

REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO E CONVERSÃO
DE ENERGIA EM CÉLULAS ELETROQUÍMICAS
COM UM ELETRODO SEMICONDUTOR

Franco Decker

Orientador: Prof. João A. Meyer

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin"
para a obtenção do título
de Doutor em Física

Setembro 1979

A Maristella

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho valeu-se da colaboração das seguintes pessoas:

Milton Abramovich	George G. Kleiman
Zoraide P. Argüello	Rogério C. C. Leite
Luiz Alberto Avaca	Airton Lourenço
Alessandro Barghini	João A. Meyer
Philippe Bouvier	Ernesto Nagai
Renê Brenzikofer	Jorge H. Nicola
Michael A. Butler	Bruce A. Parkinson
Hélio C. Chagas	Carlos Piacenti
Ricardo Dias	Tibor Rabockai
Maristella Fracastoro-Decker	Carl H. Weis
Ernesto Rafael González	Marcus G. Zwanziger
José F. Julião	

Pessoal da seção de desenho e da oficina de vidro
Técnicos do grupo de N. A. Patel

É um prazer para mim agradecer-lhes nesta ocasião.

Agradecemos também à FAPESP e à FINEP pelo suporte financeiro.

* * * *

RESUMO

Estudamos células eletroquímicas do tipo $n\text{-TiO}_2$ /eletrólito aquoso/Pt e, em particular, as reações de oxidação-redução que são promovidas pelo eletrodo semicondutor, tanto no escuro como com luz.

Mostramos que estas células funcionam como dispositivos de conversão de energia luminosa para energia elétrica e/ou química, e apontamos quais são os fatores determinantes na eficiência de conversão.

Encontramos que o aquecimento do eletrodo semicondutor, ao ser iluminado, causa um aumento nas taxas das reações de redução (efeito fototérmico).

ABSTRACT

We studied a TiO_2 /aqueous electrolyte/Pt electrochemical cell, particularly with regard to the redox reactions at the semiconducting electrode, in the dark and with light.

We showed that the cell behaves as a device for converting light into electrical and/or chemical energy, and we pointed out which are the important factors for its efficiency.

We found that the heating of the semiconducting electrode, due to the illumination, causes an enhancement of the reduction reactions (photothermal effect).

ÍNDICE

Prefácio	pag. 1
1. Introdução.	" 2
2. Parte Experimental	
2.1 Preparação dos eletrodos de n-TiO ₂ , n-SrTiO ₃ e n-BaTiO ₃	" 7
2.2 Equipamentos usados	" 17
2.3 Preparação dos eletrólitos.	" 23
3. Estudo de reações de oxi-redução com eletrodo semicondutor de n-TiO ₂ no escuro	
3.1 A interface semicondutor-eletrólito	" 24
3.2 A redução do Fe(CN) ₆ ³⁻	" 32
3.3 A redução do oxigênio	" 39
3.4 A reação da superfície do n-TiO ₂	" 48
4. Estudo de reações de oxi-redução com eletrodo semicondutor iluminado com luz de energia > E _g	
4.1 Reações no anodo fotosensível	" 54
4.2 Reações no catodo metálico.	" 56
4.3 Funcionamento da célula eletroquímica como dispositivo de conversão de energia	" 58
4.4 Resultados para anodos de n-TiO ₂	" 64
4.5 Resultados para anodos de n-TiO ₂ dopados com Fe, Cr, Co, Ni, Al e Li	" 76
4.6 Resultados para anodos de n-SrTiO ₃ e n-BaTiO ₃	" 79
4.7 Eficiência das células fotoeletroquímicas de n-TiO ₂	" 82
5. Reações de oxi-redução com eletrodo semicondutor iluminado com luz de energia < E _g	
5.1 Considerações gerais.	" 87

5.2 O efeito fototérmico	pag. 89
5.3 O estudo da redução do oxigênio pelo método cronoamperométrico	" 102
Conclusões.	" 107
Apêndice I. Resumo de definições e propriedades de eletroquímica de interesse para o presente trabalho	
I.1 Potenciais eletroquímicos e eletrodos de referência	" 109
I.2 Métodos eletroquímicos	" 112
Apêndice II. Breve resenha crítica da bibliografia sobre células eletroquímicas com eletrodo semicondutor para conversão de energia.	" 115
Referências bibliográficas.	" 124

PREFÁCIO

Os assuntos de química-física tratados neste trabalho são, em geral, pouco familiares à maioria dos físicos. Ademais, acredito que esta seja a primeira tese de doutorado que aparece no Brasil sobre eletroquímica dos semicondutores. Em consequência, me propus a dar um tratamento da matéria numa linguagem corrente, inteligível também para os que não são especialistas desta área de pesquisa. Além disso, me pareceu necessário escrever um breve sumário (Apêndice I) de definições e conceitos, próprios da eletroquímica clássica, que foram aplicados neste trabalho sobre eletrodos semicondutores.

A fim de enquadrar minha tese num panorama mais amplo, e de fornecer aos interessados um guia aos trabalhos existentes na mesma área, coligi e comentei uma bibliografia sucinta sobre células fotoeletroquímicas para conversão de energia (Apêndice II). Os capítulos de 2 a 5 são dedicados à descrição da pesquisa que desenvolvemos, de seus métodos e seus resultados específicos. Na introdução (capítulo 1) esbocei o conteúdo de cada capítulo e ressaltei os assuntos mais importantes e as contribuições originais.

* * * *

1. INTRODUÇÃO

A eletroquímica dos eletrodos semicondutores é uma área de pesquisa pluridisciplinar que tem atraído o interesse de um número cada vez maior de cientistas, tanto devido à quantidade de problemas em pesquisa fundamental a serem estudados, como pelas possibilidades de aplicação prática que estas pesquisas podem originar.

O presente trabalho é dedicado ao estudo de reações eletroquímicas que ocorrem com eletrodos semicondutores (principalmente, o $n\text{-TiO}_2$ - Rutilo) em eletrólitos aquosos. A escolha do material, um semicondutor "não tradicional", é devida à sua notável propriedade, mostrada por Fujishima, Honda e Kikuchi pela primeira vez em 1969²¹, de utilizar a energia da radiação solar para promover a eletrólise da água. A escolha do $n\text{-TiO}_2$ também é devida à sua resistência ao ataque químico dos eletrólitos aquosos. As células eletroquímicas com eletrodo semicondutor apresentam, de maneira geral, um efeito fotovoltaico, similar ao que aparece quando ilumina-se a junção de um diodo Schottky.

A conversão de energia não é a única propriedade de interesse prático destas células de junção Semicondutor-Eletrólito (SE). A junção SE tem também propriedade de retificação de corrente, ou seja, o eletrodo semicondutor pode promover, de uma forma irreversível, reações que são reversíveis com um eletrodo metálico. É portanto fundamental para o desenvolvimento de qualquer tipo de dispositivo com junção SE o estudo aprofundado das reações de oxi-redução (ou "redox") que ocorrem nestas células.

Isto é o que fizemos no presente trabalho, aplicando

métodos de eletroquímica "clássica" ao estudo dos eletrodos semicondutores.

Após uma descrição dos métodos experimentais (capítulo 2), no capítulo 3 estudamos algumas importantes reações que ocorrem com um eletrodo de n-TiO₂ no escuro. Um modelo simples da junção SE é apresentado no começo do capítulo por meio de diagramas de energia. O modelo permite prever que reações podem ocorrer e qual o potencial necessário (tanto no escuro como com luz). Estudamos pela primeira vez a redução do Fe(CN)₆³⁻ (uma espécie usada habitualmente em eletroquímica) com um eletrodo de disco de n-TiO₂ e anel de Pt (3.2).

As experiências feitas mostram que as teorias de Randles-Sevcik^{149,150} e de Levich¹⁵⁹, formuladas para eletrodos metálicos, podem ser adaptadas sem maiores dificuldades ao estudo das reações com eletrodo de n-TiO₂.

A seguir, pesquisamos a redução do oxigênio em eletrólito aquoso tanto no escuro como em condição de iluminação do eletrodo semicondutor (3.3). Esta reação, de importância básica para fins aplicativos, ainda não tinha sido estudada para eletrodos de n-TiO₂. Mostramos que a redução do O₂ em eletrólito alcalino é uma reação de quatro elétrons, controlada por difusão, e que o H₂O₂ é o principal intermediário desta reação. Neste capítulo também procuramos esclarecer os mecanismos destas reações, a função dos intermediários e a influência da superfície do eletrodo semicondutor (3.3 e 3.4).

A taxa das reações de redução pode ser sensivelmente aumentada com a iluminação do eletrodo semicondutor. O aumento da reação de redução do O₂, causado pela iluminação de um eletrodo de n-TiO₂ com luz de energia menor do que a energia da sua banda proibida, foi observado pela primeira vez por Morisaki¹¹³ em 1977. O mesmo fenômeno foi observado mais tarde para eletro-

dos de SrTiO_3 ⁶⁸⁻⁷⁰. Este efeito notável foi interpretado como sendo devido à excitação de estados de superfície presentes na interface SE. Recentemente, estes trabalhos foram citados em numerosas ocasiões^{86,89,90,98,112,125,159}, sendo uns dos poucos que pretendem trazer uma evidência experimental direta da presença de estados de superfície na junção SE.

O nosso trabalho, entretanto, mostra que a interpretação dada ao efeito é incorreta (capítulo 5). Experiências e argumentos incontrovertidos comprovam que trata-se de um efeito devido ao aquecimento do eletrodo semicondutor quando submetido a iluminação ("efeito fototérmico")¹⁰⁴.

No capítulo 4 são estudadas as reações de oxidação causadas pela absorção, por parte do eletrodo semicondutor, de fons com energia maior do que a energia da banda proibida. O principal objetivo deste capítulo, entretanto, é um estudo global da célula fotoeletroquímica, ilustrada na Fig. 1, como dispositivo de conversão de energia. Em consequência examinamos também as reações que ocorrem no segundo eletrodo da célula, o catodo metálico (4.2). As reações simultâneas em ambos os eletrodos são levadas em conta na caracterização do dispositivo fotoeletroquímico (4.3). É importante observar que as condições de operação do catodo metálico tem um papel importante no desempenho do dispositivo (4.4). Por outro lado, as diferentes respostas de vários eletrodos de $n\text{-TiO}_2$, submetidos a diferentes tratamentos de dopagem, também afetam as características destas células (4.5). Todos os fatores acima mencionados são sumarizados num conceito: a eficiência das células fotoeletroquímicas (4.7). A definição de eficiência de conversão tem que ser reformulada para abranger os dispositivos eletroquímicos cujo funcionamento implica uma alteração na composição química do eletrólito (como as células que promovem a eletrólise da água). As eficiên-

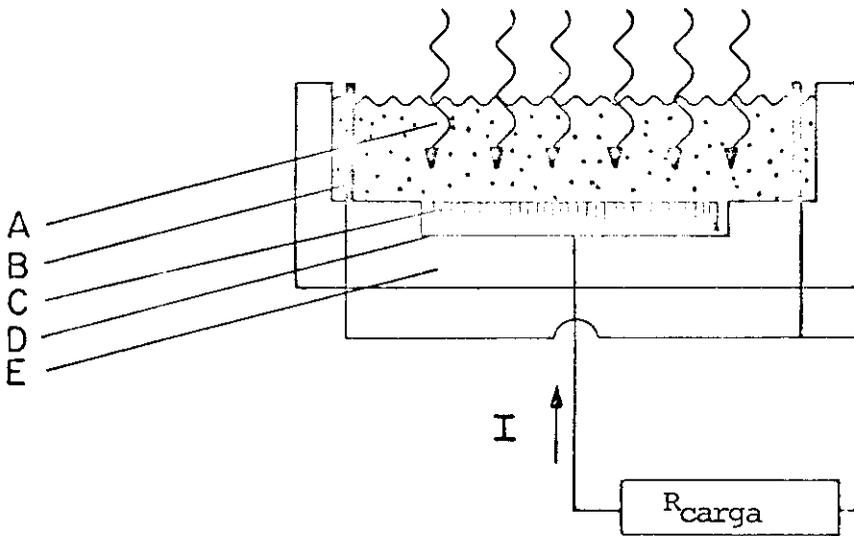


Figura 1. Célula fotoeletroquímica. A eletrólito aquoso; B eletrodo metálico; C eletrodo semicondutor; D contato ôhmico; E recipiente plástico.

cias de conversão dos dispositivos para a fotoeletrolise são da ordem de 10%, para luz monocromática UV, e de 1%, para luz solar, sendo que os sobrepotenciais das reações eletroquímicas e o valor da energia da banda proibida do semicondutor são os principais fatores responsáveis por estas baixas eficiências.

Dois apêndices complementam o presente trabalho: o primeiro é dedicado a uma revisão sumária de princípios e métodos de eletroquímica que foram utilizados neste trabalho; o segundo é uma resenha bibliográfica dos principais trabalhos realizados até hoje no campo dos dispositivos fotoeletroquímicos com eletrodo semicondutor para conversão de energia.

Conforme indicamos anteriormente, a maior parte do trabalho experimental descrito nesta tese representa uma contribuição original à pesquisa sobre as células eletroquímicas com eletrodo semicondutor. Em particular, as partes (3.2), (3.3) e (3.4); (5.2) e (5.3) são originais e fazem parte de trabalhos publicados ou aceitos para publicação¹⁰³⁻¹⁰⁷. O material tratado no capítulo 4 contém resultados já conhecidos sobre o comportamento das células fotoeletroquímicas com eletrodos de $n\text{-TiO}_2$ e $n\text{-SrTiO}_3$. O enfoque escolhido para sua apresentação, entretanto, é novo, e facilita a compreensão de quais são os mecanismos de importância mais relevante no funcionamento destas células como dispositivos de conversão de energia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos eletrodos de n-TiO₂, n-SrTiO₃ e n-BaTiO₃

As amostras monocristalinas usadas neste trabalho foram obtidas a partir de fatias, de espessura de 1 mm, cortadas por meio de uma serra de disco com borda impregnada de pó de diamante a partir de tarugos crescidos pela "Materials Research Co." (TiO₂-Rutilo) e pela "National Lead Industries Inc." (SrTiO₃). As amostras de BaTiO₃, de um tamanho já conveniente para servir de eletrodos, foram gentilmente doadas pelo Dr. J. Remeika (Bell Tel. Labs.), que as cresceu com o método de fluxo.

As fatias foram cortadas paralelamente aos planos cristalográficos (001), no caso do TiO₂, e (110) no caso do SrTiO₃. O próprio método usado para o crescimento do BaTiO₃ produz amostras planas ("butterfly wings") cuja superfície é perpendicular ao eixo c do cristal¹³³. As fatias foram divididas em amostras menores (~0.2 cm²) por meio de uma ponta de vidia ou de diamante. Amostras circulares, destinadas à fabricação de eletrodos rotativos, foram obtidas furando as fatias com uma broca de diamante de tipo comum nas oficinas de vidro (ou desgastando os cantos de amostras poligonais).

O polimento das amostras é particularmente trabalhoso devido à dureza dos materiais (a dureza do TiO₂ é igual a 7 na escala Mohs¹³¹). Estas são lixadas de ambos os lados até atingirem faces paralelas, e polidas (do lado a ser exposto ao eletrolito) com pó de diamante de tamanho de grão decrescente até 0.25 μ.

Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento de dopagem. O TiO₂, o SrTiO₃ e o BaTiO₃ são materiais de alta constante dielétrica, isolantes em temperatura ambiente, que se tornam progressivamente semicondutores de tipo n ao se introdu-

zir impurezas doadoras ou defeitos no retículo cristalino. Estes óxidos metálicos diferem dos semicondutores como o Si e o Ge, entre outros aspectos, pelo alto ponto de fusão (1840°C para o TiO_2 ¹³²), fato que aumenta a dificuldade de obter-se amostras monocristalinas de alta pureza. A Tab.I dá o valor da concentração das impurezas presentes "ab initio" em nossas amostras de TiO_2 , cujo total é da ordem de 10^{19} átomos por cm^3 .

TABELA I

Impurezas presentes no monocristal de TiO_2 , em ppm
(dados fornecidos pelo fabricante)

$\text{SiO}_2 = 100$	$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 30$	Pb = 5	V = 5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 60$	Mg = 5	Mn < 1	Cr < 2
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$	Cu = 1	Ni < 2	Nb < 100

A dopagem é conseguida por meio de um tratamento térmico (dito "redução") que consiste em aquecer a amostra a temperatura entre 700 e 1000 °C durante um intervalo de tempo que pode variar entre 10 min. e algumas horas. A atmosfera em contato com a amostra pode ser o vácuo, H_2 ou uma mistura de 90% N_2 e 10% H_2 . Esta mistura tem a vantagem de oferecer condições de maior segurança do que o H_2 puro.

A condutividade final das amostras depende da combinação dos três parâmetros : tempo, temperatura e atmosfera, usados no tratamento. O tipo de defeitos cristalinos introduzidos nas amostras pelo tratamento de redução também depende destes parâmetros, como já foi observado por vários autores^{134,137}. Todavia a nossa experiência mostrou que, para os fins deste trabalho, é relevante só a condutividade final da amostra e não o

tipo de tratamento usado para atingí-la.

Conseguimos aumentar a condutividade do TiO_2 também pela introdução de impurezas de Lítio, que atuam como doadores de eletrons. A grande afinidade do Rutilo para este elemento faz com que seja possível difundir o Li em TiO_2 rapidamente para uma temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e com vácuo de bomba primária (10^{-2} torr). Nestas condições experimentais não existe possibilidade de contaminação da amostra por outras impurezas (com a exclusão do proton), por serem o Li e o H os únicos elementos dos quais se conhece a difusão em Rutilo nesta faixa de temperatura 138,141,143,146.

Um tratamento químico (etching) das amostras a serem dopadas torna-se necessário para se remover as camadas superficiais deformadas como consequência do polimento mecânico, sem o que a difusão do Li ocorre com dificuldade. Para este fim usamos uma mistura composta de 1% Br em CH_3OH (Metanol). Outros procedimentos de "etching" do TiO_2 são descritos nas Ref. 108 e 142. Em seguida as amostras de TiO_2 e um pedaço de Li metálico são colocadas dentro de um tubo de Pyrex fechado numa extremidade, evacuado por meio de uma bomba primária. O aquecimento é feito dentro de um forno tubular* com temperatura controlada. A difusão ocorre em seguida pela fase de vapor. O tempo do tratamento de difusão é controlado, podendo-se retirar a amostra do forno, sem precisar interromper o vácuo, por meio de um simples dispositivo magnético. Na Tabela II estão sumarizadas as características dos tratamentos térmicos usados para aumentar a condu-

* Os tratamentos térmicos de redução e dopagem foram feitos num forno tubular da "Marshall Co." (mod.110) que pode atingir $1200\text{ }^\circ\text{C}$ com temperatura controlada ("Varian Temperature Controller 901-2075").

tividade de amostras de TiO_2 , SrTiO_3 , BaTiO_3 por meio de redução ou dopagem com Li.

Também efetuamos dopagens do TiO_2 com Fe, Ni, Co, Cr e Al. Estas impurezas atuam como aceitadores de eletrons formando, entretanto, níveis profundos na região da banda proibida de energia. O método experimental adotado é descrito a seguir.

Inicialmente deposita-se uma camada fina do dopante, por meio de evaporação em vácuo, numa face da amostra e num espelho aluminizado colocado ao lado da amostra. A espessura da camada evaporada é medida, no espelho aluminizado, por meio de um microscópio interferométrico. Várias amostras com diferente espessura da camada evaporada podem ser obtidas, ao mesmo tempo, por meio de um suporte adequado. Em seguida, as amostras são levadas, num tubo de quartzo, para o mesmo forno usado nos tratamentos descritos anteriormente, e aquecidas durante 24 horas a 1000°C numa atmosfera de O_2 fluindo com uma vazão de alguns cm^3 por minuto. A concentração final do dopante é calculada supondo-se que a camada evaporada se difunda totalmente e de maneira uniforme dentro da amostra ¹⁴⁵.

As amostras de TiO_2 dopadas com estes elementos são isolantes e precisam ser submetidas ao tratamento térmico (de "redução") descrito anteriormente, a fim de se conseguir uma condutividade adequada. Na Tabela III estão sumarizadas as características dos tratamentos de amostras de TiO_2 dopadas com Fe, Ni, Co, Cr e Al, usadas no presente trabalho.

As amostras de óxido semicondutor, tratadas de uma das formas descritas anteriormente, tem que ser preparadas para que possam desempenhar o papel de eletrodos numa célula fotoeletroquímica. Para isso é necessário obter um contato elétrico numa das faces do cristal e protegê-lo da ação corrosiva do eletrólito. O contato tem que ser ohmico para não influir nas me-

TABELA II

Caraterística dos tratamentos usados para aumentar a condutividade das amostras de TiO_2 , SrTiO_3 , BaTiO_3

Amostra	Tratamento			Resistividade final (Ω cm)
	Tempo (min)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Atmosfera	
TiO_2 (IIC04)	20	800	$90\% \text{N}_2 + 10\% \text{H}_2$	110
TiO_2 (RDE01)	20	800	(1 atm)	13
TiO_2 (RDE02)	20	800	" "	15
TiO_2 (RRDE01)	20	800	" "	15
TiO_2 :Li 01	20	400	Vap. Litio	45
TiO_2 :Li 02	40	400	(10^{-2} torr)	11
TiO_2 :Li 03	60	400	" "	3
TiO_2 :Fe (A)	20	700	$90\% \text{N}_2 + 10\% \text{H}_2$	1.0×10^3
TiO_2 :Fe (B)	20	700	(1 atm)	1.7×10^3
TiO_2 :Fe (C)	20	700	" "	58×10^3
TiO_2 :Ni (A)	60	600	$100\% \text{H}_2$ (1 atm)	4
TiO_2 :Ni (B)	60	600	" "	7
TiO_2 :Ni (C)	60	600	" "	18
TiO_2 :Co (A)	60	600	" "	2
TiO_2 :Co (B)	60	600	" "	9
TiO_2 :Co (C)	60	600	" "	7
TiO_2 :Cr (A)	60	600	" "	16
TiO_2 :Cr (B)	60	600	" "	68
TiO_2 :Cr (C)	60	600	" "	50
TiO_2 :Al (A)	60	600	" "	18
TiO_2 :Al (B)	60	600	" "	16
TiO_2 :Al (C)	60	600	" "	94
SrTiO_3 (02)	150	1140	" "	26
BaTiO_3 (01)	5	800	$90\% \text{N}_2 + 10\% \text{H}_2$ (1 atm)	$\sim 10^3$

TABELA III

Caraterística dos tratamentos de dopagem
das amostras de TiO_2

Amostras	Tratamento	Esp.filme evap. (Å)	Conc.dopante (ppm_{Ti})
	24h 1000 $^{\circ}$ C		
$\text{TiO}_2:\text{Fe}$ (A)	O_2 (1 atm)	860	292
$\text{TiO}_2:\text{Fe}$ (B)	" "	1185	410
$\text{TiO}_2:\text{Fe}$ (C)	" "	1740	574
$\text{TiO}_2:\text{Ni}$ (A)	" "	400	144
$\text{TiO}_2:\text{Ni}$ (B)	" "	650	234
$\text{TiO}_2:\text{Ni}$ (C)	" "	750	270
$\text{TiO}_2:\text{Co}$ (A)	" "	250	85
$\text{TiO}_2:\text{Co}$ (B)	" "	425	146
$\text{TiO}_2:\text{Co}$ (C)	" "	575	200
$\text{TiO}_2:\text{Cr}$ (A)	" "	556	167
$\text{TiO}_2:\text{Cr}$ (B)	" "	890	267
$\text{TiO}_2:\text{Cr}$ (C)	" "	1283	385
$\text{TiO}_2:\text{Al}$ (A)	" "	408	94
$\text{TiO}_2:\text{Al}$ (B)	" "	482	111
$\text{TiO}_2:\text{Al}$ (C)	" "	708	163

didadas elétricas de caracterização da célula, e ter uma certa resistência mecânica. Após uma ampla série de testes, descritos na Ref. 108, foram obtidos contatos ôhmicos em amostras de óxidos semicondutores, tanto por evaporação de camadas superpostas de Cr e Au, nesta ordem, como por aplicação por esfregamento de uma liga eutética de Ga-In (90% In; 10% Ga). Um fio de cobre (no caso de eletrodos estacionários) ou uma barra de latão (no caso de eletrodos rotativos) são colados, em seguida, na face preparada da amostra por meio de cola prata.

A amostra assim preparada é encapsulada numa pastilha de resina de poliéster isolante, o que assegura a proteção do contato. O processo de encapsulamento consiste no preenchimento com resina líquida de um molde especial (ilustrado na Fig.2), no fundo do qual está colocada a amostra colada na ponta de um fio de Cu. Um tubo de vidro, com uma extremidade imersa na resina, protege o fio de Cu do ataque do eletrólito. Após o endurecimento da resina, a pastilha pode ser facilmente retirada do molde e o eletrodo está pronto para o uso.

A preparação do eletrodo rotativo de disco (RDE) é semelhante (molde cilíndrico), sendo que um acabamento no torno da superfície lateral, e um polimento da superfície frontal, tornam-se necessários por razões de simetria de rotação do eletrodo.

A preparação do eletrodo rotativo de disco e anel (RRDE) é mais complicada, e foi realizada pelo Prof. H.C. Chagas dentro da colaboração científica que mantivemos. Uma descrição sumária do processo de fabricação é dada a seguir.

Uma amostra circular de raio r_1 de $n\text{-TiO}_2$ é colada com cola prata na ponta de uma barra retificada de aço. Um disco de Pt é soldado na ponta de um tubo de latão, furado e torneado até atingir raios r_2 e r_3 (interno e externo, respectiva-

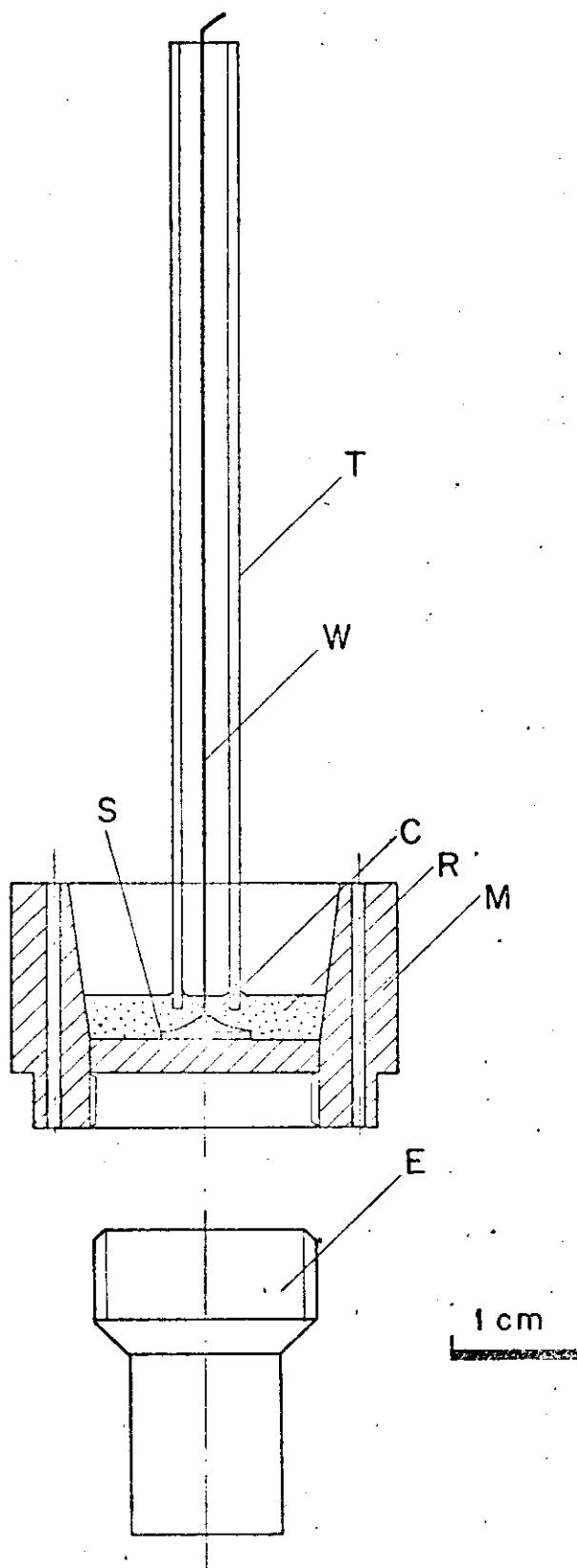


Figura 2. Montagem para preparação dos eletrodos estacionários. C contato; E ejetor; M molde; R resina; S semiconductor; T tubo de vidro; W fio de cobre.

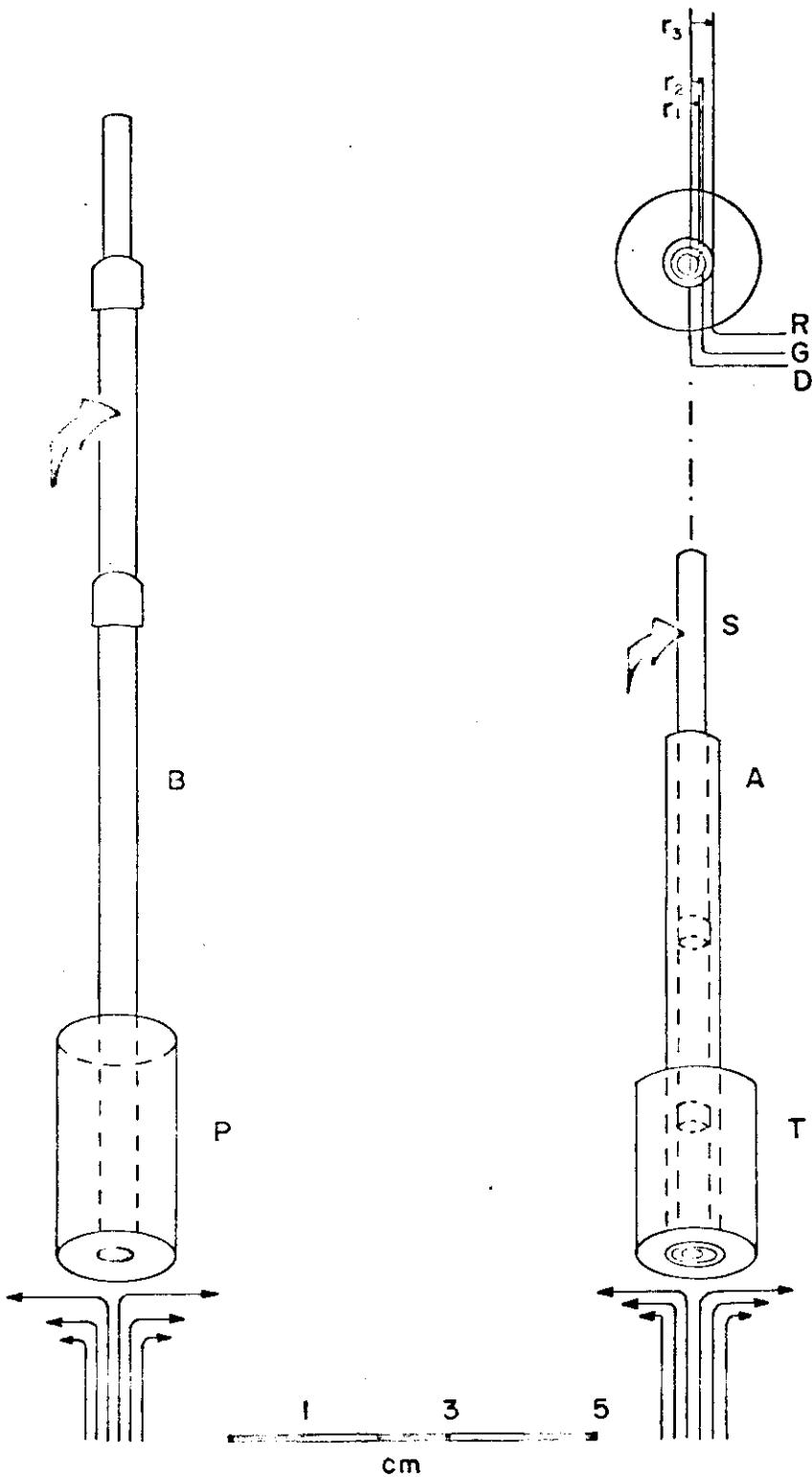


Figura 3. Eletrodos rotativos. RDE eletrodo de disco; RRDE eletrodo de disco e anel; A tubo de latão; B barra de latão; D disco; G intervalo ("gap"); P resina; R anel; S barra de aço; T tarugo de Teflon. As flechas indicam o fluxo do eletrólito perto do eletrodo em rotação.

TABELA IV

Caraterísticas geométricas dos eletrodos
de n-TiO₂, n-SrTiO₃ e n-BaTiO₃

Eletrodo	Tipo	Superfície (cm ²)	r ₁ r ₂ r ₃ (cm) (v.Fig.3)		
TiO ₂ (RDE01)	Rotativo	0.23	0.27		
TiO ₂ (RDE02)	" "	0.23	0.27		
TiO ₂ (RRDE01)	" "	0.23	0.27	0.32	0.45
TiO ₂ (IIC04)	Estacionário	0.16			
TiO ₂ :Li 01	" "	0.30			
TiO ₂ :Li 02	" "	0.30			
TiO ₂ :Li 03	" "	0.20			
TiO ₂ :Fe (A)	" "	0.22			
TiO ₂ :Fe (B)	" "	0.20			
TiO ₂ :Fe (C)	" "	0.14			
TiO ₂ :Ni (A)	" "	0.50			
TiO ₂ :Ni (B)	" "	0.40			
TiO ₂ :Ni (C)	" "	0.36			
TiO ₂ :Co (A)	" "	0.27			
TiO ₂ :Co (B)	" "	0.17			
TiO ₂ :Co (C)	" "	0.29			
TiO ₂ :Cr (A)	" "	0.19			
TiO ₂ :Cr (B)	" "	0.18			
TiO ₂ :Cr (C)	" "	0.18			
TiO ₂ :Al (A)	" "	0.19			
TiO ₂ :Al (B)	" "	0.15			
TiO ₂ :Al (C)	" "	0.17			

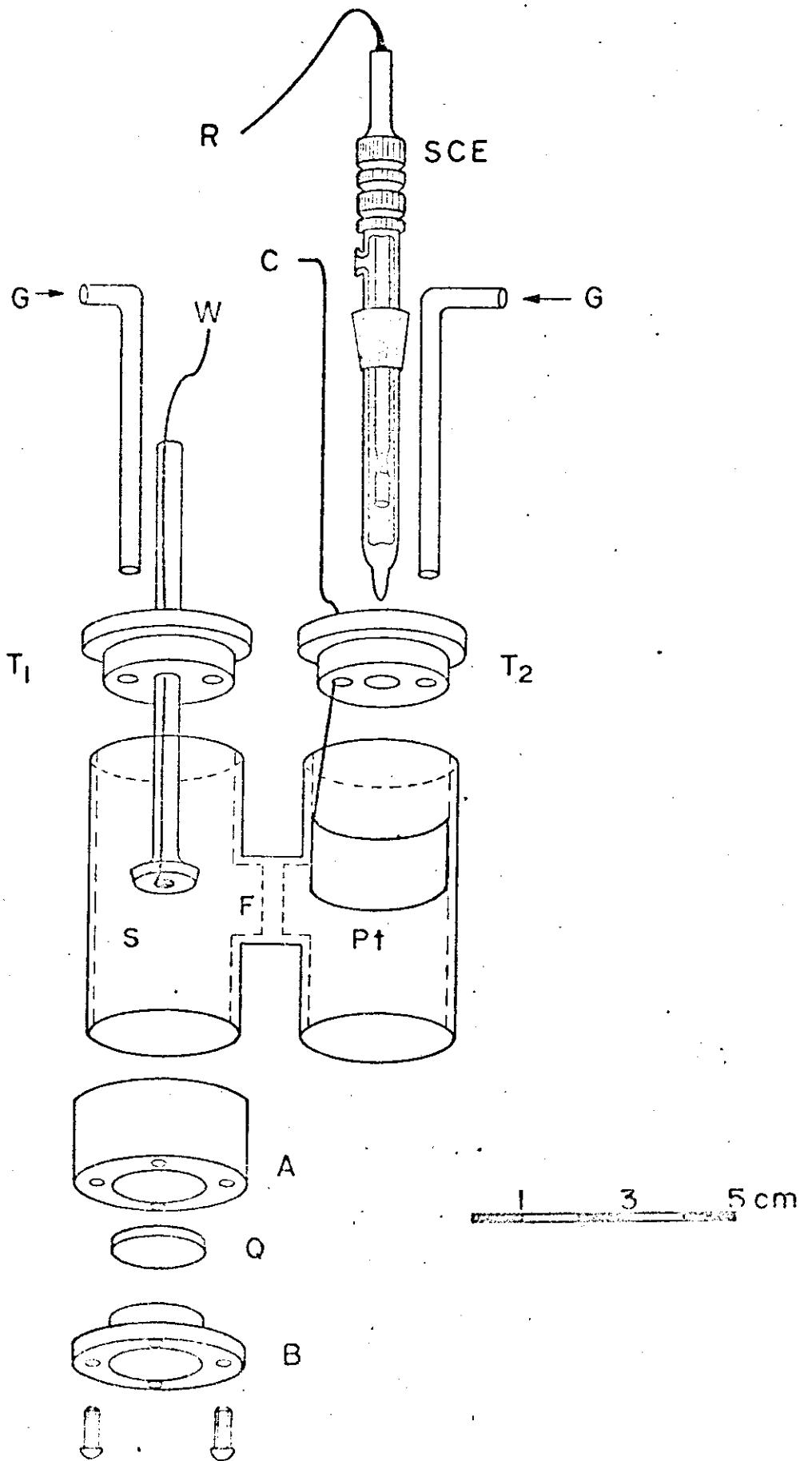
mente). A barra de aço é introduzida dentro do tubo de latão, de maneira tal que a superfície do disco de TiO_2 e do anel de Pt fiquem no mesmo plano. A isolação elétrica da barra do tubo é feita por meio de duas luvas finas de material isolante (Teflon). Após um ajuste fino para que o disco e o anel fiquem perfeitamente concêntricos, preenche-se o intervalo entre o disco e o anel com resina e imbuta-se o eletrodo num tarugo furado de Teflon, ou com resina de poliéster, de forma análoga aos eletrodos estacionários. (Fig. 3).

