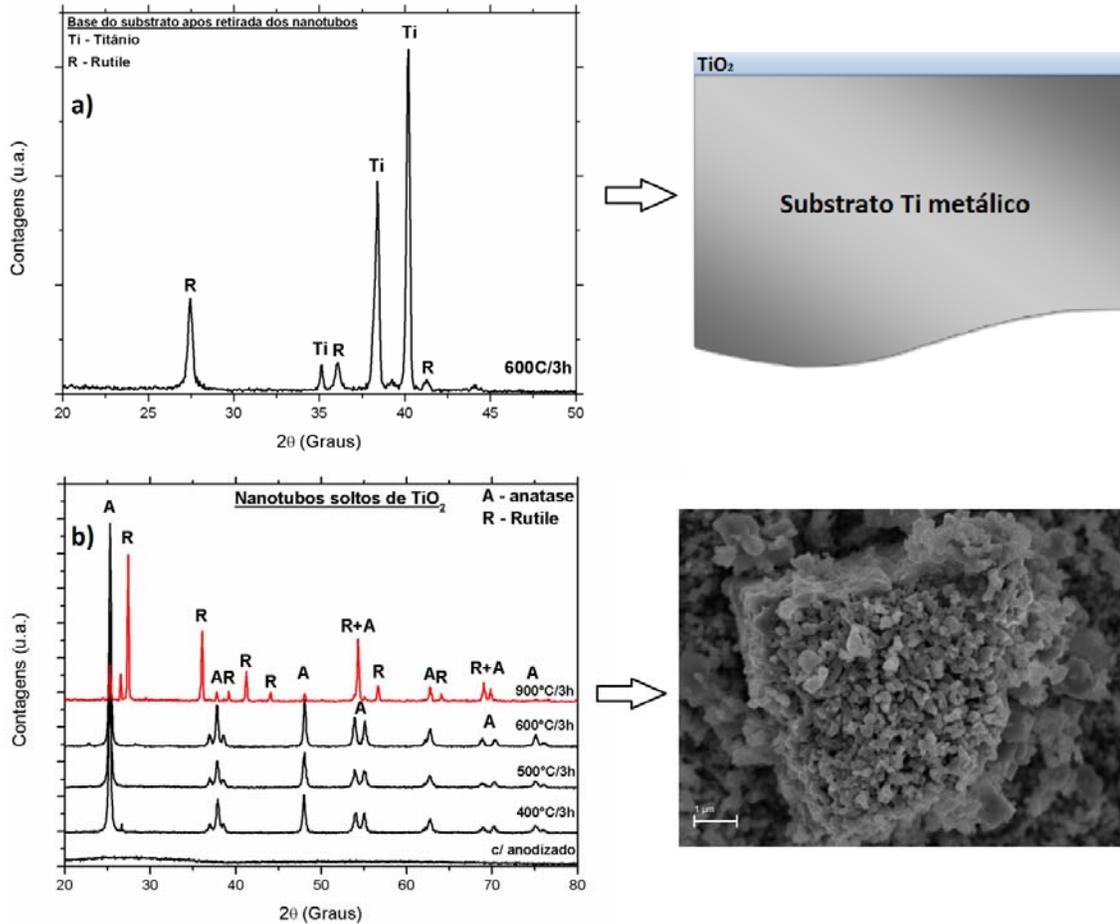


Figura 33:a) Difratomogramas do substrato de Ti metálico e da camada barreira de óxido de titânio após a retirada dos nanotubos, b) difratograma dos nanotubos soltos da base do substrato de Ti metálico e a micrografia da amostra tratada termicamente a 900°C/3h.

No difratograma da camada barreira, apresentado na Fig. 33a pode ser observado o pico de difração em  $2\theta = 27,48^\circ$  característico da fase rutila, entretanto não se pode observar nenhum pico característico da fase anatase que aparece em maior proporção quando a medida é realizado ainda com os nanotubos sobre os substrato Fig. 32.<sup>60,63,84</sup> Este resultado corrobora com o modelo de cristalização apresentado no subcapítulo 2.4.1. A ausência da fase anatase no substrato tratado a 600°C é explicado pela contribuição da energia de volume ser maior que a de superfície o que favorece a formação da fase rutila que é termodinamicamente mais estável nesta temperatura, sendo a energia de volume maior que a energia de superfície. No caso de nanotubos ocorre exatamente o contrário, a contribuição da energia de superfície é maior, favorecendo a manutenção da fase anatase, mesmo à temperatura de 600°C. Na Fig. 33b os difratogramas apresentados confirmam estas hipóteses já que até 600°C não é

possível verificar a presença da fase rutila em nenhuma das amostras, sendo observados somente picos de difração característicos da fase anatase. Apenas quando a amostra é tratada a 900°C é observado o pico característico da fase rutila, em uma proporção muito maior que a fase anatase, como foi destacado em vermelho na Fig. 33b. No entanto, nessa temperatura os nanotubos perderam sua forma tubular como pode ser observado na micrografia apresentada na Fig. 33a.<sup>64,84</sup> Portanto, os resultados sugerem que nanotubos de TiO<sub>2</sub> com espessura de parede de 26 nm ± 2,5 nm (Fig. 31b) não podem ser obtidos na fase rutila.<sup>65</sup>

Para avaliar o efeito do tratamento térmico nas propriedades ópticas dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>, foram obtidos espectros de absorção das amostras Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub> como anodizado e após tratamento térmico a diferentes temperaturas (Fig. 34).

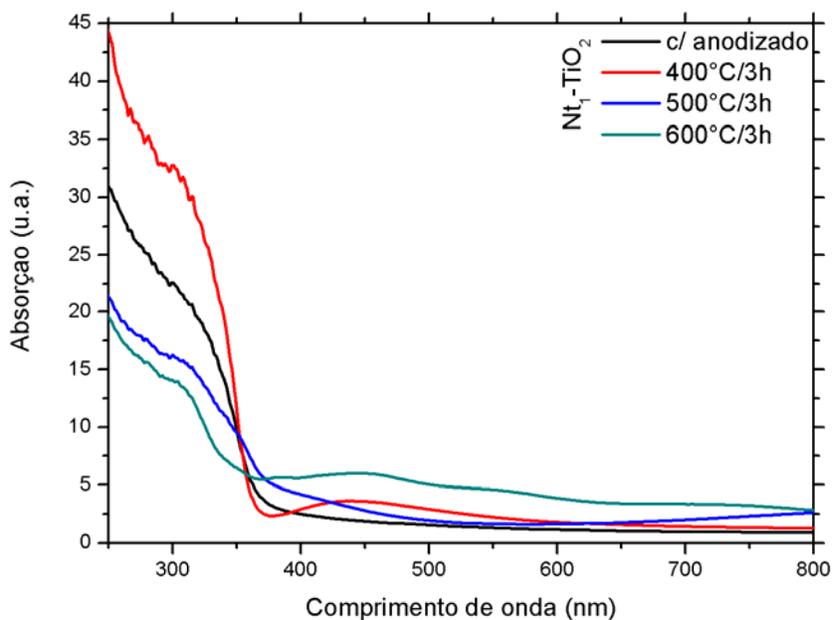


Figura 34: Espectros de absorção das amostras de nanotubos como anodizado e após tratamento térmico a diferentes temperaturas.

Embora a amostra tratada a 600°C apresente um pequeno ganho de absorção na região do visível, com o surgimento de pequena banda em cerca de 450 nm e a amostra tratada a 400°C tenha apresentado maior absorbância que as demais, não é observado um efeito significativo da temperatura na região espectral de absorção dos nanotubos. As energias de gap de todas as amostras foram calculados como sendo aproximadamente 3,2 eV.

Para avaliar o efeito do tratamento térmico na resposta fotoeletroquímica dos nanotubos, foram obtidas curvas de corrente versus potencial das amostras como anodizada e pós-tratamento térmico (Fig. 35), sob irradiação de 1 sol.

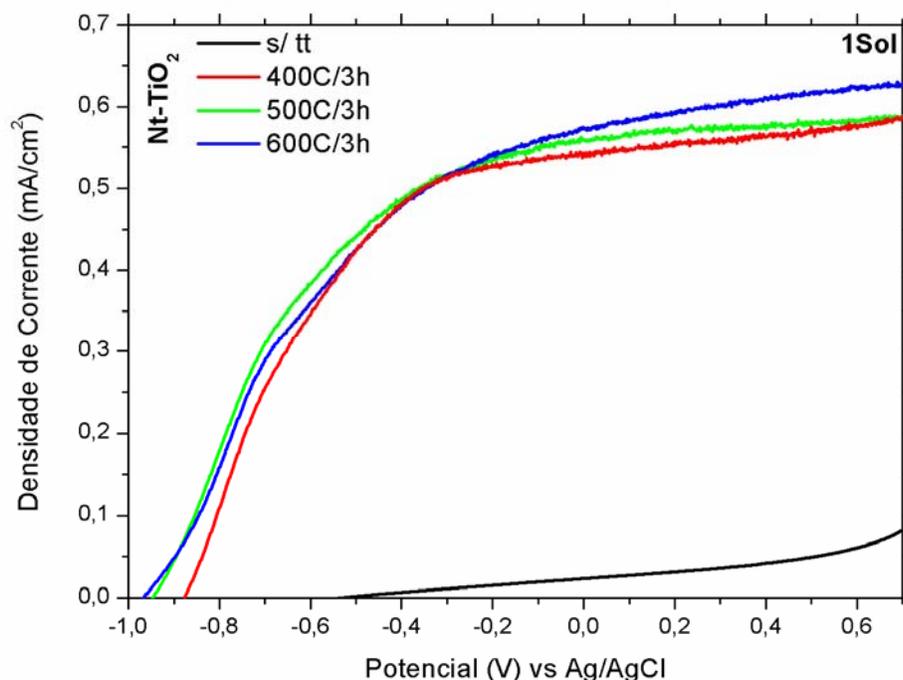


Figura 35: Voltametria linear dos  $Nt_1-TiO_2$  tratados em diferentes temperaturas.

Como pode ser observado (Fig. 35) a amostra que não foi tratada termicamente apresentou fotocorrente próximo de zero. Esse resultado já era esperado, considerando que as análises de DRX (Fig. 32) demonstraram que a amostra  $Nt_1-TiO_2$  está presente na fase amorfa. A baixa atividade fotocatalítica de amostras amorfas resulta principalmente da sua baixa condutividade elétrica, afetando diretamente a eficiência das PECs,<sup>21</sup> como discutido no subcapítulo 2.2.7. As amostras tratadas termicamente apresentaram um comportamento muito superior à amostra na fase amorfa, resultando em curvas de corrente versus potencial com melhor fator de forma, que está diretamente relacionado a eficiência, indicando a formação de um sistema com menor resistência em série. Entretanto, não foram observadas diferenças significativas entre as amostras tratadas a 400, 500 e 600 °C. Estes resultados estão de acordo com análises de UV-Vis e DRX, onde não foram observadas diferenças significativas no espectro de absorção e na cristalinidade destas amostras.

Como as amostras apresentaram comportamento similar, todas foram utilizadas para obtenção de material híbrido através da deposição de CdSe (Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/CdSe), possibilitando a análise de um possível efeito da diferença na fração das fases polimórficas sobre a interação do CdSe com os nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

#### 4.2. Caracterização dos clusters de CdSe

A quantidade de CdSe a ser depositada sobre os nanotubos de TiO<sub>2</sub> foi definida através de medidas da taxa de deposição de CdSe sobre um substrato de Si (111). A taxa de deposição de 0,057 nm/s foi obtida a partir da imagem de seção transversal dos filmes depositados pela técnica de RF *magnetron sputtering* (Fig. 36).

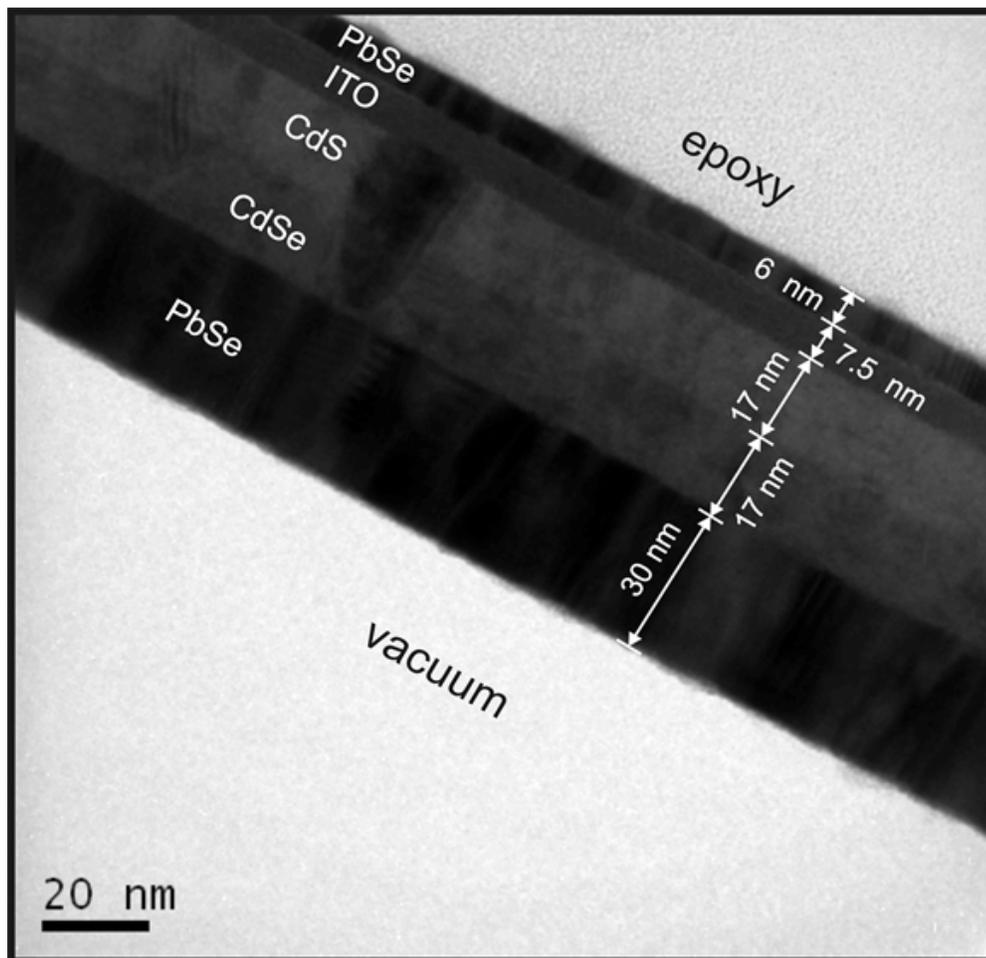


Figura 36: Imagem de TEM da seção transversal de diferentes semicondutores depositados pela técnica de RF *magnetron sputtering*.

Neste projeto como a deposição de CdSe foi realizada sobre os nanotubos que não formam uma superfície plana, foram realizadas medidas de RBS para quantificar a concentração de átomos de Cd e Se por unidade de área. A Fig. 37 apresenta os espectros de RBS das amostras de CdSe depositadas sobre Si (111) com tempos de deposição de 15 s, 23 s e 60 s. A deposição foi realizada sobre Si e não sobre o substrato de  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2$ , para evitar possíveis influências da alta rugosidade e devido a presença de oxigênio do substrato.

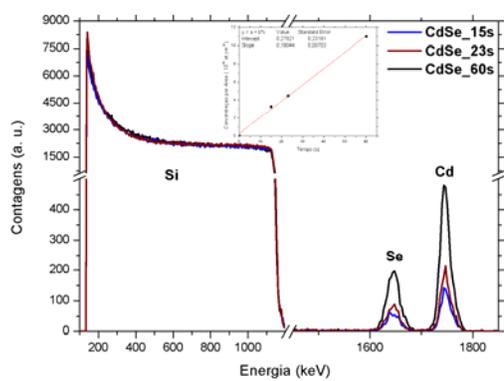


Figura 37: Espectros de RBS para diferentes tempos de deposição de CdSe.

Tabela 4: Concentrações de Cd e Se para os diferentes tempos de deposição de CdSe sobre substrato de Si.

Tempo de Deposição (seg)	$\Phi_{\text{Cd}}$ (at.cm <sup>-2</sup> )	$\Phi_{\text{Se}}$ (at.cm <sup>-2</sup> )
15	$3,13 \times 10^{15}$	$3,53 \times 10^{15}$
23	$4,35 \times 10^{15}$	$4,71 \times 10^{15}$
60	$1,07 \times 10^{16}$	$1,11 \times 10^{16}$

Um padrão com concentrações conhecidas de Cd e Se foi utilizado como referência e através da relação da área da amostra padrão com os espectros de RBS, a concentração dos dois elementos foi quantificada.<sup>29,73</sup> Como pode ser observado na Tabela 4, a concentração de átomos de Cd e Se aumentou linearmente com o tempo de deposição. Através deste resultado é possível estimar a concentração de Cd e Se para períodos mais longos de deposição. De acordo com os resultados a estequiometria do CdSe depositado, é de 1:1, ou seja, para cada átomo de Cd um de Se. Ainda, através da análise dos espectros de RBS, foi possível observar que o material depositado não apresenta oxigênio na sua composição. Estes dois fatores poderiam influenciar de maneira significativa a eficiência deste material em aplicações fotocatalíticas.

