

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
ELETRODOS DE TITANATOS PARA APLICAÇÃO
EM CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR

Bárbara Santos de Miranda

Orientadora: Claudia Longo

Campinas

2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

M672p	<p>Miranda, Bárbara Santos de. Preparação e caracterização de eletrodos de titanatos para aplicação em conversão de energia solar / Bárbara Santos de Miranda. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.</p> <p style="text-align: center;">Orientadora: Claudia Longo.</p> <p style="text-align: center;">Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Titanato. 2. Eletrodo semicondutor. 3. Fotoatividade. I. Longo, Claudia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: Preparation and characterization of titanate electrodes for solar energy conversion

Palavras-chaves em inglês: Titanate, Semiconductor electrode, Photoactivity

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Claudia Longo (orientadora), Lauro Tatsuo Kubota (IQ-UNICAMP), Silmara das Neves (USF-Itatiba)

Data de defesa: 20/02/2009

Toda uma corrente de acontecimentos brota da decisão, fazendo surgir a nosso favor toda a sorte de incidentes, encontros e assistência material que nenhum homem sonharia que viesse em sua direção. Qualquer coisa que possa fazer, ou sonhe que possa fazer, comece a fazê-la agora. A ousadia tem em si genialidade, força e magia.

Johann Wolfgang von Goethe

Aos meus Pais, Lucinha e Sergio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, aos meus Pais e à minha Família pela oportunidade de fazer o que gosto!

À Professora Claudia Longo pela sua dedicação, paciência e amizade.

À CAPES pela bolsa.

Aos funcionários do Instituto de Química, que de alguma maneira ajudaram durante esses dois anos. Principalmente à Bel, à Raquel pelas análises de XRD e ao Daniel pelas imagens de SEM.

Aos meus amigos de Laboratório. Alanita, Haroldo e Reginaldo, o negócio é o seguinte, a convivência com vocês tornou meus dias melhores. Vocês deixaram de ser colegas para serem amigos, confidentes e cúmplices. À Marina pela alegria e ajuda nas horas mais tensas. Aos ICs, Érika, Laura, Fernando e Marcus que deixaram meus dias mais engraçados e divertidos. Aos amigos Flávio e Thiaginho!

Aos meus amigos que ficaram em casa, Flavinha, Karla, Hariadne, Paulinha, Luiz e Bruno, por sempre poder contar com a amizade de vocês. À Vandinha por continuar minha amiga mesmo depois de vivermos juntas.

Aos meus primos, Hélio, Carol, Isabela, Mela, Leo, Pedro, Bia e Gabriel, pela amizade eterna. Principalmente à Carol, por me fazer companhia enquanto o mundo dormia. À pequena Beatriz por encher nossa família de alegria!

Aos meus Tios e Avós, por todos os mimos, conselhos, todo carinho, amor e orgulho que sentem de mim. Tenho certeza que não mereço tanto, e por isso agradeço a Deus ca-da-pe-da-ci-nho do que recebi.

Aos meus irmãos amados. À Alessandra por ter voltado à minha vida. Ao meu irmão Marcelo e minha cunhada Sheila por terem tanto carinho por mim que não sei nem como retribuir. Obrigada! Ao Daniel, meu exemplo, meu incentivo, meu amigo incondicional e por ser pai do Pedro. À minha irmã Marina, linda artista, meu amor por você é incondicional!

Ao meu melhor amigo, Vitor. O amor que eu escolhi. Tenho tanto a agradecer! Onde estaria essa dissertação se não fosse por você? Obrigada por tudo! Agradeço por todo esse amor e por compartilharmos nossas vidas!

Aos meus Pais, Lucinha e Sergio. Pelos ensinamentos de uma vida inteira! Pelo maior amor que alguém pode sentir nesse mundo! Vocês sempre foram meus exemplos de caráter, conduta, dedicação, amor incondicional e sacrifício. Quantos sacrifícios... O da própria vida, pra me fazer chegar até onde eu possa alcançar... OBRIGADA!

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA:

Bacharel em Química - Instituto de Química - Universidade de Brasília; Maio de 2002 a Agosto de 2006.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA:

Artigos completos publicados em periódicos:

- Prado, Alexandre Gustavo Soares Do ; Miranda, B. S. ; Zara, Luiz Fabricio . Adsorption and thermochemical data of divalent cations onto silica gel surface modified with humic acid at solid/liquid interface.. *Journal Of Hazardous Materials*, v.120 p. 243-247, 2005.
- Miranda, B. S. ; Jacintho, Guilherme Vianna de Melo ; Prado, Alexandre Gustavo Soares Do ; Dias, J. A. . Attachment of two distinct humic acids onto silica gel surface. *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, v. 242, p. 137-143, 2004.
- Miranda, B. S. ; Jacintho, Guilherme Vianna de Melo ; Prado, Alexandre Gustavo Soares Do . Interaction of indigo carmine dye with silica modified with humic acids at solid/liquid interface. *Surface Science*, v.542, p. 276-282, 2003.