Antes de cada experiência, os eletrodos foram submetidos a uma limpeza química por 15-20 segundos numa solução concentrada de HF/HNO_3 descrita por Fujishima ²¹.

2.2. Equipamentos usados

A construção de uma célula eletroquímica apropriada é fundamental para o estudo das reações redox com eletrodos semicondutores. Na Fig. 4 mostra-se a célula usada na maior parte das experiências descritas neste trabalho. Os materiais usados foram Pyrex e Teflon por não sofrerem ataque químico pelo eletrólito. A célula consiste de dois compartimentos, um para o eletrodo semicondutor (eletrodo de trabalho), outro para o eletrodo metálico (contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar), separados por uma janela de vidro de média porosidade para que não haja mistura dos produtos de reação de cada eletrodo e para que possam ser usados dois eletrólitos diferentes. É conveniente que os compartimentos sejam fechados para haver controle independente da atmosfera (e portanto dos gases dissolvidos no eletrólito) de cada compartimento. O compartimento do eletrodo semicondutor deve ter uma janela plana de quartzo para poder-se iluminar o eletrodo

Figura 4. Célula fotoeletroquímica para pesquisas de laboratório. A e B peças de Teflon que adaptam-se no fundo da célula, e entre as quais é encaixada a janela plana de quartzo Q; F janela de vidro poroso; G entrada para gases; Pt folha de platina; S eletrodo semiconductor; SCE eletrodo de referência (de calomelano saturado); T₁ e T₂ tampas; W, C, R terminais dos eletrodos de trabalho (semiconductor), auxiliar (Pt) e de referência (SCE), respectivamente.



fotosensível. É importante que esta janela seja colocada no fundo do compartimento, no caso de se querer usar eletrodos rotativos (que tem eixo de rotação vertical). Como podemos observar na Fig. 4, o eletrodo de referência* (SCE) está colocado no compartimento do contra-eletrodo, o que não acarreta um erro significativo nas medidas de potencial, devido à alta condutividade dos eletrólitos usados neste trabalho.

O instrumento fundamental usado nos estudos de eletroquímica é o potenciostato, cuja função primária é manter o potencial do eletrodo de trabalho num valor predeterminado com relação a um potencial fixo, que é dado pelo eletrodo de referência. Esta função é conseguida passando uma corrente adequada no circuito que compreende o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, cujo potencial** é variado em consequência.

O circuito básico do potenciostato está mostrado na Fig. 5. Os potenciostatos usados neste trabalho foram construídos pelo nosso grupo baseando-se em circuitos análogos, se bem que bastante ampliados e melhorados, àquele mostrado na figura. Ao potenciostato acopla-se, geralmente, um gerador de onda triangular de frequência variável (estudo de voltametria cíclica) ou de função degrau de potencial (estudo de cronoamperometria). Quando necessário, multímetros Keithley 171 e eletrômetros Keithley 616 foram usados para medidas de corrente e potencial DC. Para o registro dos sinais foram usados, alternativamente, o

* Para uma definição de eletrodo de referência veja-se a Apêndice I.

** O valor do potencial do contra-eletrodo não é relevante no estudo das reações redox no eletrodo semiconductor. Este valor, entretanto, é importante no estudo do funcionamento da célula como dispositivo de conversão de energia (par. 4.3).

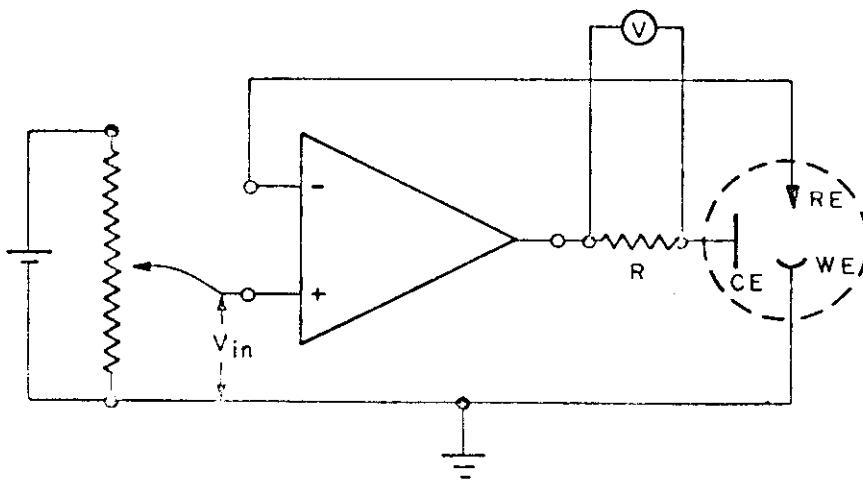


Figura 5. Circuito básico do potenciostato. CE contra-eletrodo; WE eletrodo de trabalho; RE eletrodo de referência; R resistância-série; V_{in} tensão de entrada.

"Strip-recorder HP 7100 BM", o "XY recorder HP 7004 B", ou o osciloscópio "Storage-Scope Tektronix 7613".

As experiências com eletrodos de disco e anel foram realizadas no Instituto de Química da USP com um equipamento mecânico montado pelo Prof. H.C. Chagas e descrito detalhadamente por ele na referência 109. As experiências com eletrodos rotativos foram realizadas com o sistema "Servo Drive RD2" fabricado pela "Chemical Electronics" (G.B.), e montado no Instituto de Química da USP de São Carlos.

Dois sistemas óticos diferentes foram usados para iluminar o eletrodo semiconductor. O primeiro, contando com uma lâmpada de Xe de 2500 W (Hanovia 975C-39) como fonte de luz e um espectrômetro (SPEX 1704) como monocromador, resultando num feixe monocromático de potência máxima da ordem de $1\text{mW}/\text{cm}^2$; o segundo, constituído por uma lâmpada de 100 W de alta pressão de Hg (OSRAM HBO 100W/2), cuja luz é focalizada no eletrodo semiconductor diretamente, ou, eventualmente, através de filtros passa-banda ou neutros, cujas características estão dadas na Tabela V, resultando num feixe policromático de intensidade máxima da ordem de 1 a 2 W/cm^2 . Um excelente filtro que permite a passagem de luz com frequência $< E_G/h$ pode ser obtido com uma janela polida do próprio cristal de TiO_2 , não dopado.

TABELA V

Caraterísticas dos filtros

Origem	Modelo nº	Caraterística	Transmissão
National Lead	SrTiO_3	passa-baixo	$\lambda \geq 3850$
ORIEL	G-772-4750	passa-baixo	$\lambda \geq 4750$
ORIEL	G-522-3650	passa-banda	$\lambda = 3650 \pm 100$
Internat. Light	WBS-320	passa-banda	$4000 > \lambda > 2000$
Materials Res.	TiO_2	passa-baixo	$\lambda \geq 4100$

Sua característica é justamente de absorver toda a radiação de energia acima da energia da absorção fundamental do semiconductor, permitindo uma medida da resposta dos eletrodos somente à luz de energia menor da energia da banda proibida.

Em todas as experiências foram utilizadas lentes e janelas de quartzo (transparentes à radiação UV até 2000 Å) e vidros planos aluminizados como espelhos.

Os detetores de radiação usados foram: o radiômetro "HP8330A" (de 10^{-6} até 10^{-2} W/cm²) e o "Scientific Research 361 Power Meter" (acima de 10^{-4} W/cm²), de tipo térmico, e o "IL 700 Research Radiometer" com um sensor "SE400W" (acima de 10^{-10} W/cm²) de tipo quântico. Este último, por ter uma eficiência que varia com o comprimento de onda, necessita de correção baseada na curva de calibração do sensor.

2.3. Preparação dos Eletrólitos

Na maior parte dos casos, os eletrólitos foram preparados a partir de reagentes P.A. (puro para análise) comercialmente disponíveis na praça, com água simplesmente deionizada. Foi usada água bidistilada quando os efeitos de contaminação pudessem afetar os resultados experimentais. Para a desoxigenação dos eletrólitos foi borbulhado na própria célula N₂ ultrapuro (White Martins SA), o qual, em alguns casos, era previamente submetido a um tratamento de purificação.

3. ESTUDO DE REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO COM ELETRODO SEMICONDUTOR DE n-TiO₂ NO ESCURO

3.1. A interface semicondutor-eletrólito

As interfaces metal-eletrólito (ME) e semicondutor-eletrólito (SE) são dois exemplos de junções entre diferentes fases ("phase junctions"). Os princípios termodinâmicos empregados para uma interface ME e uma interface SE são semelhantes. Os primeiros tratamentos teóricos para as interfaces SE são de Garrette Brattain^{2,3} e de Gerischer⁴, baseados, em parte, na teoria das interfaces semicondutor-metal desenvolvida por Mott, Schottky e Davydov¹²⁶⁻¹²⁹.

O conceito fundamental para o tratamento destas interfaces é o de potencial eletroquímico. O potencial eletroquímico de um metal ou semicondutor é habitualmente identificado com o seu nível de Fermi. O potencial eletroquímico de um eletrólito é o próprio potencial de oxi-redução (V^0) das espécies presentes no eletrólito*.

A Fig. 6(A) mostra os potenciais eletroquímicos de um semicondutor conhecido (n-TiO₂) e de um eletrólito aquoso contendo as duas formas, oxidada e reduzida, de um par redox (Fe(CN)₆³⁻ e Fe(CN)₆⁴⁻, respectivamente) antes da imersão do semicondutor no eletrólito. Neste diagrama as bandas de valência e de condução do n-TiO₂ são achatadas, ou seja sua energia permanece constante em todo o semicondutor. A energia necessária para levar um elétron do fundo da banda de

* Maiores detalhes sobre definição e medida destes potenciais no Apêndice I.

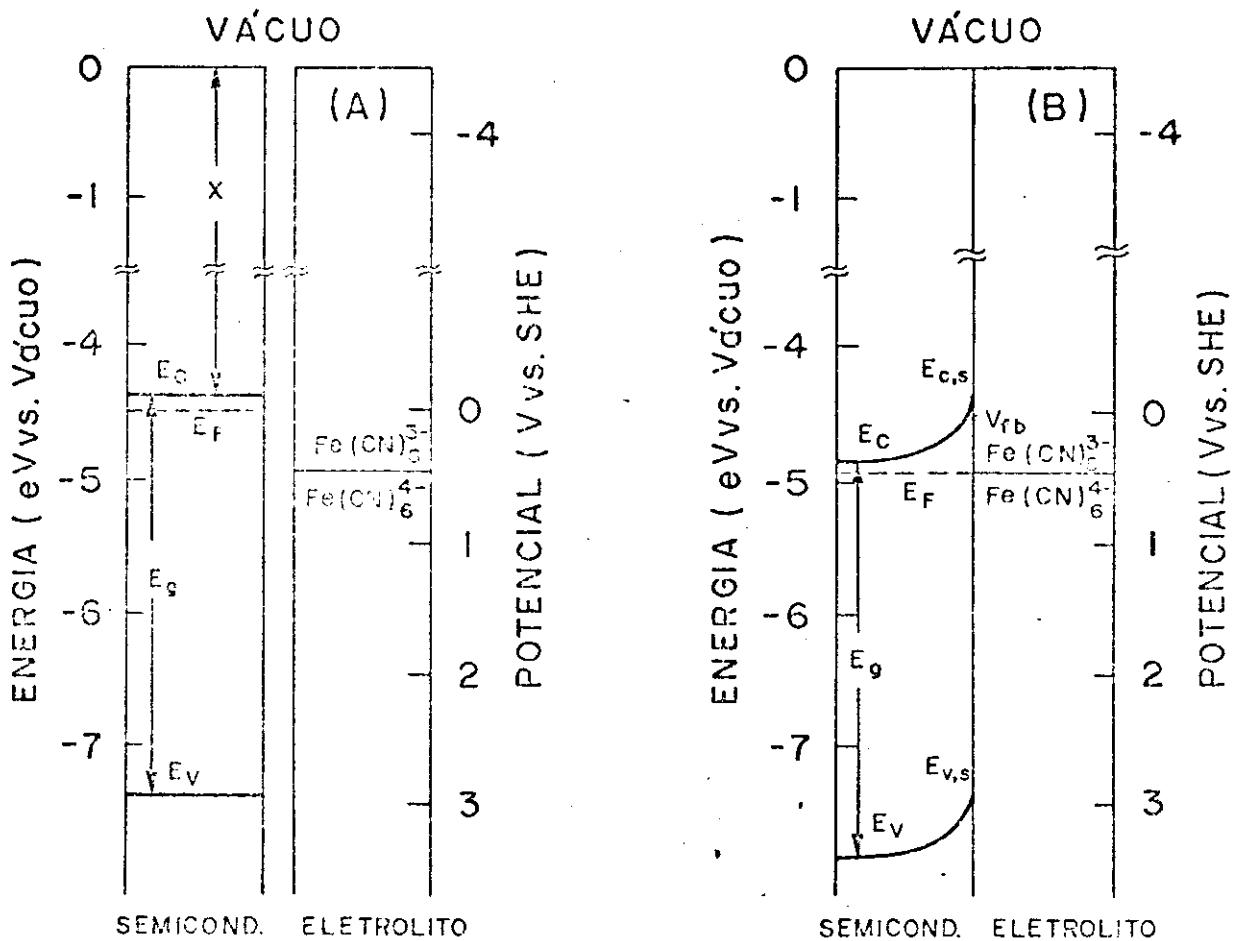


Figura 6. Diagramas de energias para o n-TiO₂ e o eletrólito aquoso com Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻:
 (A) antes do contato;
 (B) após o equilíbrio;
 (C) imagem qualitativa da distribuição das cargas dos dois lados da interface SE.

condução até o vácuo é definida como a afinidade eletrônica do semicondutor (χ). Os potenciais redox das espécies eletroquímicas também podem ser definidos com relação ao vácuo¹⁵⁷.

No caso geral, os potenciais eletroquímicos do semicondutor e do eletrólito são diferentes. Na hora da imersão do semicondutor no eletrólito, a termodinâmica nos ensina que os potenciais eletroquímicos das duas fases tenderão a se alinhar. No exemplo específico de uma junção n-TiO₂/(Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻) o equilíbrio é alcançado por meio de uma transferência de elétrons da fase de potencial eletroquímico maior (semicondutor) para a fase de potencial menor (eletrólito) até os potenciais do interior ("bulk") das duas fases estarem iguais. No equilíbrio, $E_F = eV^0$.

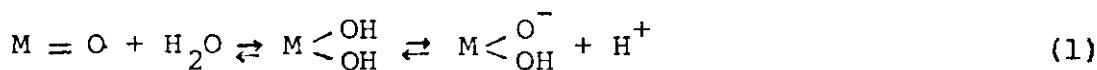
As bandas do semicondutor se comportam como se suas energias na superfície fossem fixas⁵⁵. Conseqüentemente, devido à posição relativa dos potenciais eletroquímicos das duas fases antes do contato, na junção em equilíbrio as bandas do n-TiO₂ serão entortadas para cima (Fig. 6(B)), numa região perto da superfície. Nesta região haverá, portanto, uma barreira de potencial, cuja origem é devida a uma acumulação de cargas de sinal contrário daquelas trocadas com o eletrólito. Estas cargas são neutralizadas pelos ions que se acumulam na região do eletrólito perto da interface. A largura das regiões de acumulação é inversamente proporcional à raiz quadrada do número de cargas livres, que é 10^{18} - 10^{19} e⁻/cm³ para o n-TiO₂, e 10^{21} ions/cm³ para um eletrólito de concentração 1M.

A distribuição das cargas dos dois lados da interface, na hipótese simplificativa que a carga total adsorvida na superfície do eletrodo seja zero, é mostrada na Fig.6(C). Os três parâmetros relevantes da superfície do semicondutor

são: $E_{C,S}$, $E_{V,S}$, que são respectivamente as energias da banda de condução e da banda de valência na superfície, e eV_{fb} , que é a energia que o nível de Fermi atinge quando as bandas do semicondutor são planas até a superfície (V_{fb} : "flat-band potential").

As Fig. 7 e 8 mostram a posição relativa das bandas de energia do n-TiO₂, em eletrólito ácido e básico, com o par redox $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$. A distribuição de energias dos níveis ocupados (correspondentes à espécie reduzida) e a dos níveis desocupados do par redox (correspondentes à espécie oxidada) não se superpõem, devido à diferente energia de solvatação dos ions oxidados e reduzidos no solvente aquoso^{8,118}. E_{ox}^0 e E_{red}^0 são as energias dos máximos destas distribuições; $E_{F,el}^0$ é o valor médio de E_{ox}^0 e E_{red}^0 , e é denominado nível de Fermi do eletrólito, coincidindo com eV^0 .

A energia das bandas do semicondutor na superfície varia com a quantidade de ions adsorvidos. Por exemplo, um semicondutor como o n-TiO₂ (e os óxidos metálicos em geral) interage com o eletrólito aquoso estabelecendo ligações com os protons ou os ions hidroxilas. Como sugere Gerischer¹⁶, as ligações a serem consideradas na interface SE são do tipo:



onde M representa o elemento metálico do semicondutor.

O equilíbrio da reação descrita pela equação (1) depende do pH do eletrólito, e comporta uma efetiva separação entre cargas que ficam na superfície do semicondutor e cargas livres no eletrólito. A região que contém estas cargas, na superfície do eletrodo, é denominada camada de Helmholtz. A di-

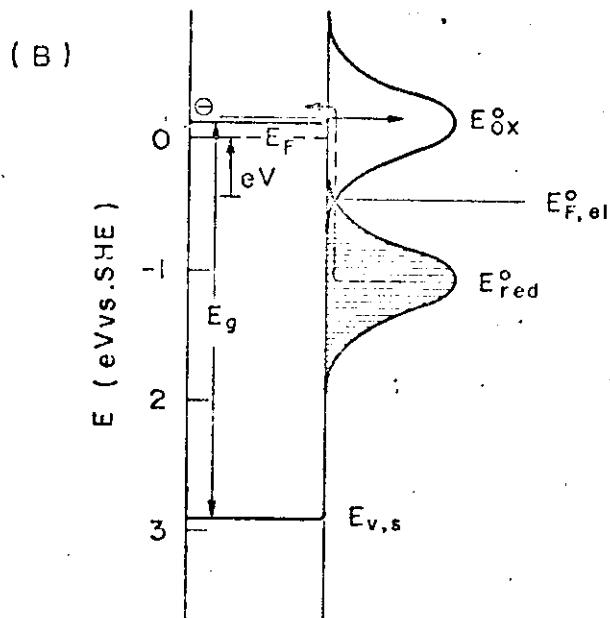
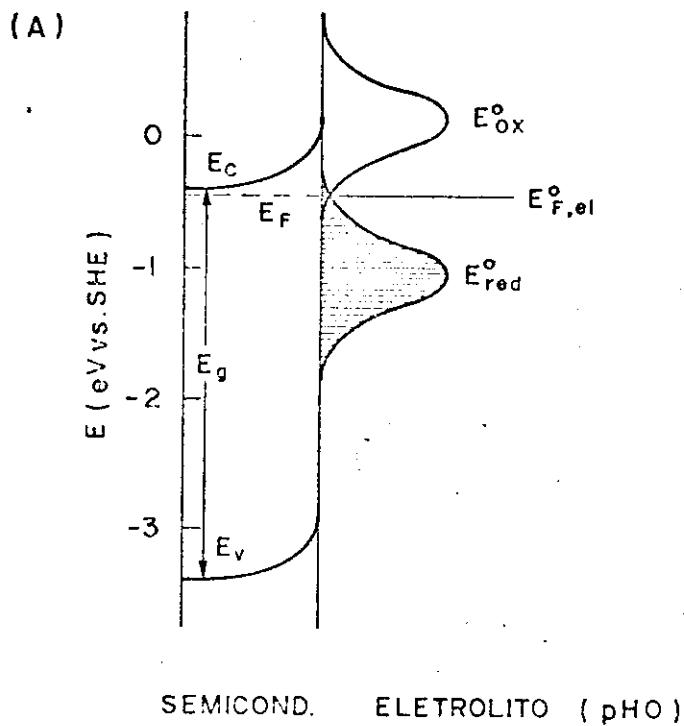


Figura 7. Diagramas de energias para uma interface $n\text{-TiO}_2/(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ em $\text{pH}=0$. (A) no equilíbrio; (B) quando uma d.d.p. $=V$ é aplicada entre as duas fases.

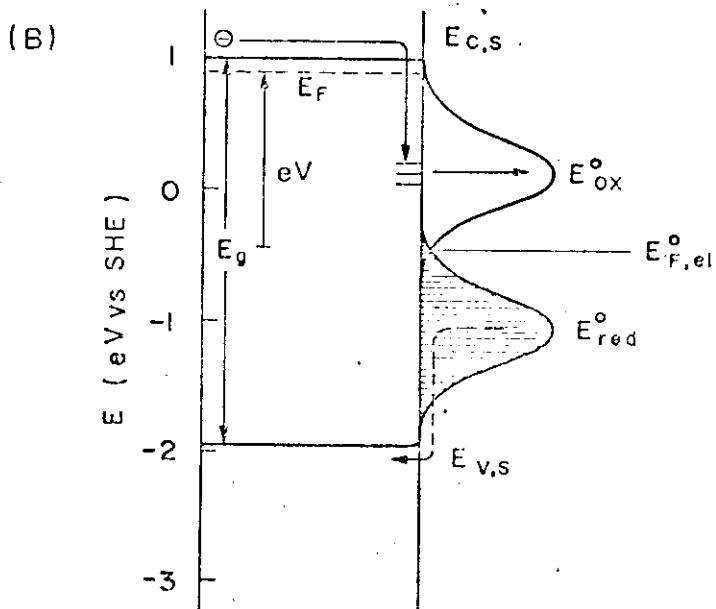
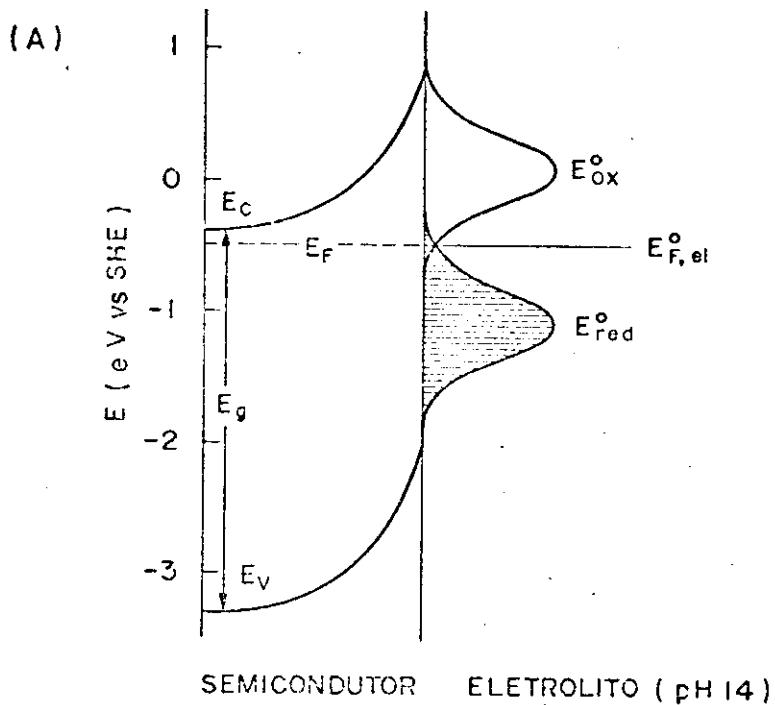


Figura 8. Diagramas de energias para uma interface $n\text{-TiO}_2/(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ em $\text{pH}=14$. (A) no equilíbrio; (B) quando uma d.d.p.=V é aplicada entre as duas fases.

ferença de potencial resultante através da camada de Helmholtz em função do pH do eletrólito pode ser escrita:

$$\Delta\phi_H = \text{Const} + 0.059 \times \text{pH} \quad (2)$$

Butler mostrou⁷⁹ que existe um pH, para cada eletrodo semiconductor, para o qual $\Delta\phi_H = 0$, e que neste pH (denominado pH_{PZZP}) a energia da banda de condução na superfície coincide com a afinidade eletrônica do semiconductor⁷⁷.

Nas Fig. 7 e 8, e em todos os diagramas de energia que mostraremos a seguir, $\Delta\phi_H$ já foi computado, conhecendo-se o pH do eletrólito e o pH_{PZZP} para os semicondutores usados. A Fig. 7 (eletrólito de $\text{pH}=0$) mostra um eletrodo de n-TiO_2 , em equilíbrio com uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, (Fig. 7(A)), e submetido a uma diferença de potencial igual a $V_{\text{fb}} - V^0$ (Fig. 7(B)).

A questão de maior interesse com relação às junções SE, após a equilibração, é a seguinte: em que condições poderá haver uma transferência de cargas através da interface? Procuraremos responder a esta questão pela análise do modelo que mostra a posição das bandas de energia dos dois lados da interface SE. No caso ilustrado na Fig. 7(A) não pode ocorrer transferência de eletrons nem na direção $\text{E} \rightarrow \text{S}$ nem na direção contrária, devido à presença da barreira de potencial na superfície do semiconductor. No caso da Fig. 7(B) a altura desta barreira, para eletrons se movimentando na direção $\text{S} \rightarrow \text{E}$ é zero e pode haver, portanto, uma reação de redução. Na Fig. 8 a situação é semelhante, sendo o eletrólito de $\text{pH}=14$ e as bandas do semiconductor deslocadas de (0.059×14) eV. Neste caso a diferença de potencial $V_{\text{fb}} - V^0$ entre as duas fases é maior

do que em eletrólito ácido. Conseqüentemente, também a diferença de potencial V a ser aplicada entre as duas fases para que possa haver a reação de redução será maior em meio básico do que em meio ácido. Observe-se que, no eletrólito básico, a superposição ("overlap") entre o fundo da banda de condução ($E_{C,S}$) e a distribuição de energias da espécie $Fe(CN)_6^{3-}$ é pequena. Costuma-se supor, neste caso, que a transferência de elétrons, por ser iso-energética, ocorra através de estados de superfície*.

A Fig.7(B) mostra que uma barreira de potencial fixa (ou seja, independente do potencial aplicado) impede aos elétrons de serem transferidos da espécie $Fe(CN)_6^{4-}$ para banda de condução do TiO_2 . A Fig.8(B) mostra que a injeção destes elétrons na banda de valência do TiO_2 , embora energeticamente possível, não pode ocorrer por não existir na banda vacâncias em quantidade suficiente. Portanto as reações de oxidação, tanto em ácido como em base, não podem ocorrer.

Estas considerações aplicam-se para todas as reações cujo potencial "standard" V^0 está compreendido entre o potencial (na superfície) da banda de condução e o da banda de valência do semiconductor. Nesta categoria está incluída a maioria das reações que podem ocorrer em eletrólito aquoso, sendo que as espécies com potencial "standard" $V^0 \gg 0$ e $V^0 \ll 1.23$ V vs.SHE não são estáveis em eletrólito aquoso²⁹.

Como consequência destas considerações, a junção SE considerada tem comportamento retificador, analogamente a um dispositivo semiconductor-metal (SM). Esta analogia permite, em alguns casos, um tratamento teórico das característi-

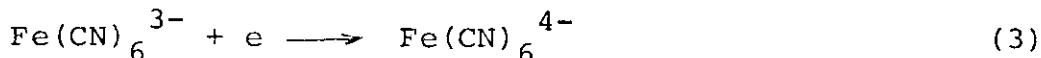
*Infelizmente não se conhecem métodos experimentais diretos para provar esta hipótese.

cas corrente-potencial das junções SE similar ao relativo às junções SM^{73,94}. O comportamento retificador descrito acima pode ser modificado, entretanto, nos seguintes casos:

- 1) Quando houver criação de vacâncias na banda de valência, devido à absorção de ftons com energia maior que E_g pelo semiconductor*;
- 2) Quando houver tunelamento da barreira de potencial na direção E → S por eletrons provenientes de uma espécie reduzida em solução⁹, ou da própria banda de valência do semiconductor¹⁰.

3.2. A redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

O $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ é um composto de uso muito difundido em eletroquímica; sua reação de redução (3) com eletrodos metálicos é bem conhecida e seu potencial "standard" é $V^0 = +0.46 \text{ V vs SHE}^{152}$ (+0.22 V vs SCE).



A reação de redução em eletrólito aquoso do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ com eletrodos de n-TiO₂ foi estudada por Noufi e Bard⁴¹, Dutoit¹⁸ (voltametria cíclica) e pelo nosso grupo¹⁰³⁻¹⁰⁵ (voltametria cíclica com eletrodo rotativo).

A Fig. 9 ilustra como se configura a voltametria cíclica desta reação com eletrodos de Pt e de TiO₂ em dois eletrólitos diferentes (ácido e básico). A onda de redução com o TiO₂ é completamente irreversível (onda de oxidação ausente) e sensivelmente deslocada para potenciais negativos em relação à onda de redução com o eletrodo de Pt. Quando o pH da solução aumen-

* O capítulo 4 será dedicado ao estudo de uma junção nestas condições.

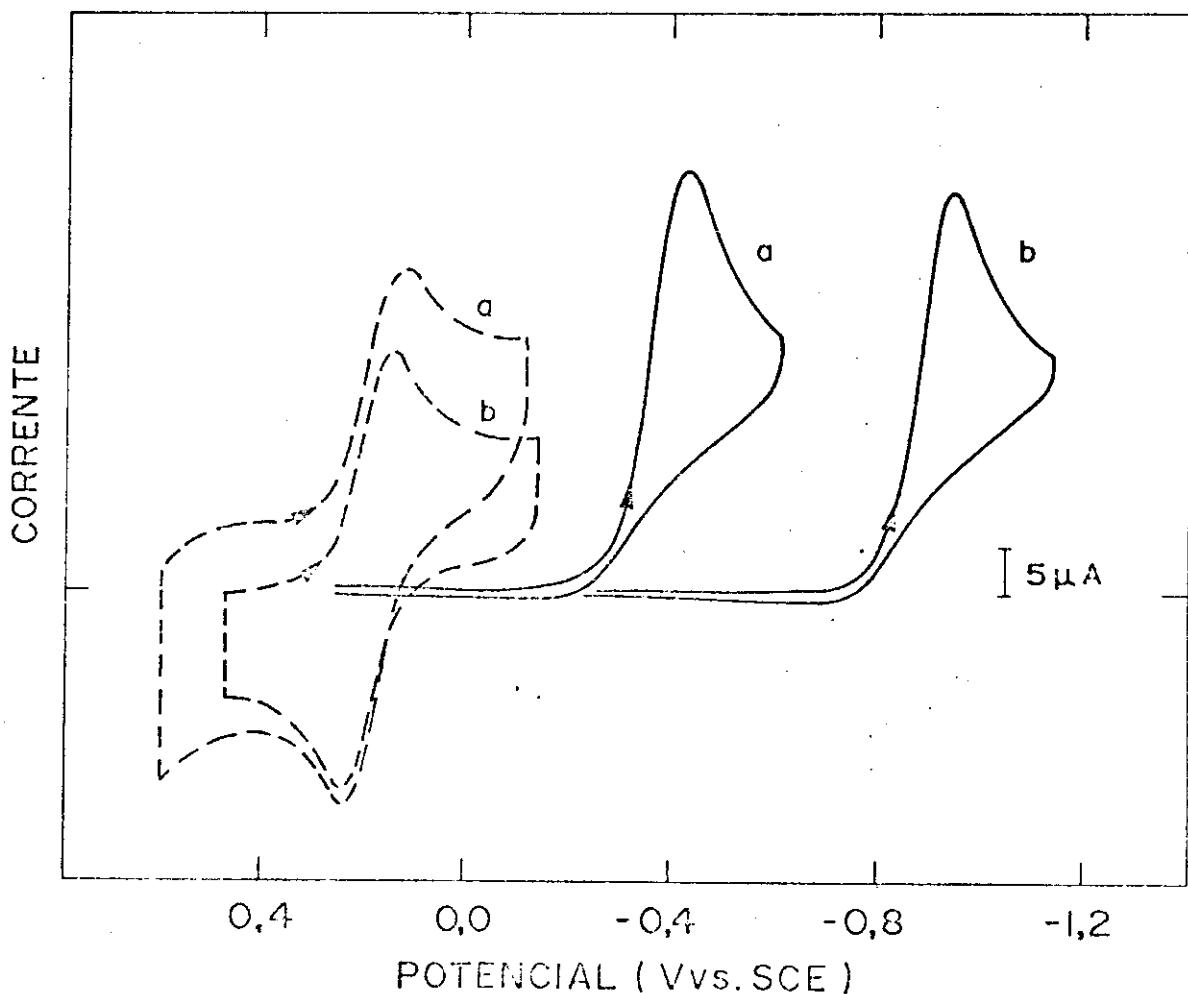


Figura 9. Voltamogramas cíclicos com eletrodos de n-TiO₂ (curvas contínuas) e de Pt (curvas hachuradas) mostrando a redução do Fe(CN)₆³⁻. (a) eletrólito ácido de pH=4.5 (0.5M CH₃COOH+0.5M CH₃COONa); (b) eletrólito básico de pH=13.5 (1M KOH); ambos contendo ~2mM Fe(CN)₆³⁻. Amostra n-TiO₂-IICO4. Velocidade de varredura do potencial, v=100 mV/s.

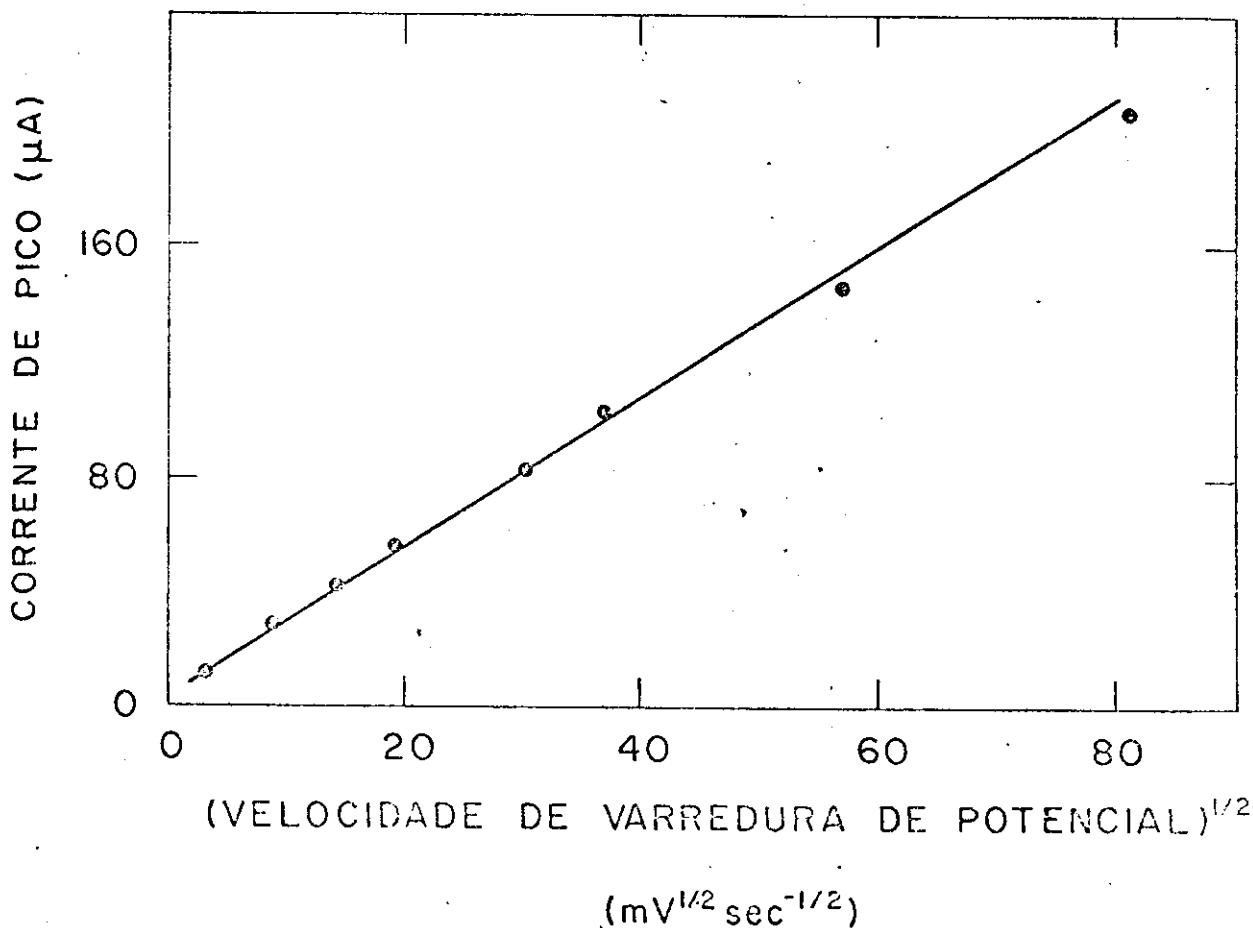


Figura 10. A redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ com o $n\text{-TiO}_2$ (IIC04). Andamento da corrente do pico de voltametria em função da velocidade de varredura do potencial. Eletrólito $0.5\text{M CH}_3\text{COOH} + 0.5\text{M COO-Na} + -2\text{mM Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

ta, a posição da onda de redução com o TiO_2 se desloca na direção de potenciais ainda mais negativos (enquanto isso não ocorre com o eletrodo de Pt).