### 4.3. Obtenção e caracterização do material híbrido $Nt_1-TiO_2/CdSe$

#### 4.3.1. Comparação fotoeletroquímica de clusters de CdSe depositados sobre Ti metálico, sobre um filme fino de $TiO_2$ e sobre nanotubos de $TiO_2$

Para comparar a eficiência fotoeletroquímica de sistemas híbridos obtidos pela deposição de CdSe foram realizados experimentos de geração de fotocorrente comparando a resposta das amostras com: *i*) clusters de CdSe sobre um substrato de Ti metálico,<sup>11</sup> *ii*) clusters de CdSe sobre um filme fino de  $TiO_2$  tratado termicamente a  $600^\circ C$  por 3h, *iii*) clusters de CdSe depositados sobre  $Nt_1-TiO_2$  tratado termicamente a  $600^\circ C$  por 3h (Fig. 38). Em todas as amostras foram realizadas deposição de CdSe pelo período de 60 minutos.

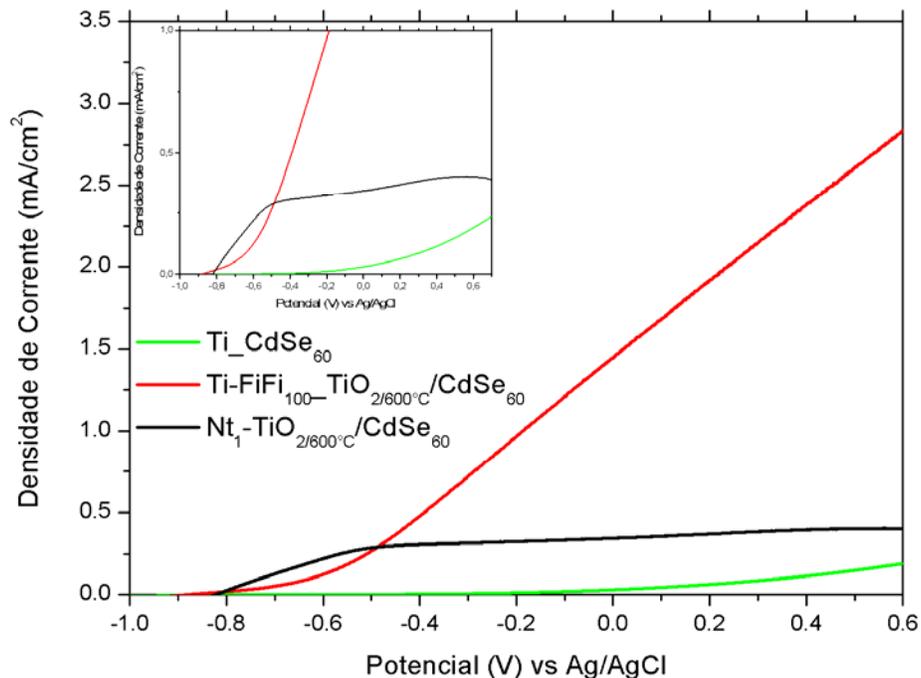


Figura 38: Curvas de corrente versus potencial de diferentes amostras sensibilizadas com clusters de CdSe depositados pela técnica de RF *magnetron sputtering*.

Pode ser observado que a amostra  $Ti\_CdSe_{60}$  não é um sistema eficiente, gerando baixa densidade de corrente.<sup>11</sup> A amostra  $Ti-FiFi_{100}-TiO_{2/600^\circ C}/CdSe_{60}$  apresentou um alto valor de densidade de corrente no início (em  $+0,6 V$ ), mas diminuiu linearmente até aproximadamente  $-0,5 V$  e então diminuiu exponencialmente até o potencial de circuito

aberto, apresentando um forte comportamento Ôhmico. Os resultados mostram claramente que este não é um sistema eficiente para aplicações fotoeletroquímicas, já que a densidade de corrente gerada não se manteve constante em nenhum potencial. A amostra de  $Nt_1-TiO_{2/600^\circ C}/CdSe_{60}$  apresentou um comportamento de um sistema fotoeletroquímico mais eficiente, mantendo a densidade de corrente aproximadamente constante até se aproximar do potencial de circuito aberto onde decaiu abruptamente. Através destas medidas foi possível observar que a eficiência do sistema não pode ser avaliada através da simples observação da densidade de corrente final. A observação do fator de forma da curva é fundamental para se obter resultados significativos.

#### 4.3.2. $Nt_1-TiO_2$ com diferentes concentrações de CdSe

Nesta esta etapa foi escolhido o substrato tratado termicamente a  $400^\circ C$  por 3h, onde o intuito era somente variar a concentração de CdSe nos nanotubos. Através do controle do tempo de deposição, clusters de CdSe foram depositados sobre a amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}$ . A Fig. 39 apresenta os espectros de RBS das amostras, obtidos com energia de 3 MeV e a Tabela 5 apresenta as medidas de concentrações de Cd e Se.

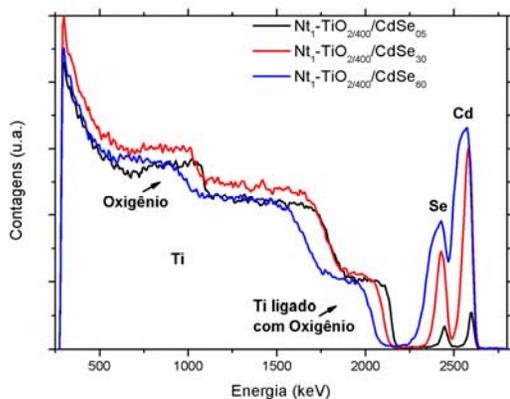


Figura 39: Espectros de RBS para as diferentes concentrações de CdSe.

Tabela 5: Concentrações de Cd e Se para os diferentes tempos de deposição.

Amostras	$\Phi_{Cd}$ ( $at.cm^{-2}$ )	$\Phi_{Se}$ ( $at.cm^{-2}$ )
$Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{05}$	$0,54 \times 10^{17}$	$0,55 \times 10^{17}$
$Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$	$3,18 \times 10^{17}$	$3,21 \times 10^{17}$
$Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{60}$	$6,37 \times 10^{17}$	$6,40 \times 10^{17}$

Através dos espectros de RBS podemos identificar a presença de Cd e Se em todas as amostras, no entanto nas amostras obtidas após 30 min e principalmente após 60 min de deposição, os espectros ficaram convoluidos devido à alta concentração de Cd e Se. Outro

efeito bem evidente é o deslocamento da borda de energia do Ti com aumento da concentração de Cd e Se na amostra. Adicionalmente, é possível identificar a presença de oxigênio e a região onde o Ti está ligado ao oxigênio. Na Tabela 5 é possível verificar que estequiometria de CdSe é de aproximadamente 1:1 e uma pequena deficiência de Cd para todas as amostras.

Para observar a morfologia das amostras de nanotubos de TiO<sub>2</sub> cobertos com CdSe e a composição química das amostras, foram obtidas imagens por MEV, STEM e análises de EDS para complementar as análises de RBS (Figura 40).

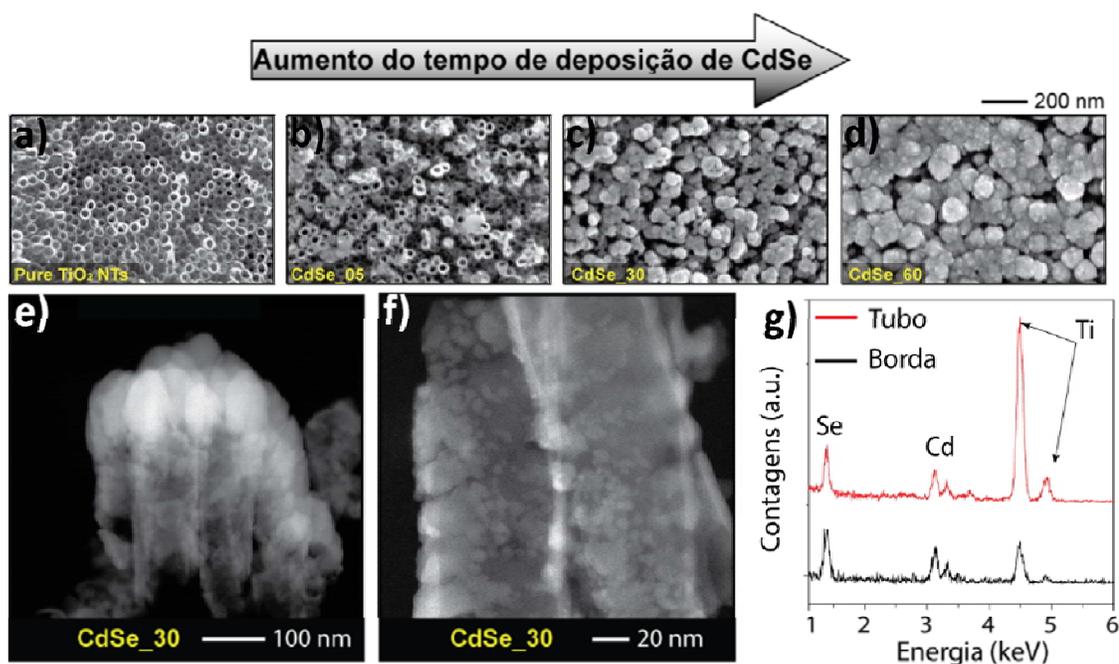


Figura 40: Imagens de MEV das amostras: a) Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>, b) Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>05</sub>, c) Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>30</sub>, d) Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>60</sub>, e-f) as imagens de STEM mostram a distribuição de CdSe depositados por 30 min nos Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>, g) análise de EDS na borda e no centro do nanotubo de TiO<sub>2</sub> com 30 min de deposição de CdSe.

Como pode ser observado pela micrografia (b) para um curto período de deposição, a concentração de nanotubos na superfície da amostra de Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/CdSe<sub>05</sub> é maior que a concentração de CdSe. A concentração de CdSe na amostra obtida após 30 min de deposição é cerca de 50% da concentração na amostra obtida após 60 min, o que também foi observado através das análises de RBS. Nas Figs. 40 c,d também é possível identificar a diferença de concentração superficial, pois na amostra com 30 min de deposição ainda é possível observar a presença dos nanotubos, bem como os espaços vazios entre eles, enquanto a superfície da

amostra com 60 min está totalmente recoberta por CdSe. Nas Figs. 40 e,f é possível observar que os clusters de CdSe recobriram todo nanotubo, inclusive com clusters no seu interior, no entanto uma maior concentração de CdSe foi observada na sua superfície. Nestas imagens, também é possível notar que o CdSe depositado seguiu a forma tubular, não fechando a superfície dos nanotubos, para amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>30</sub>. As análises de EDS realizadas no centro e na borda do nanotubo confirmaram a presença de CdSe.

Com o objetivo de visualizar com maior definição a morfologia dos materiais híbridos, foram obtidas imagens de MEV-FEG (Fig. 41). É possível confirmar que os clusters de CdSe depositados sobre os nanotubos seguiram o formato tubular e com aproximadamente o mesmo diâmetro interno dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> puros.<sup>11,22</sup> Para as medidas de diâmetro dos clusters de CdSe depositados sobre os Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub> foram realizadas 400 contagens observando um diâmetro interno médio de 77 nm ± 8 nm.

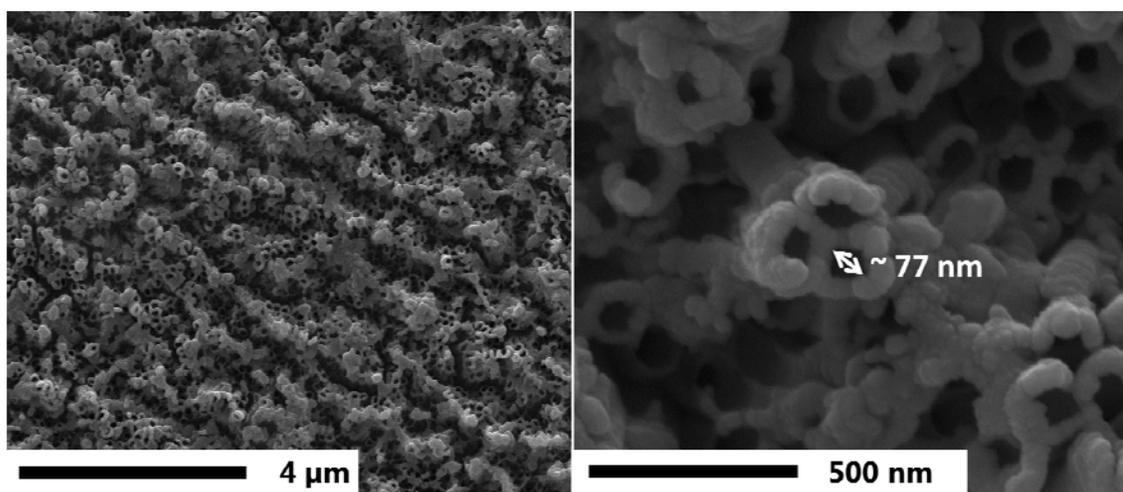


Figura 41: Imagens de MEV-FEG da amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/CdSe<sub>30</sub> evidenciando a presença da forma tubular na superfície após a formação do material híbrido.

O comportamento óptico dos híbridos foi avaliado através de espectros de absorção (Fig. 42). Como pode ser observado o material híbrido apresenta espectro de absorção que se estende desde o ultravioleta até a região do visível, sendo o comportamento óptico uma contribuição dos dois materiais. Esta característica torna estes materiais extremamente interessantes para aplicação em células fotoeletroquímicas, uma vez que quanto mais amplo for o espectro de absorção, maior a capacidade do material de absorver a luz do sol e converter em outras formas de energia. No espectro da amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>05</sub> a baixa

concentração de CdSe (observado na Fig. 40a nas imagens de MEV) reflete em uma baixa absorbância na região do visível, sendo possível observar a banda de absorção do TiO<sub>2</sub>. Este resultado mostra que o comportamento óptico do TiO<sub>2</sub> prevalece em relação ao CdSe. As amostras Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>30</sub> e Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>60</sub> apresentam intensas bandas de absorção na região visível e não se observa a banda de absorção característica do TiO<sub>2</sub>, este resultado sugere que o filme de CdSe é espesso o suficiente para evitar que luz chegue ao TiO<sub>2</sub>, e como resultado não observamos sua absorção característica.

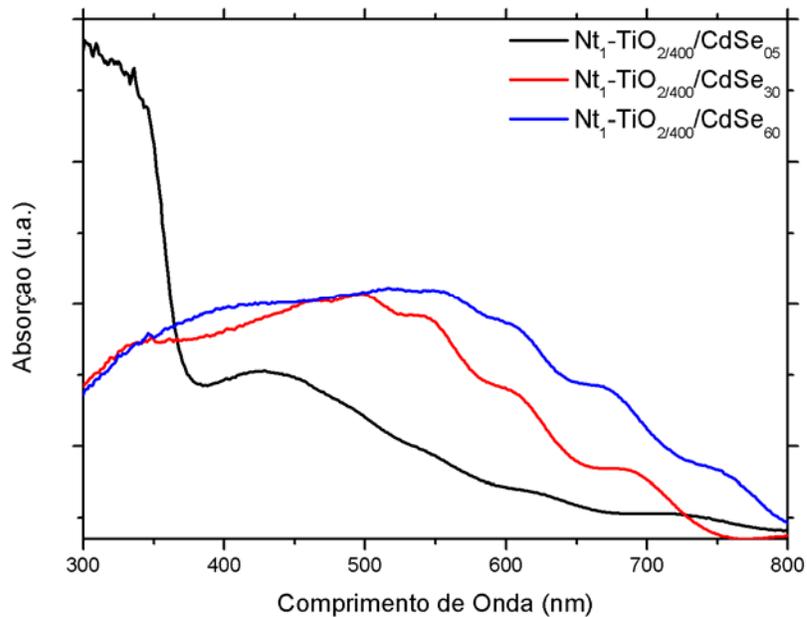


Figura 42: Espectros de UV-Vis das amostras de Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub> com a deposição de CdSe em diferentes concentrações.

Outro resultado interessante é a dependência do máximo de absorção do CdSe com sua concentração na amostra. Como pode ser observado o máximo de absorção do banda característica do CdSe se deslocou de cerca de 420 nm no espectro da amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>05</sub> para cerca de 550 nm na amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>60</sub>. É interessante ressaltar que a posição do máximo de absorção dos nanotubos, não se mostrou dependente da quantidade de TiO<sub>2</sub>, ou seja, do comprimento dos nanotubos (Fig. 26), contudo para CdSe este comportamento é bem evidente. Este resultado pode estar relacionado a formação de

partículas maiores, que contém um maior número de estados eletrônicos e conseqüentemente menor energia de gap.

Outra característica observada nos espectros é a oscilação de máximos e mínimos de absorção em diferentes comprimentos de onda, dependendo da concentração de CdSe. O mesmo não foi observado para as amostras de nanotubos de TiO<sub>2</sub> não cobertos com CdSe (Figs. 26 e 34). Para entender este efeito, foram realizadas medidas na posição dos máximos de absorção das amostras para verificar a periodicidade deste fenômeno, o que foi comprovado. A partir dessa informação foi descartado o efeito de interferência, que tem um comportamento polinomial. Como este comportamento é evidente somente nas amostras com a presença de CdSe, é possível que esteja relacionado a um fenômeno gerado pela nova geometria formada pelo CdSe sobre os nanotubos, a qual pode ser observada com detalhes na Fig. 41 e comparada com as imagens de Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub> na Fig. 30c.