Resumos publicados em Anais de Congressos

- Miranda, B. S. ; Oliveira, Haroldo Gregório ; Longo, Claudia . Preparation and characterization of titanate electrode for application in solar energy conversion. In: 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2008, Foz do Iguaçu. *Book of Abstracts - Electrochemistry for a Healthy Planet*, 2008.
- Miranda, B. S. ; Souza, Jurandir Rodrigues ; Longhin, Sandra Regina . Otimização da degradação da amoxicilina por Fenton. In: III Encontro Nacional de Química Ambiental, 2006, Cabo Frio, 2006
- Miranda, B. S. ; Souza, Jurandir Rodrigues ; Longhin, Sandra Regina . Estudo comparativo da degradação da amoxicilina por POA's. In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas, 2005.
- Miranda, B. S. ; Souza, Jurandir Rodrigues ; Longhin, Sandra Regina . Degradação de substâncias recalcitrantes: aplicação à amoxicilina e ampicilina presentes em efluentes industriais. XI- Congresso de Iniciação Científica da UnB, 2005, Brasília, 2005.
- Miranda, B. S. ; Longhin, Sandra Regina ; Souza, Jurandir Rodrigues . Degradação de amoxicilina (AMX) e ampicilina (AMP) utilizando processos oxidativos avançados

(POA). In: III Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2005, Campinas, 2005.

- Miranda, B. S. ; Jacintho, Guilherme Vianna de Melo ; Prado, Alexandre Gustavo Soares Do . Ancoramento de ácidos húmicos na superfície da sílica gel . In: ENQAmb - Encontro Nacional de Química Ambiental, 2003, Brasília, 2003.

- Miranda, B. S. ; Jacintho, Guilherme Vianna de Melo ; Prado, Alexandre Gustavo Soares Do . Adsorção do corante índigo de carmina por sílicas modificadas com ácidos húmicos.. In: ENQAmb - Encontro Nacional de Química Ambiental, 2003, Brasília, 2003.

- Miranda, B. S. ; Prado, Alexandre Gustavo Soares Do ; Rezende, Maria Olímpia de Oliveira . Comportamento da interação de ácidos húmicos com cátions divalentes. In: XII-Encontro nacional de Química Analítica, 2003, São Luis, 2003.

- Miranda, B. S. ; Prado, Alexandre Gustavo Soares Do ; Jacintho, Guilherme Vianna de Melo ; Zara, Luiz Fabricio . Estudo da adsorção de metais divalentes imobilizados na superfície da sílica gel.. In: XII-Encontro nacional de Química Analítica, 2003, São Luis, 2003.

- Miranda, B. S. ; Prado, Alexandre Gustavo Soares Do ; Jacintho, Guilherme Vianna de Melo . Interaction of indigo carmine dye with silica modified with humic acids at solid/liquid interface.. In: 11th International Conference on Surface and Colloid Science, 2003, Foz do Iguaçu, 2003.

- Miranda, B. S. ; Prado, Alexandre Gustavo Soares Do ; Jacintho, Guilherme Vianna de Melo . Interação do corante índigo de carmina com sílica gel modificada com ácidos húmicos.. In: XII-Encontro nacional de Química Analítica, 2003, São Luis, 2003.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS:

- 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2008.

- III Encontro Nacional de Química Ambiental. 2006.

- 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2005.

- XI Congresso de Iniciação Científica da UnB. 2005.

- XXIII ENEQUI - Encontro Nacional dos Estudantes de Química. 2004.

- 12º Encontro Nacional de Química Analítica. 2003.

- II Encontro Nacional de Química Ambiental. 2003.

RESUMO

As propriedades de eletrodos de filmes finos e porosos dos titanatos, $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$; $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ e $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ foram investigadas, visando sua aplicação em dispositivos para conversão de energia solar. Os titanatos foram sintetizados por reações de estado sólido, pelo aquecimento de misturas de TiO_2 e K_2CO_3 seguida por tratamento com HCl para a troca iônica e lavagem com água. Análises por Difração de Raios-X indicaram a presença dos precursores, sugerindo que a reação de estado sólido não foi completa. Dependendo das condições de síntese, obtiveram-se produtos com estrutura e morfologia muito distintos. O aquecimento de $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ 2:1 a 640°C por 8 horas resultou na mistura $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, constituído por bastões (100 nm de diâmetro, 500 nm de comprimento) e partículas esféricas. Bastões com mesmo diâmetro e comprimento de $5\text{ }\mu\text{m}$ foram observados para $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (razão molar de reagentes 4:1, 800°C por 2 horas). Para o $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, sintetizado a partir da razão 8:1 sob 1100°C por 4 horas, observaram-se predominantemente folhas. A Energia de *band gap* foi estimada em $3,5\text{ eV}$ para o $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ e $3,2\text{ eV}$ para os outros titanatos. Filmes porosos dos titanatos foram depositados em eletrodos transparentes. Na ausência de irradiação, em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1\text{ M}$, os eletrodos apresentaram corrente capacitiva baixa e reações de desprendimento de hidrogênio e de oxigênio em $-0,1\text{ V}$ e $1,3\text{V}$; em $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, observou-se a reversibilidade da reação redox apenas em velocidades de varredura $< 1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Sob irradiação policromática, os eletrodos apresentaram fotocorrente positiva e potencial de circuito aberto negativo, comportamento típico de semicondutor de tipo-n. No estudo de possíveis aplicações para o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, observou-se baixa atividade fotocatalítica para a degradação de fenol. Este eletrodo apresentou, porém, alta adsorção para um corante de rutênio, resultado promissor para aplicação em células solares de semicondutor sensibilizado por corante.