Considerando que, para o TiO_2 ⁵⁰, $E_{C,S}/e$ (pH=4.3) ~ -0.5 V vs SCE e $E_{C,S}/e$ (pH=13.5) ~ -1.0 V vs SCE, segue-se que $V^0 > E_{C,S}/e$ em ambos os casos e portanto deve ocorrer uma reação irreversível, de acordo com o modelo exposto no parágrafo anterior. O potencial no qual aparece a onda de redução com o TiO_2 é da ordem de $E_{C,S}$ em ambos os casos, ou seja, acompanha o deslocamento com o pH dos parâmetros energéticos da superfície do semicondutor. Como consequência, a diferença entre o potencial no qual esta redução é observada e V^0 aumenta com o pH, sendo > 1 V para pH > 13 . É importante observar, entretanto, que o potencial dos elétrons responsáveis pela reação (1), na superfície, pode ser diferente do potencial medido do eletrodo semicondutor ($= E_F/e$), se estados de superfície estiverem envolvidos no processo de transferência de cargas através da junção SE.

Se a reação de redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ for controlada pela difusão desta espécie ao eletrodo, espera-se que a altura da onda de redução observada na voltametria aumente proporcionalmente à raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial usada (v)^{1/2} (Apêndice I). Esta previsão é comprovada pelos resultados experimentais, desde $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ até $v > 5 \text{ V s}^{-1}$, como se pode observar na Fig. 10. Podemos concluir que o eletrodo de n- TiO_2 , com relação à reação (3), se comporta similarmente a um eletrodo metálico, no que se refere à corrente (faradãica) produzida por uma varredura linear de potencial. Esta observação nos proporciona um método diagnóstico simples que será aplicado em seguida ao estudo de outras reações.

A mesma reação de redução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ foi estudada, em eletrólito de pH=11, usando um eletrodo rotativo com di-

sco de $n\text{-TiO}_2$ (submetido aos mesmos tratamentos prévios que a amostra usada nas experiências de voltametria) e anel de Pt. Na Fig. 11 são mostradas as curvas de corrente x potencial deste eletrodo, em função de sua velocidade de rotação.

Enquanto o potencial do disco é varrido linearmente entre 0.0 e -0.6 V vs SCE, o eletrodo de anel está polarizado em +0.52 V, potencial no qual pode ser oxidado o composto $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, mas não pode ser reduzido o composto $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, que é o único presente inicialmente na solução. Pode-se observar que a forma da corrente do anel acompanha, simetricamente, o andamento da corrente do disco. A razão disto é que trata-se, no caso, de um único processo que começa com a redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ no disco, e continua com a oxidação deste último no anel. A corrente de ambos os eletrodos, inicialmente nula (quando o potencial do disco não permite a redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$), aumenta até atingir um patamar cuja altura, I_L , aumenta ao aumentar da velocidade de rotação do eletrodo.

A Fig. 12 mostra que I_L (para o disco como para o anel) é proporcional à raiz quadrada da frequência de rotação, conforme previsto pelo tratamento teórico das reações controladas por difusão, no caso de eletrodo em rotação.

Esta experiência, além de confirmar as conclusões tiradas das experiências de voltametria, nos permite calcular:

- 1) A eficiência de coleção N (experimental) do eletrodo de anel, definida como $I(\text{anel})/I(\text{disco})$. Este valor (no caso, $N = 0.36$) independe do potencial do disco e da velocidade de rotação do eletrodo, porque a reação (3) não tem intermediários;
- 2) O número de elétrons n envolvidos na reação. Comparando o andamento dos pontos experimentais na Fig. 12 com a equação de Levich (Apêndice I), calculamos $n = 1$, que confirma que a reação de redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ é uma reação de um elétron com ele-

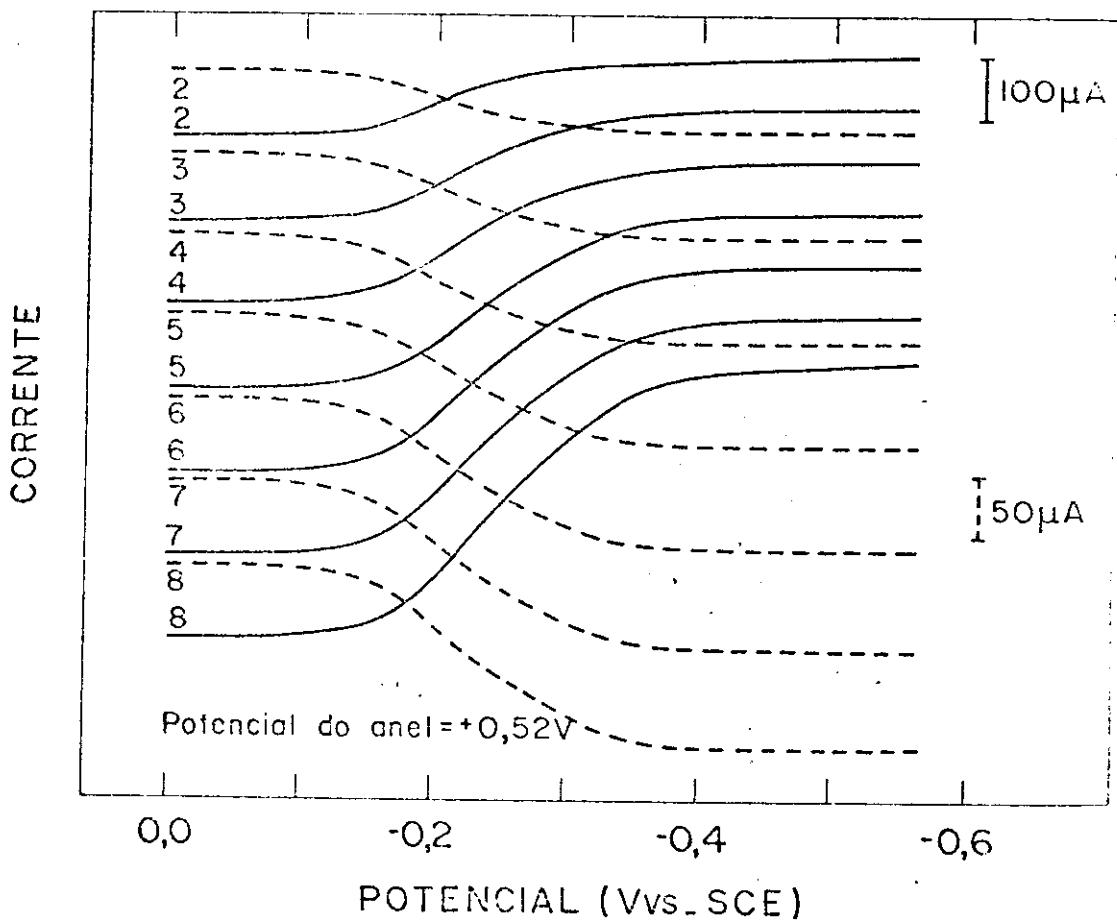


Figura 11. A redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ no disco de n-TiO_2 (RRDE-0I) e a oxidação do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ no anel de Pt (curvas contínuas e hachuradas, respectivamente). Eletrólito $0.5\text{M Na}_2\text{HPO}_4 + 0.5\text{M Na}_3\text{PO}_4 + \sim 2\text{mM Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. 2, 3, ..., 8 indicam frequências de rotação do eletrodo de 4, 9, ..., 64 hz.

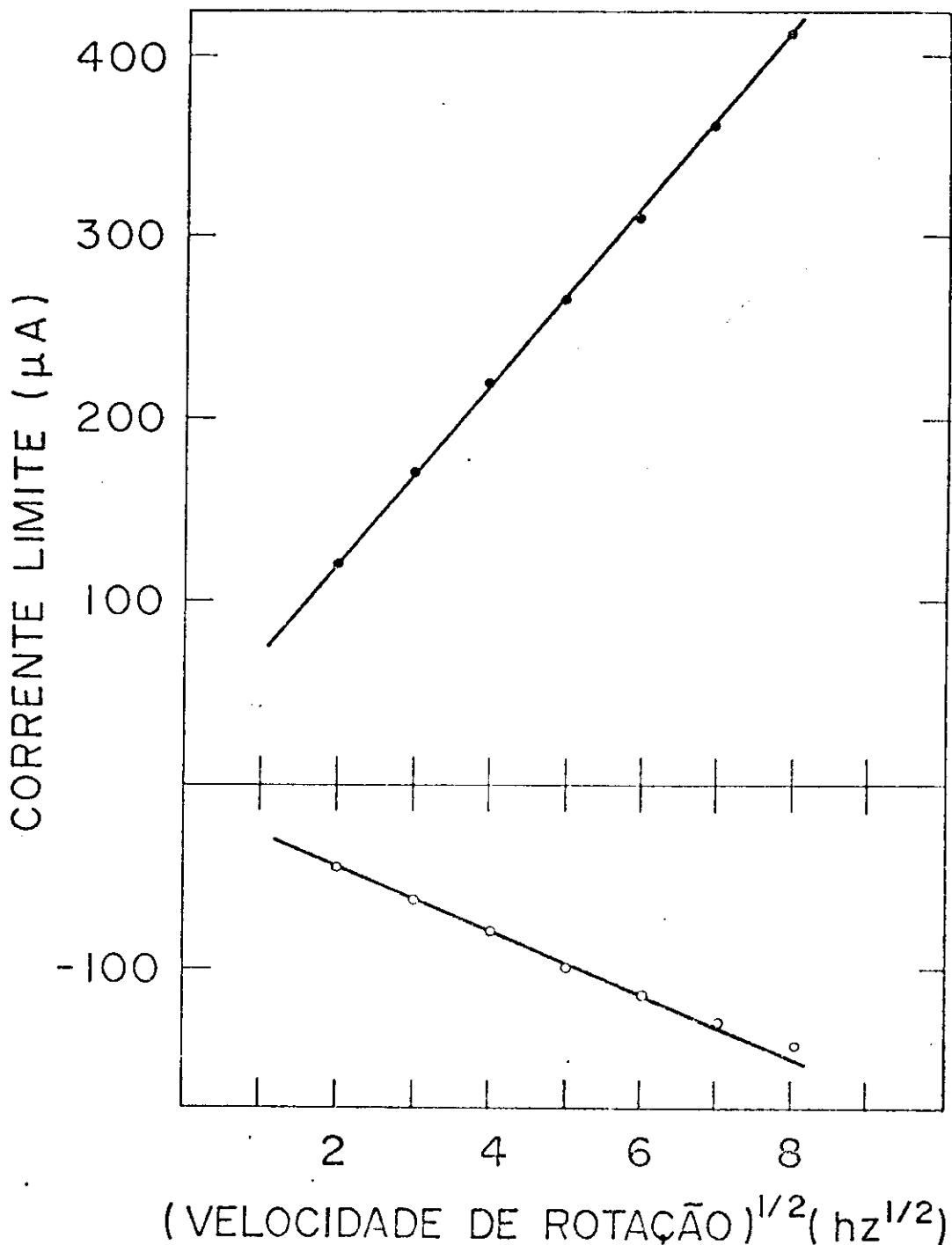


Figura 12. Reações de oxi-redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ com eletrodo rotativo de disco e anel (RRDE01). Andamento das correntes limites de disco (O) e anel (O) em função da frequência de rotação do eletrodo. Eletrólito $0.5\text{M Na}_2\text{HPO}_4 + 0.5\text{M Na}_3\text{PO}_4 + \sim 2\text{mM Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. O coeficiente de difusão do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (D) é $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (ref.163). Assume-se que $\nu^{-1/6} = 1$.

trodo de TiO_2 também.

As técnicas descritas neste parágrafo e os resultados obtidos serão aplicados ao estudo da redução do oxigênio.

3.3. A redução do oxigênio

A aplicação das técnicas eletroquímicas descritas no parágrafo anterior ao estudo da redução do O_2 com eletrodos de $n\text{-TiO}_2$ é feita pela primeira vez neste trabalho, embora alguns autores ^{28,113} já tivessem observado uma corrente catódica associada à mesma reação.

As experiências de voltametria cíclica num eletrólito de 1M KOH saturado com ar mostram que aparece uma onda de redução quando o eletrodo de $n\text{-TiO}_2$ é polarizado catodicamente (Fig. 13, curva a). A altura da onda aumenta com a concentração de oxigênio na solução (por exemplo, após borbulhamento de O_2 através do eletrólito). Este fato nos indica que realmente o comportamento observado na Fig. 13 está associado a uma reação de redução do O_2 dissolvido.

Mostraremos que:

- 1) Esta reação é controlada pela difusão do oxigênio no eletrólito;
- 2) Existe uma transferência de 4 elétrons (redução do O_2 para OH^-) e, em menor proporção, uma transferência de 2 elétrons (redução do O_2 para H_2O_2);
- 3) O H_2O_2 é um intermediário da reação.

As voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura de potencial indicam que o oxigênio atinge o eletrodo de $n\text{-TiO}_2$ por difusão. A Fig. 14 mostra, de fato, que a altura da onda de redução é proporcional a $v^{1/2}$, tanto em ele-

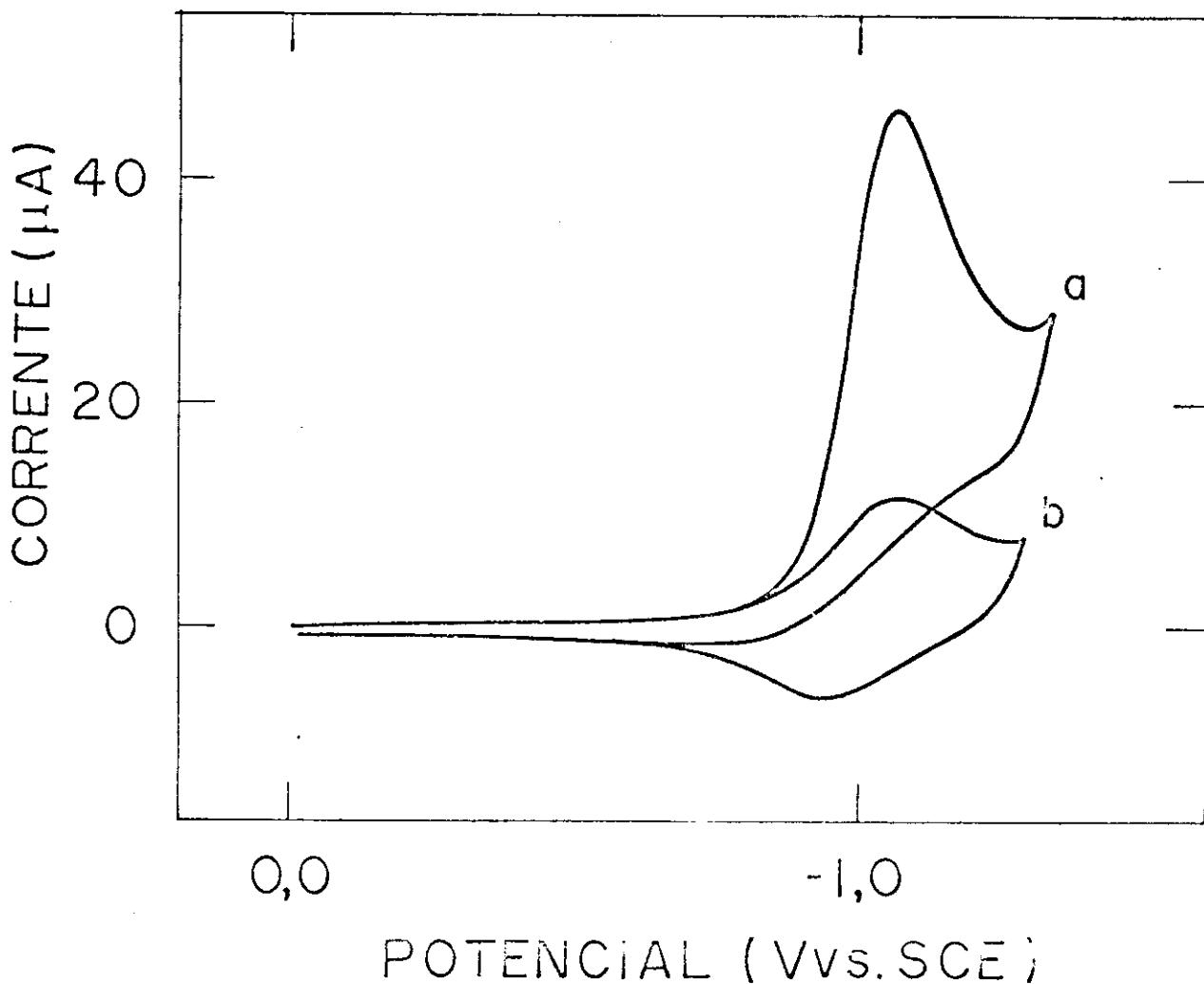


Figura 13. Voltamogramas cíclicos ($v=250$ mV/s) do $n\text{-TiO}_2$ (IIC04) em eletrólito 1M KOH: (a) saturado com ar (redução do O_2); (b) desoxigenado (reação reversível da superfície do $n\text{-TiO}_2$).

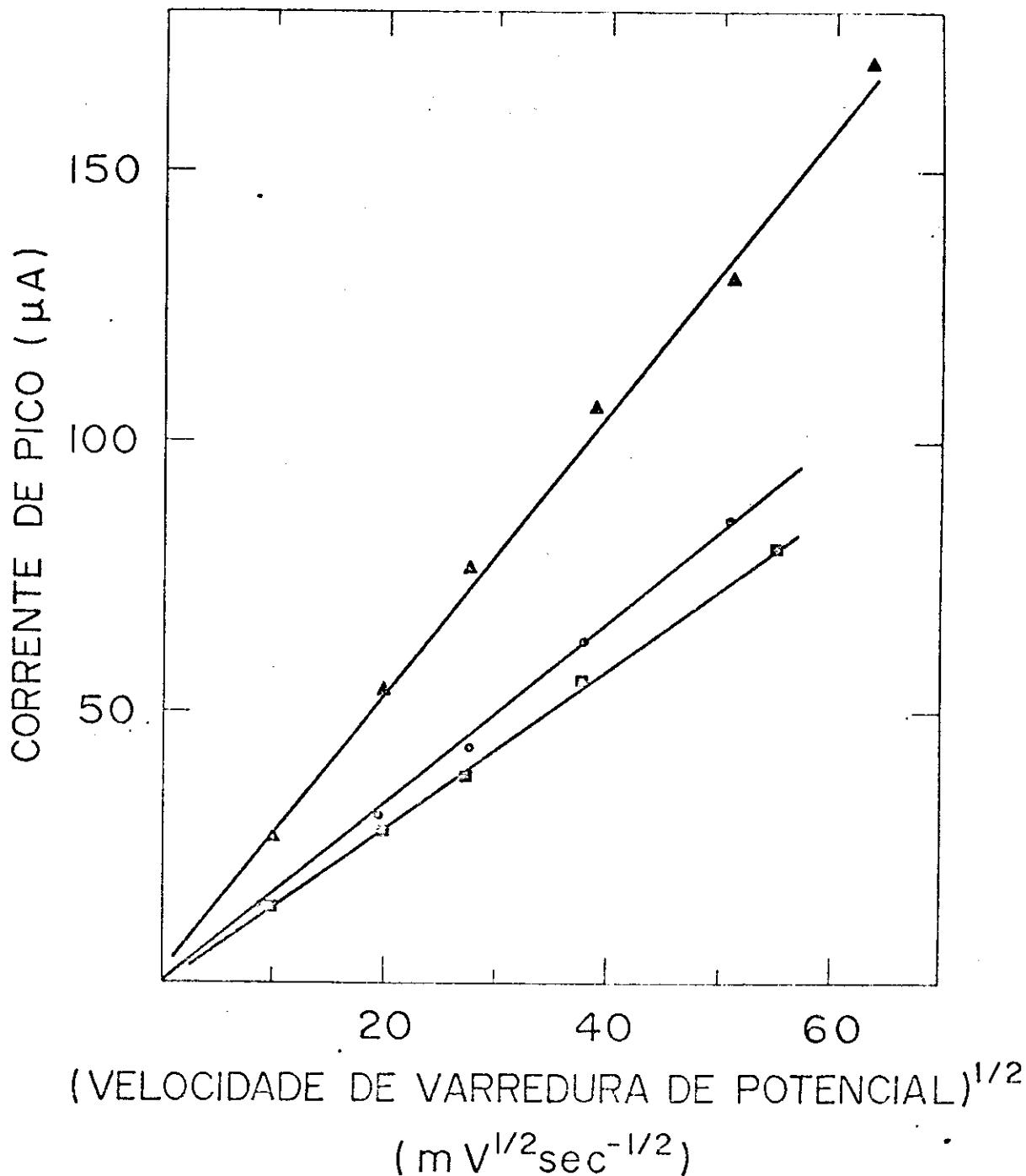
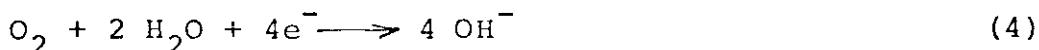


Figura 14. A redução do O_2 com o n-TiO_2 (IIC04). Andamento da corrente do pico de voltametria em função da velocidade de varredura do potencial. Os eletrólitos (todos saturados com ar) são:
 ▲ 1M NaOH, pH=13;
 ● 1M Na_2SO_4 , pH=6;
 ■ 0.5M CH_3COOH +0.5M CH_3COONa , pH=4.5.

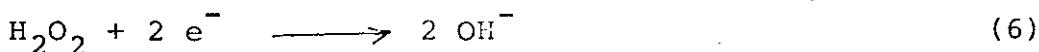
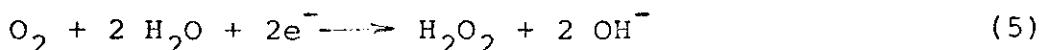
trólito ácido como em eletrólito básico. Observe-se que a altura da onda de redução em meio básico é maior do que em meio ácido.

Uma análise desta reação com eletrodo rotativo (Fig. 15) nos leva às mesmas conclusões. De fato, a corrente limite do disco de n-TiO₂ é proporcional a $f^{1/2}$ (Fig. 16); este comportamento está em acordo com a teoria de Levich para as reações controladas por difusão. Por comparação entre os pontos experimentais da Fig. 16 e a equação de Levich, calculamos o número de eletrons envolvidos nesta reação (em meio básico) como sendo igual a 3.8.

Podemos, portanto, descrever a reação de redução em meio básico da seguinte forma



Esta equação descreve o processo global de redução do oxigênio. Este processo, entretanto, pode ser subdividido em duas etapas, incluindo o peróxido de hidrogênio como intermediário :



A hipótese que o H₂O₂ seja intermediário da reação de redução do O₂, além de estar em acordo com os mecanismos propostos^{155,156} para a redução do O₂ com eletrodos metálicos, nos fornece uma explicação da fuga do comportamento linear dos pontos experimentais, mostrada em Fig. 16 para grandes f. Esta é causada, aparentemente, por uma redução incompleta do O₂ na superfície do disco de n-TiO₂, devida à alta velocidade do fluxo do eletrólito para f > 1500 rpm.

O eletrodo rotativo de anel pode ser usado para a detecção do H₂O₂ que é formado durante a redução do O₂ e que é transportado pelo fluxo do eletrólito nas proximidades do anel antes de ser ulteriormente reduzido (para OH⁻) no próprio ele-

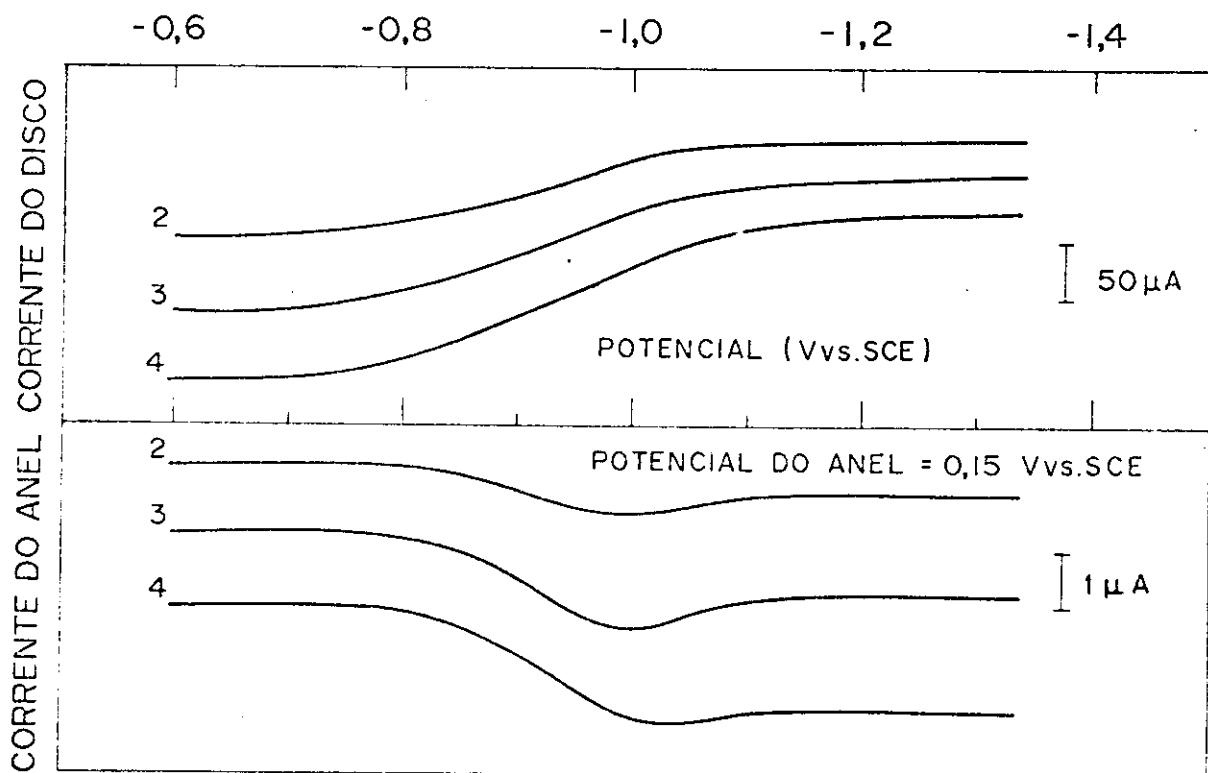


Figura 15. A redução do O_2 no disco de $n-TiO_2$ (RRDE01) e a oxidação do H_2O_2 no anel de Pt. Eletrólito 1M KOH saturado com ar. 2,3,4 indicam frequências de rotação do eletrodo de 4,9,16 Hz.

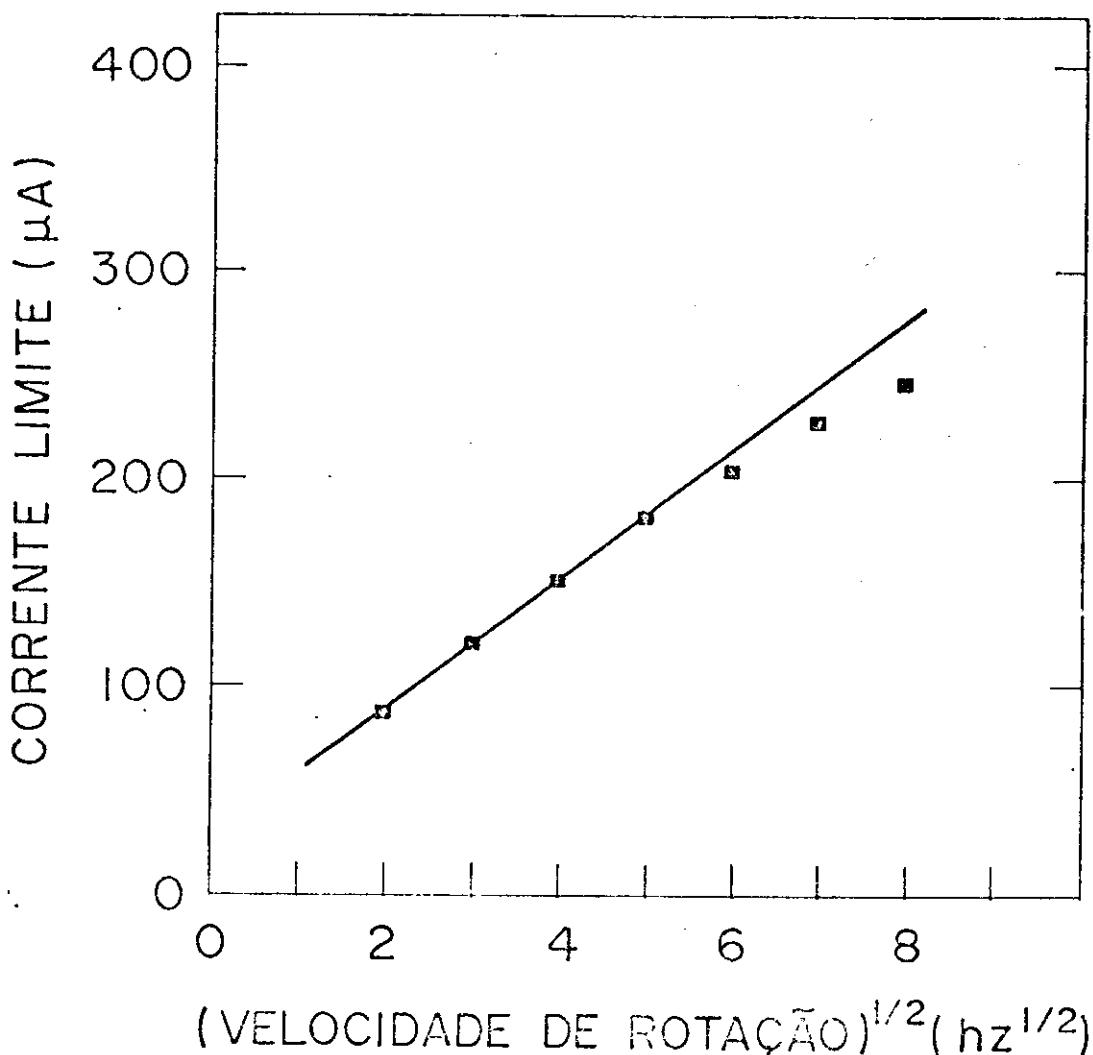


Figura 16. A redução do O_2 no disco de $n-TiO_2$ (RRDE01). Andamento da corrente limite em função da velocidade de rotação do eletrodo. Eletrólito 1M KOH saturado com ar. A concentração do O_2 é 0.26 mM (Ref. 153). O coeficiente de difusão (D) para o O_2 é $2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Assume-se que $\nu^{-1/6} = 1$.

trodo de disco.

A Fig. 15 mostra os resultados da experiência de detecção do H_2O_2 . A corrente do disco é devida à redução do O_2 . O anel de Pt foi mantido em 0.15 V vs SCE*, e a sua corrente deve-se à oxidação do H_2O_2 para O_2 , segundo uma reação inversa àquela descrita pela eq. (5). Observa-se que, para baixa velocidade de rotação, a corrente do anel passa por um máximo (correspondente ao potencial do disco de -1.0 V) e depois mantém-se num valor aproximadamente constante, enquanto que a corrente do disco, simultaneamente, atinge um patamar ("transport limited plateau"). Usando o valor de N (eficiência de coleção do anel) encontrado no parágrafo anterior, podemos calcular a quantidade de peróxido que chega no anel durante a reação de redução do oxigênio no disco de n-TiO₂. Esta depende do potencial do disco e da velocidade de rotação do eletrodo; na nossa experiência, entretanto, o H_2O_2 que escapa do disco de n-TiO₂ representa menos de 10% dos produtos da redução do O_2 .

Bockris ¹⁵⁴ desenvolveu um critério para distinguir se um produto detetado com o método do eletrodo rotativo de anel é um intermediário através do qual toda a reação passa, ou se é formado ao longo de uma reação eletroquímica paralela e independente. No caso geral, consideram-se as reações



onde K_i é um fator que representa a probabilidade que ocorra

* 0.15 V é o potencial para o qual a corrente de oxidação do H_2O_2 na Pt é máxima. Este potencial foi encontrado contaminando-se uma solução de 1M KOH com alguns mM de H_2O_2 e levantando-se a curva característica IxV do anel de Pt neste eletrólito.

a reação i. Pode-se demonstrar que, quando há formação de intermediários (reações 8 e 9), não ocorrendo a reação direta (7), a razão entre a corrente do disco e a corrente do anel é do tipo

$$I_D/I_R = 1/N + (aK_3/N) f^{-1/2} \quad (10)$$

onde K_3 depende, em geral, do potencial do disco.

A partir da Fig. 15 calculamos alguns valores experimentais de I_D/I_R , correspondentes a três diferentes potenciais do disco, e para vários valores de f . Os resultados são mostrados na Fig. 17. A disposição dos pontos experimentais aproxima-se bastante ao andamento de I_D/I_R descrito pela relação (10).

Seguindo o critério de Bockris podemos portanto diagnosticar que a redução do O_2 no $n\text{-TiO}_2$ em eletrólito básico procede de uma reação na qual o H_2O_2 é o principal intermediário. Este reage posteriormente com o mesmo eletrodo. Concluimos portanto que é mais correto descrever a redução do O_2 pelas eqs. (5) e (6), do que pela eq. (4). A redução do O_2 com eletrodos de Pt (estudada por Bockris ¹⁵⁶ com eletrodos rotativos), em eletrólito básico apresenta características semelhantes.

Acreditamos que será interessante o estudo da redução do O_2 em meio ácido com as mesmas técnicas eletroquímicas. É possível que a reação siga um caminho diferente, como acontece com eletrodos metálicos ¹⁵⁵. Se o papel do H_2O_2 fosse o de um intermediário estável (que não reage em seguida com o eletrodo), a reação deve-se dar principalmente com 2 elétrons. Esta hipótese é confirmada pela observação experimental (Fig. 14) de que, nas voltametrias, as correntes de redução do O_2 em meio ácido são significativamente menores do que as correntes em meio básico.

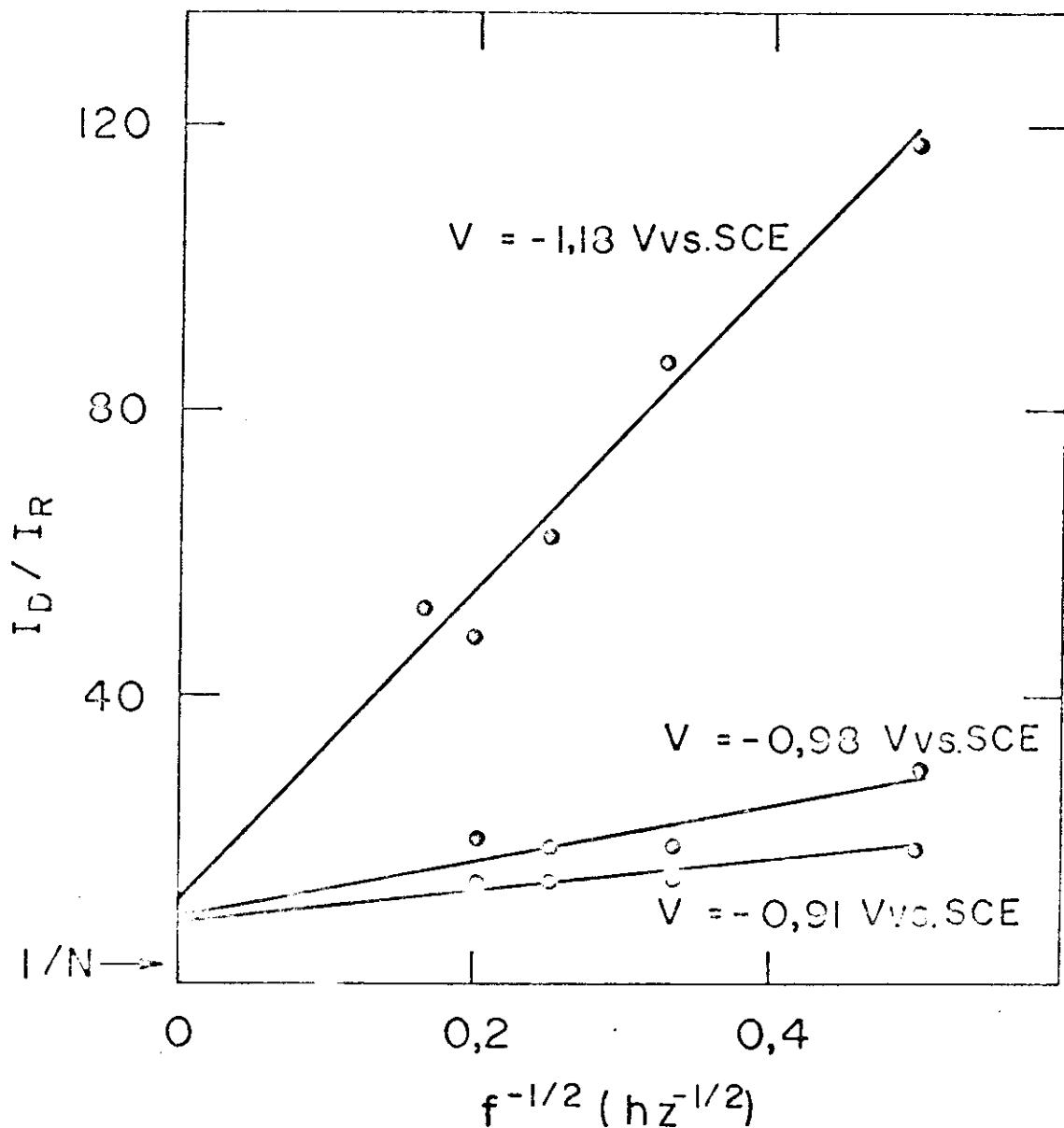


Figura 17. Razão entre a corrente do disco e a corrente do anel (deduzida da Fig.15) em função da velocidade de rotação do eletrodo (RRDE01), e calculada para três diferentes potenciais do disco (critério de J.O'M. Bockris para o estudo dos intermediários).

3.4. A reação da superfície do n-TiO₂

Espera-se que a voltametria cíclica na polarização catódica com o eletrodo de n-TiO₂ imerso num eletrólito suporte sem espécies eletroativas em solução ("blank electrolyte", ou seja, eletrólito aquoso puro e desoxigenado) apresente, como única reação, a redução do proton acompanhada pelo despreendimento do hidrogênio na superfície do eletrodo. Entretanto, as curvas experimentais (Fig. 13, curva b) mostram que ocorre uma reação reversível, na mesma região de potenciais onde se observa a redução do O₂, caracterizada por correntes catódicas e anódicas sensivelmente menores do que as correntes associadas à redução do oxigênio.