Embora através dos espectros de RBS, imagens de MEV e TEM e espectros de UV-vis seja possível observar a formação do material híbrido e a dependência da absorção na região do visível com o tempo de deposição, é necessário se determinar se houve a sensibilização do TiO<sub>2</sub>, ou seja, se de fato a adição do CdSe através RF *magnetron sputtering* resultou em um material que apresente melhor resposta fotoeletroquímica que nanotubos puros de TiO<sub>2</sub> além de definir uma concentração ótima de CdSe. A Figura 43 mostra curvas de corrente versus potencial obtidas das amostras de híbridos de TiO<sub>2</sub>/CdSe obtidos após diferentes períodos de deposição. Para avaliar uma possível melhora da interface TiO<sub>2</sub>/CdSe e obter maior confiabilidade na otimização da concentração de CdSe sobre os nanotubos foram medidas amostras como depositadas e com tratamento térmico após a deposição do CdSe a uma temperatura de 300 °C por um período de 30 minutos. As medidas foram realizadas em condição de um sol, simulando o espectro solar utilizando um filtro AM 1.5G e para isolar a contribuição do CdSe foram realizadas medidas utilizando um filtro que elimina toda luz com comprimento de onda menor que 400 nm, portanto eliminando a contribuição do TiO<sub>2</sub> (Fig. 43a, b).

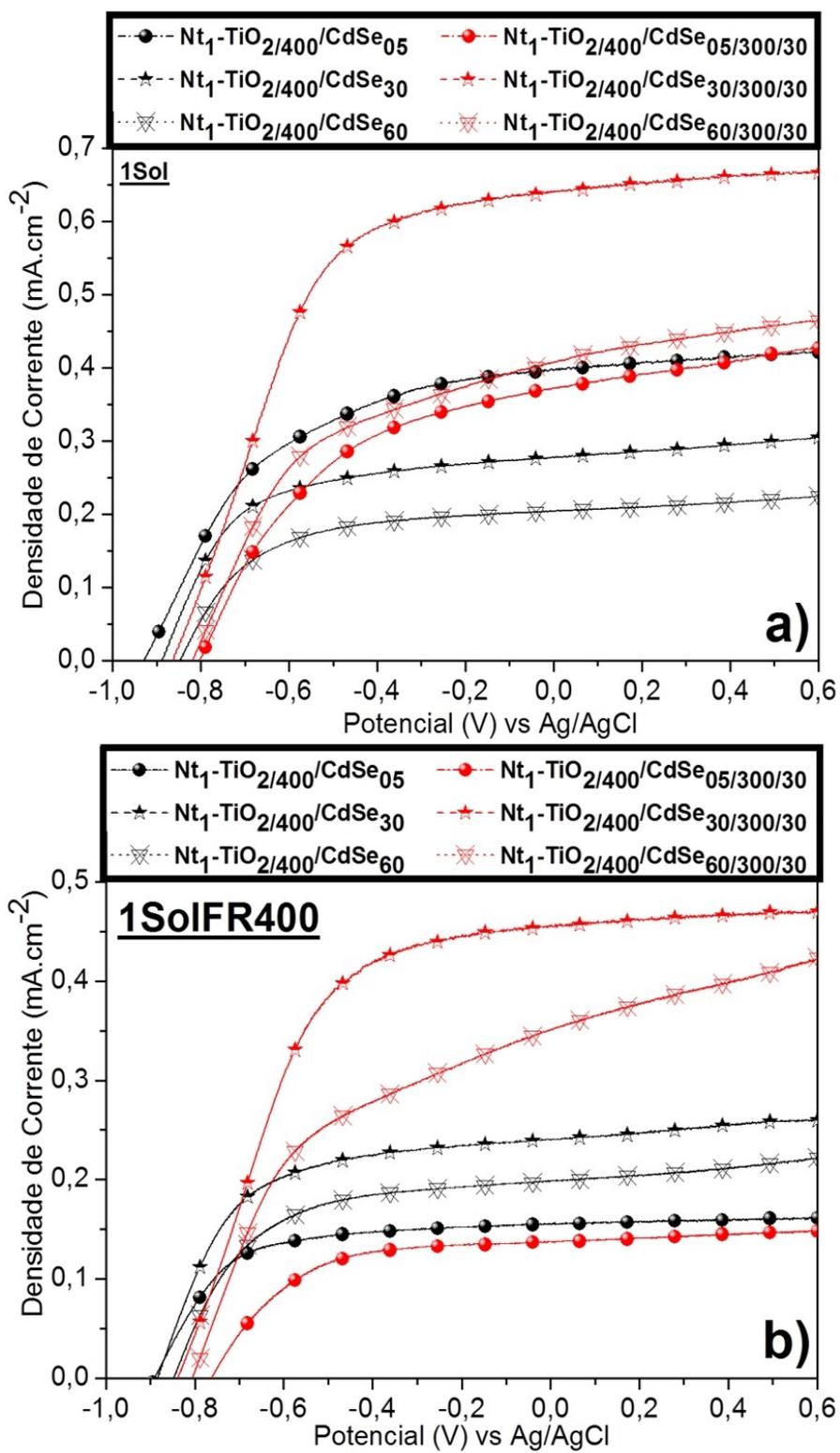


Figura 43: Voltametria linear das amostras com diferentes concentrações de CdSe sem e com tratamento térmico sob iluminação: a) 1 sol, b) somente espectro visível.

A partir da Fig. 43a é possível observar que nas amostras sem tratamento térmico a resposta fotoeletroquímica foi inversamente proporcional a concentração de CdSe, ou seja, quanto menor a concentração maior a densidade de corrente. Como foi discutido nas caracterizações anteriores, na amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{05}$  prevaleceu as características do  $TiO_2$ , o que também ocorreu nessas medidas. Este resultado é interessante pois mostra que nestas condições a presença de CdSe não está contribuindo para o aumento da eficiência, na verdade está prejudicando. Os resultados sugerem que o aumento da espessura da camada de CdSe resulta em uma menor intensidade de luz incidindo sobre os nanotubos de  $TiO_2$ , resultando em menor eficiência. No entanto, após o tratamento térmico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  a amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{05/300/30}$ , de menor concentração de CdSe, apresenta resposta similar à antes do tratamento, contudo as amostras  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{60/300/30}$  e  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/300/30}$  apresentam uma melhora na resposta fotoeletroquímica. Estes resultados demonstram a importância do tratamento térmico afim de melhorar a interface entre o  $TiO_2$  e o CdSe possibilitando possivelmente uma maior eficiência de transferência de carga.

Para remover a contribuição do  $TiO_2$  foi utilizado um filtro que corta toda irradiação com comprimento de onda menor que  $400\text{ nm}$ , desta forma somente o CdSe é excitado e torna-se possível avaliar isoladamente a contribuição das diferentes concentrações de CdSe. As análises das amostras sem tratamento térmico (Fig. 43b), confirmam a contribuição do  $TiO_2$ , onde pode ser observado que utilizando o filtro de  $400\text{ nm}$  a resposta fotoeletroquímica da amostra  $TiO_2/400/CdSe_{05}$  foi reduzida em aproximadamente  $50\%$  quando comparada a irradiação de  $1\text{ sol}$  (Fig. 43a) apresentando densidade de corrente de aproximadamente  $0,14\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Nesta condição de irradiação, a amostra com uma concentração intermediária (sem e com tratamento térmico) gerou a melhor resposta, apresentando densidade de corrente de  $0,26\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $0,45\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivamente. A amostra com a maior concentração de CdSe gerou um resultado intermediário, porém quando foi realizado o tratamento térmico obteve um aumento significativo na sua resistência em série, que pode ser observado pelo formato menos quadrático da curva de corrente versus potencial.

Os resultados obtidos através destas análises são muito importantes, sugerindo que em filmes de CdSe com espessura maior que a profundidade de penetração da luz, os elétrons excitados são gerados em camadas distantes da superfície do  $TiO_2$  resultando em uma perda de eficiência, provavelmente devido a um aumento de recombinação de portadores de carga. Além disso, a melhora da interação  $TiO_2/CdSe$  através de tratamento térmico resulta em um aumento significativo na transferência de carga do CdSe para o  $TiO_2$ .

Considerando a forma da curva e a densidade de corrente, o híbrido obtido após 30 minutos de deposição de CdSe, foi escolhido para a sequência do estudo.

#### 4.3.3. Deposição de CdSe sobre substratos de $Nt_1-TiO_2$ previamente tratados termicamente a diferentes temperaturas

Após concluir qual a melhor concentração de CdSe e observar que o tratamento térmico após a deposição do CdSe resulta em uma melhora das propriedades fotoeletroquímicas dos híbridos, foi realizado um estudo para avaliar se existe uma dependência das propriedades fotoeletroquímicas com um tratamento térmico na membrana de nanotubos antes da deposição do CdSe. Para efeito de comparação, foram utilizadas as amostras sem tratamento térmico, chamadas de “como anodizado” amostras tratados termicamente a 300°C, 400°C, 500°C e 600°C por 3 horas. Na Fig. 44 é possível observar as micrografias dos materiais híbridos.

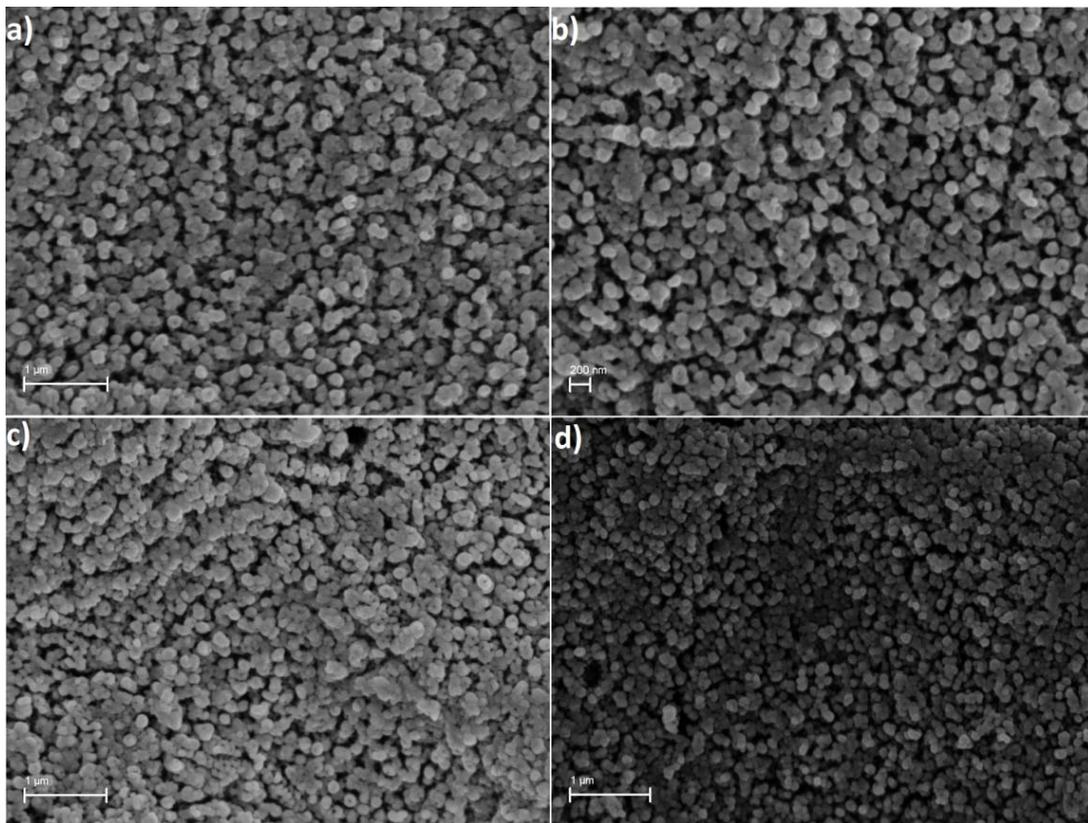


Figura 44: Micrografias dos híbridos de  $TiO_2/CdSe$  sobre nanotubos com diferentes tratamentos: a) como anodizado, b) 400°C, c) 500°C, d) 600°C.

Nas Fig. 44a-c é possível verificar que a morfologia do CdSe depositado sobre os nanotubos de TiO<sub>2</sub> tratados a diferente temperaturas, se manteve aproximadamente constante. Nessas amostras é possível verificar o formato tubular dos híbridos, como foi observado anteriormente com mais detalhes na Fig. 41. Entretanto para amostra que passou por tratamento térmico a 600°C (Fig. 44d) o CdSe apresentou uma característica superficial diferente das outras amostras, ou seja, não sendo observado a presença evidente dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>, bem como dos canais no CdSe. Esta morfologia pode estar relacionada ao fato da superfície dos nanotubos, antes da deposição, apresentar alguns blocos de óxidos (Fig. 30e) impedindo a deposição para o interior dos nanotubos.

Foram obtidas imagens de TEM de alta resolução do CdSe depositado sobre nanotubos sem tratamento térmico, (amorfo – Figs. 32 e 33b), portanto os planos cristalinos observados na Fig. 45 são relacionados somente ao CdSe. As imagens foram obtidas na região do meio e da lateral a 150 nm da superfície dos nanotubos aproximadamente.

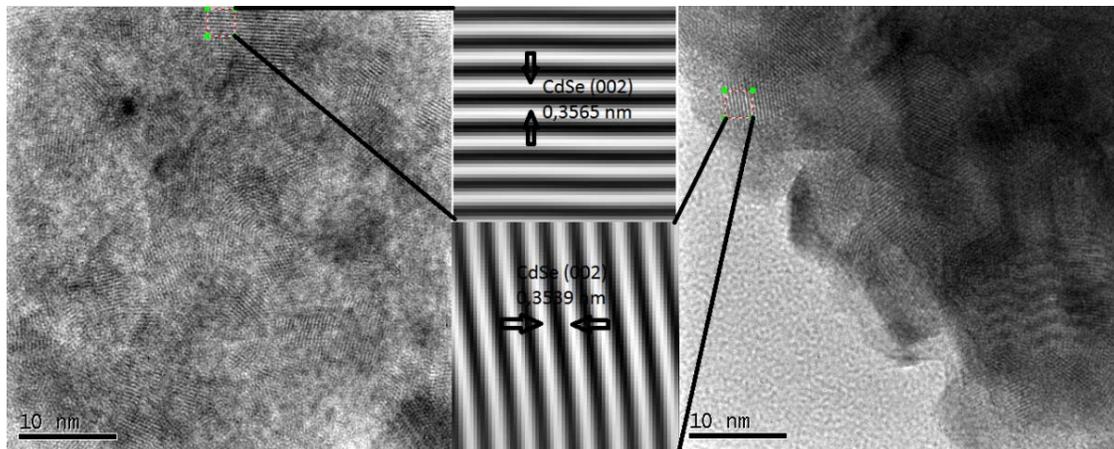


Figura 45: Imagens de TEM de alta resolução de amostras de CdSe com 30 min de deposição sobre Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>.

As imagens mostram uma região cristalina, onde pela transformada de Fourier foi possível identificar o plano cristalino (002) referente ao CdSe na fase hexagonal.<sup>45</sup> Dessa forma foi possível constatar que após deposição, o CdSe se encontra no estado cristalino.<sup>85,86</sup> É interessante observar que o CdSe se depositou não somente sobre, mas também ao redor da parte superior dos nanotubos, no entanto através destas imagens não é possível observar se foram depositados na parte interna ou na externa dos nanotubos.

Para avaliar o efeito do substrato de  $Nt_1-TiO_2$  na cristalinidade do CdSe foram obtidos difratogramas dos clusters de CdSe, depositados sobre os substratos previamente tratados termicamente (Fig. 46). Estas análises foram realizadas com  $\theta = 1,5^\circ$  para minimizar o efeito do substrato de Ti metálico.

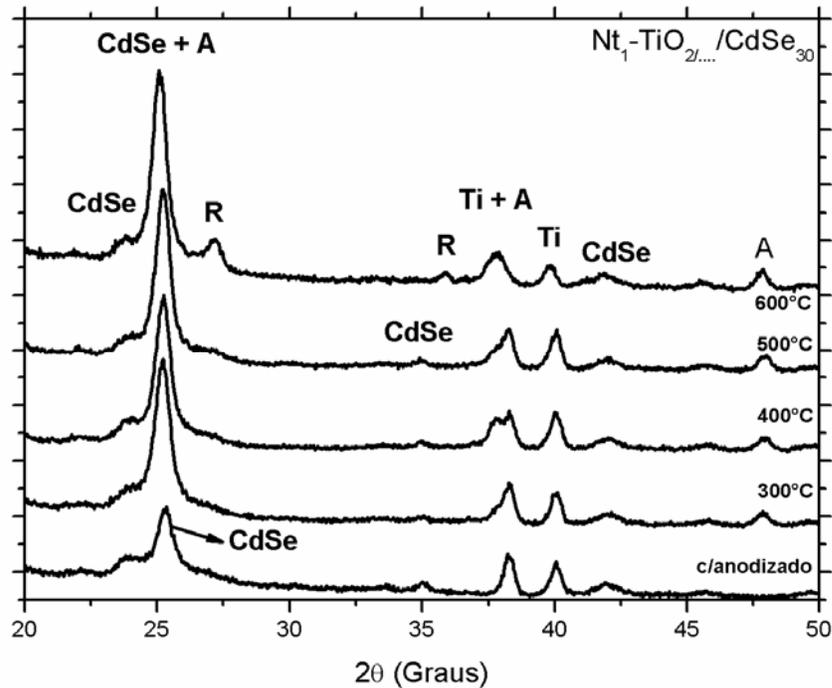


Figura 46: Difratogramas de amostras de CdSe depositadas em substratos com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

É possível evidenciar a presença de picos de difração característicos do CdSe referente a fase hexagonal em  $2\theta = 23,91^\circ$ ,  $25,39^\circ$ ,  $35,18^\circ$  e  $42,09^\circ$  em todas amostras (Fig. 46).<sup>10,45,85,86</sup> Para a amostra sem tratamento térmico o pico de difração em  $2\theta = 25,39^\circ$  é referente somente ao CdSe, uma vez que os nanotubos estão na fase amorfa (Fig. 32 e 33b). Nas outras amostras os nanotubos estão na fase anatase, que apresenta um pico de difração característico, em  $2\theta = 25,35^\circ$  ficando sobrepostos aos picos de difração característicos do CdSe. Outros dois fenômenos que voltaram a se repetir são o alargamento do pico de difração em  $2\theta = 38,52^\circ$  e o surgimento da fase rutila na camada barreira do substrato da amostra aquecida a  $600^\circ C$  (comportamento já discutido nas Figs. 32 e 33).