ABSTRACT

Thin porous films electrodes of titanates $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ and $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ were prepared and investigated. The titanates were synthesized through solid state reactions by heating mixtures of TiO_2 and K_2CO_3 ; after HCl treatment for ion exchange, the samples were rinsed with water. X-ray diffraction and scanning electron microscopy indicated that, depending on the synthesis conditions, different titanates were obtained. Also, precursors were identified, meaning the solid state reaction was not complete. Heating of $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ 2:1 at 640°C for 8 hours resulted on the mixture $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, composed by rods (100 nm diameter, 500 nm length) and spherical particles. Rods with the same diameter and 5 μm length were observed for $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (molar ratio of reagents 4:1, 800°C for 2 hours). For $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, synthesized from ratio 8:1 at 1100°C for 4 hours, mainly sheets were observed. Band gap energy was estimated at 3,5 eV for $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ and 3,2 eV for the others titanates. Thin porous films of titanate were deposited on transparent electrodes. In the dark, the electrodes presented low capacitive current and hydrogen and oxygen evolution reactions at $-0,2\text{V}$ and $1,4\text{V}$ (vs. Ag/AgCl) in Na_2SO_4 0,1 M aqueous solution; also, the reversibility of redox reaction in $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, was observed only at slow scanning rates. Under polychromatic irradiation, the electrodes presented positive photocurrents and negative open circuit potential, a typical behavior of n-type semiconductor. Studies of possible applications for the $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ electrode revealed low activity for phenol photocatalytic degradation. Nevertheless, this electrode showed high adsorption of a ruthenium-based dye, a promising result for application on dye-sensitized solar cells.

ÍNDICE

<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>xii</i>
<i>LISTA DE TABELAS</i>	<i>xv</i>
<i>ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS</i>	<i>xvi</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1. Estrutura e síntese de titanatos	7
3.2. Possíveis aplicações para o eletrodo de titanato	9
3.3. Óxidos semicondutores para remoção de poluentes persistentes por Fotocatálise Heterogênea	10
3.4. Fotocatálise Heterogênea com TiO ₂	11
3.5. As células solares de TiO ₂ /corante	13
4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATOS	17
4.1. Influência do tratamento térmico no rendimento da síntese de K ₂ Ti ₂ O ₅	17
4.1.1. Preparação das amostras	17
4.1.2. Características das amostras de K ₂ Ti ₂ O ₅	18
4.2. Síntese e caracterização dos titanatos H ₂ Ti ₂ O ₅ , H ₂ Ti ₄ O ₉ e H ₂ Ti ₈ O ₁₇	24
4.2.1. Procedimento para preparação das amostras	24
4.2.2. Características morfológico-estruturais dos titanatos	25
5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE TITANATOS	35
5.1. Procedimento experimental	35
5.2. Resultados e Discussão	36
5.2.1. Caracterização morfológica dos eletrodos	36
5.2.2. Propriedades eletroquímicas na ausência de radiação	43
5.2.3. Propriedades eletroquímicas sob irradiação	5□
6. POSSÍVEIS APLICAÇÕES PARA OS ELETRODOS DE TITANATO.	57
6.1. Experimental	58
6.1.1. Aplicação na degradação de fenol por fotocatalise heterogênea	59
6.1.2. Aplicação como fotoeletrodo em células solares	59
6.2. Resultados e discussão	60
6.2.1 - Avaliação da degradação de fenol	6□
6.2.2. Aplicação como fotoeletrodo em células solares.	63
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1: Distribuição do fornecimento de energia primária para o Brasil (a) e para os Estados Unidos da América (b) em 2006. Fonte: International Energy Agency.	2
---	---

Capítulo 3

Figura 3.1. Representação das lamelas do titanato de potássio	8
Figura 3.2. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de banda proibida (band gap).	12
Figura 3.3. Representação de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 /corante e dos processos envolvidos na conversão de energia solar em eletricidade.	15