O estudo da voltametria com diferentes velocidades de varredura do potencial (v) mostra que a corrente do pico da reação é linearmente proporcional a v (Fig. 18); este dado, junto à simetria da dupla onda voltamétrica, indica que a reação é devida a um fenômeno controlado pela própria superfície do eletrodo (veja Apêndice I). A dependência da altura da onda reversível com o pH acompanha a dependência do pH observada para a altura da onda de redução do oxigênio (Fig. 19).

A Fig. 20 mostra dois notáveis resultados experimentais:

1) Os potenciais $V_{P_{1,2}}$ dos picos de voltametria da redução do oxigênio e da reação da superfície (no mesmo eletrólito) coincidem aproximadamente e ambos são maiores de V_{fb} ;

2) $V_{P_{1,2}}$ depende do pH do eletrólito, com uma lei do tipo

$$V_{P_{1,2}} = \text{const} - 0.059 \text{ pH} \quad (11)$$

ou seja, acompanha a dependência de V_{fb}^* com o pH.

* V_{fb}^* , como os outros parâmetros energéticos da superfície do eletrodo semiconductor, varia com o pH devido à variação de po-

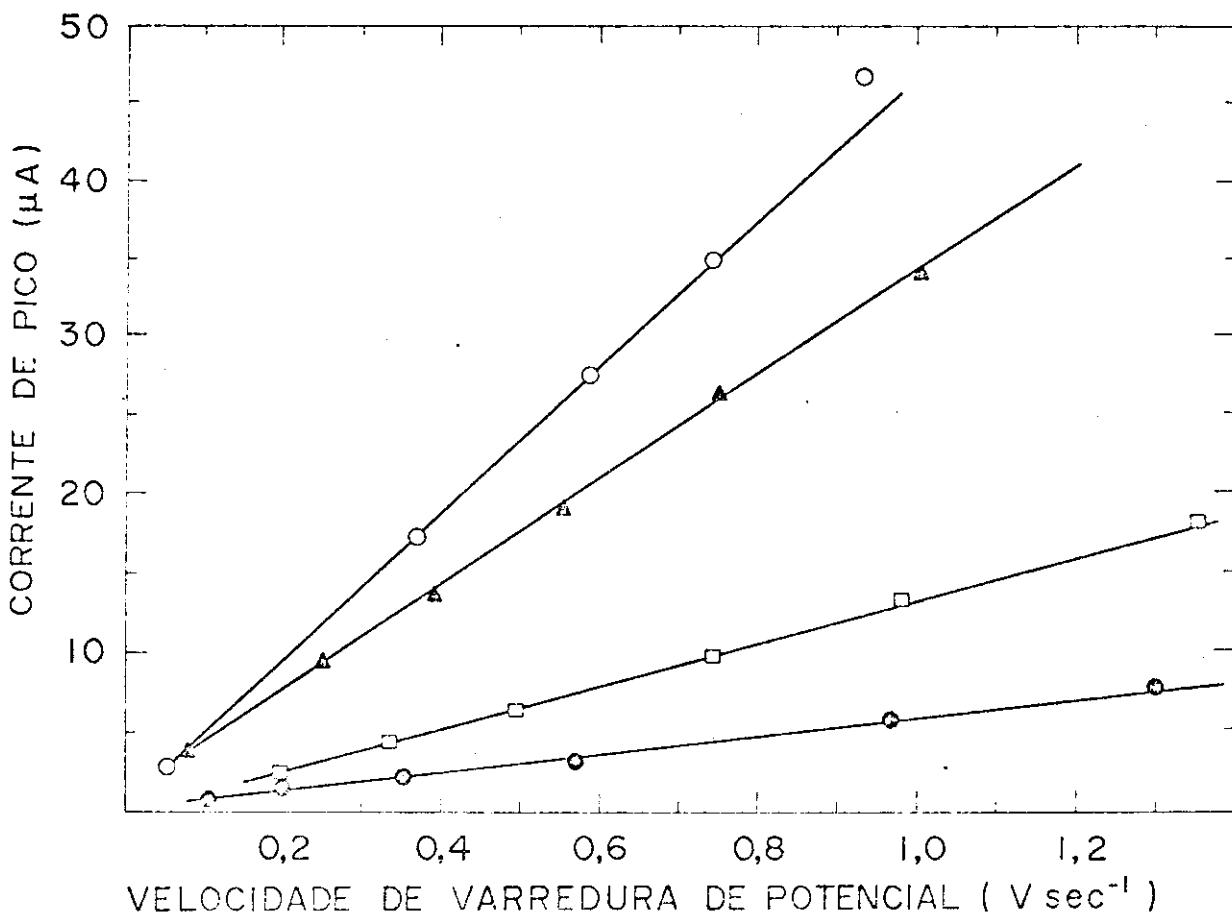


Figura 18. A reação de redução da superfície do n-TiO₂ (IIC04). Andamento da corrente do pico de voltametria em função da velocidade de varredura do potencial. Os eletrólitos (desoxigenados) são:

- 0.5M Na₂HPO₄+0.5M Na₃PO₄, pH=11
- ▲ 1M KOH, pH=13.5;
- 1M KCl+10mM HCl, pH=2;
- 0.5M CH₃COOH+0.5M CH₃COONa, pH=4.5.

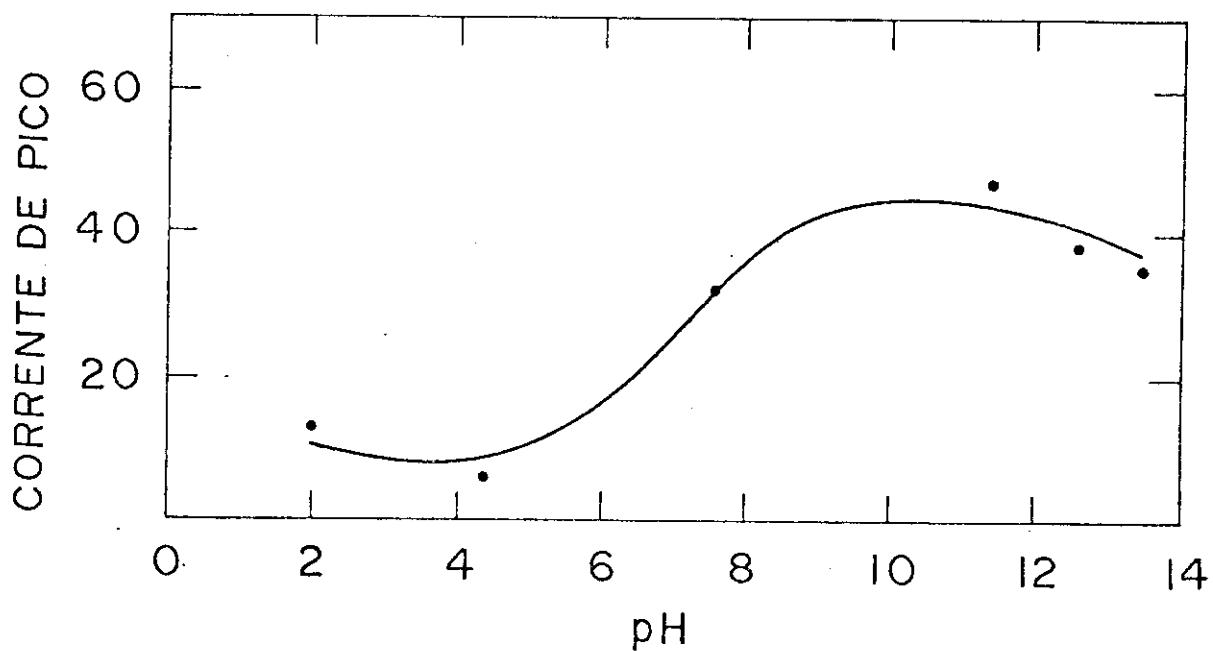


Figura 19. A reação da superfície do n-TiO₂ (IIC04). Andamento da corrente do pico de redução em função do pH do eletrólito. Eletrólito desoxigenado, v= 1 V/s.

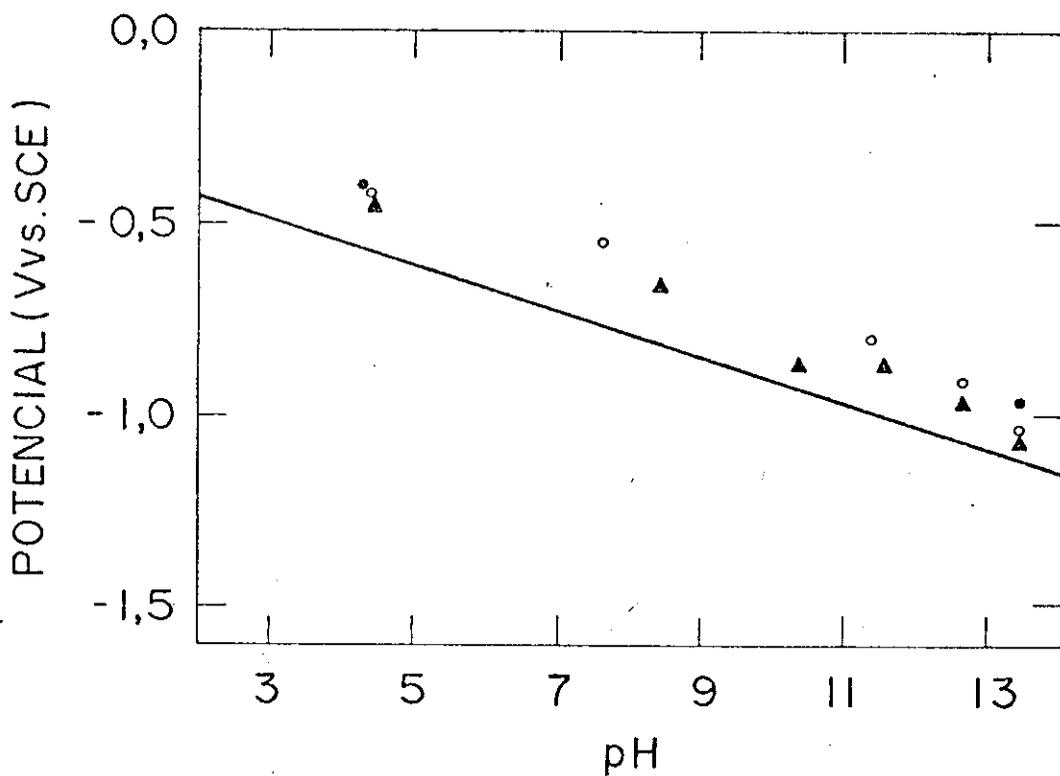


Figura 20. As reações de redução com o eletrodo de n- TiO_2 . Andamento do potencial do pico em função do pH do eletrólito.

Curva contínua: $V_{fb} \times pH$ (Ref.50);

▲ redução do O_2 ;

● redução do $Fe(CN)_6^{3-}$;

○ redução das espécies de superfície do TiO_2 .

As experiências em pH muito ácido foram dificultadas pela reação de formação de H_2 , que mascara a reação da superfície (bem como a redução do O_2). Um tratamento prévio da superfície do eletrodo com uma solução fortemente alcalina (5×10^{-2} M KOH) permite aumentar consideravelmente as correntes associadas tanto à reação da superfície como à redução do oxigênio.

Estas experiências mostram que existem algumas espécies na superfície do n-TiO₂, cuja natureza não é identificada, que sofrem uma redução reversível na mesma região de potencial na qual é observada a redução irreversível do O_2 . Em nossa opinião a redução do O_2 na superfície do n-TiO₂ é mediada por estas espécies.

A partir do voltamograma realizado em eletrólito de 1 M KOH calculamos que o número de estados (de um elétron) associados com estas espécies, carregando-se e descarregando-se durante a voltametria, é da ordem de 10^{14} cm⁻². Este número é muito sensível ao pre-tratamento da superfície*.

Os nossos resultados mostram que, em todas as reações de redução estudadas, a corrente catódica aparece num potencial 0.5 V mais positivo com relação a V_{fb} . Este deslocamento do potencial pode ser atribuído ao envolvimento de estados de superfície com energia perto do ângulo da banda de condução ($E_{c,s}$).

Entretanto, a distribuição de energia desses estados, e sua comunicação com o interior do semicondutor, não é presentemente conhecida. Num trabalho recente¹²⁵ Laser e Gottesfeld mostraram a existência de estados de superfície na região da banda proibida, pelo método de espectroscopia de feixe duplo, porém potencial através da camada de Helmholtz (equação (2)).

* O pre-tratamento com base forte parece aumentar o número de estados. Uma confirmação desta hipótese é dada pelos gráficos

utilizando eletrodos policristalinos de TiO_2 .

As experiências de espectroscopia ótica, realizadas pelo nosso grupo para estudar os estados de superfície propostos, estão relacionadas na ref. 107 e não serão descritas neste trabalho.

de $1/C^2$ em função de V ("Mott-Schottky plots"), que perdem o andamento linear após este tratamento. Lembre-se que a causa que é frequentemente indicada ^{17,86,87} como sendo responsável pela não linearidade dos gráficos $1/C^2 \times V$, são os estados de superfície.

4. ESTUDO DE REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO COM ELETRODO SEMICONDUTOR ILUMINADO COM LUZ DE ENERGIA $> E_g$

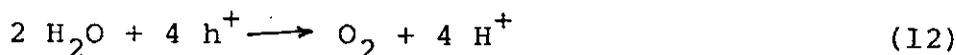
4.1. Reações no anodo fotosensível

Fotons com energia $h\nu > E_{BG}$, ao serem absorvidos no semicondutor, liberam lacunas na banda de valência e eletrons na banda de condução. A consequência, para um semicondutor de tipo n em temperatura ambiente, é que a variação $\Delta n/n$ do número total de eletrons na banda de condução é pequena, enquanto a variação $\Delta p/p$ do número de lacunas na banda de valência é grande. Consequentemente, com luz de energia maior de E_g podem ocorrer reações de oxidação (correntes eletrônicas na direção E→S) que não ocorrem, ou não chegam a ser detetáveis, no escuro, o que não acontece para as reações de redução. Para que as vacâncias fotogeradas atinjam a interface S-E, deve existir um campo elétrico na região logo abaixo da superfície do semicondutor, condição que é satisfeita com polarização $V > V_{fb}$. É justamente nesta região de polarização que observaremos as reações de oxidação com luz (chamadas de foto-oxidação) com eletrodos de n-TiO₂, n-SrTiO₃ e n-BaTiO₃.

Como nossas experiências foram feitas em eletrólito aquoso, consideraremos em primeiro lugar as reações de decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. Quando lacunas fotogeradas atingem a interface S-E, a energia delas é igual à energia ($E_{V,S}$) da banda de valência do semicondutor na superfície*

* Existe uma certa controvérsia sobre o tratamento da distribuição de energia das cargas fotogeradas no semicondutor perto da

(da ordem de 3 eV vs SHE, Fig.21). Esta energia é mais do que suficiente para que haja a seguinte reação

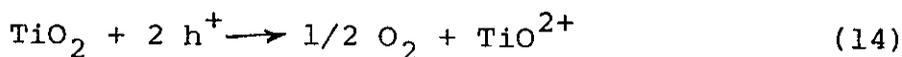


de decomposição da água em oxigênio e protons. O potencial "standard" desta reação, envolvendo a troca de 4 eletrons, é 1.23 V vs SHE ¹⁵². A diferença de potencial

$$E_{V,S}/e - 1.23 \text{ V} \sim 1.8 \text{ V} \quad (13)$$

é uma característica intrínseca da junção SE e pode-se chamar de "sobrepotencial" relativo à reação (12). Este "sobrepotencial", entretanto, só depende das propriedades da junção SE e não de outros fatores, como a densidade de corrente. A maioria dos autores acredita que duas importantes características destas células estão diretamente relacionadas a este elevado "sobrepotencial":

- 1) A possibilidade de grandes densidades de corrente associadas à reação (12). Bocarsly e Wrighton ⁵⁷ conseguiram densidades de corrente de 5 A/cm² usando um eletrodo de n-TiO₂ iluminado com um feixe de 2.9 W de luz UV monocromática ;
- 2) A estabilidade contra fotocorrosão dos óxidos semicondutores, sendo que a reação (12) ocorre mais rapidamente** do que a reação de fotocorrosão, do tipo:

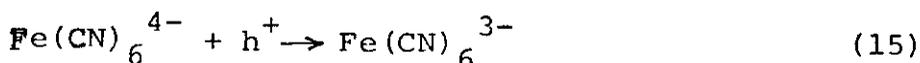


cujo potencial "standard" calculado ^{47,48} é 1.42 V vs SHE.

interface. Gerischer ¹²⁻¹⁴ elaborou um modelo estatístico, usando o conceito de "quasi-Fermi level" para eletrons e vacâncias. Williams e Nozik ⁹², por outro lado, argumentando que a transferência de cargas através da interface SE é altamente irreversível, propuseram que este processo seja aproximado melhor por eventos individuais. Nosso tratamento apoia-se neste segundo modelo.

** Maiores detalhes sobre este ponto no Apêndice II.

Outras reações de foto-oxidação, como por exemplo

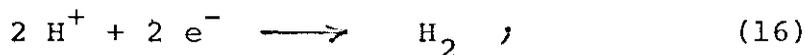


podem também ocorrer na interface SE¹⁹. Entretanto, haverá uma concorrência significativa da reação (12), que, devido à elevada molaridade da própria água (55 M) e à superposição das distribuições de energia das espécies reduzidas (H₂O e Fe(CN)₆⁴⁻), competirá com a reação (15) na captura das lacunas fotogeradas (h⁺) que atingirem a interface SE. Um recente trabalho de Fujishima²⁶ mostra que a reação (15) pode chegar a competir com a reação (12) no máximo ao 50% (pH=1), ou seja, só metade das lacunas fotogeradas alimentam a reação (15), enquanto a outra metade alimenta a reação (12). Reações cujo potencial "standard" é maior de 1.23 V vs SHE (ou seja maior do da reação (12)) praticamente não conseguem competir com a reação (12). Portanto, a reação (12) é também a reação de foto-oxidação que ocorre com o menor "sobrepotencial" com eletrodos de TiO₂ em eletrólito aquoso.

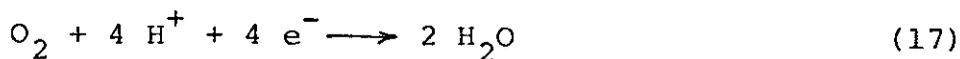
4.2. Reações no catodo metálico

Durante o funcionamento da célula fotoeletroquímica, enquanto no eletrodo fotosensível dá-se uma reação de foto-oxidação, no eletrodo metálico (usualmente uma folha de Pt), pela conservação da carga na célula, ocorre uma reação de redução. As possíveis reações a serem consideradas são:

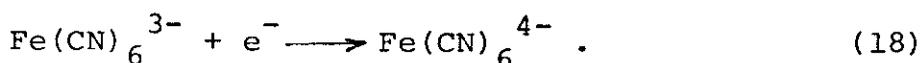
1) A reação do eletrólito suporte



2) As reações das espécies eletroativas em solução, e em particular consideraremos a reação



sendo que o oxigênio pode estar presente no eletrólito se a célula operar em contato com o ar, ou se for o produto da reação (12) ocorrendo no anodo (no caso dos dois eletrodos compartilharem o mesmo compartimento da célula). Se existir uma outra espécie oxidada em solução, poderá também haver sua redução. Como exemplo, consideremos a reação de redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$



As reações (17) e (18) são as inversas das reações (12) e (15) respectivamente. O potencial "standard" das reações (16), (17) e (18) é 0.00, +1.23 e +0.46 Vvs SHE em eletrólito com pH = 0, respectivamente. Reações análogas às reações (12), (16) e (17), porém envolvendo ions hidroxilas ao invés de protons, podem ser escritas para eletrólitos alcalinos. É importante lembrar que o potencial "standard" destas reações varia com o pH e a concentração do H_2 e do O_2 em solução (que depende de suas pressões parciais P_{H_2} e P_{O_2}) da seguinte forma ⁸⁶

$$V^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.0592(\text{pH}) - 0.0296 \log P_{\text{H}_2} \quad (19)$$

$$V^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 - 0.0592(\text{pH}) - 0.0148 \log P_{\text{O}_2} \quad (20)$$

Subtraindo a eq. (19) da eq. (20), encontramos que $V^{\circ}(\text{O}_2/\text{OH}^-) - V^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2)$ é independente do pH e só depende da pressão parcial dos gases. Para pressões perto da atmosférica, esta diferença de potencial é praticamente igual a 1.23 V, que é o potencial teórico mínimo a ser aplicado entre dois eletrodos metálicos para a eletrólise da água e que corresponde à energia livre de formação da água (237 KJ mol^{-1}). O potencial "standard" de reações que não envolvem protons ou ions hidroxilas será, em geral, independente do pH do eletrólito aquoso suporte.

4.3. Funcionamento da célula fotoeletroquímica como dispositivo de conversão de energia

O comportamento eletroquímico do anodo semiconductor iluminado é descrito pelas curvas características corrente x potencial, este sendo fixado pelo potenciostato e medido com relação ao eletrodo de referência. O comportamento da célula fotoeletroquímica como dispositivo de conversão de energia, entretanto, é dado pelas curvas corrente x diferença de potencial entre anodo e catodo (V_{TiO_2} vs Pt, que chamaremos simplesmente de V) e pelo conhecimento das reações que ocorrem nos dois eletrodos.

Neste trabalho desenvolvemos uma técnica que permitisse a medição simultânea de $I \times V_{\text{Pt}}$ vs SCE e $I \times V_{\text{TiO}_2}$ vs SCE, sendo o potencial do TiO_2 fixado pelo potenciostato. A partir destas curvas pode-se obter facilmente, por subtração, a curva $I \times V$, que é a principal informação sobre a célula fotoeletroquímica como dispositivo de conversão de energia.

Em princípio, para se conhecer quais as reações que ocorrem nos eletrodos, é necessário proceder-se a uma análise química dos produtos de reação (por exemplo, análise espectrográfica dos gases desprendidos, etc.). No nosso caso, entretanto, considerado o número limitado de reações que podem ocorrer, é suficiente a simples observação do potencial do eletrodo (com relação ao eletrodo padrão) para determinar qual a reação em questão. Se a reação que ocorre no catodo é a inversa da reação no anodo, nenhuma espécie química é consumida durante a operação da célula e o eletrólito só faz o papel de condutor de cargas. Células eletroquímicas funcionando desta forma são chamadas regenerativas ou fotogalvânicas; o dispositivo só pode

fornecer potência elétrica, de modo análogo a uma célula solar de junção Sólido-Sólido.

A potência P fornecida pela célula é IV , e a potência máxima é dada quando

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad (21)$$

ou seja quando

$$\frac{\partial I}{\partial V} = - \frac{I}{V} \quad (22)$$

Uma maneira convencional de escrever a máxima potência fornecida é $P_{\max} = I_{cc} V_{ca} f$ (sendo I_{cc} a corrente de curto circuito, V_{ca} o potencial de circuito aberto, f o "fator de forma"). A Fig. 21 mostra um diagrama de energia dos elétrons para uma célula eletroquímica regenerativa com eletrodo de $n\text{-TiO}_2$ iluminado com $h\nu > E_g$, em curto circuito com o contra eletrodo metálico, e com eletrólito aquoso ($\text{pH} = 0$) saturado com O_2 . As reações que ocorrem no anodo e no cátodo são aquelas descritas pelas eq. (12) e (17), respectivamente. A figura mostra as perdas de energia devidas aos sobrepotenciais (η_a, η_c) associados com as mesmas reações. As perdas de energia, devidas à queda de potencial ôhmica através do eletrólito e do eletrodo semicondutor, não são consideradas no diagrama. Estas perdas, entretanto, podem ser minimizadas usando um eletrólito suficientemente concentrado ($> 1 \text{ M}$) e amostras suficientemente condutivas.

O diagrama de energias para a mesma célula está mostrado, quando ela está em circuito aberto, na Fig. 22: do lado do anodo, os elétrons foto-gerados se acumulam no interior do semicondutor (enquanto as lacunas reagem na interface SE), provocando o levantamento do nível de Fermi E_F e o desentortamento das bandas; do lado do cátodo, o potencial de um eletrodo metálico (ideal) alinha-se com o potencial "standard" da espécie

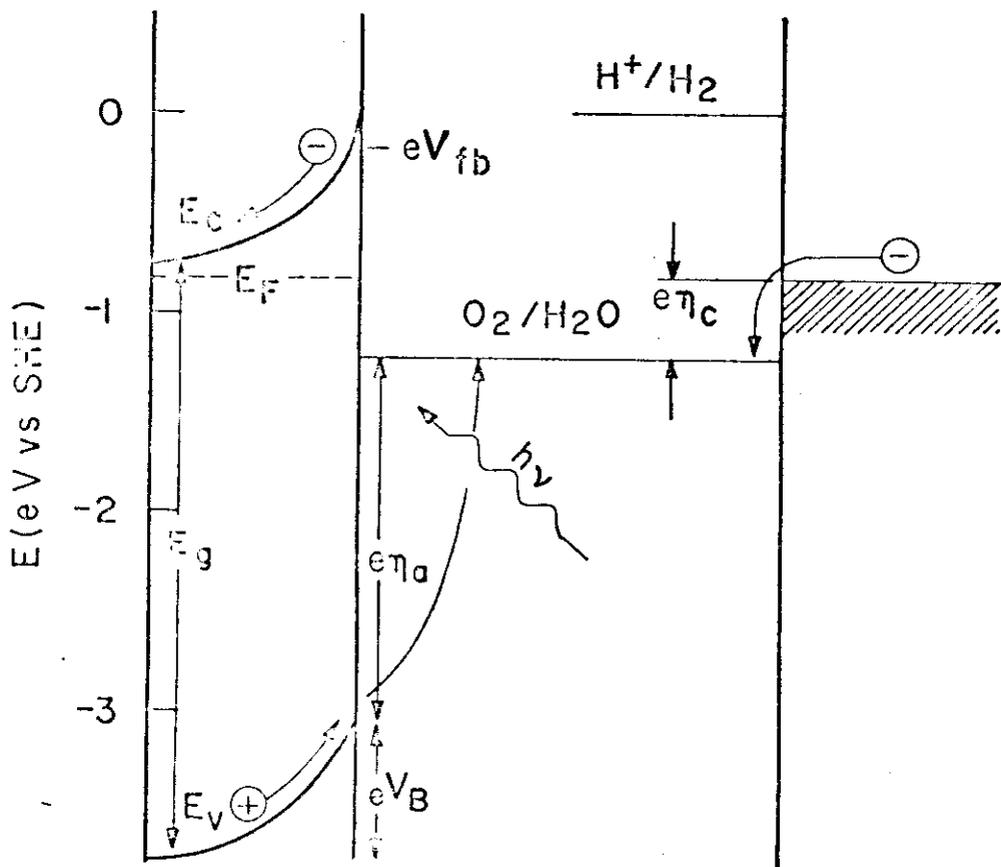


Figura 21. Diagrama de energias para uma célula fotoeletroquímica do tipo n-TiO₂/ Eletrólito aquoso (pH=0) / Pt. Eletrólito saturado com O₂. Os eletrodos de n-TiO₂ e de Pt estão em curto-circuito.

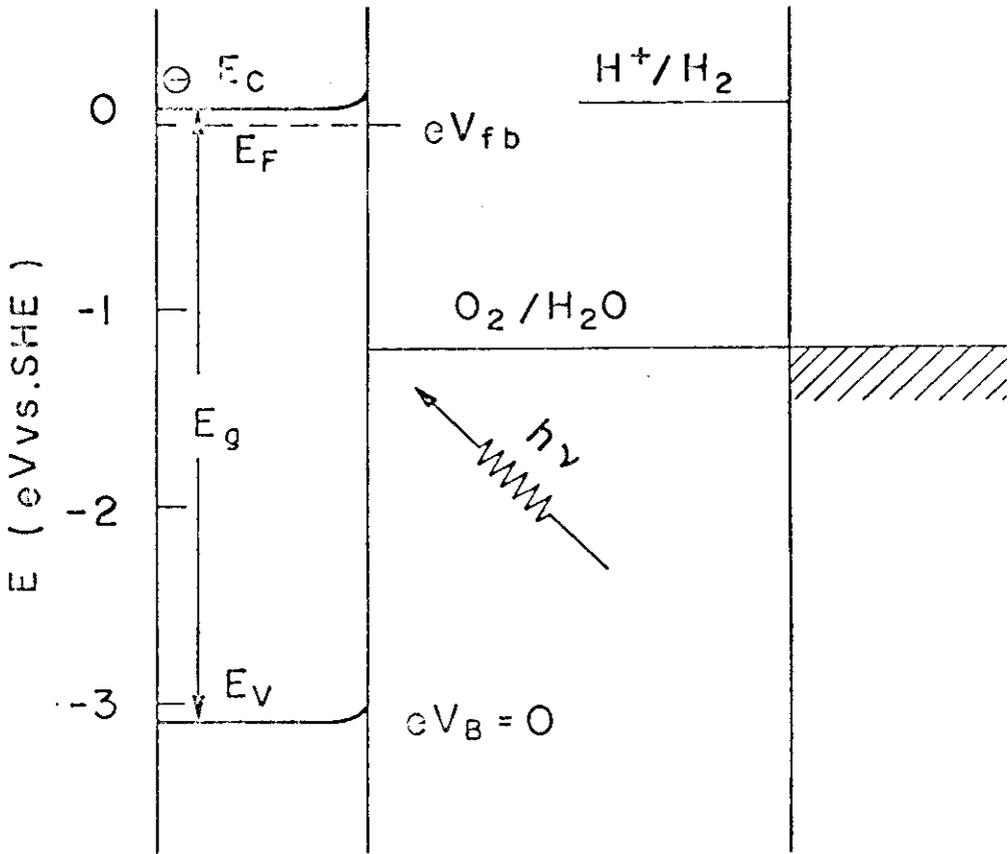


Figura 22. Diagrama de energias para uma célula fotoeletroquímica do tipo n-TiO₂/Eletrólito aquoso (pH=0)/Pt, em circuito aberto. Eletrólito saturado com O₂.

eletroativa (no caso, o O_2). No equilíbrio, $E_{F,Anodo} = eV_{fb}$ e $E_{F,Catodo} = eV(O_2/H_2O)$, e o potencial máximo teórico de circuito aberto é dado por

$$V_{ca} = (E_{F,A} - E_{F,C})/e = V_{fb} - V(O_2/H_2O) . \quad (23)$$

No caso geral de uma espécie de potencial "standard" V_{redox} :

$$V_{ca} = V_{fb} - V_{redox} \quad (24)$$

Como consequência, quanto maior for a diferença $V_{fb} - V_{redox}$, maior V_{ca} e maior a potência máxima fornecida pela célula, supondo fixos I_{cc} e f .

Escolhendo-se a espécie eletroativa com potencial "standard" suficientemente próximo da banda de valência do semicondutor, poderia-se maximizar o potencial de circuito aberto:

$$eV_{redox} \rightarrow E_V , \quad V_{ca} \rightarrow V_{fb} - E_V/e \sim E_g/e . \quad (25)$$

Infelizmente, como vimos no parágrafo 4.1, a utilização do eletrólito aquoso impõe a concorrência natural do H_2O a qualquer outro par redox nas reações de foto-oxidação. O V_{ca} máximo que obtivemos experimentalmente é da ordem de $1.1 \div 1.2$ V.

Consideremos agora o caso em que duas diferentes reações ocorram nos dois eletrodos da célula. Nesta condição de operação a célula é chamada fotoeletrosintética³⁹. Parte ou toda a energia que o dispositivo fornece é armazenada em forma de energia química dos produtos das reações. Se ΔV_{redox} é a diferença entre os potenciais "standard" das duas reações, a potência efetiva fornecida pela célula, de acordo com Butler⁸², é dada por

$$P_{EF} = I (\Delta V_{redox} + V) = IV_{EF} \quad (26)$$

sendo

$$V_{EF} = \Delta V_{redox} + V \quad (27)$$

onde V já foi definido, e assume um valor negativo no caso em que uma d.d.p. tenha que ser aplicada externamente entre anodo

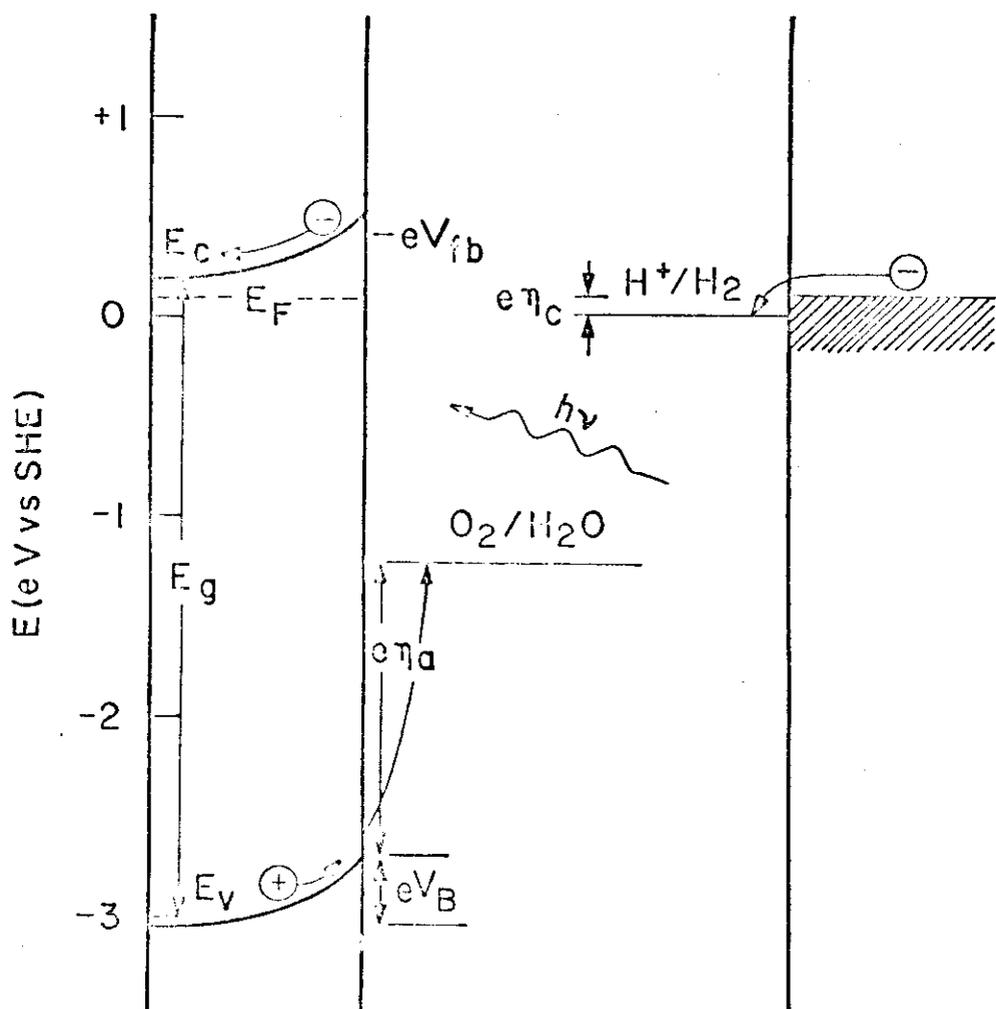


Figura 23. Diagrama de energias para uma célula fotoeletroquímica do tipo $n\text{-SrTiO}_3/\text{Eletrólito aquoso (pH=0)}/\text{Pt}$. Os eletrodos de $n\text{-SrTiO}_3$ e de Pt estão em curto circuito. O eletrólito (do lado do catodo) está desoxigenado.

e catodo para que as duas diferentes reações possam ocorrer.

A Fig. 23 ilustra o funcionamento de uma célula fotoeletroquímica com anodo de $n\text{-SrTiO}_3$, curto-circuitado ($V=0$) com o catodo metálico, em eletrólito aquoso ($\text{pH}=0$). As reações que ocorrem no anodo e no catodo são aquelas descritas pelas eqs. (12) e (16), respectivamente. Como estas são as reações de eletrólise da água, a célula é chamada fotoeletrolítica. Observe-se que, para poder operar a célula nesta forma, duas condições tem que ser satisfeitas pelo eletrodo semiconductor:

$E_g > e\Delta V_{\text{redox}}$ (no caso $\Delta V_{\text{redox}} = V(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - V(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1.23 \text{ V}$)
e $V_{\text{fb}} < V(\text{H}^+/\text{H}_2)$ (ou seja $eV_{\text{fb}} > E(\text{H}^+/\text{H}_2)$). Esta última condição é satisfeita por poucos óxidos semicondutores (SrTiO_3 , KTaO_3)^{53,54,67}. Para estes também o potencial de funcionamento, na forma fotoeletrolítica e com o catodo em curto circuito com o anodo, não coincide com o potencial no qual a potência fornecida pelo dispositivo é máxima. Portanto será necessário, em geral, se aplicar um potencial externo entre os eletrodos para se otimizar o funcionamento de uma célula fotoeletrolítica.

4.4. Resultados para anodos de $n\text{-TiO}_2$

Se iluminarmos com luz UV monocromática ($3650 \pm 50 \text{ \AA}$) de $\sim 5 \text{ mW/cm}^2$ de intensidade um eletrodo de $n\text{-TiO}_2$, fazendo parte de uma célula eletroquímica com eletrólito aquoso, obteremos uma fotocorrente cujo andamento em função do potencial é mostrado na Fig. 24. Esta fotocorrente alimenta a reação de evolução do O_2 descrita pela eq. (12) no anodo fotosensível. Pode-se, de fato, observar distintamente a formação de bolhas de gás na superfície do semiconductor iluminado. O potencial de fotocorrente zero vale -0.9 V vs SCE ; este potencial, para uma iluminação

do eletrodo semiconductor suficientemente intensa, é comparavel com V_{fb} , que vale -1.1 V vs SCE para a mesma amostra no mesmo eletrólito ¹⁰⁸. A fotocorrente aproxima-se de um patamar a partir de cerca -0.4 V vs SCE, cujo valor aumenta proporcionalmente à intensidade de luz e a partir do qual pode-se obter a eficiência de coleção de ftons (veja-se o parágrafo 4.7) da junção SE.