Para se verificar possíveis efeitos do tratamento térmico no comportamento óptico dos híbridos, foram obtidos espectros de absorção das amostras (Fig. 47). Pode se observar uma

aparente dependência da posição do máximo de absorção com a temperatura utilizada no tratamento térmico do  $\text{TiO}_2$ , ocorrendo um deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de ondas maiores à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico. Este comportamento é observado para todas as amostras, sendo muito evidente ao se comparar as amostras sem tratamento térmico ( $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2/\text{CdSe}_{30}$ ) e tratada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{Nt}_1\text{-TiO}_{2/600}/\text{CdSe}_{30}$ ) que apresentam deslocamento do máximo de absorção de cerca de  $100\text{ nm}$ . Estes resultados sugerem fortemente que a temperatura de cristalização do substratos de  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2$  pode estar influenciando na distribuição de tamanho dos cluster de  $\text{CdSe}$ .

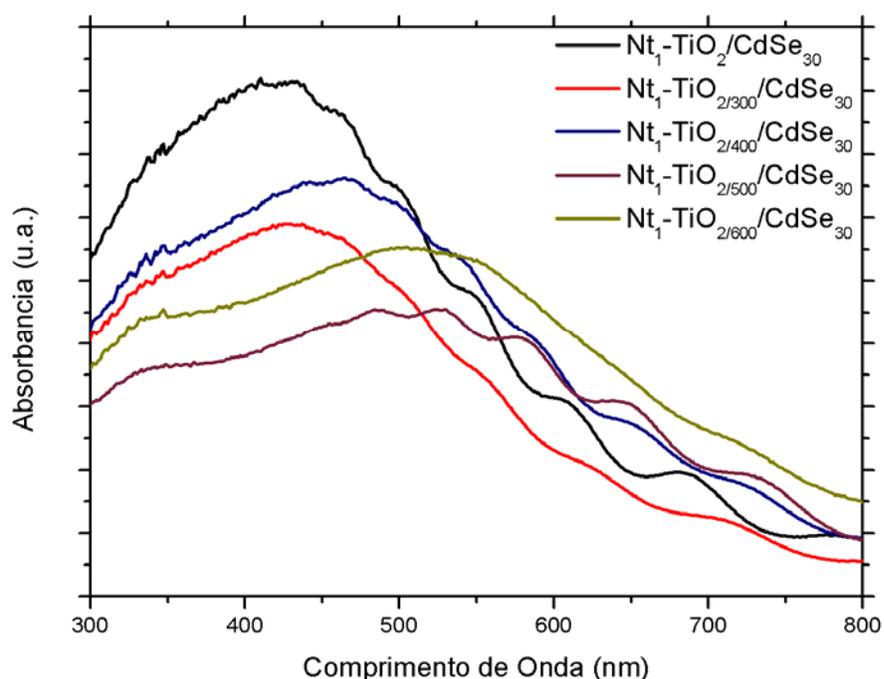


Figura 47: Espectros de UV-Vis das amostras com diferentes tratamento térmicos no substrato de  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2$  e posterior deposição de  $\text{CdSe}$ .

A resposta fotoeletroquímica dos híbridos estão representadas na Fig. 48. Como pode ser observado, as amostras apresentaram aproximadamente o mesmo comportamento e densidades de corrente para irradiação com 1 sol e utilizando o filtro de  $400\text{ nm}$ . Este resultado já era esperado, considerando os resultados apresentados na Figura 43. Como pode ser observado o tratamento térmico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  não resulta em melhor resposta fotoeletroquímica, uma vez que a amostra  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_{2/300}/\text{CdSe}_{30}$  apresenta resposta similar a

amostra sem tratamento térmico prévio  $Nt_1-TiO_2/CdSe_{30}$  (Fig. 48a), gerando densidade de corrente final de aproximadamente  $0,06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Contudo o tratamento térmico a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  resulta em um grande aumento da resposta fotoeletroquímica.

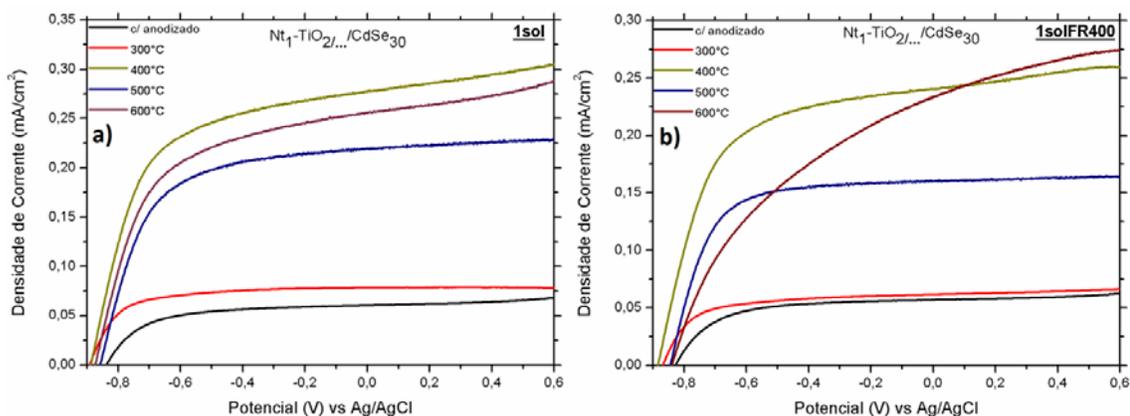


Figura 48: Medidas fotoeletroquímicas realizadas por voltametria linear para as amostras com diferentes tratamentos térmicos nos substrato e posterior deposição de CdSe com iluminação de: a) 1 sol, b) somente com espectro visível.

A amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30}$  em ambas irradiações de 1 sol e 1solFR400 apresenta um aumento de densidade de corrente de aproximadamente 400% quando comparada aos substratos como anodizado e tratado a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Embora aquecidos a temperaturas maiores de  $500$  e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  as amostras  $Nt_1-TiO_2/500/CdSe_{30}$  e  $Nt_1-TiO_2/600/CdSe_{30}$  apresentaram resposta inferior a amostra tratada a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na Fig. 48b onde a iluminação é realizada somente com espectro visível é possível observar uma diferença significativa na amostra  $Nt_1-TiO_2/600/CdSe_{30}$ . Sob irradiação somente na região do visível, esta amostra apresentou uma queda mais abrupta nos valores de fotocorrente em relação à medida realizada na Fig. 48a, caracterizando um comportamento altamente resistivo. Este resultado é atribuído somente ao CdSe, já que neste caso é retirado o efeito do  $TiO_2$ , através do filtro em  $400 \text{ nm}$ . No entanto, todas as outras amostras mantiveram um comportamento semelhante ao resultado observado na Fig. 48a, mas gerando uma curva mais quadrática, com melhor fator de forma, indicando uma menor resistência destes sistemas sob irradiação somente do espectro visível.

A partir dessas medidas três fenômenos podem ser salientados:

*i* – A melhor amostra obtida nesta etapa da amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30}$  ainda apresenta eficiência inferior a amostra de  $TiO_2$  sem a deposição de CdSe.

ii – novamente como na Fig. 43 foi observado um efeito diferente nas amostras quando irradiadas somente com o espectro visível, neste caso especificamente na amostra  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2/600/\text{CdSe}_{30}$  que também apresentou um comportamento anômalo nas medidas de UV-Vis (Fig 47);

iii - apesar da amostra  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2/\text{CdSe}_{30}$  apresentar um ganho significativo de absorção (Fig. 47), a sua resposta fotoeletroquímica foi muito inferior a das outras amostras, este resultado deve estar relacionada a baixa condutividade da fase amorfa, que também afeta parcialmente a amostra  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2/300/\text{CdSe}_{30}$ ;

Para realizar medidas da eficiência do  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2/400/\text{CdSe}_{30}$ , foi primeiramente necessário definir os potenciais de oxidação ( $E^\circ$ ) das espécies do eletrólito (0,24 M de  $\text{Na}_2\text{S}$  e 0,35 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), sendo realizada uma análise através da técnica de voltametria cíclica, apresentada na Fig. 49.

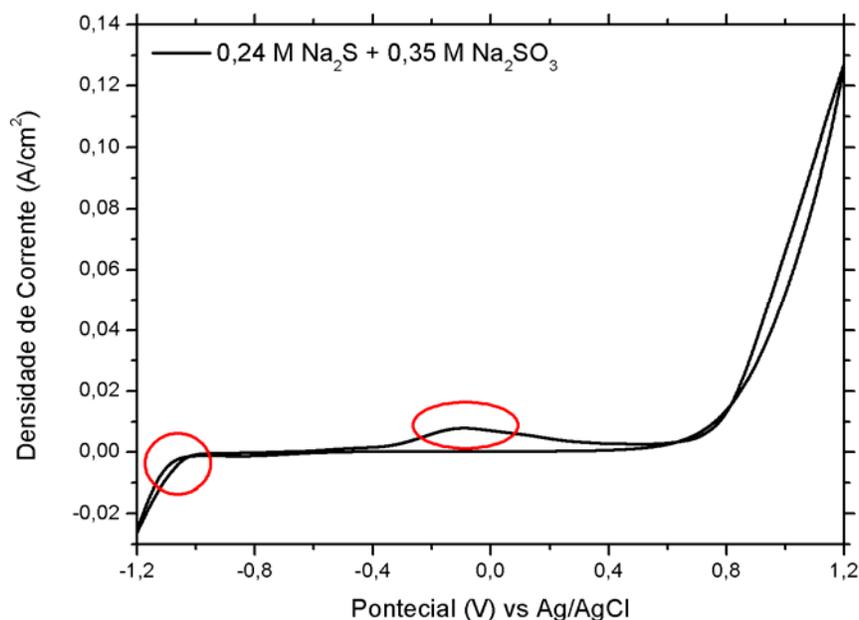
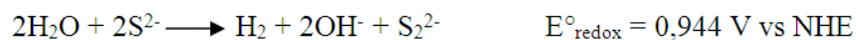


Figura 49: Voltametria cíclica de uma solução aquosa de 0,24 M de  $\text{Na}_2\text{S}$  e 0,35 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Como pode ser observado na Fig. 49 o potencial de oxidação do composto contendo sulfeto é menor que o potencial de oxidação da água, portanto o ânodo preferencialmente irá produzir  $\text{S}_2^{2-}$  ao invés de  $\text{O}_2$ . Entretanto, no catodo a água será reduzida formando  $\text{H}_2$ , já que a

reação do composto com sulfeto não reversível devido à presença do  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (mais detalhes no capítulo 2.2.6).

Os potenciais de oxidação e redução da solução obtidos da voltametria cíclica (Fig. 49) foram convertidos para o potencial de redução padrão *vs* NHE. As semi-reações e seus respectivos potenciais estão descritos abaixo:



Como pode ser observado o potencial de redução do par redox ( $E^\circ = 0,944 \text{ V vs NHE}$ ) não é próximo do potencial padrão de redução da água ( $E^\circ = 1,23 \text{ V vs NHE}$ ), portanto para um cálculo de eficiência para este tipo de sistema estudado, devem ser utilizados parâmetros eletroquímicos do par redox e não considerando condições padrão, como descrito pode ser encontrado na literatura.<sup>11</sup>

A Fig. 50 apresenta os resultados de eficiência da amostra  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2/400/\text{CdSe}_{30}$  em função do potencial aplicado. Esta amostra foi escolhida por apresentar os melhores parâmetros elétricos, considerando um balanço entre fator de forma da curva de corrente versus potencial e valores de fotocorrente gerada. É importante salientar que é fundamental considerar o fator de forma, uma vez que mesmo a amostra  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2/600/\text{CdSe}_{30}$  tendo gerado os maiores valores de densidade de corrente em cerca de  $-0,2 \text{ V}$  (*vs*  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), o seu comportamento altamente resistivo o torna um sistema pouco eficiente. (Este fenômeno foi observado de modo mais significativo na amostra com filme fino na Fig. 38).

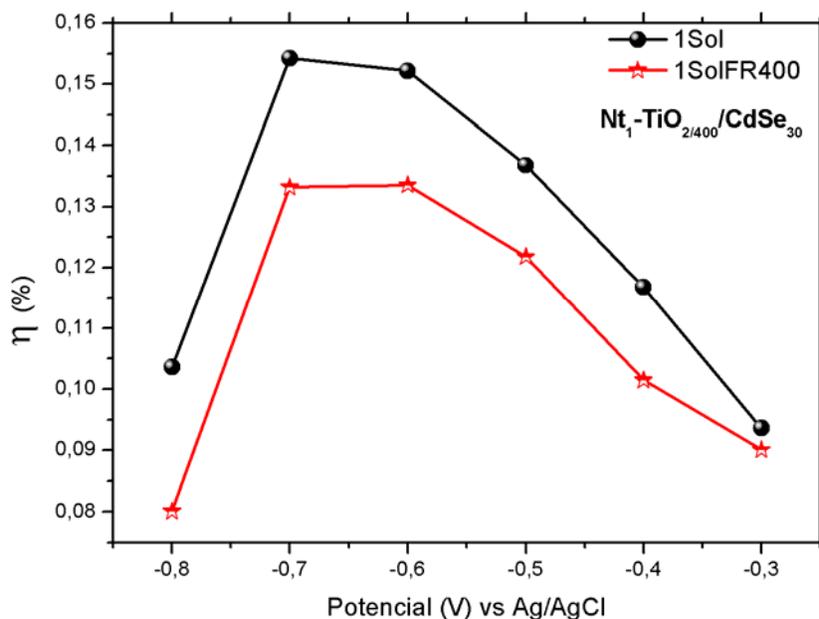


Figura 50: Eficiência do sistema fotoeletroquímico para a amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$  comparando os resultados sob iluminação de 1 sol e somente com o espectro visível.

A amostra irradiada com 1 sol apresenta maior eficiência (cerca de 0,155%) que a amostra irradiada no espectro visível (cerca de 0,135%). As curvas apresentam comportamentos semelhantes, e a maior eficiência foi obtida para potenciais aplicados em torno de -0,7 V e -0,6 V. Esta variação do potencial de melhor eficiência, indica que o fator de forma está muito ruim, pois o decaimento das curvas após o ponto máximo de eficiência não é linear.

#### 4.4. Tratamento térmico dos materiais híbridos de $Nt_1-TiO_2/CdSe$ a 300 °C

Considerando que o tratamento térmico após a deposição de CdSe melhora significativamente o comportamento fotoeletroquímico das amostras (Fig. 43) foram realizados tratamentos térmicos em todas as amostras utilizadas na seção anterior. Os tratamentos térmicos pós deposição do CdSe foi realizado em vácuo, a 300°C por 30 min nas amostras  $Nt_1-TiO_2/CdSe_{30}$ ,  $Nt_1-TiO_{2/300}/CdSe_{30}$ ,  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$ ,  $Nt_1-TiO_{2/500}/CdSe_{30}$  e  $Nt_1-TiO_{2/600}/CdSe_{30}$ . Análises de RBS foram utilizadas para investigar se o tratamento

resultou em algum tipo de alteração na composição e ou distribuição do CdSe. A Fig. 51 apresenta os resultados obtidos das amostras  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$  e  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/300/30}$ :

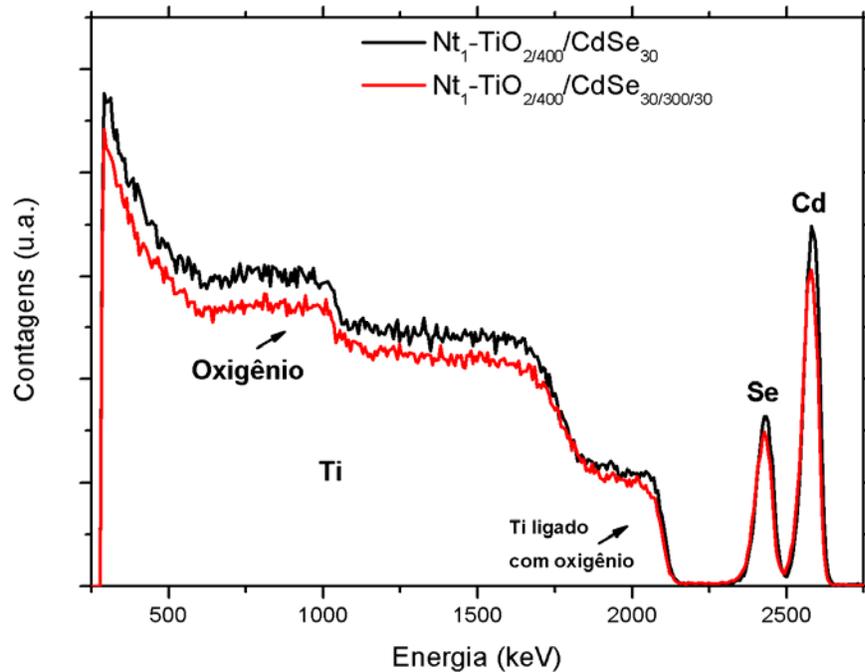


Figura 51: Espectros de RBS das amostras  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$  e  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/300/30}$ .