Capítulo 4

Figura 4.1: Difractogramas de raios-X obtidos para os produtos da reação em estado sólido de TiO_2 e K_2CO_3 a 64°C durante 8 horas (amostra A), após dois períodos de 4 horas (amostra B) e após 4 períodos de 2 horas (amostra C).	19
Figura 4.2. Imagens de SEM de uma amostra de TiO_2 Degussa P-25.	21
Figura 4.3: Imagens de SEM para a amostra A, resultante da reação em estado sólido de TiO_2 e K_2CO_3 a 64°C durante oito horas ininterruptas.	21
Figura 4.4: Imagens de SEM para a amostra B, resultante da reação em estado sólido de TiO_2 e K_2CO_3 a 64°C por dois períodos de quatro horas.	22
Figura 4.5. Imagens de SEM para a amostra C, resultante da reação em estado sólido de TiO_2 e K_2CO_3 após quatro séries de duas horas a 64°C .	23
Figura 4.6: Difractogramas de raios-X obtidos para amostras de TiO_2 Degussa e (a) $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$; (b) $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; (c) $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. Os difractogramas para os três titanatos foram comparados em (d)	26

Figura 4.7. Imagens de SEM para a amostra de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$, obtida pela síntese de $TiO_2:K_2CO_3$ 2:1 a $64^\circ C$ por 8 h, seguido de troca iônica com HCl.	28
Figura 4.8. Imagens de SEM para amostra de $H_2Ti_4O_9$, obtida pela síntese de $TiO_2:K_2CO_3$ 4:1 a $8^\circ C$ por 2 h, seguido de troca iônica com HCl.	30
Figura 4.9. Imagens de SEM para amostra de $H_2Ti_8O_{17}$, obtida pela síntese de $TiO_2:K_2CO_3$ 8:1 a $11^\circ C$ por 4 h, seguido de troca iônica com HCl.	31
Figura 4.10 Espectros de reflectância difusa no UV-Vis para amostras dos titanatos $H_2Ti_2O_5 / H_2Ti_4O_9$ (a); $H_2Ti_4O_9$ (b); $H_2Ti_8O_{17}$ (c) e para TiO_2 Degussa P-25 (d).	32

Capítulo 5

Figura 5.1: Curvas termogravimétricas para amostras dos titanatos $H_2Ti_2O_5 / H_2Ti_4O_9$ (a); $H_2Ti_4O_9$ (b); $H_2Ti_8O_{17}$ (c) e comparação das três curvas termogravimétricas (d).	37
Figura 5.2: Imagens de SEM de uma amostra do filme de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$.	40
Figura 5.3: Imagens de SEM de uma amostra do filme de $H_2Ti_4O_9$.	41
Figura 5.4: Imagens de SEM de uma amostra do filme de $H_2Ti_8O_{17}$.	42
Figura 5.5: Variação do potencial de circuito aberto com o tempo para eletrodos de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$; $H_2Ti_4O_9$ e $H_2Ti_8O_{17}$ em solução aquosa de Na_2SO_4 1 M.	43
Figura 5.6. Curvas de voltametria cíclica em eletrólito suporte Na_2SO_4 1 M. FTO e $H_2Ti_4O_9$ (a) e $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ e $H_2Ti_8O_{17}$ (b).	44
Figura 5.7: Perfil potenciodinâmico obtido em baixa amplitude para eletrodos de vidro-FTO e para filmes dos titanatos $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$; $H_2Ti_4O_9$; $H_2Ti_8O_{17}$ em Na_2SO_4 1 M, a velocidade de 5 mV/s.	46
Figura 5.8: Perfis I/E em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$. para os eletrodos de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ (a); $H_2Ti_4O_9$ (b) e $H_2Ti_8O_{17}$ (c) em diferentes velocidades de varredura e para os três titanatos e o substrato, a 1 mV/s (d).	47

Figura 5.9. Voltamogramas cíclicos para eletrodos de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$, para um eletrodo de TiO_2 e para o substrato, eletrodo de vidro-FTO em solução aquosa de Na_2SO_4 1 M contendo $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$ (a); variação da corrente de pico catódico em função da velocidade de varredura (b). 49

Figura 5.10. Variação do potencial de circuito aberto dos eletrodos dos titanatos em eletrólito suporte, após o início da irradiação. 51

Figura 5.11: Variação do potencial de circuito aberto em ciclos no escuro (9 s) e sob irradiação (3 s) dos eletrodos de titanato em Na_2SO_4 (aq). 52

Figura 5.12: Curvas de voltametria cíclica em Na_2SO_4 1 M aq. na ausência e sob irradiação. $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ (a) e $H_2Ti_4O_9$ (b) e $H_2Ti_8O_{17}$ (c) FTO (d). 53

Figura 5.13. Voltamogramas cíclicos de baixa amplitude (4 mV/s) para o eletrodo de $H_2Ti_4O_9$ em eletrólito suporte na ausência e sob irradiação. 54

Capítulo 6

Figura 6.1: Estrutura do complexo de Rutênio N719, utilizado como sensibilizador da camada de óxido em células solares sensibilizadas com corante. 58

Figura 6.2: Voltametria cíclica para o eletrodo de $H_2Ti_4O_9$, em solução aquosa de Na_2SO_4 com 5 ppm de fenol na ausência e na presença de irradiação. 60