A mesma figura mostra a característica I-V vs SCE do contra-eletrodo de Pt quando seu compartimento está preenchido com o mesmo eletrólito do compartimento do anodo e saturado com O_2 .

A corrente observada na célula alimenta a reação descrita na eq. (17) no catodo, e a célula opera de forma regenerativa. Observe-se as seguintes características da linha contínua c (relativa a uma folha de Pt "bright", de 10 cm^2 de superfície):

- 1) O potencial de corrente zero vale -0.15 V vs SCE, aproximadamente, ou seja 0.4 V mais negativo que o potencial "standard" da reação (17) naquele pH. Esta característica é conhecida como "rest potential" de um eletrodo Pt/O_2 ¹⁵⁸;
- 2) O sobrepotencial η_c aumenta ao aumentar da corrente da célula.

A característica I-V da célula, deduzida a partir das características de anodo e catodo, é mostrada em Fig. 25. É importante notar a influência do catodo metálico na característica da célula: se o catodo fosse "ideal", teria sobrepotencial $\eta_c \sim 0$, para as densidades de corrente consideradas (curva hachurada na Fig. 24). Nestas condições obteriam-se os máximos valores possíveis para I_{cc} , V_{ca} , f e, portanto, para P (curva hachurada da Fig.25), sem modificar as características do anodo semiconductor. Com estas características mais favorá-

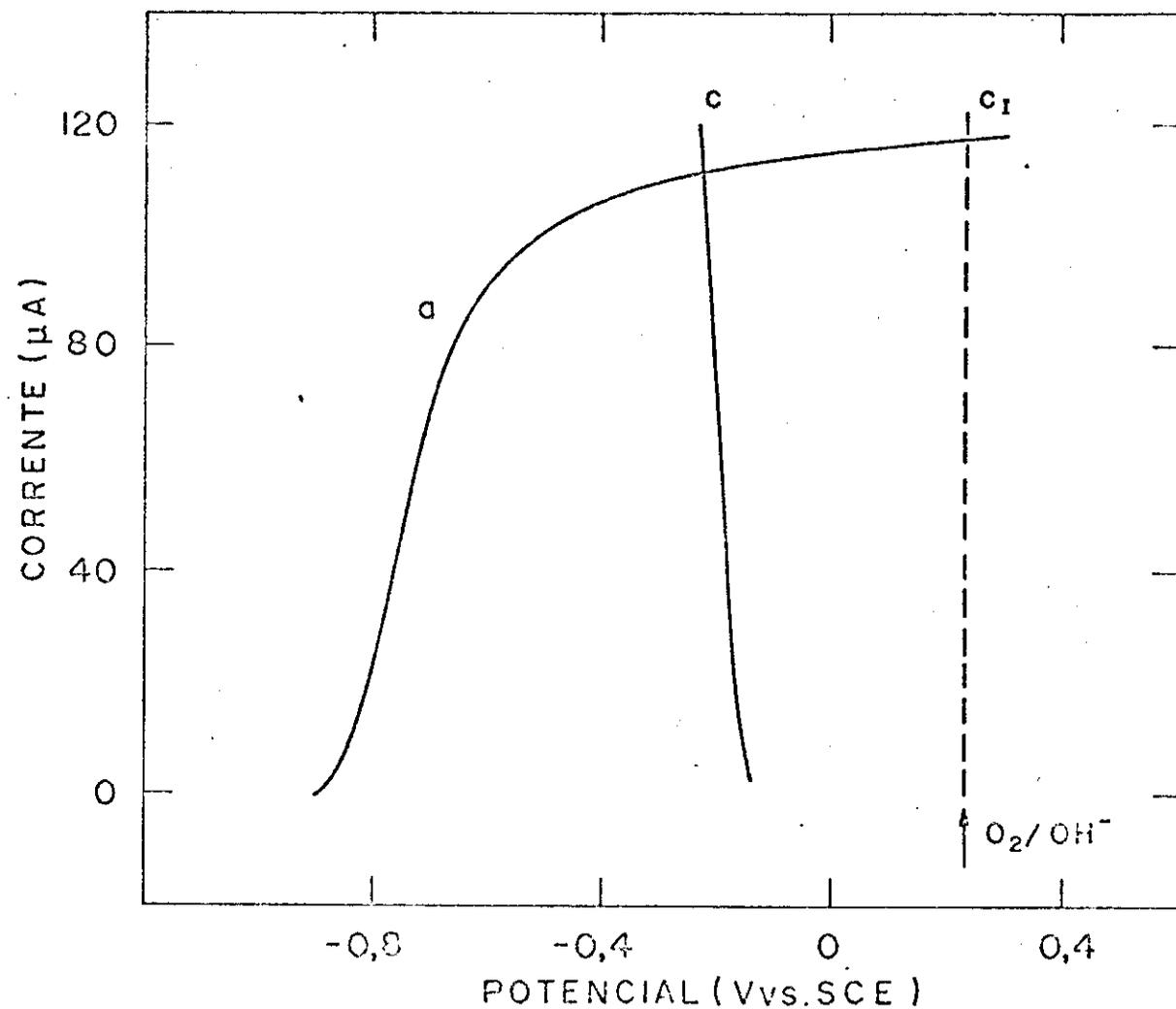


Figura 24. Voltamogramas ($v=10$ mV/s) dos eletrodos de uma célula fotoeletroquímica com eletrólito 1M NaOH saturado com O_2 . a, anodo de n-TiO₂ (IIC04), iluminado com um feixe monocromático (3650 Å) de intensidade 5 mW/cm^2 ; c, catodo de Pt "bright"; c_I, catodo metálico "ideal". A flecha indica o potencial "standard" do par redox O_2/OH^- .

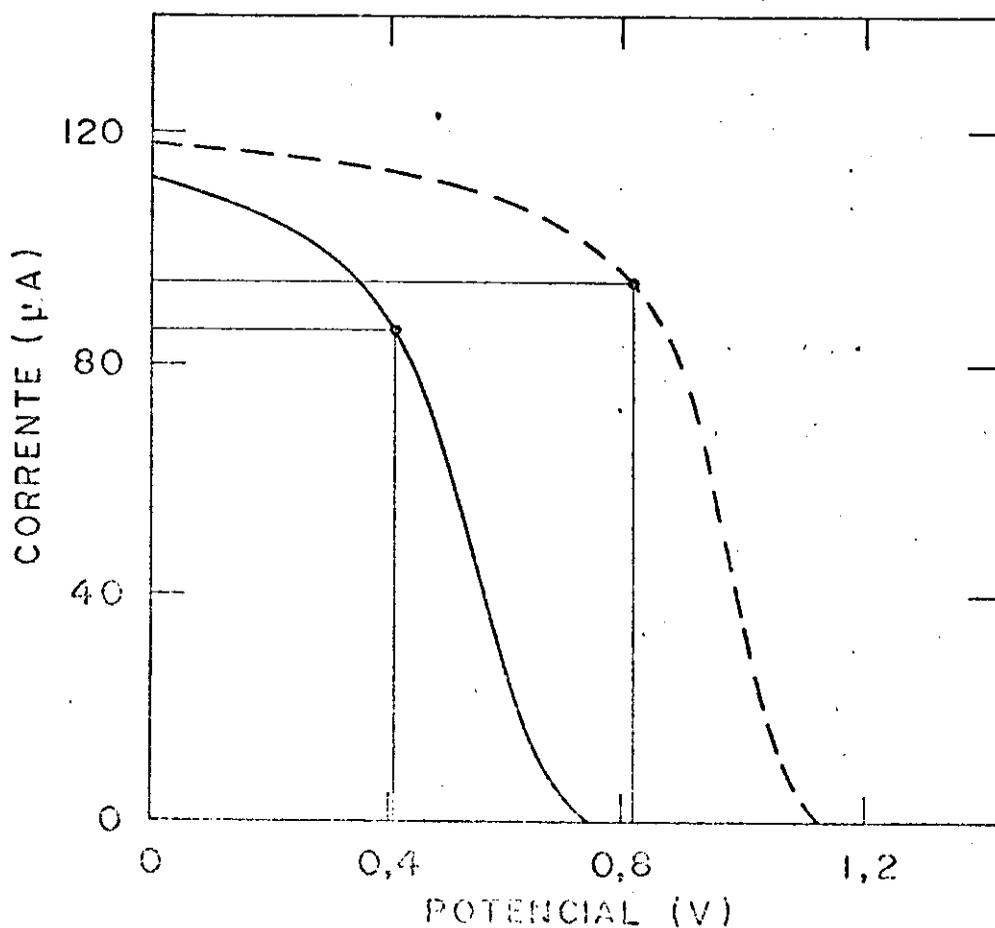


Figura 25. Caraterística $I \times V$ (deduzida da Fig.24) da célula fotogalvânica com anodo de $n\text{-TiO}_2$ iluminado e com catodo de Pt "bright" (curva contínua), ou com catodo "ideal" (curva hachurada). Eletrólito 1M NaOH saturado com O_2 .

veis a célula eletroquímica regenerativa atuaria mais eficientemente para a conversão de energia (Tabela VI).

A Fig. 26 mostra o comportamento da célula eletroquímica, quando no eletrólito é adicionado o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; o compartimento do catodo é desoxigenado, o que assegura que o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ é a única espécie que pode ser reduzida num potencial positivo (com relação ao SCE).

Enquanto a característica do anodo não muda, a característica do catodo (no qual ocorre a reação (18)) desloca-se para $\sim +0.2$ V vs SCE (que é próximo ao potencial "standard" da própria reação (18)) e o sobrepotencial não passa de alguns centésimos de Volt para as correntes consideradas. O comportamento do catodo é similar ao comportamento do "catodo ideal" considerado anteriormente.

Portanto, as características desta célula (Fig. 27 e Tab. VI) são mais favoráveis do que as características da célula com O_2 como espécie eletroativa e catodo de Pt comum (ou "real"). Entretanto, esta célula é só parcialmente regenerativa; a corrente no catodo reduz o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, o qual, no anodo semiconductor, se regenera só parcialmente a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, devido à oxidação simultânea da água. Depois de um intervalo de tempo suficientemente longo, a solução só conterá ions de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, que não podem ser ulteriormente reduzidos. Pode-se prever que a fotocorrente de curto circuito, para esta célula, será zero*.

Podemos concluir que o próprio eletrólito aquoso de suporte limita o eficiente funcionamento das células fotoeletroquímicas regenerativas com TiO_2 como anodo fotosensível.

* O ponto de operação das células contendo O_2 ou $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, em curto circuito, coincide com o ponto de interseção das curvas características do anodo e do catodo.

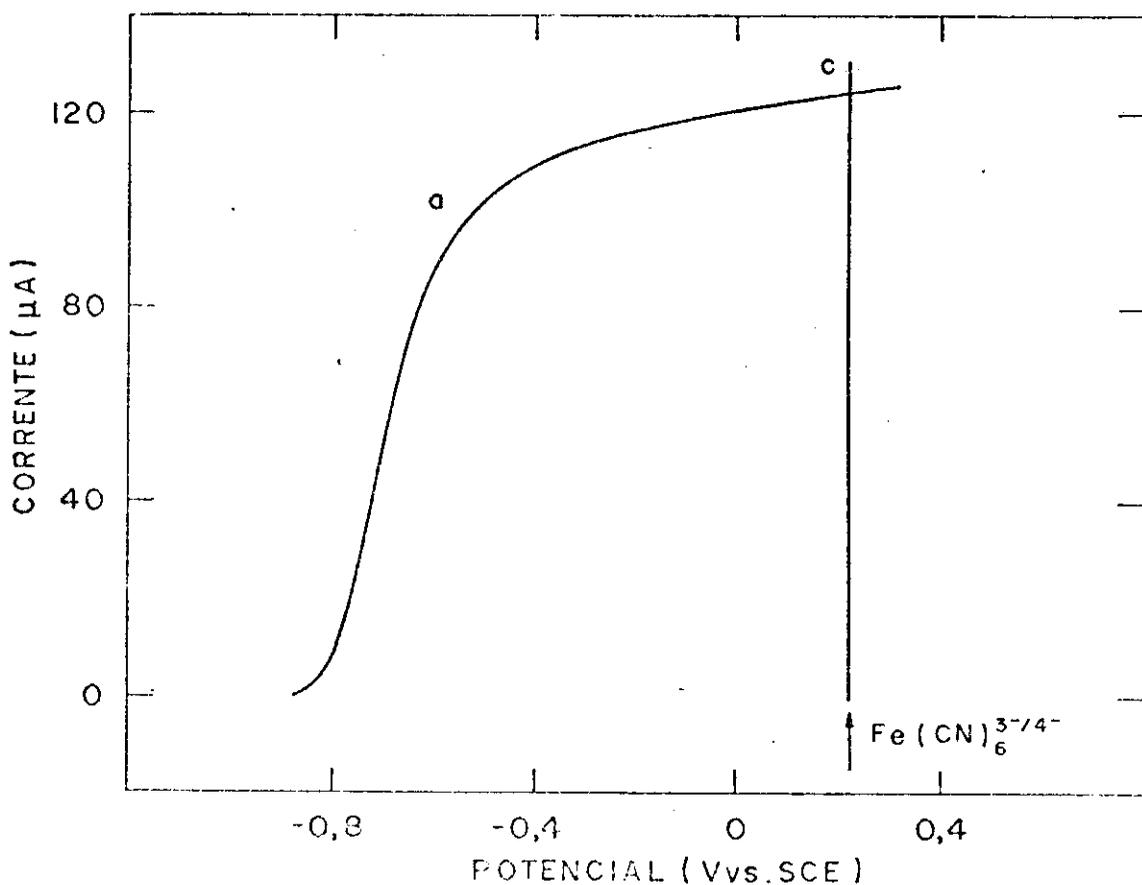


Figura 26. Voltamogramas ($v=10$ mV/s) dos eletrodos de uma célula fotoeletroquímica com eletrólito $1\text{M NaOH} + 2\text{mM Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. a, anodo de $n\text{-TiO}_2$ (IIC04) iluminado com um feixe de luz monocromática (3650 \AA) de 5 mW/cm^2 ; c, catodo de Pt "bright". A flecha indica o potencial "standard" do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

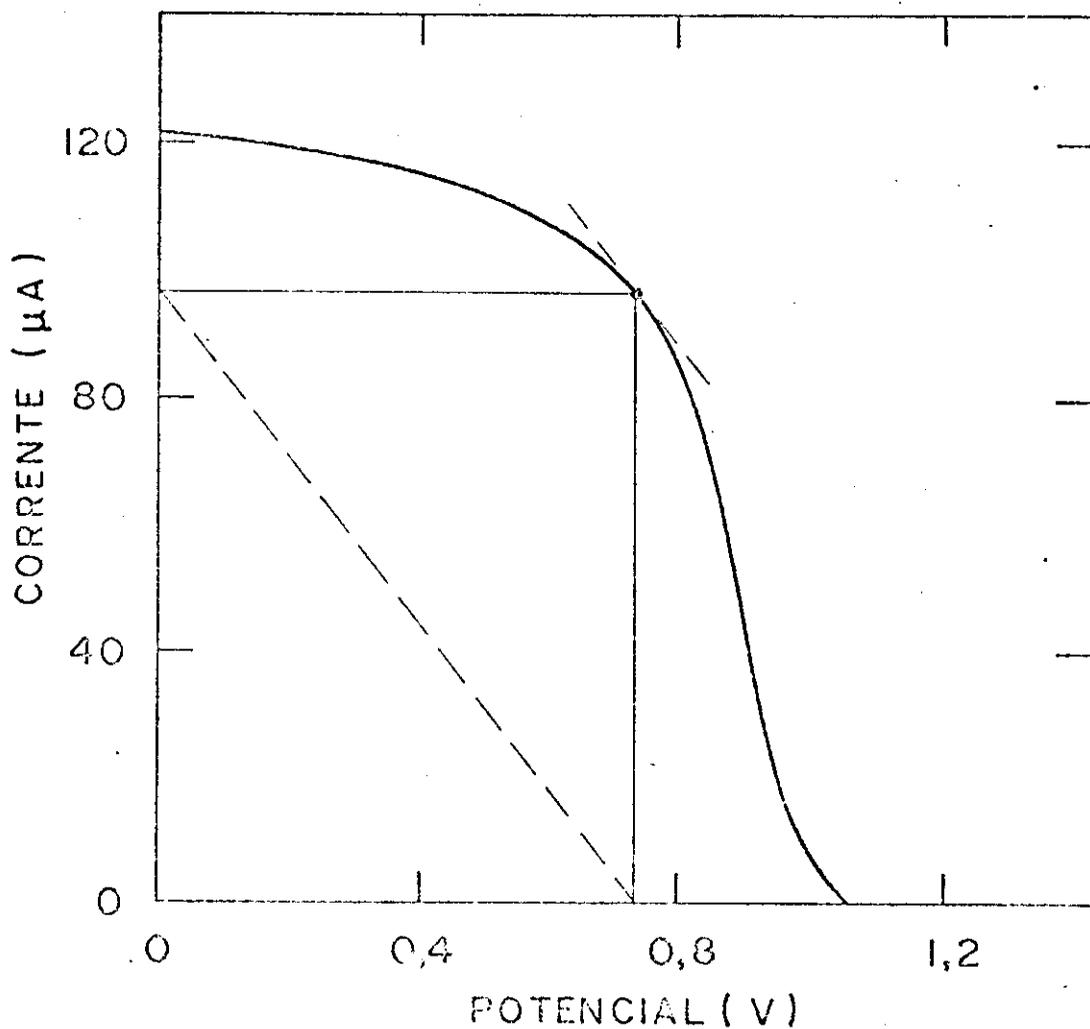


Figura 27. Característica $I \times V$ (deduzida da Fig.26) da célula fotogalvânica com anodo de $n\text{-TiO}_2$ (IIC04) iluminado, e catodo de Pt "bright", em eletrólito $1\text{M NaOH} + \sim 2\text{mM Fe(CN)}_6^{3-} / \text{Fe(CN)}_6^{4-}$. A figura mostra que no ponto de potência máxima vale a eq.(22) do texto.

Portanto, seria interessante o uso de um eletrólito não aquoso, onde reações de óxido-redução "simples"*, de potencial "standard" próximo da banda de valência do semiconductor, não tenham que competir com a foto-oxidação do eletrólito de suporte no anodo.

Na Fig. 28 mostramos o comportamento da célula eletroquímica, com anodo ainda iluminado com luz UV, quando o eletrólito no compartimento do catodo não contém nenhuma espécie eletroativa cujo potencial "standard" seja maior do que $V^0(H^+/H_2)$. A característica do catodo mostra que o potencial do eletrodo de Pt alinha-se, dentro de alguns centésimos de Volt, com $V^0(H^+/H_2)$; a característica do anodo permanece idêntica às anteriores.

Nestas condições, está ocorrendo a fotoeletrolise da água. Quando há uma corrente da ordem de 1 mA atravessando a célula, pode-se observar facilmente a formação de bolhas nos dois eletrodos da célula. É importante observar que:

- 1) A curva característica do catodo mantém-se numa região de potencial próxima a $V^0(H^+/H_2)$, mesmo quando a célula é atravessada pelo seu valor máximo da corrente;
- 2) As curvas características do anodo e do catodo não tem interseção: não é possível, portanto, haver passagem de corrente com os dois eletrodos em curto circuito;
- 3) A forma das curvas e a posição relativa da característica do catodo com relação à do anodo (ou vice-versa) não mudam com a presença de um eletrólito de diferente pH na célula; ocorre, entretanto, um deslocamento das curvas características dos eletrodos com relação à escala de potenciais, relacionado com a

* Ou seja, reações que envolvem a transferência de um elétron e comportam um pequeno sobrepotencial no catodo metálico.

diferença de pH dos eletrólitos.

A observação 1) corresponde ao fato, bem conhecido pelos eletroquímicos, de que o eletrodo de Pt é um "bom" eletrodo de H_2 (enquanto que é um "mau" eletrodo de O_2). A observação 2) implica que a decomposição da água com eletrodos de n-TiO₂ só é possível se uma diferença de potencial, aproximadamente igual a 0.2 V no mínimo, for aplicada entre o anodo e o catodo. Esta conclusão limita o emprego deste dispositivo na fotoeletrolise da água.

De consequência, a potência elétrica IV fornecida pela célula é negativa (Fig.29). A potência efetiva IV_{EF} , entretanto, é positiva. A característica $I \times V_{EF}$ é semelhante à da célula regenerativa com catodo "ideal" representada na Fig. 25. O comportamento da Pt como eletrodo de H_2 é fundamental a este desempenho da célula. A potência efetiva P_{EF} que a célula pode fornecer em funcionamento fotoeletrolítico é maior do que a potência fornecida pelo mesmo dispositivo em funcionamento fotogalvânico (com eletrodos "reais").

A energia dos ftons absorvidos é convertida em energia química dos gases desprendidos, ao invés de energia elétrica. Este fato facilita o armazenamento da energia, o que representa uma vantagem do dispositivo fotoeletrolítico sobre o do tipo regenerativo, numa eventual aplicação à conversão da energia solar.

A observação 3) evidencia que, numa célula de fotoeletrolise do tipo n-TiO₂/eletrólito/Pt, a conversão de energia não depende do pH da solução. De fato, tanto a posição das bandas do semiconductor, na interface, como o potencial das reações consideradas, variam em função do pH da mesma maneira. Este fato foi mostrado através das eqs. (19) e (20) deste capítulo e pela eq. (3) do capítulo anterior. Portanto, a curva

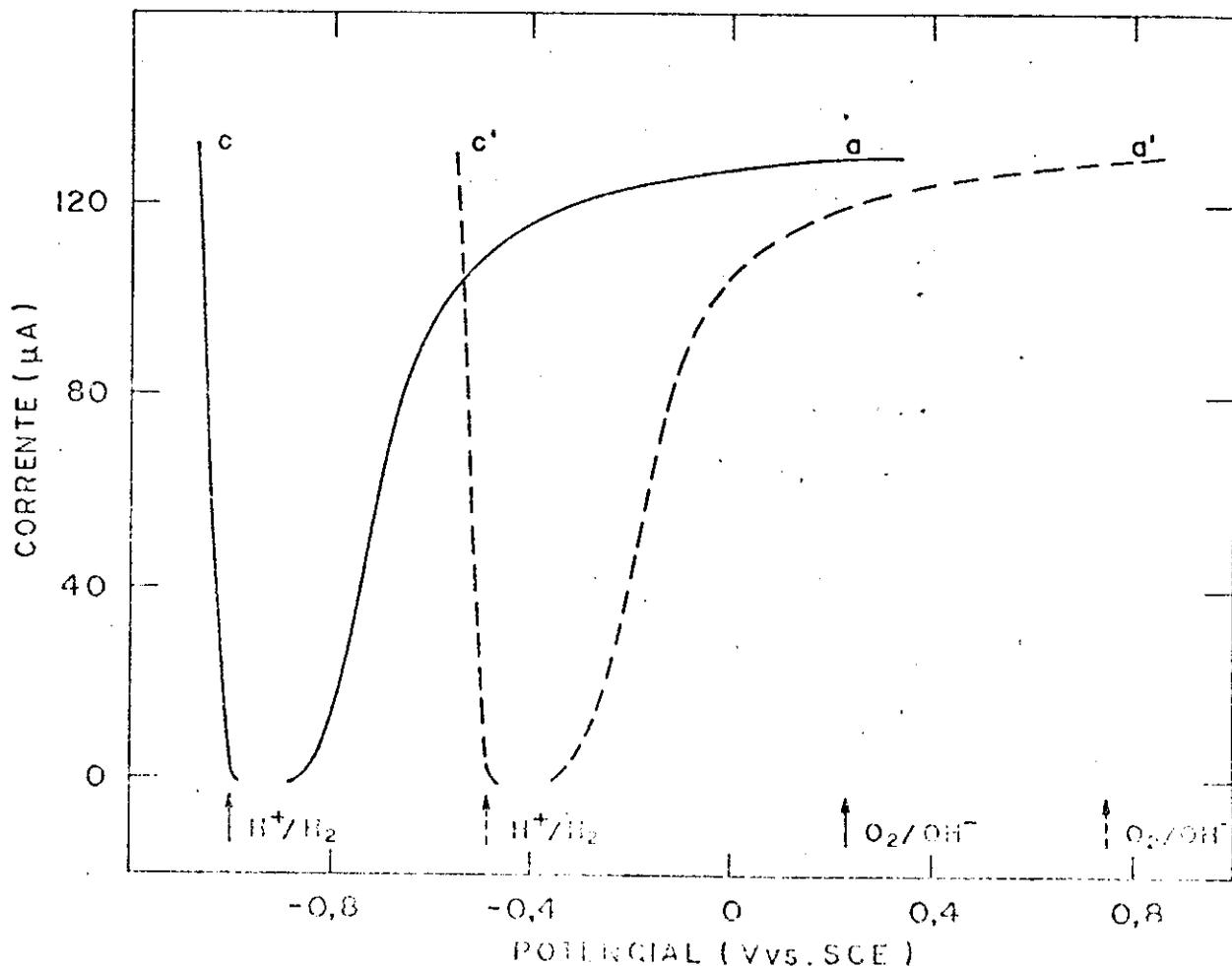


Figura 28. Voltamogramas ($v=10$ mV/s) dos eletrodos de uma célula fotoeletroquímica, com eletrólito 1M NaOH, pH=13 (curvas contínuas), e com eletrólito 0.5M $\text{CH}_3\text{COOH}+0.5\text{M CH}_3\text{COONa}$, pH=4.5 (curvas hachuradas). a e a', anodo de n-TiO₂ (IIC04) iluminado com luz monocromática (3650 Å) de intensidade 5 mW/cm²; c e c', catodo de Pt "bright". O eletrólito do compartimento do catodo foi desoxigenado. As flechas indicam os potenciais "standard" dos pares redox H^+/H_2 e O_2/OH^- nos dois eletrólitos.

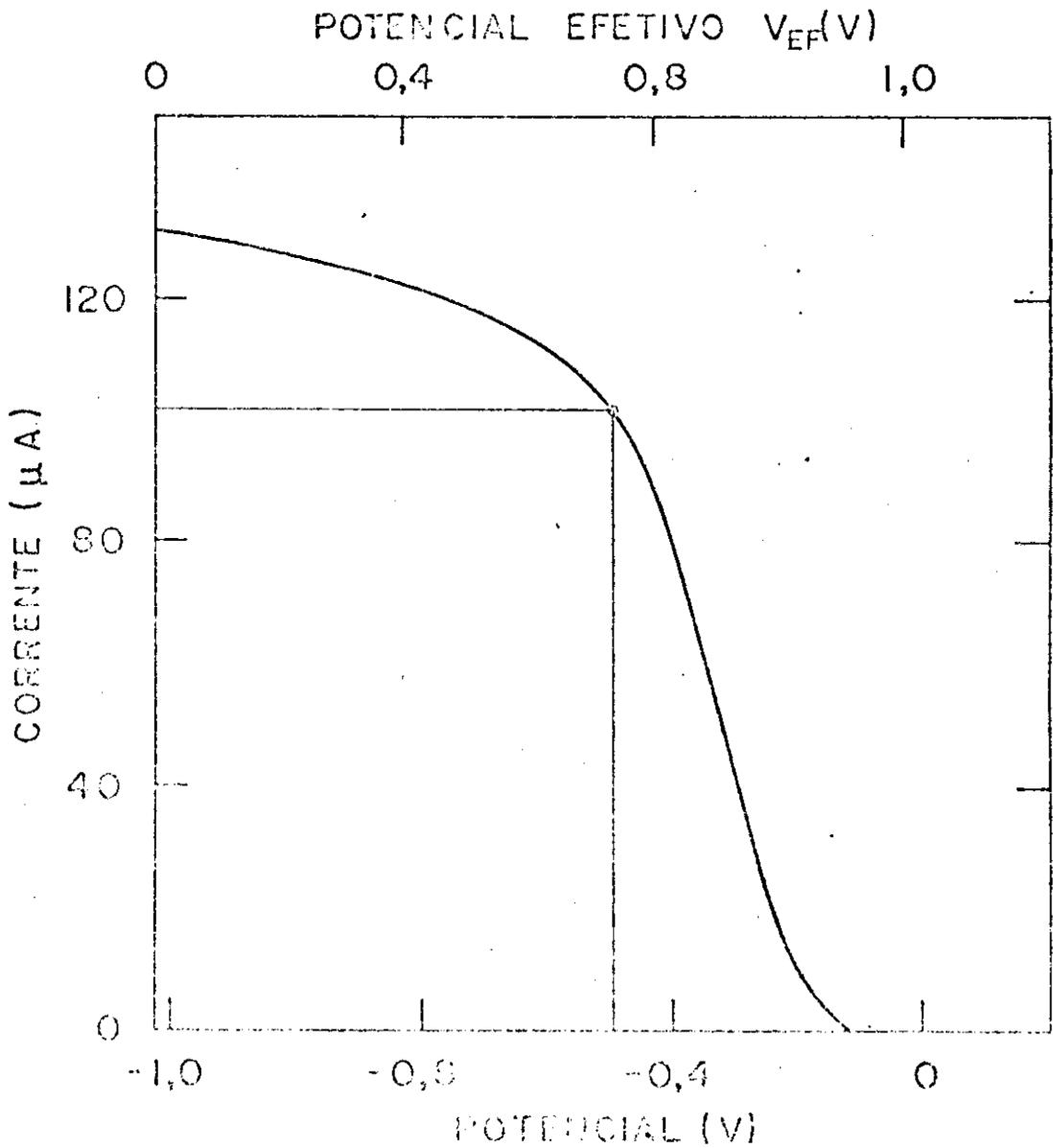


Figura 29. Caraterística $I \times V$ e $I \times V_{EF}$ (deduzida da Fig.28) da célula fotoeletrolítica com anodo de $n\text{-TiO}_2$ iluminado e catodo de Pt "bright". Esta é a caraterística da célula tanto para o eletrólito 1M NaOH como para o eletrólito 0.5M CH_3COOH + 0.5M CH_3COONa .

TABELA VI

Caraterística das células eletroquímicas como dispositivos de conversão de energia, com anodo de n-TiO₂ (IIC04) iluminado com luz monocromática (3650 Å) de intensidade 5mW/cm²

Catodo/Espécie que reage	I _{cc} (µA)	V _{ca} (V)	f	P _{max} (µW)	P _{max} _{EF} (µW)
Pt"bright"/O ₂	110	0.75	0.43	36	36
Pt"ideal"/O ₂	120	1.15	0.57	77	77
Pt"bright"/Fe(CN) ₆ ³⁻	120	1.10	0.54	70	70
Pt"bright"/H ⁺	130	-0.10	0.53	<0	76

característica da célula, tanto com eletrólito básico como com eletrólito ácido, é aquela mostrada na Fig. 29.

4.5. Resultados para anodos de n-TiO₂ dopados com Fe, Cr, Co, Ni, Al e Li

É um fato conhecido^{110,136,143} que as impurezas de Fe e Cr modificam o espectro de absorção do TiO₂, introduzindo bandas perto do limiar de absorção do próprio cristal. Por outro lado, sabe-se que as impurezas de Li aumentam a condutividade do TiO₂¹³⁸. Neste trabalho foi estudado o efeito de impurezas de Li, Fe, Cr, Ni e Al, introduzidas por difusão, na fotoresposta dos eletrodos de TiO₂. Estudamos a variação da fotoresposta em função tanto do potencial aplicado, como do comprimento de onda da luz incidente. Neste parágrafo, entretanto, restringiremos-nos a uma descrição sumária dos resultados obtidos.

A dopagem com Li permite obter amostras de n-TiO₂, cujo desempenho como eletrodos na célula é semelhante àquele das amostras submetidas ao tratamento de redução.

As impurezas de Fe, Cr, Co e Ni causam uma diminuição sensível da fotocorrente da célula, tanto maior quanto maior for o grau de dopagem, em relação ao cristal de n-TiO₂ sem impurezas. Atribuimos este fato a um aumento na recombinação dos pares elétron-lacuna causada pela presença de níveis energéticos no meio da banda proibida¹⁴⁴, introduzidos pelas impurezas. Acredita-se que estes níveis possam contribuir à foto-

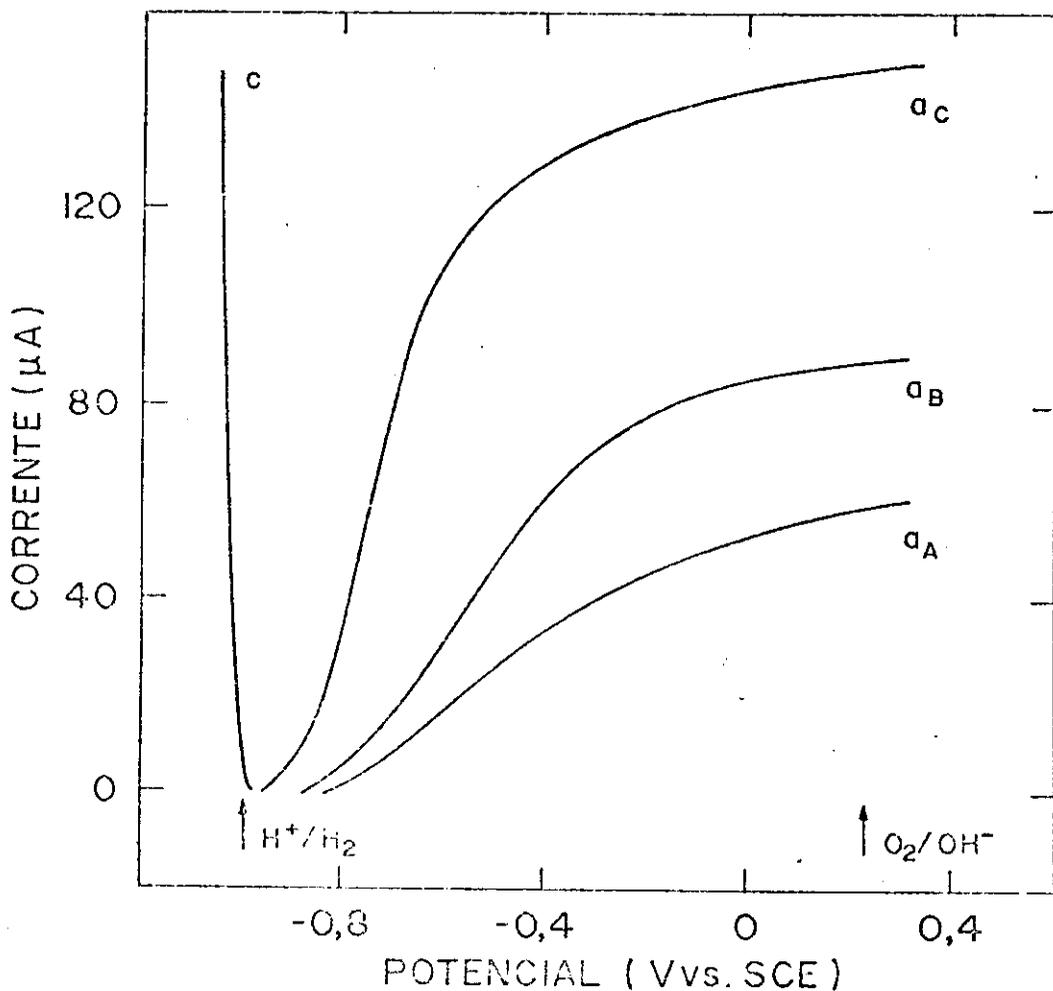


Figura 30. Voltamogramas ($v=10$ mV/s) dos eletrodos de uma célula fotoeletroquímica com eletrólito 1M NaOH. a_A, a_B, a_C , anodos de $n\text{-TiO}_2$ dopados com Al (Al(A), Al(B), Al(C), respectivamente); c, catodo de Pt "bright". O eletrólito do compartimento do catodo foi desoxigenado. As flechas indicam os potenciais "standard" dos pares redox H^+/H_2 e O_2/OH^- no eletrólito de 1M NaOH. Iluminação monocromática (3650 Å) 5 mW/cm².

TABELA VII

Caraterística das células fotoeletrolíticas (com catodo de Pt"bright"/H⁺) com anodo de n-TiO₂ dopado com Fe,Ni,Co,Cr,Al

Anodo	I _{CC} (μA)	V _{ca} _{EF} (V)	P _{max} _{EF} (μW)
TiO ₂ :Fe (A)	26	1.2	12
TiO ₂ :Fe (B)	11	1.2	4
TiO ₂ :Fe (C)	7	1.2	2
TiO ₂ :Ni (A)	91	0.95	44
TiO ₂ :Ni (B)	62	1.0	31
TiO ₂ :Ni (C)	37	0.9	16
TiO ₂ :Co (A)	*	*	*
TiO ₂ :Co (B)	30*	1.0*	*
TiO ₂ :Co (C)	18*	1.0*	*
TiO ₂ :Cr (A)	48	1.05	17
TiO ₂ :Cr (B)	40	1.05	12
TiO ₂ :Cr (C)	23	1.05	10
TiO ₂ :Al (A)	58	1.05	21
TiO ₂ :Al (B)	90	1.1	40
TiO ₂ :Al (C)	150	1.2	90
TiO ₂ :Li 01	167	1.15	93
TiO ₂ :Li 02	60	1.1	24
TiO ₂ :Li 03	165	1.05	77

* O eletrodo não apresenta boas características de reprodutividade.

resposta do eletrodo de $n\text{-TiO}_2$ observada com luz de energia menor que a energia da banda proibida ¹¹¹; esta fotoresposta, entretanto, é desprezível com relação à fotoresposta dos eletrodos à luz UV.

As impurezas de Al, ao contrário, melhoram as características da célula, aumentando tanto o potencial de corrente nula como a fotocorrente (Fig. 30). Um fenômeno semelhante foi observado por Ghosh e Maruska ¹¹¹, que sugeriram que o comprimento de difusão das cargas minoritárias possa ser maior em presença de impurezas de Al. De fato, embora a posição dos níveis de energia introduzidos pelas impurezas no Rutilo seja pouco conhecida, é provável que as impurezas de Al introduzam um nível de aceitadores perto da banda de valência*, influenciando no tempo de vida e na mobilidade das lacunas na própria banda.