Através do espectro de RBS é possível observar que a estequiometria e a distribuição de Cd e Se se mantiveram constantes após o tratamento a 300 °C. No entanto, pode ser identificada uma perda de CdSe na amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/300/30}$  de aproximadamente 6% em relação a amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$  (Fig. 39). Perda de CdSe também foi observada nas amostras  $Nt_1-TiO_2/CdSe_{30/300/30}$ ,  $Nt_1-TiO_{2/300}/CdSe_{30/300/30}$ ,  $Nt_1-TiO_{2/500}/CdSe_{30/300/30}$  e  $Nt_1-TiO_{2/600}/CdSe_{30/300/30}$  com a mesma proporção.

Figura 52 mostra que todos os substratos apresentaram uma superfície muito semelhante aos resultados na Fig. 44 (inclusive os substratos de nanotubos de  $TiO_2$  como anodizado e tratado termicamente a 300°C e 500°C que não constam nessas imagens).<sup>10</sup>

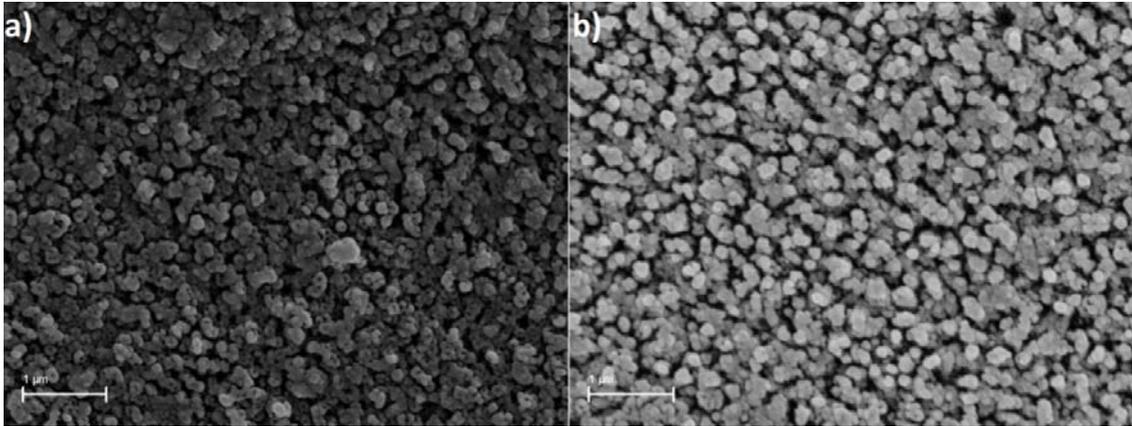


Figura 52: Imagens dos híbridos de  $\text{TiO}_2/\text{CdSe}$ , onde o CdSe foi depositado sobre  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2$  previamente tratados termicamente a  $400^\circ\text{C}$  (a) e  $600^\circ\text{C}$  (b) e após deposição do CdSe tratado a  $300^\circ\text{C}$ .

Comparando as Figuras 44b,d e 52a,b, pode ser observado que o tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$  pós deposição de CdSe resulta em estruturas onde os canais tubulares são mais bem definidos. Este resultado sugere uma melhor interação entre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e CdSe e portanto se espera uma melhor resposta fotoeletroquímica deste sistema.

As análises por DRX apresentadas na Fig. 53 mostram que o CdSe manteve a mesma estrutura hexagonal observada anteriormente. No entanto na amostra  $\text{Nt}_1\text{-TiO}_2/\text{CdSe}_{30/300/30}$  onde o substrato não foi tratado termicamente antes da deposição é possível verificar a separação dos picos de difração referente a fase anatase e do CdSe em aproximadamente  $2\theta = 25,4^\circ$  com o pico de difração somente referente ao CdSe em aproximadamente  $2\theta = 23,9^\circ$  o que não foi possível para as outras amostras. Além disso os picos de difração em  $2\theta = 35,27^\circ$  e  $49,84^\circ$  característicos da fase hexagonal do CdSe também ficaram mais evidentes.<sup>10,85,86</sup> Este resultado pode estar relacionado a um aumento da cristalinidade possivelmente devido ao aumento de cristalito e a minimização de defeitos após o tratamento térmico.<sup>20</sup>

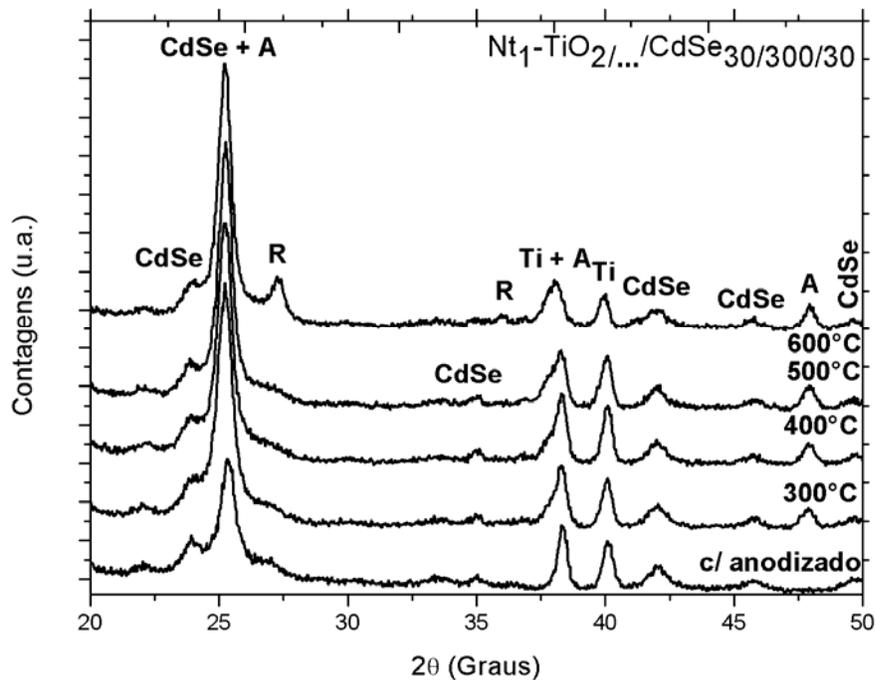


Figura 53: Difratogramas das amostras tratadas termicamente após a deposição de CdSe.

Na Fig. 54 é possível observar que o comportamento óptico das amostras após o tratamento térmico e foi possível constatar que somente as amostras  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/300/30}$  (~460 nm),  $Nt_1-TiO_2/500/CdSe_{30/300/30}$  (~510 nm) e  $Nt_1-TiO_2/600/CdSe_{30/300/30}$  (~510 nm) mantiveram a posição dos máximos de absorção em 460 nm e 500 nm, respectivamente. Entretanto, para as amostras  $Nt_1-TiO_2/CdSe_{30/300/30}$  e  $Nt_1-TiO_2/300/CdSe_{30/300/30}$  é possível observar um deslocamento do máximo de absorção em aproximadamente 20 nm em relação ao espectro anterior sem o tratamento térmico realizado (ver Fig. 48). A partir destes resultados é possível observar que nos substratos onde a temperatura de tratamento térmico foi superior a 300°C não ocorreram deslocamentos significativos nos máximos de absorção e para amostras com temperatura igual ou inferior este deslocamento foi observado. Dessa forma esse mecanismo pode indicar uma influência muito forte do substrato de  $Nt-TiO_2$  na distribuição de tamanho dos clusters de CdSe.

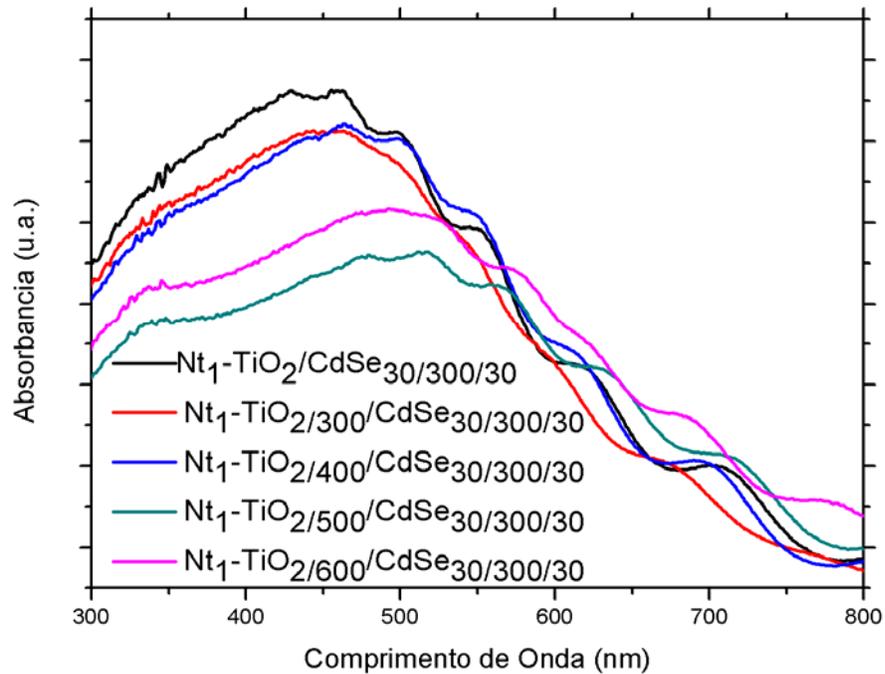


Figura 54: Espectros de absorção das amostras de híbridos tratadas a 300 C após a deposição de CdSe sobre substratos de  $Nt_1-TiO_2$ .

Para avaliar o efeito do tratamento térmico pós-deposição no comportamento fotoeletroquímico dos híbridos, foram realizadas medidas de corrente versus potencial sob iluminação de 1 sol e na região do visível. Os resultados apresentados na Figura 55 mostram uma grande aumento de densidade de corrente quando comparado a amostras sem tratamento (Fig. 49).<sup>10,20</sup> Assim como observado nas medidas anteriores, a resposta do sistema para irradiação com 1 sol é maior que para irradiação com luz somente no espectro visível.

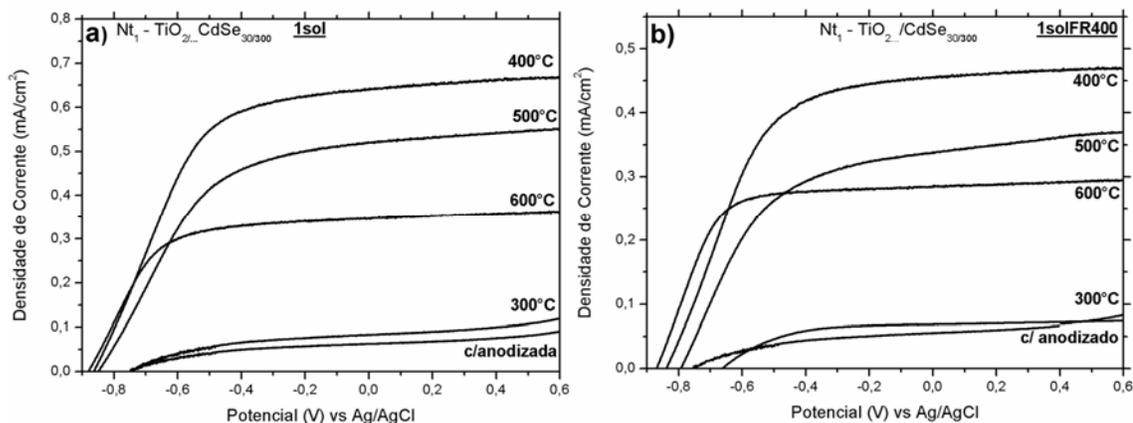


Figura 55: Medidas de voltametria linear sobre iluminação: a) 1 Sol, b) 1SolFR400. Amostras de CdSe depositado sobre  $Nt_1-TiO_2$  com diferentes tratamentos térmicos tratadas termicamente em vácuo a 300°C por 3 horas.

As amostras  $Nt_1-TiO_2CdSe_{30/300/30}$  e  $Nt_1-TiO_{2/300}/CdSe_{30/300/30}$  apresentaram novamente valores de densidade de corrente muito inferior as outras amostra, comportamento já identificado anteriormente para estas amostras (Fig. 48). As demais amostras apresentam potencial de circuito aberto de aproximadamente 0,86 V (vs Ag/AgCl) (Fig. 55a), iguais aos que haviam obtidos anteriormente (Fig. 49), este resultado já era esperado uma vez que a energia do LUMO não deve ser afetada pelo tratamento térmico. Embora a curva referente a amostra  $Nt_1-TiO_{2/500}/CdSe_{30/300}$  apresente fator de forma inferior ao observado antes do tratamento, pode ser observado um aumento da densidade de corrente gerada pela amostra. A amostra  $Nt_1-TiO_{2/600}/CdSe_{30/300}$  apresentou praticamente o mesmo valor de densidade de corrente após o tratamento, contudo foi observado uma melhora no fator de forma. Para a amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/300}$  pode ser observado um ganho significativo em ambos os parâmetros, fator de forma e na densidade de corrente que chegou a  $0,66 \text{ mA.cm}^{-2}$ , ou seja, duas vezes maior que o obtido na medida anterior.

Este resultado é muito importante, pois pela primeira vez neste trabalho, para medidas com iluminação com 1 sol, um híbrido  $TiO_2/CdSe$  gerou maior fotocorrente que a amostra de  $Nt-TiO_2$  sem deposição de CdSe apresentada na Fig. 29. Observando os resultados obtidos para irradiação na região do visível (Fig. 55b), a densidade de corrente assim como o fator de forma também melhoraram, portanto podemos concluir que o tratamento térmico resultou em uma melhora das propriedades elétricas e fotoeletroquímicas do material. Considerando que o potencial de circuito aberto não foi alterado, mas sim a fotocorrente e o fator de forma, é

possível sugerir que o tratamento térmico afetou diretamente a condutividade do material, diminuindo a resistência em série e aumentando a resistência em paralelo.

Os resultados dos cálculos de eficiência em função do potencial aplicado estão apresentados na Figura 56. Pode ser observado que a amostra  $Nt_1-TiO_2/600/CdSe_{30/300}$  que gerou o menor valor final de fotocorrente apresentou sua melhor eficiência em  $-0,6 V$  (vs Ag/AgCl) e as outras amostras em  $-0,5 V$  (vs Ag/AgCl) em ambos os casos de irradiação. Para a medida com 1 sol, bem como utilizando somente o visível a amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/300}$  apresentou o dobro de eficiência em relação a medida anterior (sem o tratamento térmico), com eficiência de 0,33% e 0,23%, respectivamente.

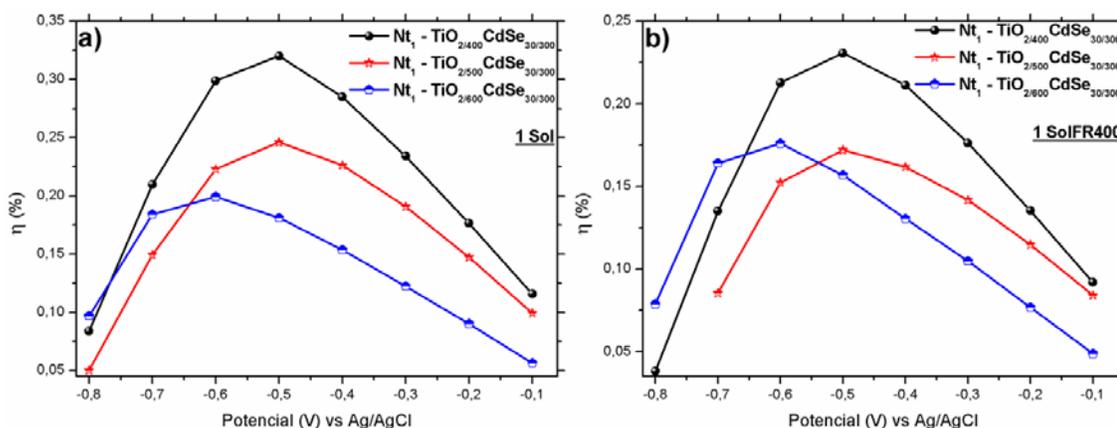


Figura 56: Eficiência com iluminação de: a) 1 Sol, b) somente luz visível, do sistema  $Nt_1-TiO_2/CdSe_{30}$  após o tratamento térmico em vácuo a  $300^\circ C$  por 30 min.

Na Fig. 56b pode ser observado que além da amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/300}$  apresentar a melhor eficiência novamente, ocorreu uma inversão do que havia ocorrido na medida com 1 sol. A amostra  $Nt_1-TiO_2/500/CdSe_{30/300}$  que tinha gerado maior fotocorrente final, apresentou menor eficiência que a amostra  $Nt_1-TiO_2/600/CdSe_{30/300}$  que gerou menor fotocorrente. Este resultado pode ser explicado em termos do fator de forma da amostra  $Nt_1-TiO_2/600/CdSe_{30/300}$  ser muito melhor que da amostra  $Nt_1-TiO_2/500/CdSe_{30/300}$ , como pode ser observado na Fig. 54b. Esta explicação pode ser confirmado pela queda linear de eficiência da amostra  $Nt_1-TiO_2/600/CdSe_{30/300}$  após o valor máximo ser alcançado, ou seja, os valores de fotocorrente se mantiveram constantes após 0,6 V. Entretanto, é importante salientar novamente que o potencial de melhor eficiência para a amostra  $Nt_1-TiO_2/600/CdSe_{30/300}$  foi de  $-0,6 V$

(vs Ag/AgCl) enquanto que para amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/300}$  e  $Nt_1-TiO_{2/500}/CdSe_{30/300}$  foi de - 0,5 V (vs Ag/AgCl), ou seja, neste último caso o potencial externo necessário é menor.