Figura 6.3: Variação da corrente com o tempo para eletrodo de titanato em solução aquosa de Na_2SO_4 contendo 5 ppm de fenol, sob irradiação, sem aplicação de potencial externo (FH) e com aplicação de potencial de 1,1V (FHE). 62

Figura 6.4: Espectros na região do ultravioleta-visível para o eletrodo de $H_2Ti_4O_9$; sem corante e com corante adsorvido (a); curva resultante da diferença entre os espectros com e sem corante (b). 64

LISTA DE TABELAS

Capítulo 4

Tabela 4.1. Dados de estimativa da Energia de <i>Band Gap</i> para as amostras de titanato obtidas através de reação de estado sólido.	33
--	----

Capítulo 5

Tabela 5.1: Valores de fotopotencial, em circuito aberto, e de fotocorrente a ± 8 V determinados sob irradiação policromática para os eletrodos dos titanatos e de TiO_2 em solução aquosa de Na_2SO_4 .	55
---	----

ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

POA = processos oxidativos avançados

FH = fotocatalise heterogênea

FHE = fotocatalise heterogênea eletro-assistida

$h\nu$ = energia do fóton

E_{bg} = energia de *band gap*

λ = comprimento de onda

BV = banda de valência

BC = banda de condução

h^+ = lacuna

e^- = elétron

FTO = *Fluorine-doped Tin Oxide*

CE = contra eletrodo

V_{OC} = potencial de circuito aberto

I_{SC} = corrente de curto circuito

UV = ultravioleta

XRD = difração de raios-X

SEM = microscopia eletrônica de varredura

JCPDS = *joint comitee on powder diffraction standards*

2θ = dobro do ângulo definido por raios X difratados por planos cristalinos

PEG = polietilenoglicol

RDH = reação de desprendimento hidrogênio

RDO = reação de desprendimento de oxigênio

D = coeficiente de difusão

ppm = partes por milhão

TOC = carbono orgânico total

1. INTRODUÇÃO

A qualidade de vida da humanidade depende diretamente da energia disponível.^[1] A preocupação com a poluição causada pela queima de combustíveis fósseis e seus danos ao clima chegou ao conhecimento da opinião pública há alguns anos e vem crescendo recentemente, tendo atingido o ápice nos dias atuais após a publicação do último relatório do IPCC^[2] (sigla em inglês para Painel Intergovernamental sobre a Mudança Climática). O maior objetivo do IPCC consiste em desenvolver estudos e publicar relatórios periódicos sobre a mudança climática do planeta. Especificamente para o Brasil, o relatório “Climate Change 2007”, que apresenta uma projeção das condições climáticas para o futuro, foram descritos impactos futuros significantes na Amazônia, no semi-árido nordestino e nas regiões litorâneas.^[2]

A despeito de toda a informação disponível, a população mundial ainda não se conscientizou de que é necessário reduzir o consumo de produtos e de energia. Atualmente há apenas uma resposta para esse impasse: o desenvolvimento sustentável, crescimento econômico enquanto há garantia de proteção do meio ambiente. Quanto ao consumo de energia, espera-se que num futuro próximo as formas renováveis de energia, sejam as fontes responsáveis pelo o abastecimento do planeta. Soluções confiáveis já foram apresentadas pela comunidade científica, como biocombustíveis, biomassa, células combustíveis e o aproveitamento de fenômenos naturais como as energias eólica, geotérmica e solar. Apesar das alternativas já existentes, grande parte da energia produzida ainda é proveniente de

processos poluentes, como queima de combustíveis fósseis, gás e óleo ou de processos que modificam a natureza como as hidrelétricas. A Figura 1.1 mostra o fornecimento de energia primária, dados relativos ao ano de 2006 da International Energy Agency para o Brasil (a) e para Estados Unidos da América (b).

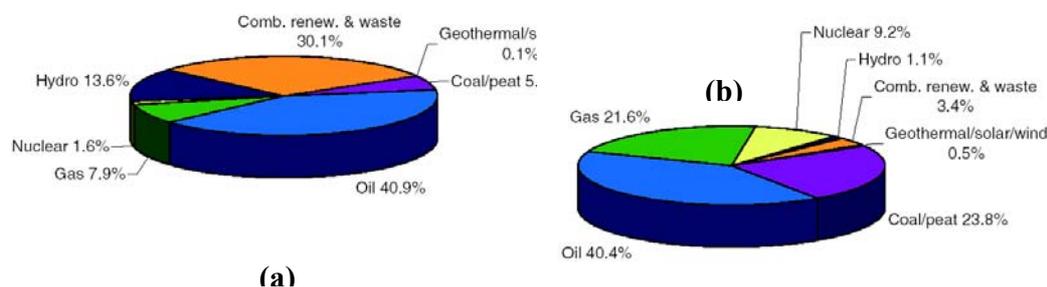


Figura 1.1: Distribuição do fornecimento de energia primária para o Brasil (a) e para os Estados Unidos da América (b) em 2006. Fonte: International Energy Agency.