Algumas das principais características que descrevem o comportamento dos eletrodos de $n\text{-TiO}_2$ dopado com Li, Fe, Cr, Co, Ni e Al numa célula fotoeletroquímica estão sumarizadas na Tabela VII.

4.6. Resultados para anodos de $n\text{-SrTiO}_3$ e $n\text{-BaTiO}_3$

Se iluminarmos com luz UV monocromática um eletrodo de $n\text{-SrTiO}_3$ ou $n\text{-BaTiO}_3$, fazendo parte de uma célula eletroquímica com eletrólito aquoso, obteremos fotocorrentes cujos andamentos em função do potencial são mostrados na Fig. 31. O compartimento do catodo está desoxigenado e a célula está em funcionamento fotoeletrolítico. É importante observar que

* Condutividade do tipo p foi observada, a 1000 °C, em amostras de TiO_2 dopadas com Al ¹³⁵.

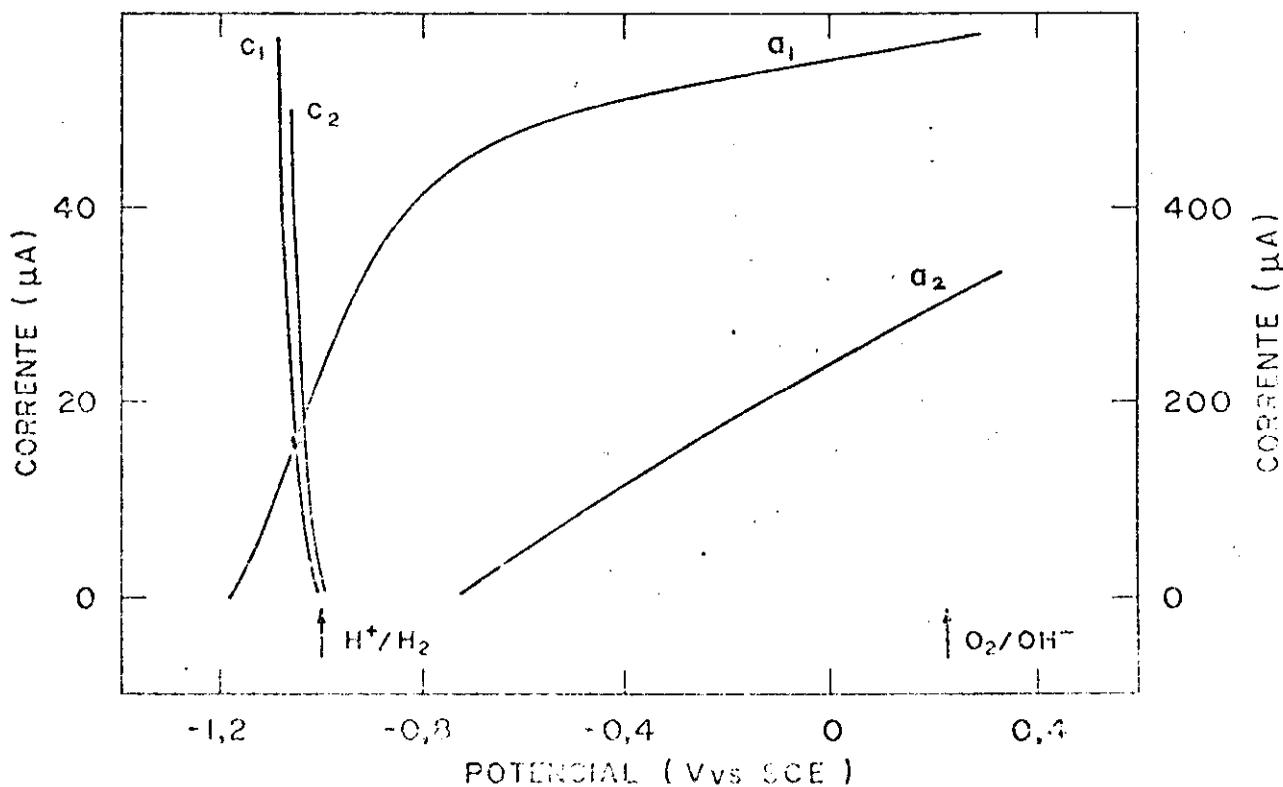


Figura 31. Voltamogramas ($v=10$ mV/s) dos eletrodos de uma célula fotoeletroquímica com eletrólito LM NaOH. a_1 e a_2 , anodos de n-SrTiO₃(02) e n-BaTiO₃(01), respectivamente, iluminados com luz policromática UV (filtro WBS-320) de intensidade 50 mW/cm²; c_1 e c_2 , catodos de Pt "bright". À direita está a escala de corrente para a_1 e c_1 , à esquerda a para a_2 e c_2 . O eletrólito do compartimento do catodo foi desoxigenado. As flechas indicam os potenciais "standard" dos pares redox H^+/H_2 e O_2/OH^- .

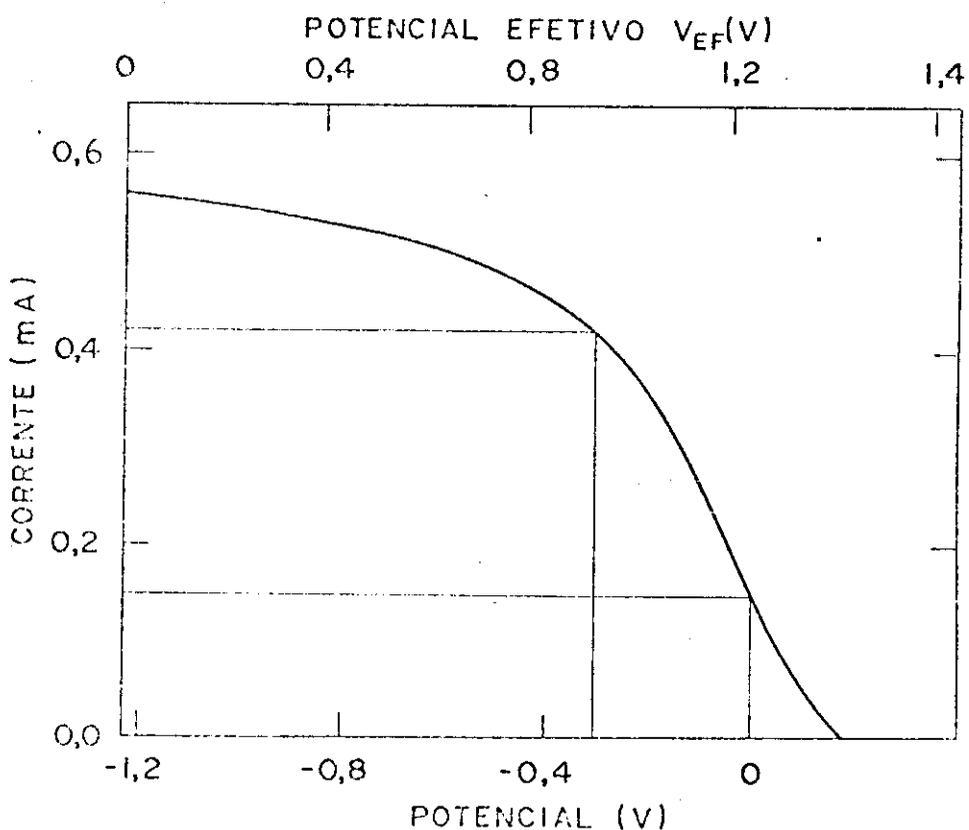


Figura 32. Característica $I \times V$ e $I \times V_{EF}$ (deduzida da Fig.31) da célula fotoeletrolítica com anodo de $n\text{-SrTiO}_3$ (amostra 02) iluminado e catodo de Pt "bright", em eletrólito 1M NaOH desoxigenado. A potência efetiva fornecida pela célula em curto circuito (retângulo menor) é aproximadamente a metade da potência efetiva fornecida aplicando-se 0.3 V entre os dois eletrodos (retângulo maior).

o potencial de fotocorrente nula, para o eletrodo de SrTiO_3 , é -1.2 V vs SCE, ou seja menor do que $V^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$. A curva característica do anodo de SrTiO_3 e do catodo metálico tem uma interseção num potencial cerca de -1 V . Em consequência, um eletrodo de Pt e um eletrodo de SrTiO_3 , iluminado com luz UV, podem fotoeletrolisar a água sem precisar de potencial aplicado, ou seja, em curto circuito. Entretanto, a célula fornece uma potência efetiva máxima quando uma diferença de potencial, no caso, de 0.3 V , é aplicada entre anodo e catodo, e não quando os eletrodos estão em curto circuito. A Fig. 32 mostra a característica da célula fotoeletrolítica com anodo de SrTiO_3 . A característica do anodo de BaTiO_3 está mostrada na Fig. 31.

4.7. Eficiência das células fotoeletroquímicas de $n\text{-TiO}_2$

Existem várias definições de eficiência para dispositivos de conversão de energia, que precisam ser re-adaptadas para células fotoeletroquímicas. A eficiência de coleção, ou eficiência quântica, é definida como número de eletrons coletados por número de ftons incidentes na junção SE, ou pela equação¹¹⁹

$$\eta_q = (h\nu/e) I_{cc}/W \quad (28)$$

sendo I_{cc} a fotocorrente correspondente ao potencial efetivo entre eletrodos igual a zero, e W a intensidade da luz incidente no semicondutor. η_q é habitualmente computado para luz monocromática e depende do coeficiente de absorção do semicondutor, das características da barreira de potencial na junção, das propriedades de transporte do semicondutor e da cinética da reação que ocorre na interface SE. Este último, entretanto,

não é o fator mais relevante para η_q nas células com anodos de óxido semiconductor em eletrólito aquoso ⁷³.

Define-se eficiência de conversão a relação entre a potência efetiva fornecida pelo dispositivo e a potência do feixe de luz incidente:

$$\eta = P_{EF}/P_{INC} \quad . \quad (29)$$

Se as condições de iluminação da célula forem as mesmas, η depende dos mesmos fatores dos quais depende η_q , e, ademais, das propriedades dos eletrodos semiconductor e metálico que influenciam os valores de f e V_{ca} .

Como exemplo, considere-se a célula do tipo n-TiO₂/ /1M NaOH/Pt, cujo funcionamento foi ilustrado num parágrafo anterior, iluminada com luz monocromática de 3650 Å. Sua eficiência quântica é da ordem de 50%; sua eficiência de conversão, entretanto, cai para 10% em funcionamento eletrolítico e para 5% em funcionamento fotogalvânico. A queda de eficiência tem a sua origem nos sobrepotenciais das reações do anodo e do catodo. Os valores destes são: $\eta_a = 1.8$ V (Fig.21 e reação 12), $\eta_c \geq 0.4$ V (Fig.24 e reação 17) e $\eta_c \leq 0.1$ V (Fig.23 e reação 16). É devido a esta diferença entre os sobrepotenciais do catodo que a célula fotoeletrolítica é duas vezes mais eficiente do que a célula regenerativa com os mesmos eletrodos. Portanto, por causa do sobrepotencial das reações eletroquímicas, cada par fotogerado gasta uma energia de 2.2 eV (célula regenerativa) sobre um máximo aproveitável de 3 eV, o que constitui uma perda maior de 70%. Em consequência, os outros fatores que afetam a eficiência de conversão da célula (como resistência série da célula, e outros que dependem principalmente das propriedades do semiconductor) são de menor importância.

Na Tabela VIII estão mostradas as eficiências quântica e de conversão de células com eletrodo de n-TiO₂ sob iluminação

monocromática de 3650 Å.

A definição de eficiência de conversão dada na eq. (29) continua valendo se o feixe de luz incidente for policromático. Um caso especial de luz policromática é representado pela luz do sol. Portanto a eficiência de conversão solar é dada por

$$\eta_{CS} = P_{EF}/P_{SOL} \quad . \quad (30)$$

Conhecendo-se a eficiência de conversão da célula nos vários comprimentos de onda presentes na radiação solar, a distribuição espectral da radiação solar extraterrestre e a absorção da atmosfera^{147,148}, é possível calcular "a priori" η_{CS} e comparar este valor com o resultado de uma medida feita com a própria luz do sol. No nosso caso, entretanto, só calculamos um limite máximo de eficiência solar ($\eta_{CS}(\text{MAX})$) das melhores células de n-TiO₂ em funcionamento fotoeletrolítico, na hipótese simplificada (ideal) que a eficiência de conversão η , medida em 3650 Å (que é praticamente o limite inferior do espectro solar) se conserve constante até o comprimento de onda correspondente à energia da banda proibida do semicondutor (4050 Å). Realizamos também uma medida de η_{CS} para as duas células durante um dia claro de julho. Estes resultados são mostrados na Tabela IX. .

É importante observar que, da energia presente na radiação solar incidente na nossa célula, somente 5% é constituído de radiação com comprimento de onda >4050 Å¹⁴⁸, portanto 95% da energia solar não é aproveitada por um semicondutor, como o n-TiO₂, cuja banda proibida tem largura de 3 eV. Se lembrarmos ainda que cerca de 70% da energia aproveitável é gasta devido aos sobrepotenciais, é facilmente explicada a causa principal das baixas eficiências de conversão solar dos dispositivos n-TiO₂/eletrólito aquoso/Pt, comparada com as eficiências dos dispositivos de junção Sólido/Sólido.

TABELA VIII

Eficiência quântica e de conversão de algumas células fotoeletrolíticas com anodo de n-TiO₂ e catodo de Pt"bright" (luz monocromática (3650 Å) de intensidade 5mW/cm²)

Anodo-Catodo/Espécie que reage	η_q (%)	η (%)
TiO ₂ (IIC04) -Pt"bright"/O ₂	47	4.5
TiO ₂ (IIC04) -Pt"bright"/H ⁺	51	9.5
TiO ₂ :Al(C) -Pt"bright"/H ⁺	57	11
TiO ₂ :Al(A) -Pt"bright"/H ⁺	20	1.1
TiO ₂ :Fe(C) -Pt"bright"/H ⁺	3.4	0.3
TiO ₂ :Fe(A) -Pt"bright"/H ⁺	8	1.1

TABELA IX

Eficiência solar computada ($\eta_{CS}(\text{MAX})$) e medida (η_{CS}) para as duas melhores células fotoeletrolíticas (com catodo de Pt "bright" /H⁺) com anodos de n-TiO₂

Anodo	$\eta_{CS}(\text{MAX})$ (%)	η_{CS} (%)
TiO ₂ (IIC04)	0.5	0.4
TiO ₂ :Al (C)	0.6	0.5

5. REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO COM ELETRODO SEMICONDUTOR ILUMINADO COM LUZ DE ENERGIA $< E_g$

5.1. Considerações gerais

Todos os eletrodos semicondutores habitualmente usados para a fotoeletrolise da água tem banda proibida de energia da ordem de 3 eV. Razões de estabilidade em eletrólito aquoso, que serão ilustradas brevemente no Apêndice II, impedem o uso de semicondutores de banda proibida menor para a fotoeletrolise. Para o n-TiO₂ e o n-SrTiO₃, por exemplo, o limiar da absorção fundamental cai em 4100 e 3900 Å, respectivamente.

Para poder-se aproveitar uma fração considerável do espectro solar para fins de conversão de energia, seria necessário que o eletrodo semicondutor absorvesse ftons de energia ≥ 1.5 eV. Entretanto, o valor do coeficiente de absorção do n-TiO₂ e do n-SrTiO₃ para energias menores de 3 eV, é baixo. Mostramos experimentalmente que, embora exista uma fotocorrente causada por ftons de energia entre 2 e 3 eV, para eletrodos tanto de n-TiO₂ como de n-SrTiO₃, esta é algumas ordens de grandeza menor do que a fotocorrente obtida com ftons de luz UV¹⁰⁷. As bandas de absorção introduzidas pelas impurezas de Fe, Co, Ni e Cr também não contribuem para um aumento sensível da fotocorrente destas células na luz solar (veja-se, a este respeito, o par. 4.5. e a ref. 111), e o mesmo pode-se dizer a respeito do efeito de substâncias especiais ("dyes") que, quando encobrem a superfície do semicondutor, podem modificar a fotoresposta deste¹¹².

Portanto, podemos concluir que as reações de foto-oxidação que acontecem quando o eletrodo é iluminado com luz de energia menor do que E_g são de relevância muito menor do que

aquelas que ocorrem com luz de energia maior do que E_g .

Para o $n\text{-TiO}_2$, as reações de redução, diferentemente das reações de oxidação que sã acontecem em presença da luz, ocorrem mesmo no escuro. É interessante investigar que consequências pode acarretar a iluminação do eletrodo semiconductor no que se refere à redução.

Descobrimos que, quando o eletrodo absorve luz vermelha e infravermelha, ele se aquece, e que a diferença de temperatura que aparece entre eletrodo e eletrólito modifica sensivelmente as reações de redução. Essas modificações resultam numa fotocorrente, que se superpõe à corrente que ocorre no escuro, e que é um fenômeno peculiar das células de junção SE, sendo que o mecanismo responsável para este efeito não pode se dar nos dispositivos sólidos.

5.2. O efeito fototérmico

Embora uma variação de temperatura de pouco superior a 100 °C seja o limite superior para células fotoeletroquímicas não pressurizadas, já foram observados efeitos do aquecimento no desempenho de células com eletrodos de SnO_2 ⁵¹ e de TiO_2 ⁷⁷. Mostraremos a seguir que uma variação pequena de temperatura (1 a 2 °C) do próprio eletrodo também pode dar origem a efeitos macroscópicos. Mostraremos também quais os métodos e os cuidados necessários para distinguir estes efeitos (térmicos) de outros efeitos de diferente natureza.

Num recente trabalho¹¹³ Morisaki, Hariya e Yazawa mostraram que uma fotoresposta "anômala" (ou fotocorrente) aparece quando eletrodos de TiO_2 são iluminados com luz visível. O máximo da resposta espectral da fotocorrente foi observado correspondendo a luz monocromática de 800 nm. É interessante notar que esta fotocorrente só foi observada em presença de O_2 dissolvido no eletrólito e numa determinada condição de polarização do eletrodo ($V \sim V_{fb}$). A justificação encontrada para este fenômeno foi que elétrons da banda de valência são transferidos para espécies oxidadas no eletrólito (O_2), passando através de estados de superfície localizados a 1.7 eV acima da banda de valência, sendo a energia necessária para povoar estes estados fornecida pelos ftons absorvidos. Posteriormente, uma fotoresposta semelhante foi observada para eletrodos de SrTiO_3 por outros autores^{68-70,102}. Mavroides e colaboradores⁶⁸ deram a mesma interpretação de Morisaki para o fenômeno. O diagrama de energias mostrado na Fig. 33 (A) ilustra o mecanismo sugerido.

A hipótese da presença de estados de superfície na faixa de energias perto da banda proibida, entretanto, não aparece certificada por suficientes dados experimentais. Em vista dos

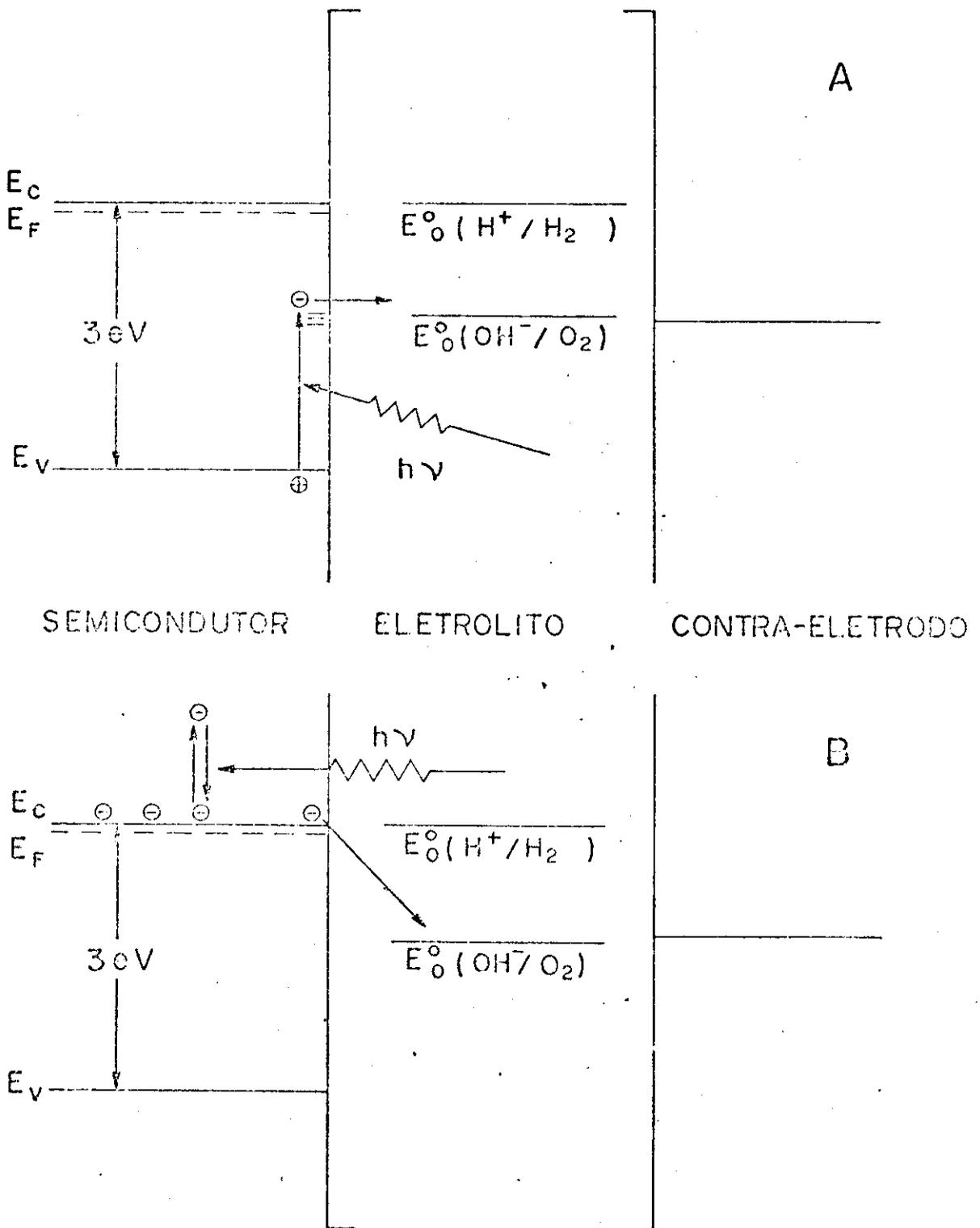


Figura 33. Diagramas de energias ilustrando os dois modelos assumidos para explicar a fotoresposta anômala dos eletrodos de n-TiO₂. A, fotoexcitação de estados de superfície; B, aquecimento do eletrodo (efeito fototérmico).

resultados por nós obtidos, formulamos, portanto, um outro modelo para o fenômeno.

A nossa hipótese inicial é que um feixe de luz visível, de intensidade da ordem de 0.5 W/cm^2 , pode produzir um aquecimento do eletrodo semiconductor suficiente para gerar, no eletrólito perto da interface, correntes de convecção capazes de aumentar as taxas de reações redox que já ocorrem no escuro, e as correspondentes correntes elétricas, de maneira significativa. O diagrama de energias na Fig. 33 (B) ilustra o mecanismo proposto:

- 1) Os ftons são absorvidos no semiconductor por eletrons livres;
- 2) O decaimento dos eletrons é acompanhado por um aquecimento do eletrodo;
- 3) O aumento de temperatura do eletrodo provoca correntes de convecção que trazem perto da superfície moléculas de O_2 que são sucessivamente reduzidas pelos eletrons da banda de condução.

A fim de verificar a nossa hipótese, simulamos o aquecimento devido ao feixe de luz por meio de um resistor posto em contato com a superfície do cristal. As curvas características $I \times V$ do eletrodo de TiO_2 em eletrólito 1M KOH saturado com ar, no escuro, e durante a irradiação com luz visível ou durante o aquecimento por meio do resistor estão mostradas na Fig. 34. As modificações introduzidas na curva $I \times V$ tanto pela irradiação como pelo aquecimento no escuro são muito semelhantes, o que é uma primeira confirmação da nossa hipótese.

As curvas da Fig. 34 foram obtidas com varredura de potencial feita em condições quasi-estáticas (5 mV/seg); com velocidade de varredura bem maior (100 mV/seg ou mais) as três curvas se superpõem, indicando assim que o mecanismo físico responsável pelo fenômeno estudado tem uma inércia, cuja origem discutiremos a seguir. Já Morisaki tinha observado (porém sem tirar nenhuma conclusão) uma demora de alguns minutos para a fotocorrente se

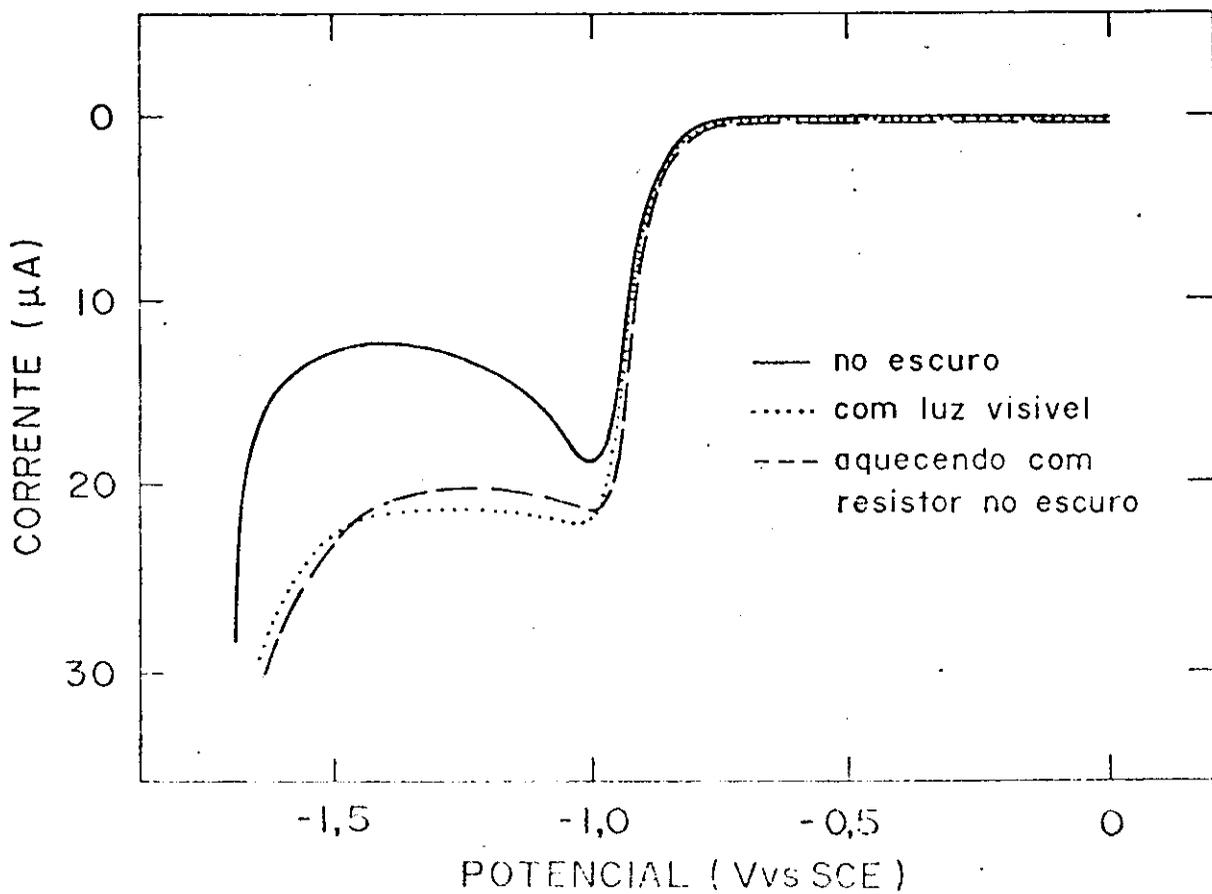


Figura 34. Voltamogramas (5 mV/s) do eletrodo de n-TiO₂ (RDE 02) em três diferentes condições. Feixe de luz visível ($\lambda > 4750 \text{ \AA}$) de intensidade 0.5 W/cm². A potência gasta no resistor é 0.1 W. Eletrólito 1M KOH saturado com ar.

estabilizar depois de se ligar e desligar a luz visível incidindo no eletrodo. Este tempo é várias ordens de grandeza maior do que o tempo de relaxação característico de fenômenos de fotoexcitação ocorrendo no interior ("bulk") do semicondutor.

Uma interessante comparação entre a variação da fotocorrente com o tempo e a correspondente variação da temperatura da amostra é mostrada em Fig. 35. A diferença de temperatura foi medida entre a face posterior da amostra e uma região não sujeita à iluminação do eletrólito, conforme ilustrado na Fig. 36. Enquanto o aumento da temperatura da amostra, quando irradiada, é instantâneo, o aparecimento da fotocorrente (diferença entre a corrente com luz e a corrente no escuro) é atrasado de 20 segundos. Sabemos que, para uma corrente de convecção se estabelecer, ocorre um certo tempo após a formação de gradientes de temperatura no líquido, e uma inércia semelhante ocorre antes de ela parar. Isto sugere, portanto, que o mecanismo responsável pelo aparecimento da fotocorrente seja uma corrente de convecção.

Uma confirmação desta interpretação é dada pelo estudo da dependência da fotocorrente da concentração das espécies oxidadas presentes no eletrólito. Supomos correta a nossa hipótese inicial: a corrente elétrica no circuito será tanto maior, quanto maior a concentração das espécies levadas pela corrente de convecção nas proximidades do eletrodo. De fato, observou-se uma relação linear entre a fotocorrente e a concentração do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ em solução, como mostra a Fig. 37. É significativo que a fotocorrente é observada tanto quando existe O_2 em solução, bem como quando o O_2 é removido (após borbulhamento de N_2 através do eletrólito) e é substituído por $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Nenhuma fotocorrente porém é detetada, quando nenhuma espécie oxidada está em solução. Como mostramos no capítulo 2 desta tese, tanto o oxigênio como o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ são reduzidos, ao eletrodo semicondutor de

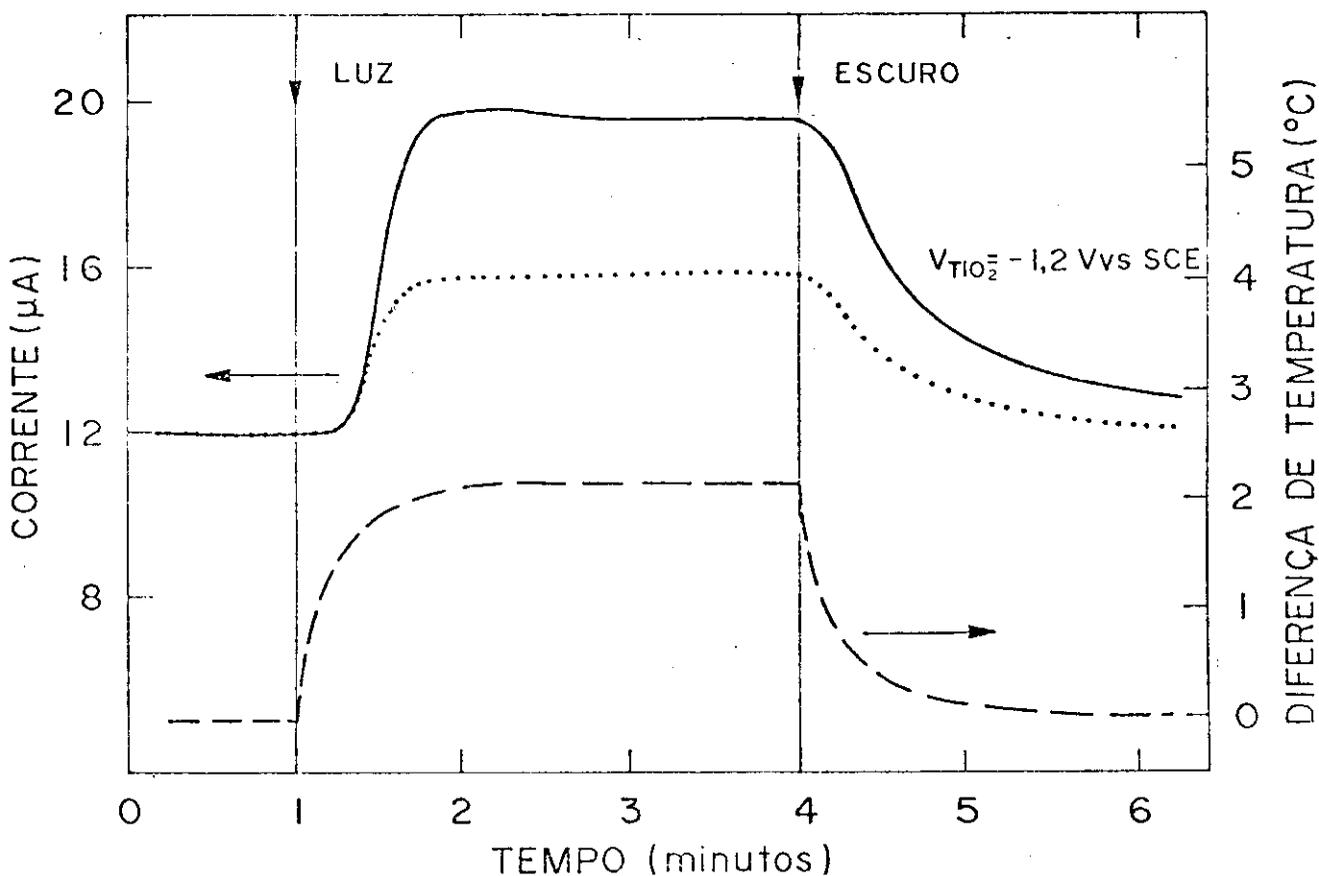


Figura 35. Fotoresposta da célula eletroquímica e simultânea variação de temperatura (curva hachurada) do eletrodo de n-TiO₂ (RDE02) em função do tempo. As fotorespostas são obtidas: em 1M KOH + 2mM Fe(CN)₆³⁻ desoxigenado (curva contínua), e em 1M KOH + 0.26 mM O₂, ou seja saturado com ar (ref.153) (curva pontilhada). Feixe de luz visível de intensidade 0.5 W/cm².

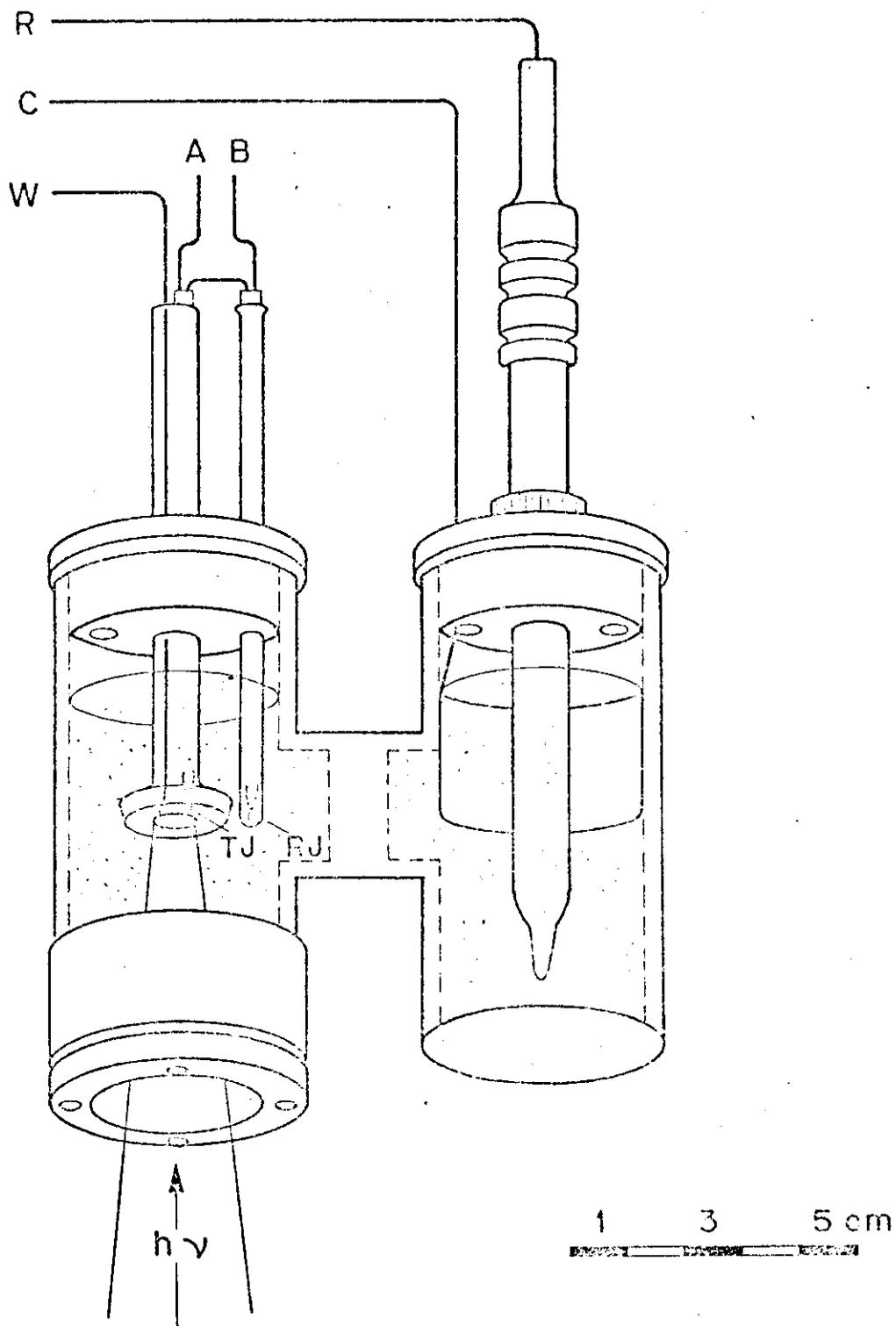


Figura 36. Arranjo experimental para medição da variação de temperatura do eletrodo semiconductor sob iluminação. TJ termopar cobre-constantan; RJ junção de referência; A e B terminais para medida da f.e.m termoelétrica; W,C,R, terminais dos eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência, respectivamente.