Estes resultados demonstram os fatores que devem ser considerados para o desenvolvimento de um sistema fotoeletroquímico eficiente. Portanto, nesta escolha deve ser levado em conta o potencial externo necessário e o fator forma da curva obtidas durante as medidas fotoeletroquímicas, pois uma alta densidade de corrente final, não representa necessariamente um sistema eficiente.

#### 4.5. Otimização da temperatura e tempo de tratamento térmico em vácuo para a amostra $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$

A partir das caracterizações e dos resultados fotoeletroquímicos anteriores a amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$  foi escolhida para o processo de otimização de temperatura e tempo de tratamento em vácuo. Foram realizados tratamentos térmicos a 400 e 500°C por 30 e 60 min, seguidos de caracterizações e avaliações da resposta fotoeletroquímica.

Foram realizadas análises de RBS para verificar se ocorreu alguma alteração na estequiometria, concentração e distribuição de CdSe, após os tratamentos térmicos (Fig. 57).

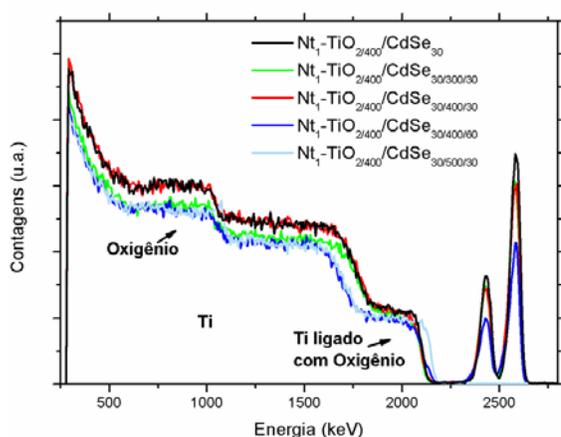


Figura 57: Espectro de RBS das amostras tratadas termicamente em vácuo com diferentes temperaturas e tempos.

Tabela 6: Concentrações para as amostras tratadas termicamente em vácuo com diferentes temperaturas e tempo.

Amostras	$\Phi_{Cd}$ (at.cm <sup>-2</sup> )	$\Phi_{Se}$ (at.cm <sup>-2</sup> )
$Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$	$3,18 \times 10^{17}$	$3,21 \times 10^{17}$
$Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/300/30}$	$2,99 \times 10^{17}$	$3,03 \times 10^{17}$
$Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$	$2,90 \times 10^{17}$	$2,95 \times 10^{17}$
$Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/60}$	$2,05 \times 10^{17}$	$2,10 \times 10^{17}$
$Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/500/30}$	<LDQ	<LDQ
LDQ: Limite de quantificação		

Analisando os espectros de RBS pode ser observado a perda de CdSe em todas as amostras após os tratamentos térmicos. As amostras  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/300/30}$  e  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/400/30}$  apresentaram perda de 6% e 9%, respectivamente, no entanto não foi possível observar nos espectros de RBS o deslocamento na borda do Ti, possivelmente devido a pequena quantidade de Cd e Se removido pelo tratamento térmico. Para a amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/400/60}$  que apresentou uma grande perda de aproximadamente 35%, é possível observar o deslocamento do espectro de RBS para maiores energias, porém somente na parte inicial da subida da borda do Ti. O espectro da amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/500/30}$  apresenta uma perda total de Cd e Se, apresentando um deslocamento significativo para energias maiores da borda do Ti. Esta perda de Cd e Se que é observada após tratamentos térmicos, foi descrita na literatura para temperaturas menores, porém com uma rota de síntese de CdSe diferente a proposta neste trabalho.<sup>10,20</sup> No entanto a estequiometria de aproximadamente 1:1 e a distribuição de CdSe se manteve sem nenhuma alteração significativa para todas as amostra, exceto na amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/500/30}$  em que ocorreu a perda total de Cd e Se medida pela técnica de RBS.

Através de imagens de MEV é possível visualizar o efeito do tratamento térmico na concentração de CdSe na superfície dos nanotubos de  $TiO_2$  (Fig. 58).

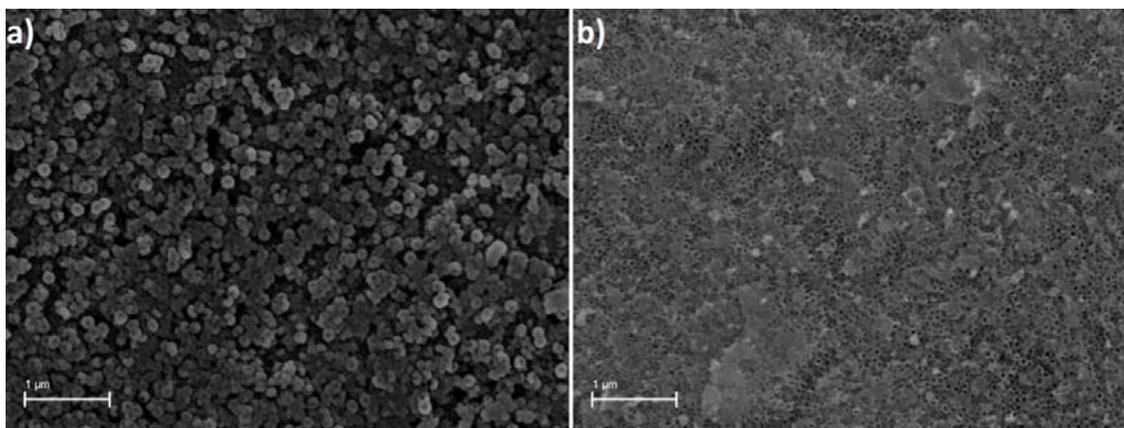


Figura 58: Micrografia das amostras de  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30}$  tratadas termicamente em vácuo por 30 min com a temperatura de: a) 400°C, b) 500°C.

A amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/400/30}$  apresentou superfície característica de amostras híbridas, como observado na Fig. 44b. Nesta temperatura é possível observar mais claramente a presença de canais no CdSe, em relação as imagens das Figs. 44b e 52a, o que pode ser um indicativo de uma melhor interação entre nanotubos de  $TiO_2$  e CdSe. Entretanto, na Fig. 58b a

amostra tratada termicamente a 500°C apresentou uma superfície totalmente diferente, sem nenhuma característica que indique a presença de Cd e Se.<sup>10</sup> Esta informação corrobora com os resultados obtidos por análises de RBS, onde não se observou a presença de Cd e Se nesta amostra. Portanto, é possível concluir que nestas condições específicas de temperatura em vácuo, CdSe depositado pela técnica de RF *magnetron sputtering* evaporam da superfície dos nanotubos.

Através das análises de HRTEM foi verificado se ocorreu alguma modificação na estrutura cristalina do híbrido para amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400/CdSe<sub>30</sub>/400/30 (Fig. 59).

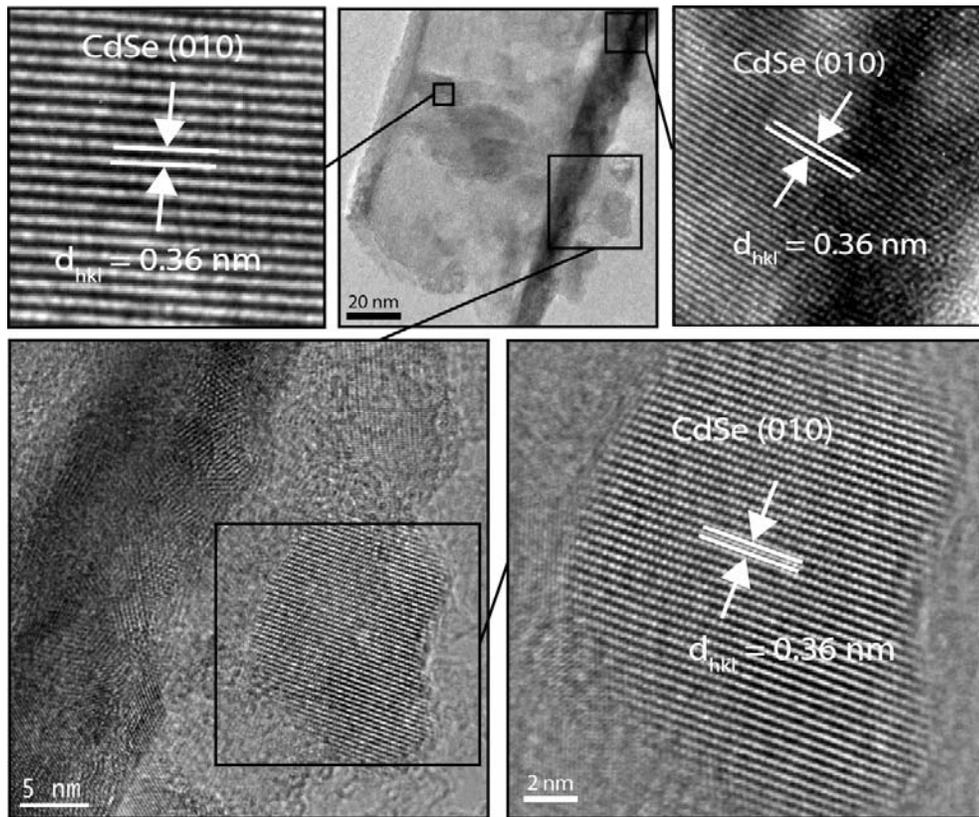


Fig. 59: Apresenta imagens de HRTEM para amostra Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400/CdSe<sub>30</sub>/400/30.

Nas análises de HRTEM (Fig. 59) é possível observar os cristais de CdSe recobrindo os nanotubos de TiO<sub>2</sub> corroborando com as imagens de STEM (Fig. 40). As análises também demonstraram que não ocorreu nenhuma alteração significativa na estrutura cristalina do CdSe mantendo a fase hexagonal e as distancias interplanares de 0,36 nm referentes aos planos cristalinos (010).

A Fig. 60 apresenta as medidas fotoeletroquímicas dessas amostras e para comparação da amostra tratada termicamente a 300°C, já apresentada no subcapítulo anterior.

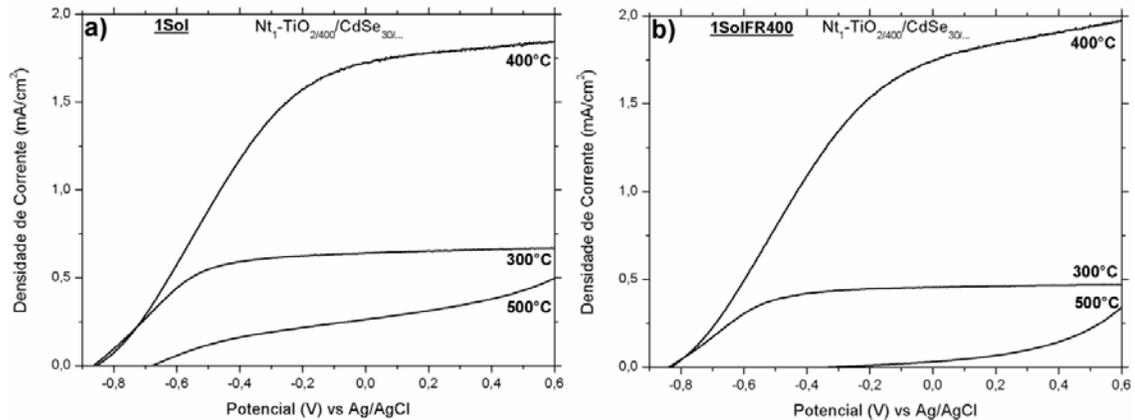


Figura 60: Voltametria linear das amostras  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$  com diferentes temperaturas de tratamento térmico em vácuo por 30 min.

Na Fig. 60 a,b é possível observar um aumento significativo da densidade corrente em ambos os casos, quando as amostras foram tratadas termicamente a  $400^{\circ}C$  (cerca de  $1,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Como pode ser observado, o fator de forma para a medida sob irradiação na região do visível não foi tão quadrático quanto na para 1 sol, portanto a eficiência deve ser menor. A amostra tratada termicamente a  $500^{\circ}C$ , não apresentou uma curva característica de um sistema eficiente. Este resultado já era esperado, uma vez que através de análises de RBS e MEV, foi possível se observar a evaporação de Cd e Se nesta temperatura.

Sendo  $400^{\circ}C$ , a melhor temperatura para tratamento térmico em vácuo (amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400}$ ), foram realizados tratamentos térmicos por diferentes períodos. Na Fig. 61 são apresentadas as medidas de voltametria linear para amostras aquecidas por 30 e 60 minutos.

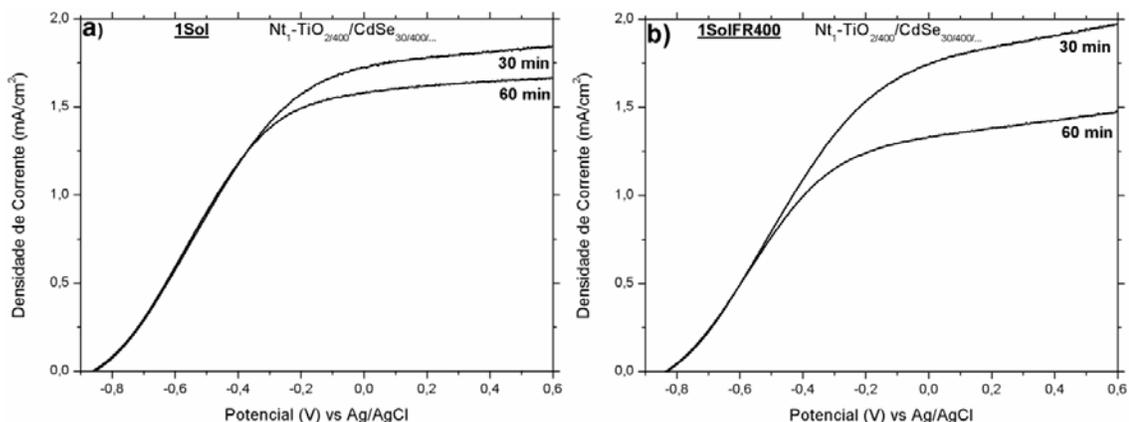


Figura 61: Voltametria linear das amostras tratadas termicamente em diferentes tempos medidas com iluminação de: a) 1 Sol, b) somente com luz visível.

Como pode ser observado o tempo de tratamento não afeta o fator de forma das curvas assim como o potencial de circuito aberto, contudo em ambas irradiações pode ser observado que a maior fotocorrente é obtida para o sistemas tratados por 30 minutos, portanto apresentam maior eficiência. Este fato deve estar relacionado a perda de Cd e Se, observada através das análises pela técnica de RBS. Portanto após todas estas caracterizações e determinações de condições ótimas para obtenção do material, a amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$  é a que apresentou melhor comportamento fotoeletroquímico.

#### 4.6. Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica e eficiência de conversão de fóton incidente

Verificando o valores de fotocorrente final para as amostras  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$  e  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$  (Figs. 43 e 60, respectivamente) é possível observar um aumento de fotocorrente de 6 e 7,5 vezes para amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$  quando irradiada com 1Sol e 1SolFR400, respectivamente. Para melhor compreensão do efeito do tratamento térmico no material híbrido foram realizadas medidas de impedância eletroquímica (Fig. 62).

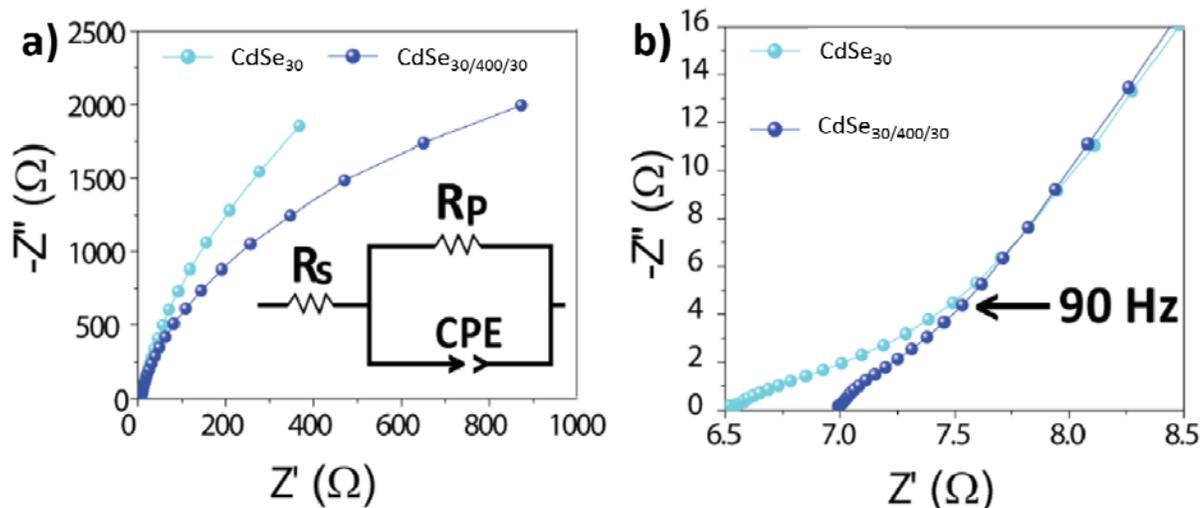


Figura 62: Medidas de IE para as amostras  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$  e  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$ .