Simultaneamente ao aumento da demanda energética, a evolução industrial também causou a poluição do meio ambiente, principalmente da água. O planeta é constituído aproximadamente de 75% de água, já o corpo humano contém cerca de 70% dessa substância. Todas as formas de vida dependem, inevitavelmente, de água. Conservá-la, significa conservar a vida, o equilíbrio ecológico e o mundo como hoje se encontra. No entanto, o que é encontrado hoje são várias fontes de água doce contaminadas por substâncias prejudiciais à saúde humana e às espécies dependentes desses ecossistemas. Alguns poluentes como hormônios, fenol, corantes, poliaromáticos e outros são resistentes aos métodos atualmente empregados pelas estações de tratamento. Há alguns processos físico-químicos empregados para restabelecer a qualidade da água a níveis permitidos, mas resolvem apenas em parte o problema da poluição, pois resultam em

depósitos mais concentrados de produtos indesejáveis.^[3] Portanto, o desenvolvimento de métodos alternativos para tratamento dessas águas se tornou imperativo.

Uma estratégia muito estudada atualmente é o aproveitamento da energia transferida pelo Sol, de aproximadamente 3.1×10^{24} J/ano¹, cerca de 10000 vezes mais que o consumo energético atual. O aproveitamento dessa fonte praticamente inesgotável é um grande incentivo para investigar o desenvolvimento e otimização de células solares e dispositivos alternativos para tratamentos de água.

Essas duas aplicações são baseadas em dispositivos capazes de realizar trabalho a partir da absorção da energia solar. Os materiais mais estudados atualmente para efetuar a conversão de energia solar em eletricidade são os sólidos semicondutores. Este fenômeno pode ser explicado através do modelo de bandas, que admite que os níveis de energia possíveis, quando muito próximos, formam bandas contínuas. Estas bandas de energia são separadas por um intervalo proibido, o *band gap* (E_{bg}). Para os materiais condutores, as bandas de energia são parcialmente preenchidas e assim, a mobilidade eletrônica ocorre com facilidade. Os materiais semicondutores e isolantes, porém, apresentam apenas bandas de energia totalmente preenchidas e bandas vazias separadas pelo E_{bg} . Quando o semicondutor é irradiado com fótons com energia igual ou maior que o E_{bg} , um elétron do nível preenchido mais alto (denominado Banda de Valência, BV), é promovido para o nível vazio mais próximo (a Banda de Condução, BC), deixando na banda de valência uma lacuna de carga positiva, h^+ . O processo de separação de cargas elétron/lacuna, e^-/h^+ , que ocorre no

semicondutor possibilita, portanto, converter a energia luminosa incidente em energia elétrica. Como a lacuna positiva apresenta alto poder oxidante, pode promover a oxidação completa de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea.

Entre os semicondutores investigados para aplicação em conversão de energia, destacam-se os óxidos semicondutores, tais como TiO_2 , ZnO_2 , WO_3 e outros.^[4-6] Os titanatos também têm recebido muita atenção nos últimos anos e apresentam, além de propriedades fotocatalíticas, aplicações como trocadores de íons e em sensores, dispositivos luminescentes e em células solares.

Os titanatos são sólidos que se apresentam na forma de tubos, fios, bastões e folhas. Devido à sua estrutura organizada, o transporte de elétrons pode ser favorecido e aumentar a eficiência em dispositivos como, p.ex., em células solares.

A natureza do transporte de elétrons em filmes de óxidos nanoparticulados ainda não é bem entendida. Estudos teóricos indicam que o transporte de elétrons ocorre por um processo de difusão limitado pelas armadilhas, onde os elétrons gerados interagem repetidamente enquanto fazem um caminho randômico pelo filme.^[7,8] Se o filme do semicondutor apresentar uma estrutura mais organizada, estima-se que a eficiência do transporte eletrônico através da rede orientada seja aumentada em várias ordens de grandeza em relação à obtida em uma rede policristalina não orientada.^[9,10]

Considerando estas características, neste trabalho investigamos a síntese de titanatos e suas propriedades como eletrodos, visando à aplicação em dispositivos para conversão de energia solar. Após apresentar os objetivos específicos desta dissertação no Capítulo 2, a breve revisão bibliográfica do Capítulo 3 discute a estrutura e as aplicações de titanatos e os processos envolvidos na conversão de energia solar na degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea e na obtenção de energia elétrica com células solares de óxido sensibilizado com corante. O Capítulo 4 descreve a síntese dos titanatos por reação de estado sólido de $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ em diferentes condições e a caracterização das amostras em forma de pó. A montagem dos eletrodos e a caracterização das propriedades eletroquímicas são descritas no Capítulo 5. Para o eletrodo que apresentou os melhores resultados em termos de propriedades fotoeletroquímicas, realizou-se uma breve avaliação da sua possível aplicação para a degradação de fenol por fotocatalise heterogênea e como fotoeletrodo em uma célula solar, discutida no Capítulo 6. Para finalizar esta dissertação, o Capítulo 7 apresenta as conclusões e perspectivas para continuidade do estudo realizado.