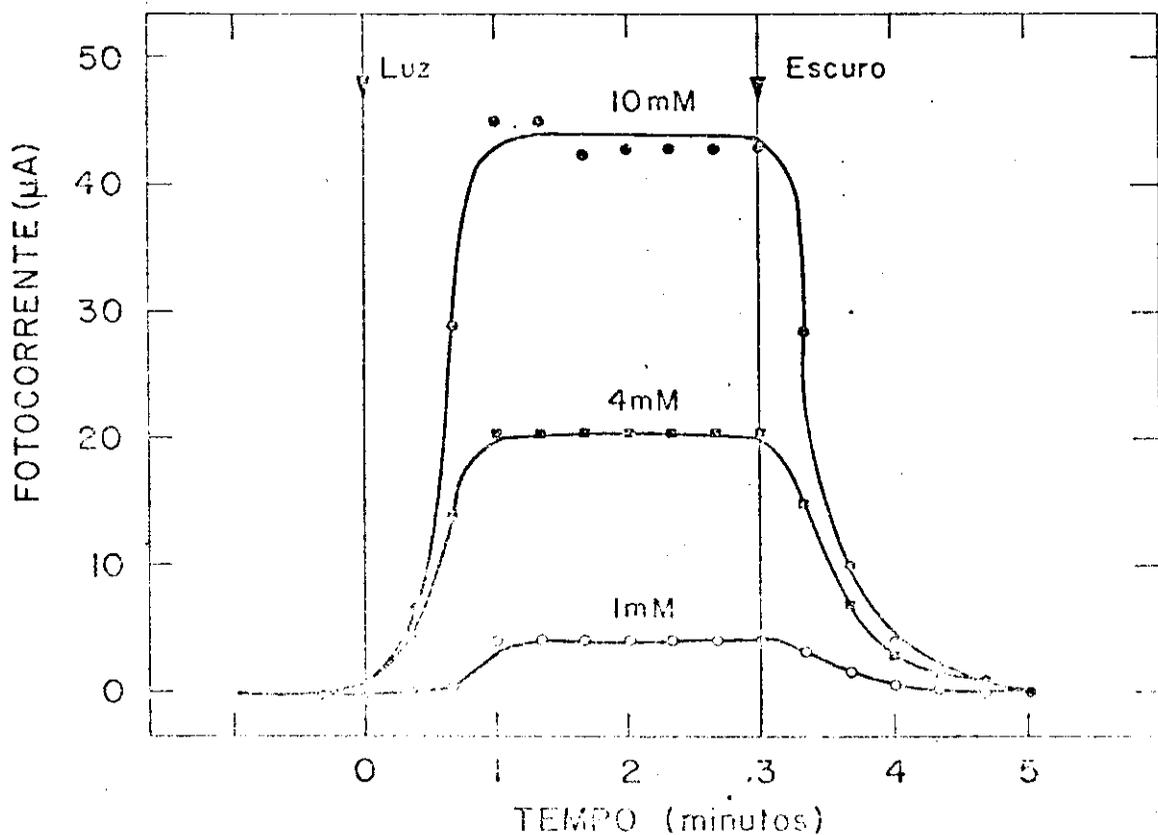


Figura 37. Fotoresposta da célula eletroquímica, em função do tempo, para várias concentrações de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Eletrodo n- TiO_2 (RDE02); eletrólito suporte 1M KOH desoxigenado; feixe de luz visível de intensidade 0.5 W/cm^2 .

$n\text{-TiO}_2$, no escuro, através de um processo difusional semelhante. Portanto, se a origem da fotoresposta "anômala" está num processo de redução, não diferente da reação no escuro, porém acelerado por correntes de convecção, não é de se maravilhar que a mesma fotocorrente ocorra com duas espécies diferentes.

Embora, com estas experiências, o processo responsável pelo aparecimento de uma fotoresposta "anômala" já esteja esclarecido, a verificação da hipótese das correntes de convecção, a avaliação aproximada de suas velocidades e um controle completo do fluxo do eletrólito à superfície do eletrodo só podem ser conseguidos por meio de eletrodos rotativos.

O método eletroquímico do eletrodo rotativo também permite discriminar se a fotoresposta de uma célula eletroquímica usando um eletrodo semiconductor é dominada pelas propriedades deste (como eficiência de geração, ou recombinação, de pares elétron-lacuna, etc.) ou pela cinética da reação que ocorre na interface. Uma fotoresposta limitada pelas propriedades do semiconductor não ficará afetada pela rotação do eletrodo, enquanto uma fotoresposta limitada pela cinética da reação será modificada pelo fluxo do eletrólito forçado pela rotação do eletrodo. Portanto, uma fotocorrente devida à excitação de elétrons da banda de valência para estados de superfície não deve sofrer alteração alguma como consequência da rotação do eletrodo semiconductor.

Os resultados da experiência (ilustrados na Fig. 38) mostram, entretanto, que a fotocorrente observada para um eletrodo de disco de TiO_2 parado (0 rpm) diminui conforme a velocidade de rotação do eletrodo aumenta, e é virtualmente nula para altas rotações. Isto indica como a explicação do fenômeno da fotoresposta "anômala", dada por Morisaki para TiO_2 , e por Mavroides, posteriormente, para SrTiO_3 , não possa ser correta. A conclusão que pode ser tirada é que o movimento do eletrólito na proximi-

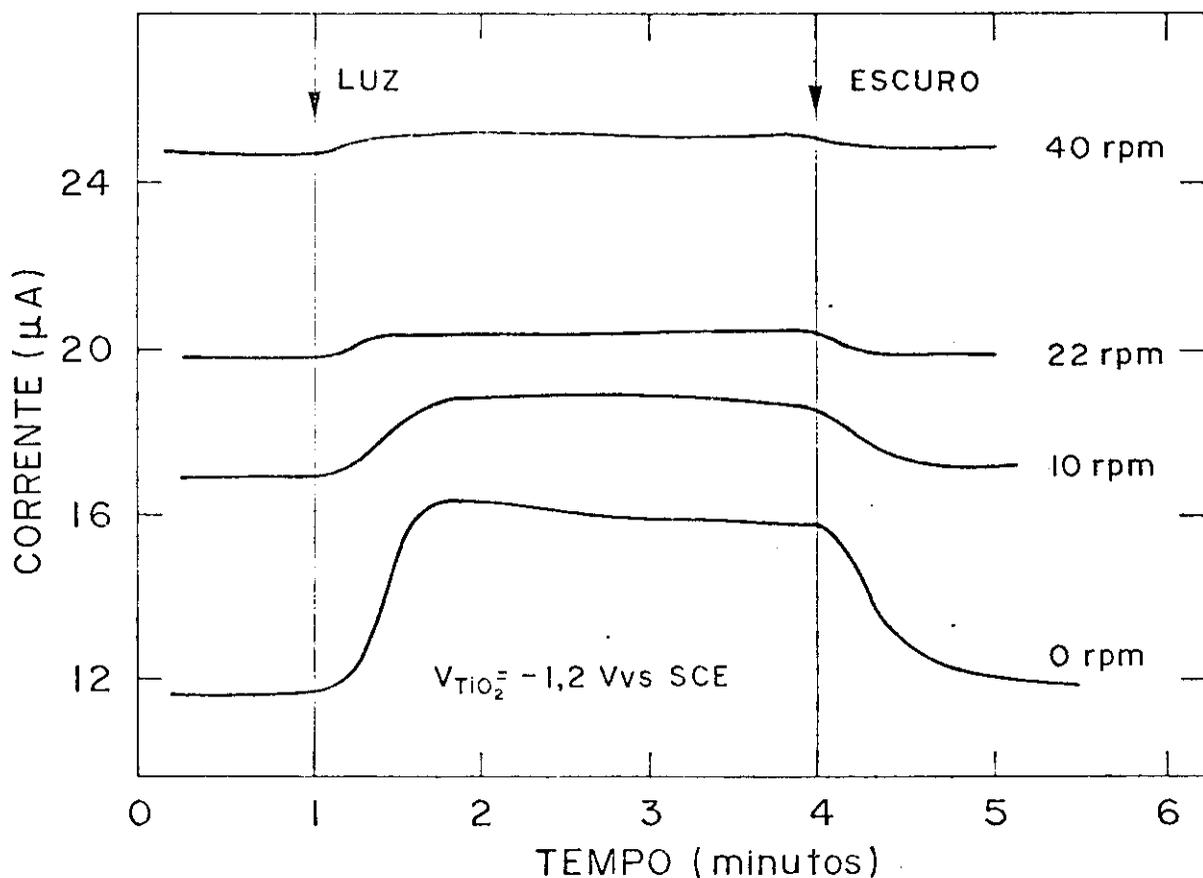


Figura 38. Fotorresposta da célula eletroquímica, em função do tempo, para várias velocidades de rotação do eletrodo. Eletrodo rotativo n-TiO₂ (RDE01); eletrólito 1M KOH saturado com ar; feixe de luz visível de intensidade 0.5 W/cm².

dade do eletrodo é o único responsável pela fotoresposta do semiconductor. E, do momento que foi realmente detetada uma diferença de temperatura entre o eletrodo iluminado e o eletrólito, o movimento do eletrólito só pode ser de tipo convectivo. A convecção do eletrólito aumenta a taxa de redução das espécies oxidadas presentes (O_2 , $Fe(CN)_6^{3-}$), aparecendo portanto como uma fotoresposta do eletrodo semiconductor. Chamaremos este efeito de "efeito fototérmico".

Já mostramos (3.2; 3.3) que a rotação do eletrodo de TiO_2 , no escuro, também aumenta a taxa de redução destas espécies. Poderemos portanto (embora as geometrias das linhas dos fluxos convectivo e rotativo sejam provavelmente diferentes) avaliar aproximadamente a velocidade do fluxo convectivo perto do eletrodo por comparação do efeito fototérmico com o efeito análogo produzido pela rotação. Observando a Fig. 38 encontramos que a velocidade é comparável com aquela que o eletrólito atinge, perto do eletrodo, quando este está rodando a 10 rpm*.

Após estas considerações, é fácil explicar porque o efeito fototérmico diminui ao aumentar da velocidade de rotação do eletrodo. Acima de 10 rpm, de fato, o fluxo forçado pela rotação prevalece, e pode-se imaginar que acima de 100 rpm este seja tão forte que não possa mais haver-se fluxo convectivo. Acrescenta-se a este fato, com o efeito de anular a fotoresposta, o esfriamento do eletrodo, iluminado e em rotação, por parte do fluxo forçado do eletrólito.

*Em primeira aproximação, podemos supor que a velocidade do eletrólito seja da mesma ordem da velocidade radial do eletrodo. Nesta aproximação, a uma rotação de 10 rpm do nosso eletrodo de TiO_2 corresponde um fluxo de velocidade igual a 0.3 cm/seg, valor que compara-se bem com a velocidade de fluxos convectivos na água.

Finalmente, discutiremos aqui brevemente a influência do comprimento de onda da luz incidente sobre o efeito fototérmico. Devido a nossa interpretação do fenômeno da "fotoresposta anômala", não achamos interessante estudar experimentalmente a dependência da fotocorrente em função do comprimento de onda da luz incidente. Entretanto, algumas características gerais deste comportamento podem ser previstas a partir das propriedades óticas dos semicondutores considerados. Estas considerações nos permitem explicar, de maneira satisfatória, o comportamento observado por Morisaki e colaboradores.

Vários óxidos metálicos (como TiO_2 , SrTiO_3 , BaTiO_3 etc.), que são transparentes à luz visível, tornam-se de uma coloração azulada escura, dependendo do tratamento de redução. Este efeito foi extensivamente estudado no TiO_2 por meio de absorção ótica^{130,139,140,143}. Encontrou-se que a coloração azul das amostras de TiO_2 é originada por uma banda de absorção muito ampla, cujo máximo encontra-se em 1.5μ , e que se estende bem no visível, até atingir a região onde começa a absorção fundamental do cristal (0.41μ). É evidente que uma amostra de TiO_2 reduzido é mais aquecida por luz de comprimento de onda para o qual o valor do coeficiente de absorção é maior, portanto abaixo de 0.41μ e na região do vermelho e infravermelho próximo.

Convém não esquecer, porém, que numa célula fotoeletroquímica o eletrodo semicondutor é imerso num eletrólito aquoso, que portanto absorverá a radiação infravermelha do espectro, impedindo-a de atingir o eletrodo.

Como resultado, podemos prever que o efeito fototérmico seja maior na região ao redor de 0.8μ e abaixo de 0.41μ . Mostramos, na Fig. 39(A), o gráfico do coeficiente de absorção de uma amostra de TiO_2 reduzido¹⁴³ (curva contínua) e o efeito filtrante do eletrólito (curva hachurada). Na Fig. 39(B) mostra-

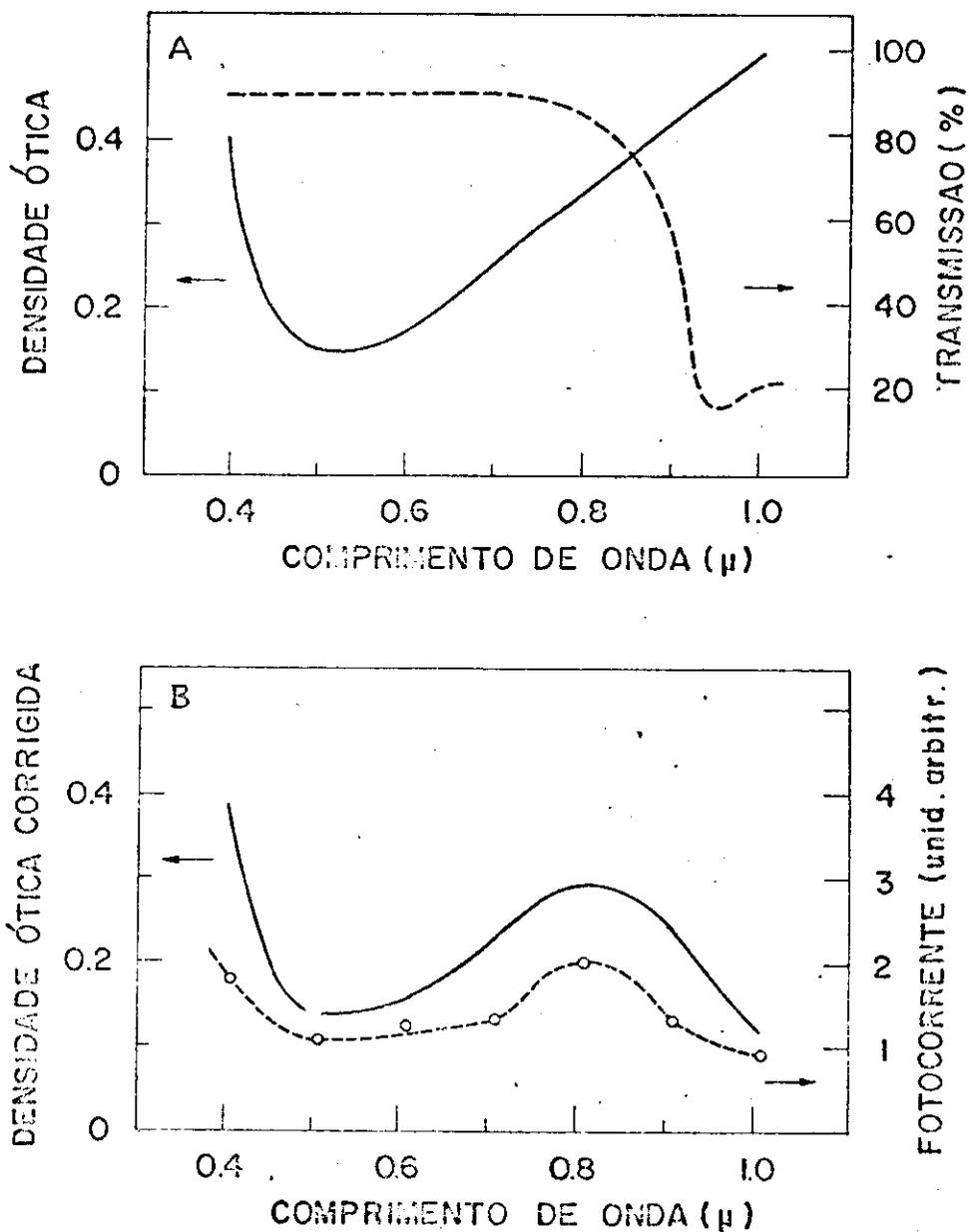


Figura 39. A, densidade ótica do $n\text{-TiO}_2$ (ref.143) (curva contínua) e transmissão de ~6 cm de água destilada (ORIEL Co. Catalog,1975) (curva hachurada); B, efeito fototérmico previsto (curva contínua) e fotocorrente experimentalmente observada (ref.113) (curva hachurada).

mos a superposição destes dois efeitos (curva contínua), proporcional à fotoresposta prevista teoricamente, e a comparamos com a curva da fotoresposta experimentalmente obtida por Merisaki e outros (curva hachurada). A similaridade das duas curvas mostra que o nosso modelo simples do efeito fototérmico é válido também para prever, com boa aproximação, o comportamento do eletrodo sujeito a irradiação monocromática.

5.3. O estudo da redução do oxigênio pelo método cronoamperométrico

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica, desenvolvida para eletrodos metálicos, que aqui mostramos ser uma técnica útil para o estudo de reações redox com eletrodo semicondutor, tanto no escuro como com luz, como, por exemplo, a reação de redução do O_2 com eletrodo de $n\text{-TiO}_2$. Esta técnica consiste na análise do decaimento da corrente em função do tempo para um sistema eletroquímico submetido a uma perturbação constituída por um degrau de potencial.

Já assinalamos anteriormente as diferenças fundamentais entre um eletrodo semicondutor e um eletrodo metálico. No caso presente, entretanto, se o degrau de potencial aplicado ao semicondutor é tal que o nível de Fermi supere a energia da banda de condução na superfície ($E_F > E_{C,S}$), a densidade de eletrons na superfície aproxima-se à densidade de estados do fundo da banda de condução, condição na qual o eletrodo semicondutor se comporta de uma maneira semelhante àquela de um eletrodo metálico, no que se refere à transferência de cargas através da interface.

Poderemos portanto seguir o tratamento matemático da cronoamperometria para simples reações (reversíveis ou não) dadas

para eletrodos metálicos (ref. 165, p. 71). A equação de difusão, (segunda lei de Fick)

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2 \quad (31)$$

descreve as reações de redução do tipo



A equação (31), com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$t = 0, \quad x \geq 0 : \quad C = C^0 \quad (33)$$

$$t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty : \quad C \rightarrow C^0 \quad (34)$$

$$t > 0, \quad x = 0 : \quad C(x=0) = 0, \quad I = nFAD(\partial C / \partial x) \quad (35)$$

tem como solução uma corrente decaindo em função do tempo, na forma:

$$I = nFAD^{1/2} C^0 / (\pi t)^{1/2} \quad (36)$$

conhecida como equação de Cottrel*.

A variação no tempo das correntes de redução do oxigênio (com e sem luz) com um eletrodo semicondutor de n-TiO₂ está ilustrada na Fig. 40. O decaimento é proporcional a t^{-1/2} (Fig.41), indicando portanto que a reação é controlada pela difusão do O₂ ao eletrodo, resultado que coincide com as nossas conclusões obtidas no parágrafo 3.3 por outras técnicas eletro-

* Os símbolos nas equações (31) - (36) tem o seguinte significado:

O: espécie oxidada; R: espécie reduzida;

F: constante de Faraday

A: área do eletrodo

D: coeficiente de difusão da espécie

C(x): concentração da espécie, à distância x do eletrodo

n: número de eletrons

Considera-se o degrau de potencial aplicado no instante t = 0; o eletrodo é plano e x é a distância de um plano paralelo ao eletrodo

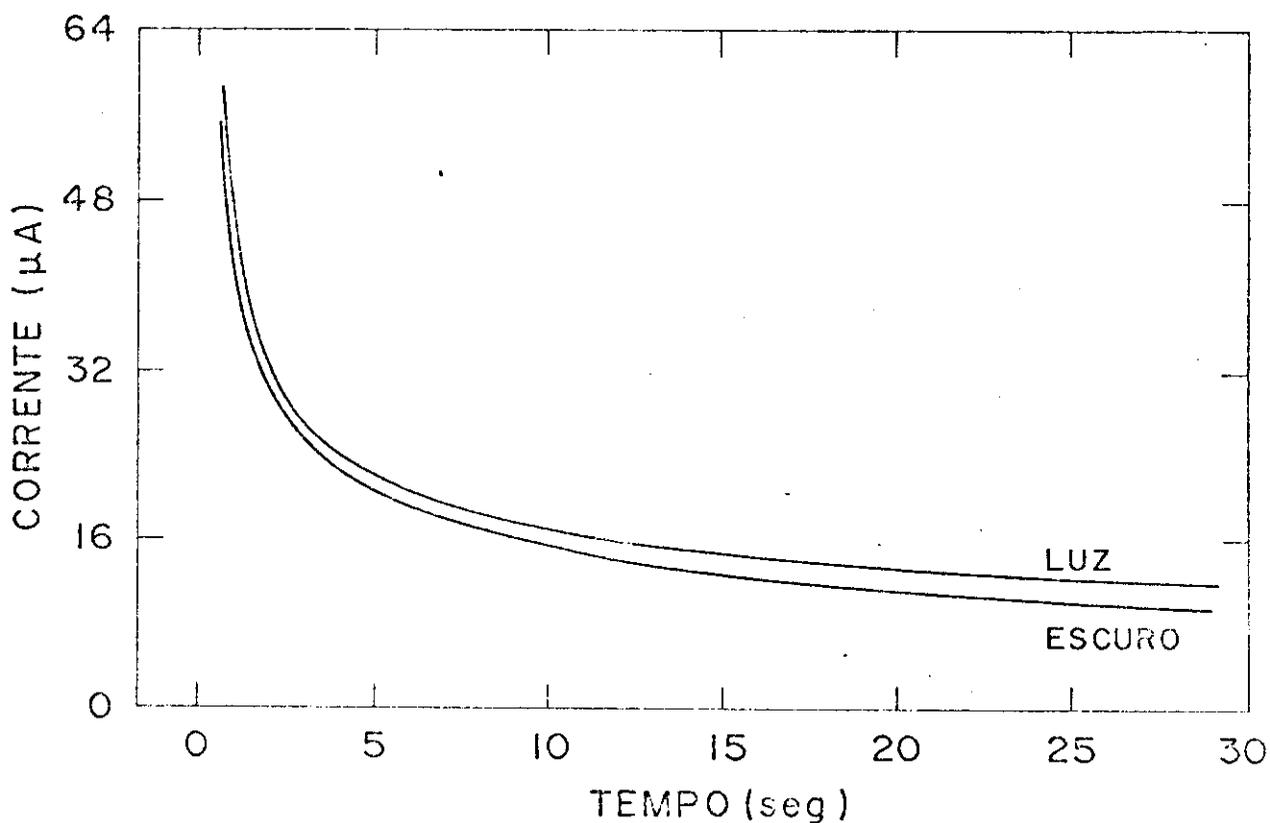


Figura 40. Cronoamperometria com eletrodo de $n\text{-TiO}_2$. Decaimento da corrente da célula eletroquímica $n\text{-TiO}_2$ (RDE01)/1M KOH saturado com ar/Pt, sendo o eletrodo semiconductor submetido a um degrau de potencial de -1.2 V vs. SCE no instante $t=0$.

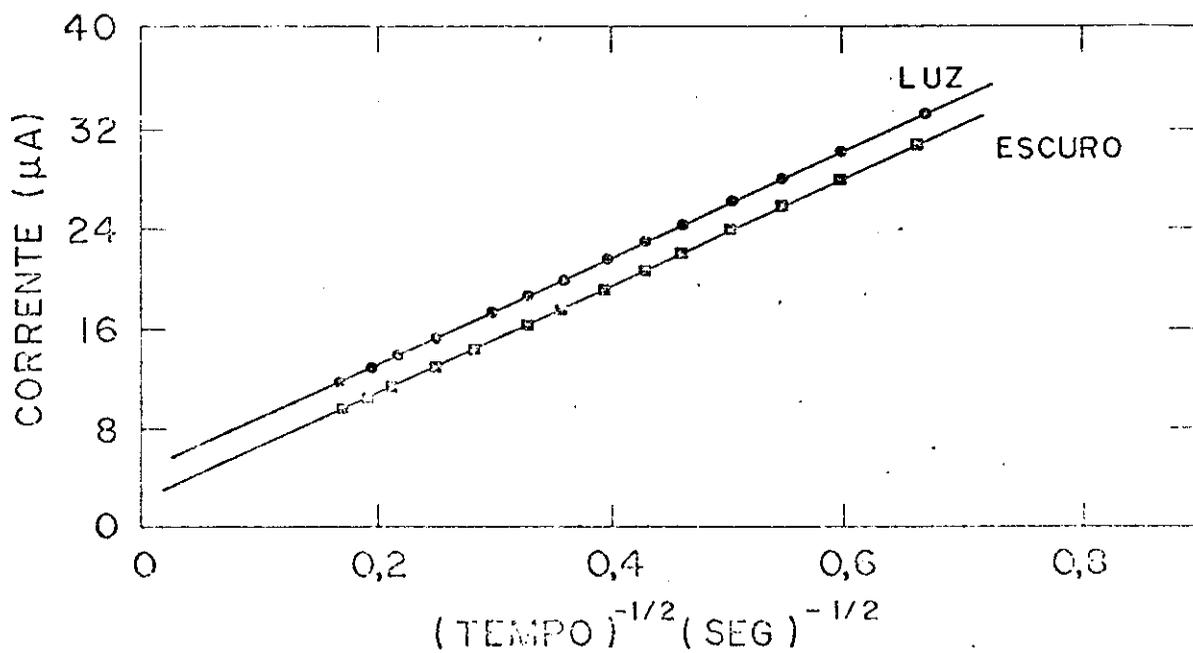


Figura 41. Cronoamperometria com eletrodo de $n\text{-TiO}_2$. Gráfico das correntes causadas por um degrau de potencial de -1.2 V vs. SCE (Fig.40) em função de $t^{-1/2}$. Eletrólito $1\text{M KOH} + 0.26\text{mM O}_2$, ou seja saturado com ar (ref.153).

químicas. A partir da equação (36), e com os pontos experimentais mostrados em Fig. 41, deduzimos um valor de n igual a 3.8, que coincide com o valor obtido anteriormente com a análise pelo método de Levich dos dados experimentais obtidos pela técnica de eletrodo rotativo.

A Fig. 41 mostra também que as retas que representam o decaimento observado com luz visível e no escuro são paralelas. Podemos concluir que as reações observadas são as mesmas, havendo-se um pequeno acréscimo constante na taxa de reação em presença de luz, fato que atribuímos a uma pequena corrente de convecção induzida pela diferença de temperatura entre o eletrodo e o eletrólito circundante. Os resultados obtidos com luz por meio da cronoamperometria são compatíveis, portanto, com os resultados mostrados no parágrafo anterior.

O objetivo do presente trabalho era dúplice:

- 1) O estudo das reações de oxi-redução num eletrodo semicondutor, o elemento mais importante de uma célula fotoeletroquímica;
- 2) O estudo do funcionamento da célula como dispositivo de conversão de energia, visando ao estabelecimento de critérios para maximização de sua eficiência.

Pesquisamos, portanto, as reações de redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (uma espécie eletroativa cuja redução com eletrodos metálicos é bem conhecida) e do O_2 , com eletrodo semicondutor inicialmente no escuro e, em seguida, iluminado. Concluimos que:

- 1) Tanto o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ como o O_2 se reduzem, irreversivelmente, num potencial $V \sim V_{fb}$ do eletrodo de $n\text{-TiO}_2$: isto mostra que o potencial destas reações é determinado pelas propriedades físicas do semicondutor e que a interface SE tem característica de retificação de corrente;
- 2) Podemos aplicar a este eletrodo semicondutor diversos métodos eletroquímicos estabelecidos para eletrodos metálicos, inclusive aqueles que permitem a detecção eletroquímica dos intermediários da reação;
- 3) As reações de redução parecem ser mediadas por espécies na superfície do $n\text{-TiO}_2$: este fato indica que devem existir estados de superfície na junção SE;
- 4) A iluminação afeta as reações de redução: descobrimos que isto é uma consequência da variação da temperatura do eletrodo ao ser iluminado (efeito fototérmico).

Durante a iluminação do eletrodo semicondutor com luz de energia maior do que a energia de sua banda proibida, as únicas reações que ocorrem com $V > V_{fb}$ são as de oxidação (chamadas

foto-oxidações). Encontramos que o eletrodo de n-TiO₂ promove a foto-oxidação da água com uma eficiência quântica de 50% (com luz monocromática de 3650 Å) e valores superiores podem ser atingidos com amostras dopadas com Al. Mostramos também que a célula n-TiO₂/Eletrólito aquoso/Pt"bright" funciona como um dispositivo de conversão de energia, e mais eficientemente em condição de fotoeletrolise (ou seja, produzindo H₂ e O₂ gasosos e gastando energia elétrica) do que em condição fotogalvânica (ou seja, produzindo energia elétrica como uma célula fotovoltaica convencional).

Além disso, este estudo nos permitiu concluir que a similaridade entre as células fotovoltaicas convencionais e as células fotoeletroquímicas tem que ser tomada "cum grano salis", ou seja, os fatores eletroquímicos são determinantes para a eficiência e portanto a pesquisa não pode se permitir de omití-los. É provável que uma diferença importante entre células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas resida no processo de transferência de cargas através da interface SE. Embora se conheça ainda pouco sobre os mecanismos deste processo, parece que o papel dos estados de superfície para mediar a transferência de cargas seja fundamental. Espera-se que, no futuro, desenvolvam-se novas técnicas experimentais para o estudo deste processo.

Hoje em dias é possível prever que o desenvolvimento nestes últimos anos da pesquisa sobre a eletroquímica dos semicondutores levará a uma quantidade de novos dispositivos, alguns dos quais, inclusive, para a conversão de energia. A grande variedade das aplicações possíveis, longe de ser casual, é consequência direta da variedade das reações eletroquímicas que são promovidas pelos eletrodos semicondutores.

I.1. Potenciais eletroquímicos e eletrodos de referência

A eletroquímica estuda as reações químicas nas quais há pelo menos um processo envolvendo uma transferência de elétrons com um eletrodo, geralmente metálico. Estas reações são chamadas heterogêneas. Uma reação de redução (ou eletronação) é uma reação na qual o eletrodo cede n elétrons para uma classe de ions (definida espécie oxidada, antes da reação, reduzida, depois, e eletroativa, em geral) e escreve-se:



O eletrodo, neste caso, chama-se catodo. A reação inversa chama-se oxidação (ou de-eletronação), e o eletrodo, no caso, chama-se anodo. O conjunto formado pelas espécies Red e Ox chama-se par redox.

Numa célula eletroquímica tem sempre, no mínimo, dois eletrodos; a parte da célula considerada quando estuda-se a reação que ocorre em um dos eletrodos é chamada habitualmente "half-cell".

Todos os métodos eletroquímicos foram desenvolvidos a partir da simples medida do potencial entre os dois eletrodos de uma célula eletroquímica, ou galvânica (medida potenciométrica). As medidas potenciométricas são baseadas em relações termodinâmicas e, em particular, na equação de Nernst, que relaciona o potencial com a concentração (ou melhor, a atividade) das espécies eletroativas. De acordo com Nernst, numa "half-cell" na qual esteja ocorrendo a reação (A1) pode ser medido um potencial que está relacionado com as atividades (indicadas com os

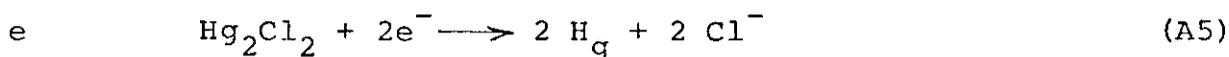
símbolos Ox e Red) dos componentes o par redox da seguinte forma:

$$V = V^{\circ} + RT/nF \ln ([Ox]/[Red]) \quad (A2)$$

onde R é a constante dos gases, T a temperatura do sistema em graus Kelvin, F a constante de Faraday. V° é o potencial da reação (A1) para atividades de ambas as espécies igual a 1 (definido "potencial padrão" ou "standard") e está relacionado com a energia livre (G°) da reação da seguinte forma:

$$V^{\circ} = -\Delta G^{\circ}/nF \quad (A3)$$

Um potencial, entretanto, só pode ser medido com relação a um outro potencial, escolhido como referência. De fato a medida de V é feita, habitualmente, entre dois eletrodos, o eletrodo da "half-cell" em questão, ou indicador, que é capaz de monitorar a atividade das espécies Ox e Red, e um eletrodo de "referência". Este último nada mais é do que um indicador de uma reação bem conhecida e dá um potencial, constante e bem determinado (ou seja padrão), com relação ao qual o potencial do primeiro eletrodo pode ser referido. Exemplos de eletrodos de referência são o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) e o eletrodo de Calomelano saturado (SCE). Estes eletrodos são indicadores das reações



respectivamente.

Os potenciais das reações eletroquímicas são habitualmente medidos em volts com relação ao SHE ou ao SCE, e podem ser tanto positivos como negativos. Para muitas reações os valores dos potenciais padrões V° estão tabelados. Veja-se na ref. 152, por exemplo, os valores de V° (xSHE) para reações em meio aquoso e temperatura ambiente. Nestas condições, o potencial do SCE com relação ao potencial do SHE é aproximadamente igual a +0.24 V.

Maiores detalhes sobre eletrodos de referênciã nas refs. 163 e 164.

I.2. Métodos eletroquímicos

Entre os métodos eletroquímicos destacam-se, pela sua importância, os que estudam a resposta em corrente de um sistema eletroquímico (célula) submetido a uma perturbação, constituída por uma variação controlada de potencial entre um eletrodo (chamado de eletrodo de trabalho) e o eletrodo de referência.

Estes são chamados métodos potenciostáticos. Os métodos que estudam o andamento do potencial dos eletrodos de uma célula submetida a uma passagem controlada de corrente são chamados galvanostáticos; a descrição destes últimos, entretanto, não será abordada neste apêndice.

Em condições potenciostáticas, a variação do potencial pode ser suficientemente lenta para dar ao sistema o tempo de acompanhar esta perturbação, passando através de estados sucessivos de equilíbrio, ou pode ser rápida. No primeiro caso teremos um método "quase-estacionário"; no segundo um método "transiente". Exemplos de métodos quase-estacionário são a polarografia clássica (DC) e a voltametria com eletrodos rotativos; exemplos de métodos transientes são a voltametria cíclica e a cronoamperometria ("potential step perturbation").

Consideremos o estudo da redução de uma espécie eletroativa presente, com concentração C^0 , no eletrólito. Esta reação é descrita pela eq. (A1). Se o método usado for quase-estacionário, pode-se mostrar que, assim que a reação começar, a concentração da espécie Ox tende a zero na superfície do eletrodo e tende a C^0 ao aumentar a distância do eletrodo, mas logo atinge-se um equilíbrio, no qual o perfil da concentração, nas vizinhanças do eletrodo, é independente do tempo. Existindo um gradiente de concentração, a espécie Ox chega ao eletrodo por difusão. Nestas condições pode-se usar a primeira lei de Fick,

e a corrente devida à reação considerada é dada pela igualdade dos fluxos das partículas dos dois lados da interface

$$I/nF = -D (dC/dx)_{x=0} \quad (A6)$$

A lei de Fick, junto às condições de contorno ditadas pelas equações hidrodinâmicas que descrevem o fluxo do eletrólito perto do eletrodo em rotação, foi estudada por Levich em 1942¹⁵¹; ele obteve a seguinte expressão para a corrente estacionária I_L ("limiting current"), devido à reação com um eletrodo de disco em rotação com velocidade angular ω :

$$I_L = 0.62 nFA D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C^o \quad (A7)$$

onde A é a área do disco, D é o coeficiente de difusão da espécie Ox e ν é a viscosidade cinemática do eletrólito.

As vantagens que o eletrodo rotativo oferece são que I_L é independente do tempo, é muito estável e pode ser facilmente calculada. Ademais, I_L pode ser bastante grande (comparada com a corrente do eletrodo gotejante de Hg em polarografia) devido à rápida rotação do eletrodo. O eletrodo rotativo de disco e anel (RRDE) apresenta, como outra vantagem, de poder-se estudar se, durante a reação, são formadas espécies intermediárias. Um tratamento completo do método dos eletrodos rotativos é dado nos livros de Alberly¹⁶¹ e do próprio Levich¹⁶⁰.

Se estudarmos a mesma reação (equação (A1)) com um método transiente¹⁶⁵, obteríamos uma resposta diferente do sistema eletroquímico. A razão é que o perfil de concentração, perto do eletrodo, não é mais independente do tempo. A análise matemática do sistema (para calcular-se a corrente) requer a solução tanto da primeira (eq.(A7)) como da segunda equação de Fick:

$$\partial C/\partial t = D \partial^2 C/\partial x^2 \quad (A8)$$

Uma análise deste tipo foi feita por Randles e Ševcik^{149,150}, no caso de um eletrodo estacionário plano submetido à uma onda

triangular de potencial (voltametria cíclica). Eles encontraram que a corrente, devido à reação de redução, passa por um máximo, I_p , cuja altura varia com a velocidade de varredura do potencial, v , da seguinte forma:

$$I_p = 2.72 \times 10^5 A n^{3/2} D^{1/2} C^o v^{1/2} \quad (A9)$$

Um outro tipo de reação eletroquímica é observado quando ocorre a adsorção, na superfície do eletrodo, das espécies Ox e Red, ou de uma das duas. A reação devida a espécies adsorvidas pode ser estudada com a técnica de voltametria cíclica. É suficiente lembrar, sem entrar em maiores detalhes, que quando ambas as espécies são adsorvidas e não existe, ao mesmo tempo, difusão de espécies eletroativas ao eletrodo, a altura da onda voltamétrica, I_p , varia em função da velocidade de varredura do potencial, v , da seguinte forma¹⁶⁵:

$$I_p = \Gamma / 4RT n^2 F^2 v \quad (A10)$$

onde Γ é a "concentração superficial" das espécies adsorvidas.