Analisando a curva de Nyquist é possível observar a presença de somente um arco, que é característico de sistemas com um único capacitor, que indica a formação de uma camada de CdSe sobre os nanotubos. Para obter um circuito equivalente as curvas de Nyquist foram ajustadas considerando a resistência em série ( $R_s$ ) que está relacionada a resistência do eletrólito, a resistência em paralelo ( $R_p$ ) referente a interface  $TiO_2/CdSe/eletrólito$  e um elemento de fase constante (CPE).

A resistência em série para ambas as amostras foi praticamente a mesma, como esperado, sendo aproximadamente  $7,3 \Omega$ . Este resultado corrobora com a Fig. 62b, que apresenta a região de alta frequência até aproximadamente  $90 \text{ Hz}$ , sendo observado aproximadamente a mesma resistência. Após esta frequência (valores de menor frequência) ocorre o equilíbrio do sistema formando um capacitor entre CdSe/eletrólito. Considerando a resistência em paralelo é possível observar um decréscimo significativo da resistência na interface CdSe/ $TiO_2$ , sendo calculado  $17,05 \text{ k}\Omega$  para  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$  e somente  $6,01 \text{ k}\Omega$  para a amostra tratada termicamente após a deposição de CdSe ( $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$ ). Como esperado os valores de capacitância, descreveram comportamento compatível com os resultados observados de resistência em paralelo, com valores de  $810 \mu\text{F}$  e  $650 \mu\text{F}$  para as amostras  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30}$  e  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$ , respectivamente. Os valores de  $n$  se mantiveram iguais ( $0,96$ ) para as duas amostras, próximo de 1 como esperado, devido a ambas amostras apresentarem um comportamento capacitivo e reações heterogêneas na sua superfície.

Foram realizadas medidas de IPCE para avaliar o efeito do tratamento térmico na resposta fotoeletroquímica do híbrido (Fig. 63).

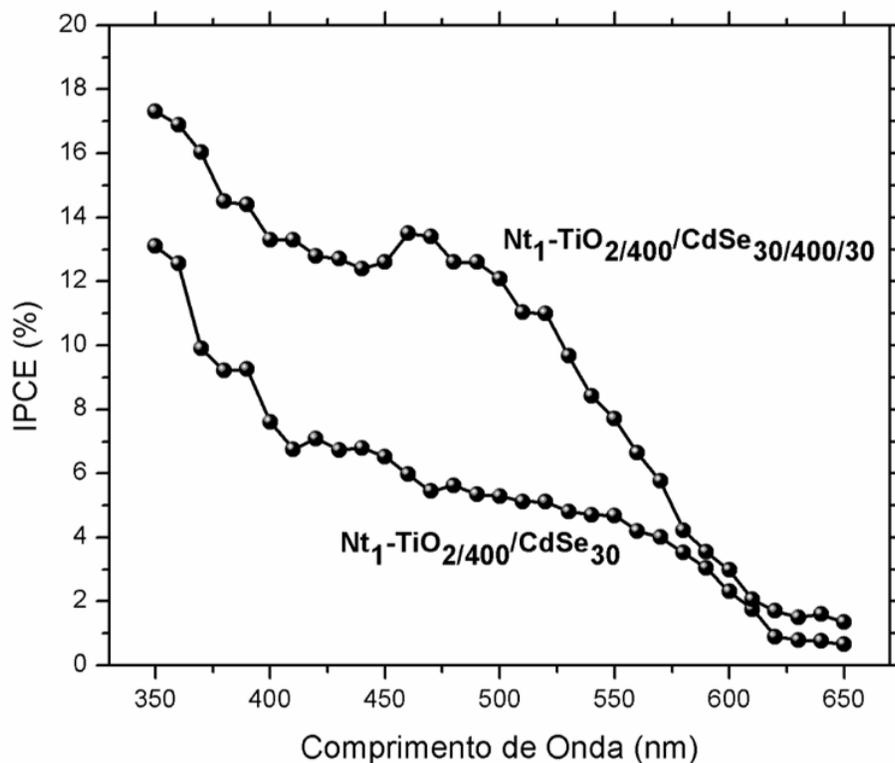


Figura 63: Apresenta medidas de IPCE para as amostras  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30}$  e  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/400/30}$ .

Os resultados de IPCE demonstraram um aumento considerável na transferência de carga para a amostra tratada termicamente após a deposição ( $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/400/30}$ ) sendo um maior aumento observado na região do visível. Portanto, analisando este conjunto de medidas, podemos concluir que o tratamento térmico resulta em uma melhora da interação entre o CdSe e  $TiO_2$ , resultando na geração de maiores valores de fotocorrente.

#### 4.7. Análises comparativas entre os sistemas $Nt_1-TiO_2$ e $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/400/30}$

Para obter informações sobre as morfologias dos  $Nt_1-TiO_2$  em relação a amostra  $Nt_1-TiO_2/400/CdSe_{30/400/30}$  que apresentou até o momento a melhor resposta fotoeletroquímica, foram obtidas imagens de MEV da superfície das amostras (Fig. 64).

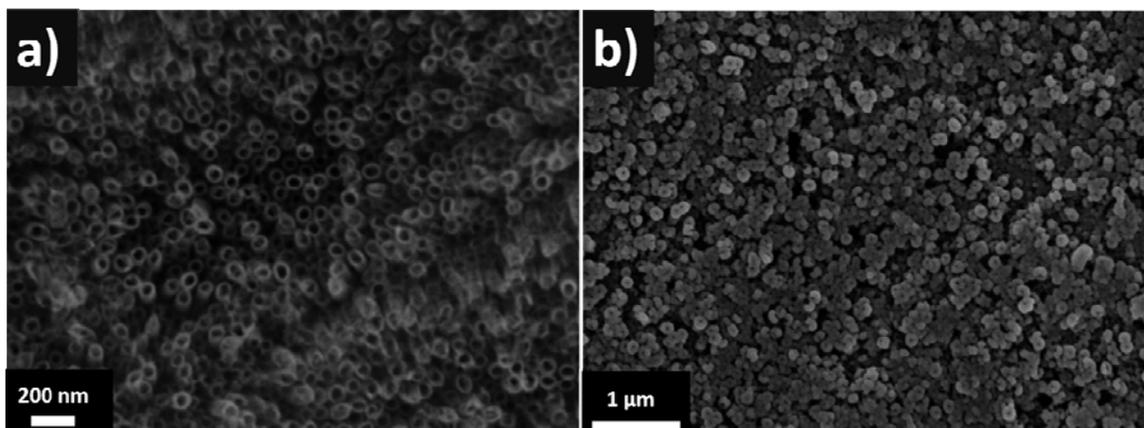


Figura 64: Imagens de MEV da superfície Nt-TiO<sub>2</sub> e Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>30/400/30</sub>.

Após a deposição do CdSe sobre os nanotubos de TiO<sub>2</sub> embora a camada de CdSe seja relativamente espessa, a morfologia seguiu a estrutura tubular do substrato, como já havia sido descrito anteriormente.<sup>11,22</sup>

A Figura 65, mostra os resultados de IPCE para uma amostra de nanotubos de TiO<sub>2</sub> sensibilizados com CdSe via RF Magnetron sputtering TiO<sub>2/400</sub>/CdSe<sub>30/400/30</sub> e para comparação com uma amostra de nanotubos de TiO<sub>2</sub> (Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2/400</sub>). A amostra de TiO<sub>2</sub> puro apresenta uma forte fotoresposta na região do ultravioleta próximo, contudo pode ser observada uma queda dramática do IPCE para comprimentos de onda >370 nm. Este resultado já é esperado considerando a banda de gap do TiO<sub>2</sub>.

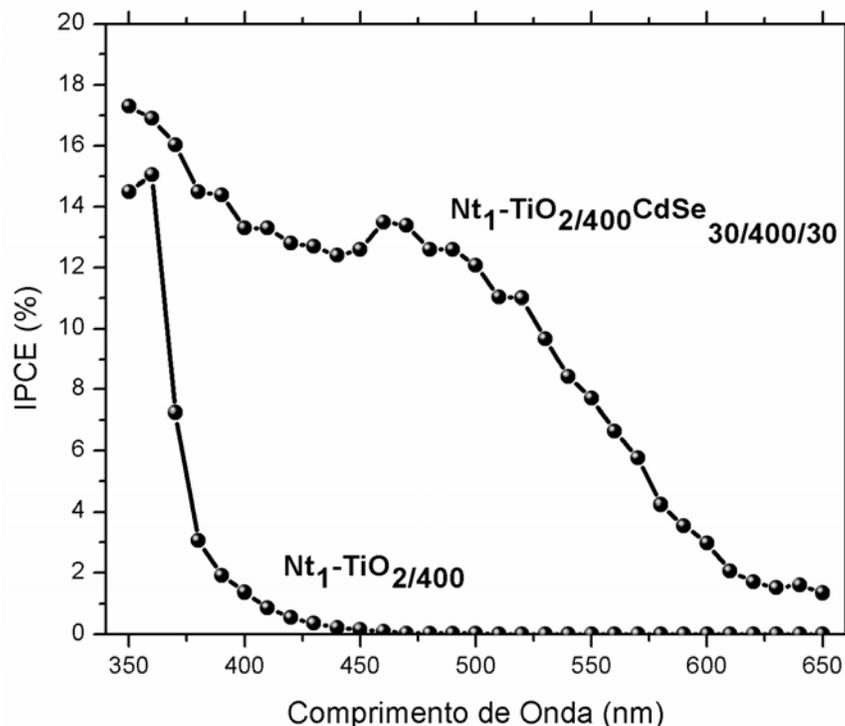


Figura 65. Eficiência de conversão de fóton incidente (IPCE) obtidos das amostras de nanotubos (Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400) e TiO<sub>2</sub>/400/CdSe<sub>30/400/30</sub>.

Os nanotubos sensibilizados apresentam a habilidade absorver e converter luz em corrente elétrica em um amplo intervalo de comprimento de onda, desde a ultravioleta até cerca de 650 nm. Estes resultados corroboram os resultados obtidos através dos espectros de absorção (Figura 63), e pode ser observado uma sobreposição dos comportamentos óptico e fotoeletroquímico do material híbrido. Os resultados mostram claramente que a sensibilização dos nanotubos foi eficientemente obtida e que além de absorver fótons na região do visível os elétrons foto excitados são transferidos para o TiO<sub>2</sub>.

Para avaliar a contribuição do CdSe como sensibilizador em um sistema onde foram determinadas as melhores condições de deposição, foram realizadas medidas fotoeletroquímicas e cálculos de eficiência das amostras Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400 e Nt<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub>/400/CdSe<sub>30/400/30</sub> (Fig. 66).

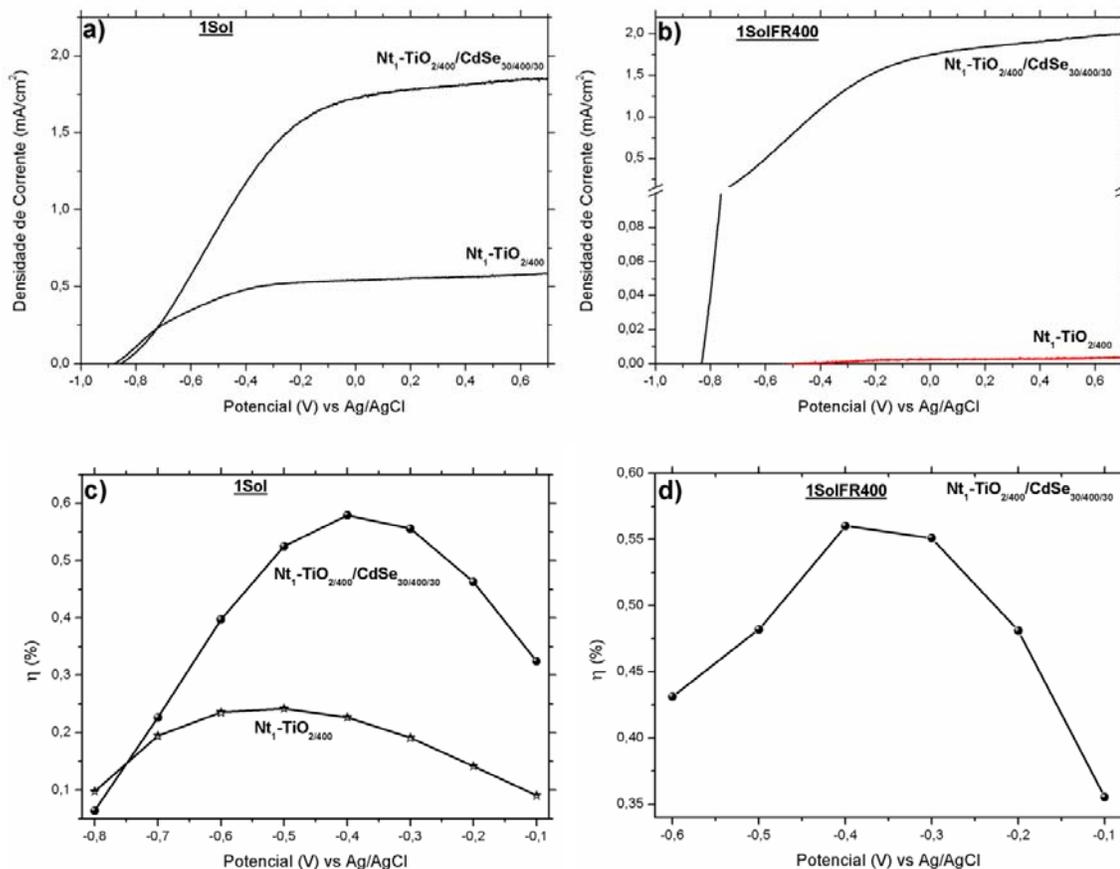


Figura 66: Medidas de voltametria linear e os respectivos cálculos de eficiência com iluminação de a,c) 1 sol, b,d) somente com a luz visível, para as amostras  $Nt_1-TiO_{2/400}$  e  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$ .

A amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$ , quando irradiada com 1 sol (Fig. 66a) apresenta um aumento significativo nos valores de densidade de corrente em relação a amostra de  $Nt_1-TiO_{2/400}$ , resultando um aumento de cerca de 300% de eficiência (Fig. 66c). A maior eficiência foi obtida da amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}/CdSe_{30/400/30}$  em -0,4 V, enquanto a maior eficiência da amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}$  foi obtida em -0,5 V. Este resultado mostra que o ganho em fotocorrente é real, demonstrando a maior eficiência deste sistema quando foi utilizado CdSe com sensibilizador dos nanotubos de  $TiO_2$ . Para as amostras iluminadas com a luz na região do visível a diferença de fotocorrente é ainda maior. A diferença de densidade de corrente final entre as amostras, aproximadamente 500 vezes, sendo que neste caso não foi possível calcular a eficiência da amostra  $Nt_1-TiO_{2/400}$  devido a baixo densidade de corrente.

Embora a densidade de corrente final da amostra iluminada no visível tenha sido maior que a obtida com 1 sol, como pode ser observado a eficiência da amostra iluminada

com 1 sol, é maior. Este resultado reforça o que já vem sendo discutido sobre a importância do fator de forma das curvas.

De acordo com estes resultados quando são determinadas as condições ótimas de obtenção de um material híbrido, um efeito sinérgico entre Nt-TiO<sub>2</sub> e CdSe resulta em um sistema eficiente de conversão de luz em fotocorrente, ou seja, em um sistema eficiente de produção de H<sub>2</sub>.

Os resultados deste trabalho foram comparados com outros sistemas similares descritos na literatura, que utilizam como eletrólito compostos contendo sulfetos. A maioria desses trabalhos apresentam como resultado final apenas a densidade de corrente gerada pelo sistema e não os cálculos de eficiência. Como foi discutido neste trabalho, este parâmetro não fornece uma informação precisa sobre a eficiência do sistema, sendo necessária o cálculo de eficiência para verificar, por exemplo, o potencial externo necessária a ser aplicado. Os trabalhos descritos na literatura apresentam densidade de corrente média de cerca de 5 mA.cm<sup>-2</sup>, para sistema iluminado com um 1 sol. Quando iluminado com luz na região do visível a média de valores encontrado é de 3,2 mA.cm<sup>-2</sup>.<sup>10,11,20,22</sup>

Comparando estes resultados com os valores obtidos neste trabalho (1,9 mA.cm<sup>-2</sup>) é nítida a necessidade de se melhorar o sistema. Contudo é importante ressaltar que dentre todos estes trabalhos descritos na literatura utilizados para comparação, somente um descreve um sistema que não é baseado na deposição de CdSe coloidal e utiliza um sistema parecido o desta tese, utilizando o processo de evaporação de CdSe sobre nanobastões de TiO<sub>2</sub>. Neste trabalho os autores obtiveram densidade de corrente de 0,45 mA.cm<sup>-2</sup>. Portanto considerando sistemas onde materiais híbridos são obtidos através de deposição por evaporação, ou seja, sem a necessidade de ligantes e estabilizadores, nosso sistema apresenta densidade de corrente, cerca de 4 vezes maior (os autores não fizeram cálculos de eficiência, portanto a comparação foi realizada em termos de densidade de corrente).

## 5. CONCLUSÕES

A realização deste trabalho onde materiais híbridos foram obtidos pela sensibilização de nanotubos de TiO<sub>2</sub> por clusters de CdSe, depositados pela técnica de RF *magnetron sputtering*, e foram posteriormente aplicados a sistemas de produção de H<sub>2</sub> levaram a conclusões importante para futuros trabalhos nesta área.