2. OBJETIVOS

Este trabalho visa investigar a preparação e as propriedades de eletrodos de filmes finos de titanatos e avaliar suas possíveis aplicações em dispositivos para conversão de energia solar. Os objetivos específicos incluem:

- ✓ - Síntese e caracterização morfológica-estrutural de amostras de titanatos obtidas por reação de estado sólido;
- ✓ - preparação de eletrodos dos titanatos na forma de filme fino suportado em eletrodo transparente de vidro-FTO;
- ✓ - investigação das propriedades eletroquímicas dos eletrodos na ausência e na presença de irradiação policromática;
- ✓ - avaliação de possíveis aplicações para o eletrodo de titanato na purificação de água por fotocatalise heterogênea e em células solares de titanato sensibilizado com corante.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Estrutura e síntese de titanatos

Titanatos lamelares são sólidos que possuem estrutura mais organizada que podem se apresentar na forma de tubos, fios, bastões e folhas, e por isso têm grande potencial para aplicação nas células solares. [11] Esses materiais receberam muita atenção nos últimos anos devido às suas propriedades de semicondutor, como trocadores de íons, [12] reações de intercalação, [13] sensores, [14] luminescência [15] e atividade fotocatalítica [16]. Porém, de modo geral, grande parte das pesquisas está relacionada aos nanotubos. [17,18]

Titanatos alcalinos possuem a fórmula geral $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (A= Na, K, Li) e são constituídos de camadas de óxido de titânio com o cátion metálico localizado no espaço interlamelar. A sua estrutura corresponde a unidades octaédricas de TiO_6 com os átomos de oxigênio ocupando as posições de vértice e o átomo de titânio localizado no centro. Um octaedro compartilha os vértices com outra unidade no mesmo nível, outra acima e outra abaixo, formando uma estrutura zigzag, como representado na Figura 3.1. As primeiras publicações de titanatos de potássio datam da década de 60 [19]

Os métodos mais comuns para obtenção de titanatos são do tipo hidrotérmico alcalino e reações de estado sólido; utilizam-se, ainda, síntese eletroquímica e por *template*. [20-23] O processo hidrotérmico, o mais utilizado para a obtenção de nanotubos, consiste em aquecer, em autoclave, uma mistura de óxido de titânio e uma solução concentrada de uma base de

metal alcalino. Kasuga e colaboradores foram os primeiros a relatar a obtenção de nanotubos por um método de *template*, sem o uso de “reagentes de sacrifício”; neste caso, a estrutura e morfologia dos nanotubos são controladas pelas condições de síntese, como temperatura e tempo de aquecimento.^[2□]

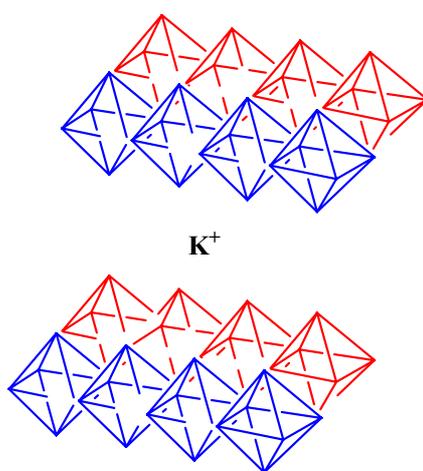


Figura 3.1. Representação das lamelas do titanato de potássio

A reação de estado sólido é o método mais tradicional e simples para a obtenção de materiais. Em geral, os precursores empregados são óxidos de metais e sais que são levados a tratamento térmico a altas temperaturas. A reação é intrinsecamente lenta, por mais que os reagentes estejam bem misturados ao nível de partículas, na escala atômica eles estão em um ambiente muito heterogêneo.

De modo geral, a primeira etapa da reação de estado sólido é a nucleação de pequenos cristais. A nucleação tende a ser um processo difícil devido ao grande número de íons que devem se juntar, com a estrutura adequada, para formar um núcleo estável. Após a nucleação, a epitaxia é uma das etapas possíveis de crescimento dos cristais.^[24] Este mecanismo

consiste no crescimento orientado de um cristal sobre outro. Claramente o maior desafio das reações de estado sólido é que os reagentes não estão misturados em nível atômico, por isso, se torna muito difícil controlar a pureza e o tamanho das partículas do produto. Estudos recentes tentam elucidar as etapas com o objetivo de controlar melhor a estrutura, o rendimento e a morfologia do produto.^[25] Até agora, ainda não está definido o mecanismo da reação de estado sólido entre o óxido de titânio e carbonato de potássio. A partir de estudos termogravimétricos é possível afirmar que até 300 °C há apenas perda de água; a 500 °C há formação de titanato amorfo; a partir de 640 °C a razão de TiO₂/K₂CO₃ define o produto a ser formado. A reação ocorre em várias etapas e essas se sobrepõem, dependendo da razão molar entre TiO₂ e K₂CO₃, o que dificulta ainda mais a proposta de um mecanismo.