O diferente comportamento de I_p em função de v , nos casos descritos nas equações (A9) e (A10), permite distinguir facilmente, com o método da voltametria, reações que são limitadas pela difusão das espécies eletroativas no eletrólito de reações que são limitadas pela presença destas espécies na superfície do eletrodo (fenômeno da adsorção).

Uma descrição mais ampla dos métodos experimentais usados na eletroquímica pode ser encontrada nas refs. 161-165.

APÊNDICE II. BREVE RESENHA CRÍTICA DA BIBLIOGRAFIA SOBRE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS COM ELETRODO SEMICONDUTOR PARA CONVERSÃO DE ENERGIA

Desde 1955 muitas centenas de trabalhos tem sido publicados sobre células fotoeletroquímicas com eletrodos semicondutores. Nesta resenha procuraremos apontar os trabalhos de maior destaque realizados até hoje e os problemas de maior atualidade, na opinião dos autores, no campo da eletroquímica dos semicondutores.

Após as obras pioneiras de Myamlin e Pleskov¹, Brattain e Garrett^{2,3} e Gerischer⁴, Williams⁹³ mostrou que vários semicondutores (n-CdS, n-ZnO, n-CdSe, n-GaAs...), apesar de ser sujeitos à fotocorrosão, apresentam efeito fotovoltaico numa célula eletroquímica. Foi em 1969 que, pela primeira vez, Fujishima, Honda e Kikuchi²¹ mostraram que é possível a eletrólise da água estimulada pela luz (fotoeletrólise) usando um eletrodo de n-TiO₂ (iluminado) e um contra-eletrodo de Pt, num eletrodo aquoso, aplicando um potencial externo de 0.5 V.

Porém, somente após a crise energética de 1973 a fotoeletrólise recebeu atenção como possível alternativa na conversão da energia solar, e vários grupos no mundo começaram a pesquisar estes dispositivos fotoeletroquímicos. Mavroides⁶⁶ mostrou que a eficiência quântica da fotocorrente com luz de 4 eV é alta para o TiO₂, chegando a 80% para eletrodos monocristalinos, e 60% para eletrodos policristalinos ("hot-pressed"). Wrighton ilustrou as propriedades de fotocatalizador e a durabilidade próprias dos eletrodos monocristalinos de TiO₂⁴⁹, inclusive quando é usada luz monocromática de alta intensidade (380 W/cm²). Em 1.76 os grupos de Wrighton⁵⁴, Fujishima²⁵ e Mavroides⁶⁷ publica-

ram separadamente três trabalhos, mostrando que a fotoeletrolise da água é possível, sem aplicar tensão externa, usando eletrodos de SrTiO_3 . Conseqüentemente foi aumentando a procura de outros semicondutores, possivelmente de banda proibida mais adaptada à distribuição em energias dos ftons do espectro solar (cujo máximo está em 1.8 eV, enquanto a banda proibida do SrTiO_3 é de 3.2 eV), para a fotoeletrolise da água. Assim foi descoberto que também eletrodos de KTaO_3 ⁵³ e CaTiO_3 ¹²¹ eletrolizam a água, sem tensão aplicada, quando iluminados com luz de energia maior da energia da banda proibida, que para estes semicondutores é acima de 3 eV.

Os óxidos semicondutores de banda proibida menor (WO_3 ^{72,120}, Fe_2O_3 ⁷⁰, CdO ¹²³) geralmente não apresentam problemas de corrosão, porém necessitam de uma tensão aplicada maior daquela usada para o TiO_2 para a fotoeletrolise da água. Um tratamento teórico da junção WO_3 /eletrólito foi apresentado por Butler⁷³ e confirma a hipótese feita por Gerischer⁴ que a junção semicondutor-eletrólito seja semelhante a uma barreira Schottky. Um segundo modelo formulado por Butler^{78,79} permite calcular a afinidade eletrônica de qualquer semicondutor e prever a tensão a ser aplicada a cada um deles para a fotoeletrolise da água.

Um resumo bastante completo do comportamento experimental da maioria dos semicondutores óxidos como eletrodos para fotoeletrolise foi feito por Kung¹²³. A Fig. 1 A mostra claramente qual é o problema fundamental para os óxidos semicondutores. Existe uma relação linear entre o potencial aplicado mínimo para fotoeletrolise (que coincide com o valor de V_{fb} em relação ao SHE) e a largura da banda proibida de cada material. Quanto menor for a largura da banda proibida do semicondutor (e portanto melhor o aproveitamento da energia solar) maior é o potencial a ser aplicado externamente para se obter a fotoeletrolise. A

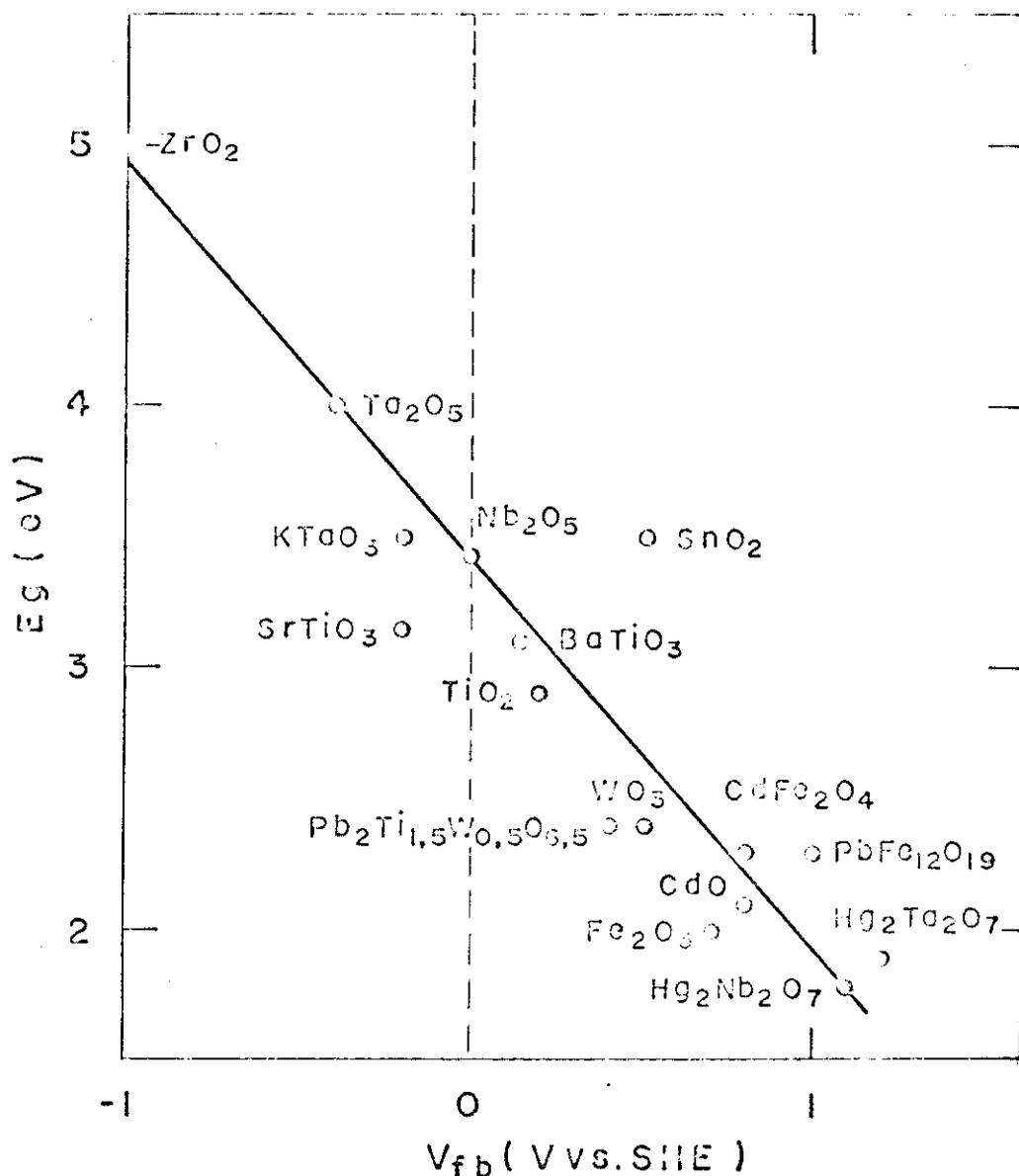


Figura 1A. Relação entre a energia da banda proibida e o potencial de "flat-band" para vários óxidos semicondutores. V_{fb} foi medido com relação a um SHE num eletrólito de pH=13.3. Figura reimpressa a partir do trabalho de Kung. et al.(ref. 123).

explicação física deste fenômeno é a seguinte: em todos os óxidos semicondutores a banda de valência é formada principalmente por elétrons 2p do íon oxigênio, e portanto os potenciais das bandas de valência são similares.

A posição da banda de condução (que coincide praticamente com V_{fb}) será portanto função da largura da banda proibida do material. Em consequência, a diferença de potencial entre a banda de condução e o potencial do SHE (que é o potencial mínimo a ser aplicado externamente para obter a fotoeletrolise) é tanto maior quanto menor for a largura da banda proibida do óxido.

Os semicondutores mais conhecidos, como Si, GaAs, CdS, testados para a fotoeletrolise, resultaram logo inutilizáveis, ou devido à formação, na superfície, de uma espessa película isolante de óxido (Si^7), ou devido à fotocorrosão do próprio eletrodo semicondutor no eletrólito aquoso (GaAs^{7,117}, CdS^{115,116}).

A instabilidade dos semicondutores não óxidos foi o problema de maior importância enfrentado por vários grupos de pesquisadores, principalmente químicos e eletroquímicos. Recentemente, tanto Gerischer¹³ como Bard e Wrighton⁴⁸ chegaram a formular um modelo simples, que discutiremos brevemente, para prever a estabilidade termodinâmica de um fotoeletrodo. A decomposição de um semicondutor em contato com um eletrólito - segundo os autores acima mencionados - é uma reação eletroquímica irreversível ligada com a captura ou a liberação de cargas eletrônicas (decomposição catódica ou anódica, respectivamente). Esta reação pode ser tratada como reversível e é possível atribuir-lhe um potencial termodinâmico redox. Este potencial (que, teoricamente, pode ser calculado a partir de quantidades termodinâmicas de todas as espécies envolvidas na reação) tem que ser comparado com os potenciais das bandas de valência e de condução do semicondutor con-

siderado.

Os quatro casos resultantes possíveis estão mostrados na Fig. 2 A. Infelizmente não se conhecem combinações semicondutor/eletrólito do tipo a (eletrodo estável contra decomposição tanto anódica como catódica); as combinações mais comuns são do tipo b, c, d. A reação de decomposição do eletrodo semicondutor, entretanto, embora possível, pode não se dar, se uma outra reação, energeticamente mais favorável, estiver ocorrendo ao mesmo tempo. Isto é o que acontece durante a oxidação da água devido à iluminação da maioria dos óxidos semicondutores, como mostra a Fig. 3 A. A mesma figura mostra também porque a maioria dos semicondutores não óxidos decompõe-se em eletrólito aquoso, quando iluminados. Uma solução possível do problema da foto-corrosão é dada encontrando reações que possam competir com a decomposição do eletrodo. Em termos práticos, este resultado pode ser conseguido introduzindo no eletrólito espécies redox com potencial termodinâmico suficientemente negativo.

A estabilização de eletrodos de CdS^{52} , CdSe^{64} , CdTe^{58} , GaAs^{63} , conseguida em eletrólito aquoso usando $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$, $\text{Se}_2^{2-}/\text{Se}^{2-}$, $\text{Te}_2^{2-}/\text{Te}^{2-}$, respectivamente, foi justificada posteriormente, de acordo com o modelo mencionado. É importante observar que a estabilização, com este método, de eletrodos semicondutores em eletrólito aquoso comporta a renúncia à fotoeletrólise da água, e a operação da célula eletroquímica sem alterar a composição do eletrólito (funcionamento fotogalvânico). Uma célula fotogalvânica pode, porém, produzir potência elétrica, de uma maneira perfeitamente equivalente às células solares do tipo mais comum.

Os resultados mais prometedores nestes dispositivos, alcançando eficiências de conversão solar de 12%, foram obtidos recentemente com células de GaAs por Heller, Miller e colaborado-

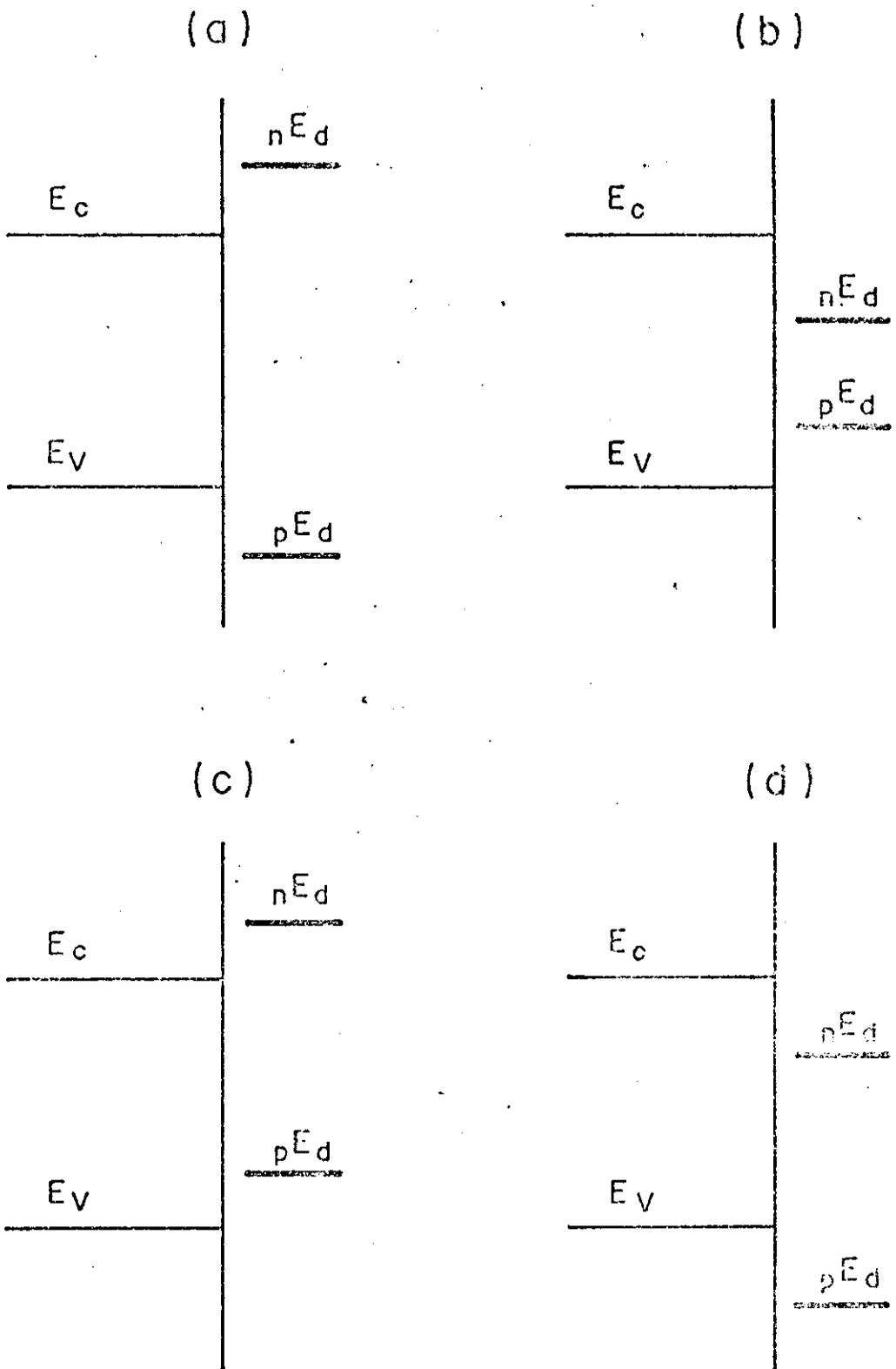


Figura 2A. Posição relativa das bandas de condução E_c e de valência E_v do semiconductor e dos potenciais para decomposição anódica pE_d e catódica nE_d . (a) estável contra decomposição tanto an. com cat.; (b) instável contra decomposição tanto an. como cat.; (c) estável contra dec. cat. e instável contra dec. an.; (d) instável contra dec. cat. e estável contra dec. an. (reimpresso da ref.81).

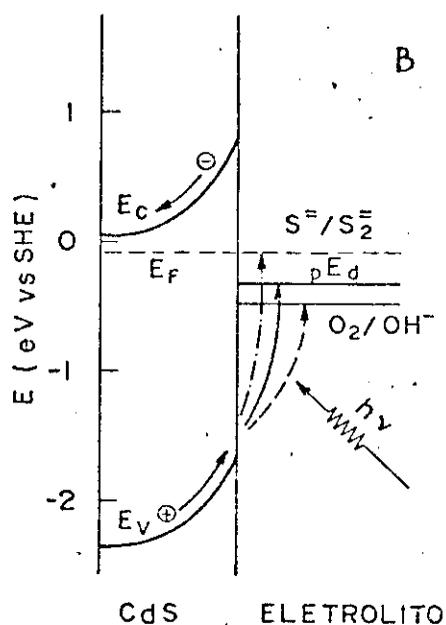
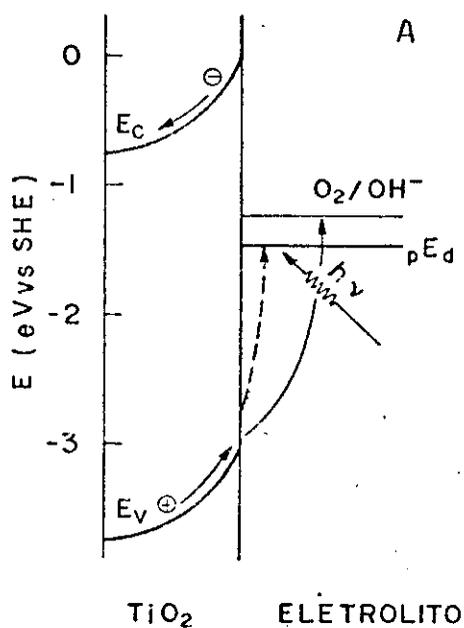


Figura 3A. A Diagrama de energias para o n-TiO₂/Eletrólito aquoso (pH=0): o semiconductor é instável contra decomposição anódica que, entretanto, não ocorre porque a fotooxidação da água é reação energeticamente mais favorável do que a decomposição anódica. B Diagrama de energias para o n-CdS/Eletrólito aquoso (pH=7): a decomposição é mais favorável do que a fotooxidação da água, mas a fotooxidação do S₂⁼ é ainda mais favorável, de modo que o semiconductor é "estabilizado" devido à presença, no eletrólito, do par redox S⁼/S₂⁼.

res⁶⁵.

Células fotogalvânicas com eletrodos estabilizados de Si e Ge, com eficiência solar de alguns por cento, estão sendo estudadas por Wrighton e colaboradores^{59,60}.

Uma outra opção para evitar a decomposição de eletrodos instáveis é de encobrir a superfície deles com uma camada fina de um semicondutor mais estável¹²². Nozik mostrou que, com eletrodos de GaAs encoberto com TiO_2 e de Si encoberto com SnO_2 , obtém-se maior estabilidade e maior "fotopotencial", porém a fotocorrente é reduzida. Kohl e colaboradores³⁸ e Tomkiewicz e Woodall⁸³ conseguiram estabilizar vários semicondutores (n-GaAs, p-GaAs, n-GaP, n-InP, n-CdS, n-GaAlAs) superpondo camadas finas de TiO_2 , porém encontraram que, quando este filme é muito fino, há difusão do eletrólito através dele e, portanto, corrosão do semicondutor-suporte, e quando o filme é mais espesso, ele impede a passagem das cargas minoritárias fotogeradas.

Mencionamos separadamente o trabalho do grupo de Bard, que tem dado uma importante contribuição ao estudo eletroquímico dos eletrodos semicondutores com a série de publicações "Semiconductor Electrodes"²⁸⁻⁴⁵.

Eletrodos tanto monocristalinos^{29-31,38,40,41,43-45} como policristalinos^{28,45,46,50,52,55} tem sido estudados em eletrólitos aquosos^{28,32,33,37-39,41,42} bem como não aquosos^{29-31,40,41,44,45}. Os eletrólitos não aquosos, entre outras vantagens, permitem o estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos semicondutores numa faixa mais ampla de potenciais e acarretam menores problemas de corrosão do que os eletrólitos aquosos. Nos eletrólitos aquosos, fotoreações competindo com a oxidação da água podem, além de estabilizar alguns semicondutores, levar a produtos sintéticos de algum interesse. Este processo é chamado de fotoeletrosíntese³⁹. Vários semicondutores óxidos, por exemplo, podem

funcionar como fotoeletrodos na "eletrólise de Kolbe ", sintetizando hidrocarbonetos e CO_2 a partir de ácidos carboxílicos^{43,46}.

Entre os trabalhos recentes de maior interesse, citamos o de Tributsch¹²⁴ sobre os eletrodos de MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 ("layer compounds"), estáveis e razoavelmente eficientes em eletrólito básico. A absorção dos ftons, nestes materiais, excita uma transição d-d dos ions metálicos invés do que a transferência do eletron do anion para o cation, típica da maioria dos outros semicondutores. Acredita-se que o diferente mecanismo da fotoexcitação dos "layer compounds" seja a causa da estabilidade destes eletrodos semicondutores.

1. V. Myamlin e Y. Pleskov, Electrochemistry of Semiconductors, Plenum Press, N.Y. (1967)
2. W.H. Brattain e C.G.B. Garrett, Bell System Tech. J. 34, 129 (1955)
3. W.H. Brattain e C.G.B. Garrett, Phys. Rev. 99, 376 (1955)
4. H. Gerischer, em Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Ed. P. Delahay, Vol.1, p. 139, Interscience, N.Y. (1961)
5. H. Gerischer, em Physical Chemistry: An Advanced Treatise, Ed. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Vol. 9A, Academic Press, N.Y. (1970)
6. H. Gerischer, J. Electrochem. Soc. 113, 1174 (1966)
7. H. Gerischer e W. Mendt, Electrochim. Acta 13, 132 (1968)
8. H. Gerischer, Surf. Sci. 18, 97 (1969)
9. B. Pettinger, H.R. Schöppel e H. Gerischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 450 (1974)
10. B. Pettinger, H.R. Schöppel, T. Yokoyama e H. Gerischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 1024 (1974)
11. H. Gerischer e J. Gobrecht, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 327 (1976)
12. H. Gerischer, Proc. 1st Conf. on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Academic Press, N.Y. (1976)
13. H. Gerischer, J. Electroanal. Chem. 82, 133 (1977)
14. H. Gerischer, em Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells, The Electrochem. Soc., Vol. 77,3, p.1 (1977)
15. H. Gerischer, Proc. Symp. on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, The Electrochem. Soc., Philadelphia (1977)

16. H. Gerischer, em Solar Energy Conversion, Topics in Applied Physics, Ed. B.O. Seraphin, Vol. 31, Springer, Berlin (1979)
17. E.C. Dutoit, R.L. Van Meirhaege e F. Cardon, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 1206 (1975)
18. E.C. Dutoit, F. Cardon e W.P. Gomes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 475 (1976)
19. E.C. Dutoit, F. Cardon e W.P. Gomes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1285 (1976)
20. W.P. Gomes e F. Cardon, em Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells, The Electrochem. Soc., Vol. 77,3, p.120 (1977)
21. A. Fujishima, K. Honda e S. Kikuchi, J. Chem. Soc. Japan 72, 108 (1969)
22. A. Fujishima, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 1148 (1971)
23. A. Fujishima, K. Honda, J. Chem. Soc. Japan 74, 355 (1971)
24. A. Fujishima, K. Honda, Nature 238, 37 (1972)
25. T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Japan 49, 355 (1976)
26. T. Inoue, T. Watanabe, A. Fujishima e K. Honda, em Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells, The Electrochem. Soc., Vol. 77,3, p.210 (1977)
27. T. Inoue, T. watanabe, A. Fujishima, K. Honda e k. Kohayakawa, J. Electrochem. Soc. 124, 719 (1977)
28. K.L. Hardee, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 122, 739 (1975)
29. S.N. Frank, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 97, 7427 (1975)
30. D. Laser, A.J. Bard, Chem. Phys. Lett. 34, 605 (1975)
31. D. Laser, A.J. Bard, J. Phys. Chem. 80, 459 (1976)
32. K.L. Hardee, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 123, 1024 (1976)
33. D. Laser, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 123, 1027 (1976)
34. D. Laser, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 123, 1828 (1976)
35. D. Laser, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 123, 1833 (1976)
36. D. Laser, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 123, 1837 (1976)

37. K.L. Hardee, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 124, 215 (1977)
38. P.A. Kohl, S.N. Frank, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 124, 225 (1977)
39. S.N. Frank, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 99, 4667 (1977)
40. P.A. Kohl, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 99, 7531 (1977)
41. R.N. Noufi, P.A. Kohl, S.N. Frank, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 125, 246 (1978)
42. R.N. Noufi, P.A. Kohl, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 125, 375 (1978)
43. P.A. Kohl, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 126, 59 (1979)
44. P.A. Kohl, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 126, 59 (1979)
45. P.A. Kohl, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 126, 603 (1979)
46. B. Kraeutler, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 100, 5985 (1978)
47. A.J. Bard, M.S. Wrighton, em Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells, The Electrochem. Soc., Vol. 77,3, p. 195 (1977)
48. A.J. Bard, M.S. Wrighton, J. Electrochem. Soc. 124, 1706 (1977)
49. M.S. Wrighton, D.S. Ginley, P.T. Wolczanski, A.B. Ellis, D.L. Morse, A. Linz, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72, 1518 (1975)
50. J.M. Bolts, M.S. Wrighton, J. Phys. Chem. 80, 2641 (1976)
51. M.S. Wrighton, D.L. Morse, A.B. Ellis, D.S. Ginley, H.B. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc. 98, 44 (1976)
52. A.B. Ellis, S.W. Kaiser, M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 98, 1635 (1976)
53. A.B. Ellis, S.W. Kaiser, M.S. Wrighton, J. Phys. Chem. 80, 1325 (1976)
54. M.S. Wrighton, A.B. Ellis, P.T. Wolczanski, D.L. Morse, H.B. Abrahamson, D.S. Ginley, J. Am. Chem. Soc. 98, 2774 (1976)
55. A.B. Ellis, Ph.D. Thesis, Cal. Inst. Tech. (1977)
56. A.B. Bocarsly, J.M. Bolts, P.G. Cummins, M.S. Wrighton, Appl. Phys. Lett. 31, 568 (1977)

57. M.S. Wrighton, P.T. Wolczanski, A.B. Ellis, J. Solid State Chem. 22, 17 (1977)
58. A.B. Ellis, P.W. Kaiser, M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 99, 2839 (1977)
59. J.M. Bolts, M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 100, 5257 (1978)
60. M.S. Wrighton, J.M. Bolts, A.B. Bocarsly, M.C. Palazzotto, E.G. Walton, J. Vac. Sci. Tech. 15, 1429 (1978)
61. M.S. Wrighton, R.G. Austin, A.B. Bocarsly, J.M. Bolts, O. Haas, K.D. Legg, L. Nadjo, M.C. Palazzotto, J. Am. Chem. Soc. 100, 1602 (1978)
62. B. Miller, A. Heller, M. Robbins, S. Menezes, K.C. Chang, J. Thomson, J. Electrochem. Soc. 124, 1019 (1977)
63. K.C. Chang, A. Heller, B. Schwartz, S. Menezes, B. Miller, Science 196, 1097 (1977)
64. A. Heller, A.P. Schwartz, R.G. Vadimsky, S. Menezes, B. Miller, J. Electrochem. Soc. 125, 1156 (1979)
65. B.A. Parkinson, A. Heller, B. Miller, Appl. Phys. Lett. 33, 521 (1978)
66. J.C. Mavroides, D.I. Tchernev, J.A. Kafalas, D.F. Kolesar, Mat. Res. Bull. 10, 1023 (1975)
67. J.C. Mavroides, J.A. Kafalas, D.F. Kolesar, Appl. Phys. Lett. 28, 241 (1976)
68. J.G. Mavroides, em Semiconductor-Liquid Solar Cells, p.84, The Electrochem. Soc., Vol. 77,3 (1977)
69. J.G. Mavroides, V.E. Zeiger, G. Dresselhaus, J.A. Kafalas, D.F. Kolesar, Proc. Symp. on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, Philadelphia (1977)
70. J.G. Mavroides, D.F. Kolesar, J. Vac. Sci Tech. 15, 538 (1978)
71. R.D. Nasby, R.K. Quinn, Mat. Res. Bull. 11, 985 (1976)
72. M.A. Butler, R.D. Nasby, R.K. Quinn, Sol. St. Comm. 19, 1011 (1976)

73. M.A. Butler, J. Appl. Phys. 48, 1914 (1977)
74. M.A. Butler, D.S. Ginley, Chem. Phys. Lett. 47, 319 (1977)
75. M.A. Butler, D.S. Ginley, J. Appl. Phys. 48, 2019 (1977)
76. M.A. Butler, D.S. Ginley, J. Appl. Phys. 48, 3070 (1977)
77. M.A. Butler, D.S. Ginley, Nature 273, 524 (1978)
78. D.S. Ginley, M.A. Butler, J. Electrochem. Soc. 125, 1968 (1978)
79. M.A. Butler, D.S. Ginley, J. Electrochem. Soc. 125, 228 (1978)
80. D.S. Ginley, M.A. Butler, Chem. & Engr. News, Letter to the Editor 54, 35 (1976)
81. M.A. Butler, D.S. Ginley, em Principles of Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, submetido a J. Vac. Sci. Tech.
83. M. Tomkiewicz, J.M. Woodall, Science 196, 990 (1977)
84. M. Tomkiewicz, J.M. Woodall, J. Electrochem. Soc. 124, 1436 (1977)
85. M. Tomkiewicz, The Electrochemical Society, Vol. 77,3 (1977)
86. M. Tomkiewicz, H. Fay, Appl. Phys. 18, 1 (1979)
87. M. Tomkiewicz, "The Potential Distribution at TiO_2 -aqueous electrolyte Interface"; e "Relaxation Spectrum Analysis of Semiconductor-Electrolyte Interface- TiO_2 "; trabalhos não publicados.
88. A.J. Nozik, Appl. Phys. Lett. 30, 567 (1977)
89. A.J. Nozik, Ann. Rev. Phys. Chem. 29, 189 (1978)
90. A.J. Nozik, Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf., Zürich, 21/08/78, p. 1217
91. A.J. Nozik, Proc. 2nd Int. Conf. on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, August 1978, Cambridge, England
92. F. Williams, A.J. Nozik, Nature 271, 137 (1978)
93. R. Williams, J. Chem. Phys. 32, 1505 (1960)
94. R. Williams, J. Electrochem. Soc. 114, 1173 (1967)

95. L.A. Harris, R.H. Wilson, J. Electrochem. Soc. 123, 1010
(1976)
96. R.H. Wilson, J. Appl. Phys. 48, 4292 (1977)
97. R.H. Wilson, The Electrochem. Soc., Vol. 78,1, p.1038 (1978)
98. L.A. Harris, R.H. Wilson, Ann. Rev. Mat. Sci. 8, 99 (1978)
99. R.H. Wilson, L.A. Harris, M.E. Gerstner, J. Electrochem. Soc.
126, 844 (1979)
100. L.A. Harris, M.E. Gerstner, R.H. Wilson, J. Electrochem. Soc.
126, 850 (1979)
101. Franco Decker, 29a Reunião da SBF, São Paulo, 1977
102. J.F. Julião, Franco Decker, R. Brenzikofer, M. Abramovich,
submetido ao J. Electrochem. Soc.
103. B. Parkinson, Franco Decker, J.F. Julião, M. Abramovich,
H.C. Chagas, Electrochim. Acta, aceito para publicação
104. Franco Decker, J.F. Julião, M. Abramovich, Appl. Phys. Lett.,
aceito para publicação
105. Franco Decker, J.F. Julião, H.C. Chagas, M. Abramovich,
3la Reunião da SBF, Fortaleza, 1979
106. Franco Decker, J.F. Julião, M. Abramovich, 156th Meeting of
the Electrochemical Society, Vol. 79,2 (1979)
107. M.A. Butler, M. Abramovich, Franco Decker, J.F. Julião,
156th Meeting of the Electrochemical Society, Vol. 79,2
(1979)
108. J.F. Julião, Tese de Doutorado, em preparação, Universi-
dade Estadual de Campinas (1979)
109. H.C. Chagas, Ciência e Cultura, 29, 601 (1979)
110. A.K. Ghosh, R.B. Lauer, R.R. Addis, Phys. Rev. B 8,4842
(1973)
111. A.K. Ghosh, P.H. Maruska, J. Electrochem. Soc. 124, 1516
(1977)
112. P.H. Maruska, A.K. Ghosh, Solar Energy 20, 443 (1978)

113. H. Morisaki, M. Hariya, K. Yazawa, Appl. Phys. Lett. 30,
7 (1977)
114. H. Morisaki, K. Yazawa, Appl. Phys. Lett. 33, 1013 (1978)
115. K. Bohenkamp, H.J. Engell, Z. Electrochem. 61, 1184 (1957)
116. U. Harten, Z. Naturforsch. 16a, 1401 (1961)
117. W.W. Harvey, J. Electrochem. Soc. 114, 472 (1967)
118. M. Gleria, R. Memming, J. Electroanal. Chem. 65, 163 (1975)
119. J.L. Desplat, J. Appl. Phys. 47, 5102 (1976)
120. G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen, Nature 260, 312 (1976)
121. D.I. Tchernev, Proc. Int. Conf. on the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, London, Ontario, 1976
122. S. Wagner, J. Shay, Appl. Phys. Lett. 31, 446 (1977)
123. H.H. Kung, H.S. Jarret, A.W. Sleight, A. Ferretti, J. Appl. Phys. 48, 2463 (1977)
124. H. Tributsch, J. Electrochem. Soc. 125, 1086 (1978)
125. D. Laser, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 126, 475 (1979)
126. N.F. Mott, Proc. R. Soc. A171, 27 (1939)
127. W. Schottky, Z. Physik 118, 539 (1942)
128. W. Schottky, Z. Physik 113, 367 (1939)
129. D. Davydov, J. Phys. USSR 1, 167 (1939)
130. D.C. Cronmeyer, Phys. Rev. 87, 876 (1952)
131. P.D.S. St. Pierre, J. Am. Ceram. Soc. 35, 188 (1952)
132. C.H. Moore, Trans. Am. Inst. Mining Met. Petrol Engrs. 184,
194 (1949)
133. J.P. Remeika, J. Am. Chem. Soc. 76, 940 (1954)
134. A. Von Hippel, J. Kalnajs, W.B. Westphal, J. Phys. Chem. Solids 23, 779 (1962)
135. J. Yahia, Phys. Rev. 130, 1711 (1963)
136. B.W. Faughnam, Z.J. Kiss, Phys. Rev. Lett. 21, 1331 (1968)
137. G.J. Hill, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), 2, 1, 1151
(1968)

138. O.W. Johnson, Phys. Rev. 136, A284 (1964)
139. V.N. Bogomolov, D.N. Mirlin, Zh ETF Pis'ma 5, 293 (1964)
140. V.N. Bogomolv, E.K. Kudinov, D.N. Mirlin, Yu.A. Fiskov, Sov. Phys. - Sol. State 9, 1630 (1968)
141. P.I. Kingsbury, W.D. Ohlsen, O.W. Johnson, Phys. Rev. 175, 1099 (1968)
142. O.W. Johnson, comunicação particular
143. O.W. Johnson, W.D. Ohlsen, P.I. Kingsbury, Phys. Rev. 175, 1192 (1968)
144. K. Mizushima, M. Tanaka, S. Iida, J. Phys. Soc. Japan 32, 1519 (1972)
145. P.O. Andersson, E.L. Kollberg, A. Jelensky, J. Phys. C - Sol. State Phys. 7, 1868 (1974)
146. J. González, J. González-Basurto, F. Sánchez-Sinencio, J.S. Helman, A. Reyes-Flotte, J. Appl. Phys. 49, 4509 (1978)
147. M.P. Thekaekara, Solar Energy 18, 309 (1976)
148. A. Sheklein, Geliotekhnika 3, 28 (1967)
149. A. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Commun. 13, 349 (1943)
150. J.E.B. Randles, Trans. Faraday Soc. 44, 327 (1948)
151. V.G. Levich, Acta Physicochim. URSS 17, 257 (1942)
152. W.M. Latimer, Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions, Prentice-Hall Inc., N.Y. (1952)
153. I.M. Kolthoff, C.S. Miller, J. Am. Chem. Soc. 63, 1013 (1941)
154. A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J.O'M. Bockris, J. Chem. Phys. 45, 4057 (1966)
155. A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc. 114, 466 (1967)
156. A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J.O'M. Bockris, J. Electro-

- chem. Soc. 114, 1107 (1967)
157. F. Lohman, Z. Naturforsch. Teil A 22, 843 (1967)
158. J.P. Hoare, em The Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements, p.210, M. Dekker, N.Y. (1973)
159. W.A. Gerrard, L.M. Rouse, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1155 (1978)
160. V.G. Levich, Physiochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, N.Y. (1962)
161. W.L. Albery, M.L. Hitchman, Ring-disc Electrodes, Clarendon, Oxford (1971)
162. J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press, N.Y. (1970)
163. D.T. Sawyer, J.L. Roberts, Experimental Electrochemistry for Chemists, Wiley, N.Y. (1974)
164. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner, Interfacial Electrochemistry, Addison-Wesley, London (1975)
165. D.D. Macdonald, Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, N.Y. (1977)