- ✓ Nanotubos de TiO<sub>2</sub> com diferentes comprimentos foram eficientemente obtidos por anodização. Concluiu-se que nanotubos com comprimento de aproximadamente 1 µm geram melhor resposta fotoeletroquímica.
- ✓ Através de análises de DRX foi observado que nanotubos de TiO<sub>2</sub> com espessura de parede de 26 nm ± 2,5 nm não pode ser obtido na fase polimórfica rutila.
- ✓ A partir da deposição de CdSe pela técnica de RF *magnetron sputtering*, é possível se produzir uma estrutura livre de contaminações, com estequiometria de 1:1 entre Cd e Se e uma alta concentração em poucos minutos.
- ✓ A temperatura e tempo do tratamento antes e pós síntese, afeta a eficiência fotoeletroquímica dos nanotubos e das amostras de TiO<sub>2</sub> cobertas com CdSe.
- ✓ Materiais híbridos contendo nanotubos de TiO<sub>2</sub> recobertos com CdSe, apresentam comportamento sinérgico na geração de fotocorrente em PECs, se obtidos com as seguintes características: nanotubos com 1µm de comprimento, espessura de parede de 26 nm, diâmetro interno de 76 nm, tratados termicamente em ar por 400°C por 3h, com uma concentração de Cd e Se de 3,21 x 10<sup>17</sup> at.cm<sup>-2</sup> com posterior tratamento térmico em vácuo em 400°C por 30 min.
- ✓ As análises realizadas até o momento sugerem que este comportamento sinérgico está ligado diminuição da resistência da interface entre CdSe/TiO<sub>2</sub> e a consequente aumento de transferência de cargas do CdSe para TiO<sub>2</sub> após o tratamento de térmico em uma condição específica.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Greene, D. L., Hopson, J. L. & Li, J. (ed U.S. DEPARTMENT OF ENERGY) 124 (Tennessee, 2003).
- 2 Tanaka, N. (ed International Energy Agency (IEA)) 674 (Paris, 2007).
- 3 Tanaka, N. (ed International Energy Agency) (Paris, 2009).
- 4 Fujishima, A., Honda, K.; Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, **1972**, 238, 37.
- 5 Ni, M., Leung, M. K. H., Leung; A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **2007**, 11, 401.
- 6 Mohamed, A. E. & Rohani, S.; Modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (TNTAs): progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4, 1065.
- 7 Zhou, H., Qu, Y., Zeid, T. & Duan, X.; Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures *Energy & Environmental Science*, **2012**.
- 8 Gao, X. F., Sun, W. T., Ai, G. & Peng, L. M.; Photoelectric performance of TiO<sub>2</sub> nanotube array photoelectrodes cosensitized with CdS/CdSe quantum dots *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 96, 201.
- 9 Chouhan, N., Yeh, C. L., Hu, S., Liu, R., Chang, W., Chen, K.; Photocatalytic CdSe QDs-decorated ZnO nanotubes: an effective photoelectrode for splitting water *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3493.
- 10 Ai, G., Sun, W., Gao, X., Zhang, Y. & Peng, L.-M.; Hybrid CdSe/TiO<sub>2</sub> nanowire photoelectrodes: Fabrication and photoelectric performance *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 8749.
- 11 Shin, K., Seok, S. i., Im, S. H. & Park, J. H.; CdS or CdSe decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays from spray pyrolysis deposition: use in photoelectrochemical cells *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 2385.
- 12 Kim, H., Seol, M., Lee, J. & Yong, K.; Highly Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using Hierarchical ZnO/WO<sub>x</sub> Nanowires Cosensitized with CdSe/CdS *J. Phys. Chem. C.*, **2011**, 115, 25429.
- 13 Rodenas, P., Song, T., Sudhagar, P., Marzari, G., Ran, H., Baudia-Bou, L.; Gimenez, S., Frabregat-Santiago, F., Mora-Sero, I., Bisquert, J. Paik, U., Kang, Y. S.; Quantum Dot Based Heterostructures for Unassisted Photoelectrochemical Hydrogen Generation *Advanced Energy Materials*, **2013**, 3, 176.
- 14 Wang, Q., Yang, X., Wang, X., Huang, M. & Hou, J.; Synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> mesosponge by solvothermal transformation of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes and enhanced photoelectrochemical performance *Electrochim. Acta*, **2012**, 62, 158.
- 15 D'Elia, D. *et al.*; Impact of three different TiO<sub>2</sub> morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: Nanoparticles, nanotubes and aerogels *International Journal of Hydrogen Energy*. **2011**.
- 16 Wender, H., Feil, A. F., Diaz, L. B., Ribeiro, C. S., Machado, G. J., Migowski, P., Weibel, D. E., Dupont, J., Teixeira, S. R.; Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Synthesis by Anodization in an Ionic Liquid and Assessment of Photocatalytic Properties *Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 1359.
- 17 Henderson, M. A.; A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis *Surf. Sci. Rep.*, **2011**, 66, 185.

- 18 Liu, L., Hensel, J., Fitzmorris, R. C., Li, Y. & Zhang, J. Z. Preparation and Photoelectrochemical Properties of CdSe/TiO<sub>2</sub> Hybrid Mesoporous Structures *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2009**, *1*, 155.
- 19 Lee, Y.-L., Chi, C.-F. & Liao, S.-Y.; CdS/CdSe Co-Sensitized TiO<sub>2</sub> Photoelectrode for Efficient Hydrogen Generation in a Photoelectrochemical Cell *Chem. Mater.*, **2009**, *22*, 922.
- 20 Ching-Fa, C., Shih-Yi, L. & Yuh-Lang, L.; The heat annealing effect on the performance of CdS/CdSe-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrodes in photochemical hydrogen generation *Nanotechnology*, **2010**, *21*, 25202 .
- 21 Gonçalves, R. V. *Síntese e aplicação de nanotubos de óxidos de tântalo fabricados por anodização: um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio*, UFRGS, Porto Alegre, 2012.
- 22 Gan, J., Zhai, T., Lu, X. Xie, S., Mao, Y., Tong, Y.; Facile preparation and photoelectrochemical properties of CdSe/TiO<sub>2</sub> NTAs *Mater. Res. Bull.*, **2012**, *47*, 580.
- 23 Liang, Y., Kong, B., Zhu, A., Wang, Z. & Tian, Y.; A facile and efficient strategy for photoelectrochemical detection of cadmium ions based on in situ electrodeposition of CdSe clusters on TiO<sub>2</sub> nanotubes *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 245.
- 24 Yang, H., Fan, W., Vaneski, A. , Susha, A. S. , Teoh W. Y., Rogach, A. L. ; A facile and efficient strategy for photoelectrochemical detection of cadmium ions based on in situ electrodeposition of CdSe clusters on TiO<sub>2</sub> nanotubes *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2821.
- 25 Sambur, J. B., Riha, S. C., Choi, D. & Parkinson, B. A.; Influence of Surface Chemistry on the Binding and Electronic Coupling of CdSe Quantum Dots to Single Crystal TiO<sub>2</sub> Surfaces *Langmuir*, **2010**, *26*, 4839.
- 26 Hyun, B.-R., Bartnik, A. C., Lee, J. K., Imoto, H., Sun, L., Choi, J. J., Chujo, Y., Haranth, T., Ober, C. K., Wise, F. W.; Role of Solvent Dielectric Properties on Charge Transfer from PbS Nanocrystals to Molecules *Nano Lett.*, **2009**, *10*, 318.
- 27 Grimes, C. A., Varghese, O. K. & Ranjan, S. *Light, Water, Hydrogen. The solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Springer (Edt.); Pennsylvania, 2008.
- 28 Neto, E. H. G. *Hidrogênio, Evoluir sem Poluir: A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível*. Brasil H<sub>2</sub> Fuel Cell Energy edn, 240 (2005).
- 29 Machado, G. J. *Otimização de Fotocatalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> + Au para Produção de H<sub>2</sub>*, UFRGS, Porto Alegre, 2012.
- 30 Lewis, N. S. & Nocera, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2006**, *103*, 15729.
- 31 Silva, P. M. d., *Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Aplicados a Geração de H<sub>2</sub> a partir da Fotólise da Água: Desenvolvimento de Novas Metodologias de Impregnação de Co-catalisadores Metálicos*, UFRGS, Porto Alegre, 2013.
- 32 Enio Bueno Pereira, F. R. M., Samuel Luna de Abreu, Ricardo Ruther *Atlas Brasileiro de Energia Solar*. INPE (Edt), São José dos Campos, 2006.
- 33 Martinson, A. B. F., Elam, J. W., Hupp, J. T. & Pellin, M. J.; ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 2183.
- 34 Zhu, K., Neale, N. R., Miedaner, A. & Frank, A. J.; Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotubes Arrays *Nano Lett.*, **2006**, *7*, 69.
- 35 Chen, G. Y., Lee, M. W. & Wang, G. J. Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cells with a 3D Nanostructured Electrode *International Journal of Photoenergy*, **2010**.

- 36 Tarasov, B. & Lototskii, M.; Hydrogen energetics: Past, present, prospects *Russ. J. Gen. Chem.*, **2007**, 77, 660.
- 37 Nagaraju, G. ; Ravishankar, T.N. ; Manjunatha, K. ; Sarkar, S. ; Nagabhushana, H.; Goncalves, R. ; Dupont, J.; Ionothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Photocatalytic hydrogen generation *Materials Letters*, **2013**, 109, 27.
- 38 Khaselev, O. & Turner, J. A. A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting *Science*. **1998**, 280, 425.
- 39 Souza, L. P. d. *Híbridos de Nanotubos de Carbono e Hematita: Síntese e Caracterização*, UFMG, Belo Horizonte, 2011.
- 40 Maria, A. C. *Determinação de capacitâncias e propriedades semicondutoras de óxidos sobre aços inoxidáveis em solução tampão de borato em líquido iônico*, UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- 41 Paulose, M., Mor, G. K., Varghese, O. K., Shankar, K. & Grimes, C. A.; Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2006**, 178, 8.
- 42 Khan, S. U. M., Al-Shahry, M. & Ingler, W. B.; Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub> *Science*, **2002**, 297, 2243.
- 43 Mor, G. K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K. & Grimes, C. A.; Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays *Nano Lett.*, **2004**, 5, 191.
- 44 Hensel, J., Wang, G., Li, Y. & Zhang, J. Z.; Synergistic Effect of CdSe Quantum Dot Sensitization and Nitrogen Doping of TiO<sub>2</sub> Nanostructures for Photoelectrochemical Solar Hydrogen Generation *Nano Lett.* **2010**, 10, 478.
- 45 Cheng, S., Fu, W., Yang, H., Zhang, L., Ma, J., Zhao, H., Sun, M., ang, L.; Photoelectrochemical Performance of Multiple Semiconductors (CdS/CdSe/ZnS) Cosensitized TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes *J. Phys. Chem. C*. **2011**, 116, 2615.
- 46 Cunha, A. M. d.; *Relatório de Acompanhamento Setorial do Couro*; ABDI (Edt.), São Paulo, 2011.
- 47 Aline Yamaguchi Yendo, T. M. in *XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitaria Ambiental*.
- 48 Pacheco, J. W. F. *Curtumes*; Secretaria de Meio Ambiente de São Paulo (Edt.), São Paulo, 2005.
- 49 Roy, P., Kim, D., Lee, K., Spiecker, E. & Schmuki, P.; TiO<sub>2</sub> nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells *Nanoscale* **2010**, 2, 45.
- 50 Santos, H. W. L. d. *Síntese de Nanopartículas Metálicas Por Deposição Física de Vapor em Líquidos e Iônicos e óleos Vegetais*, UFRGS, Porto Alegre, (2011).
- 51 Feil, A. F. *Deposição e Caracterização de Filmes Finos de TiO<sub>x</sub> formados por Magnetron Sputtering Reativo: Transição Estrutural*, PUCRS, Porto Alegre, 2006.
- 52 Jaconsen, S. D. *Propriedades tribocorrosivas de multicamadas Ti/TiN: dependencia do comprimento de modulação e proporção de camada cerâmica*, PUCRS, Porto Alegre, 2007.
- 53 Tentardini, E. K. *Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti,Al)N do tipo multicamada para aplicação em matrizes*, UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- 54 Feil, A. F. *Nanoestruturas de óxidos de Al e Ti obtidas a partir do processo de anodização: fabricação, caracterização e aplicações*, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- 55 Macak, J. M., Tsuchiya, H., Taveira, L., Ghicov, A. & Schmuki, P. J.; Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH<sub>4</sub>F solutions *Biomed. Mater. Res. Part A.*, **2005**, 75(A), 928.
- 56 Macak, J. M., Tsuchiya, H., Yasuda, K., Hahn, R., Schmiki, P.; TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **2007**, 11, 3.

- 57 Mirzoev, R. A., Davydov, A. D. & Stepanova, N. I.; The effect of electrolyte anions incorporated into anodic oxide films on the experimental transport numbers of ions *Electrochim. Acta.*, **2011**, 56, 4414.
- 58 Rani, S., Roy, S. C., Paulese, M., Varghese, O. K., Mor, G. K., Kim, S., Yoriya, S., La Tempa, T. J., Grimes, C. A.; Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 2780.
- 59 Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. & Grimes, C. A.; A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, 90, 2011.
- 60 Yang, B., Ng, C. K., Fung, M. K., Ling, C. C., Djurisic, A. B., Fung, S.; Annealing study of titanium oxide nanotube arrays *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 130, 1227.
- 61 Sun, Y., Yan, K., Wang, G., Guo, W. & Ma, T.; Effect of Annealing Temperature on the Hydrogen Production of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in a Two-Compartment Photoelectrochemical Cell *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 12844.
- 62 Yu, J. & Wang, B.; Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, 94, 295.
- 63 Lin, J., Chen, J. & Chen, X.; Facile fabrication of free-standing TiO<sub>2</sub> nanotube membranes with both ends open via self-detaching anodization *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 1062.
- 64 Fang, D., Luo, Z., Huang, K. & Lagoudas, D. C.; Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 6451.
- 65 Bauer, S., Pittrof, A., Tsuchiya, H. & Schmuki, P.; Size-effects in TiO<sub>2</sub> nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 538.
- 66 Tentardini, E. K. *Construção de um equipamento de deposição tipo Magnetron Sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos*, PUCRS, Porto Alegre, 2000.
- 67 Feil, A. F., Costa, M. V., Krelling, A., Jacobsen, S. D., Fernandes, J. A., Vargas, A. M., Blando, E., Hübler, R; *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*; **2006**, 25, 135.
- 68 Fernandes, J. A. *Ferramentas diamantadas para usinagem de madeira*, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- 69 Fernandes, J. A., Kreling, A., Blando, E., Hubler, R.; *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. **2008**, 27, 113.
- 70 Roman, D. *Deposição de filmes finos de nitreto de zircônio para aplicação em biomateriais*, UCS, Caxias do Sul, 2010.
- 71 *Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS*, 2012.
- 72 Duran, N. *Nanotecnologia : introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. (2006).
- 73 Fabrim, Z. E., Síntese e caracterização de nanocristais de PbSe em substrato SOI, UFRGS, (2010).
- 74 Egerton, R. *Physical principles of electron microscopy*. (2005).
- 75 Champness, P. E. *Electron Diffraction in the Transmission Electron Microscope*. . (2001).
- 76 Wender, H., Oliveira, L. S., Migowski, P., Feil, A. F., Lissner, E., Prechtel, M. H. G., Teixeira, S. R., Dupont, J.; Ionic Liquid Surface Composition Controls the Size of Gold Nanoparticles Prepared by Sputtering Deposition *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 11764.

- 77 Feil, A. F. *et al.*; Growth of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with Simultaneous Au Nanoparticles Impregnation: Photocatalysts for Hydrogen Production *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, *21*, 1359.
- 78 Machado, G. *et al.*; Structural control of gold nanoparticles self-assemblies by layer-by-layer process *Nanoscale*, **2011**, *3*, 1717.
- 79 Machado, G. J. *Otimização de fotocatalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> + Au para produção de H<sub>2</sub>*, UFRGS, (2012).
- 80 Lee, W., Kim, J. C. & Gosele, U.; Spontaneous Current Oscillations during Hard Anodization of Aluminum under Potentiostatic Conditions *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 21.
- 81 Macak, J. M. & Schmuki, P.; Anodic growth of self-organized anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes in viscous electrolytes *Electrochim. Acta*, **2006**, *52*, 1258.
- 82 Macak, J. M., Tsuchiya, H. & Schmuki, P.; High-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of titanium *Angew*, **2005**, *44*, 2100.
- 83 Zhen, C., Wang, L., Liu, G., Lu, G. Q. & Cheng, H.-M. Template-free synthesis of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanorod arrays for efficient photoelectrochemical water splitting *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 3019.
- 84 Ma, Q. & Liu, S. J.; Significantly enhanced structural and thermal stability of anodized anatase nanotube arrays induced by tensile strain *Electrochim. Acta*. **2011**, *56*, 7596.
- 85 Larsen, G. K., Fitzmorris, B. C., Longo, C., Zhang, J. Z. & Zhao, Y.; Nanostructured homogenous CdSe-TiO<sub>2</sub> composite visible light photoanodes fabricated by oblique angle codeposition *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 14205.
- 86 Ge, J.-P., Li, Y.-D. & Yang, G.-Q.; Mechanism of aqueous ultrasonic reaction: controlled synthesis, luminescence properties of amorphous cluster and nanocrystalline CdSe *Chem. Commun.*, **2002**, *0*, 1826.