3.2. Possíveis aplicações para o eletrodo de titanato

Nos últimos anos, embora a morfologia e a estrutura dos titanatos tenham sido intensamente investigadas, sua atividade fotocatalítica ainda foi pouco explorada.^[26,27] De modo geral, as pesquisas em fotocatalise heterogênea estão concentradas apenas nos nanotubos de óxido de titânio; as outras estruturas dos titanatos, tais como folhas, cilindros e fios (*nanosheets*, *nanorods*, *nanowires*), foram negligenciadas.

Um estudo investigando a atividade fotocatalítica na degradação de clorofórmio sob radiação UV comprovou maior eficiência de titanatos alcalinos em comparação ao TiO₂ P-25 em suspensão.^[26] No entanto, processos de fotocatalise heterogênea que utilizam óxidos semicondutores

em suspensão apresentam grandes dificuldades na etapa de separação do fotocatalisador, o que inviabiliza a aplicação desse tratamento em grandes volumes de água. Conforme já mencionado, a proposta de imobilizar o semicondutor em um substrato condutor, como eletrodo, possibilita que o processo de fotocátalise seja eletroquimicamente assistido, o que deve aumentar ainda mais sua eficiência.

3.3. Óxidos semicondutores para remoção de poluentes persistentes por Fotocatálise Heterogênea

Os tratamentos para efluentes utilizados atualmente, que atendem às exigências da legislação brasileira, consistem de processos biológicos, físicos (adsorção, filtração, flotação, evaporação e destilação) e químicos (coagulação, óxido-redução e eletrólise) e são conhecidos como processos convencionais.^[28] De modo geral, o tratamento convencional não remove completamente diversos poluentes, o que torna necessário realizar um pós-tratamento.

Entre os métodos que possibilitam a destruição de poluentes persistentes, recalcitrantes e/ou não-biodegradáveis, destacam-se os “processos oxidativos avançados” (POA). Estes processos envolvem a formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um forte agente oxidante capaz de promover a mineralização de diversos compostos orgânicos a CO_2 e água ^[29-31]. O radical $\bullet\text{OH}$ pode ser gerado através da utilização de O_3 , H_2O_2 ou, em fotocátalise heterogênea (FH), pelo efeito da radiação em semicondutores (SnO_2 , WO_3 , TiO_2 , ZnO , CdS , CdSe , Fe_2O_3).

O semicondutor mais usado nos sistemas de FH é o TiO_2 . Este óxido é um material biológica e quimicamente inerte, e pode ser obtido através de métodos relativamente simples e de baixo custo.^[32] Em geral, os sistemas de FH utilizam o TiO_2 na forma de partículas em suspensão, embora este também seja aplicado como filme suportado em vidros, membranas de celulose, eletrodos transparentes e outros materiais. Uma grande vantagem de aplicar o TiO_2 como filme suportado consiste em utilizá-lo como eletrodo, configuração que possibilita que o processo de fotocatalise seja eletroquimicamente assistido.^[33,34]

O TiO_2 também é amplamente usado em células solares, nas quais eletrodos de filme poroso de TiO_2 nanocristalino, são sensibilizados com um corante que absorve luz visível e que, do estado excitado, injeta elétrons no semicondutor. Através de uma sucessão de processos de transferência de energia e de carga em diferentes interfaces, a célula de TiO_2 /corante promove a conversão da luz solar em eletricidade.^[35,36]

Em nosso Grupo de pesquisa, combinamos estas duas aplicações em um novo sistema para degradação de poluentes orgânicos em solução por fotocatalise heterogênea eletro-assistida (FHE), no qual eletrodos de filme poroso de TiO_2 são conectados a células solares.

3.4. Fotocatálise Heterogênea com TiO_2

Os estudos de FH utilizando semicondutores foram iniciados depois que Fujishima e Honda demonstraram que a irradiação de um fotoanodo de TiO_2 promovia a eletrólise da água, resultando no desprendimento de O_2 no ânodo e de H_2 no cátodo de Pt.^[37] Trata-se de um tema que continua

despertando o interesse de pesquisadores, os quais investigam diferentes materiais para esta finalidade, como, p.ex., TiO₂ contendo diferentes dopantes^[38] e titanatos.^[39]

O processo tem início com a incidência de um fóton com energia $h\nu$ igual ou superior à energia de banda proibida (E_{bg} , de *band gap*) do semiconductor (para TiO₂, $E_{bg} \sim 3.2$ eV, $\lambda < 380$ nm). Como ilustrado na Figura 3.2, a absorção da radiação causa a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a de condução (BC), deixando uma lacuna ou buraco (h^+ , *hole*) na banda de valência.^[40]

Se o processo de separação de cargas é eficiente, as lacunas podem reagir com a H₂O e/ou grupos OH adsorvidos na superfície do óxido gerando radicais hidroxila (\bullet OH), que possibilitam a obtenção de hidrogênio^[41,42] ou a oxidação completa de diversos compostos, p.ex. fenóis, organoclorados, surfactantes, corantes, compostos farmacêuticos e resíduos agroquímicos.

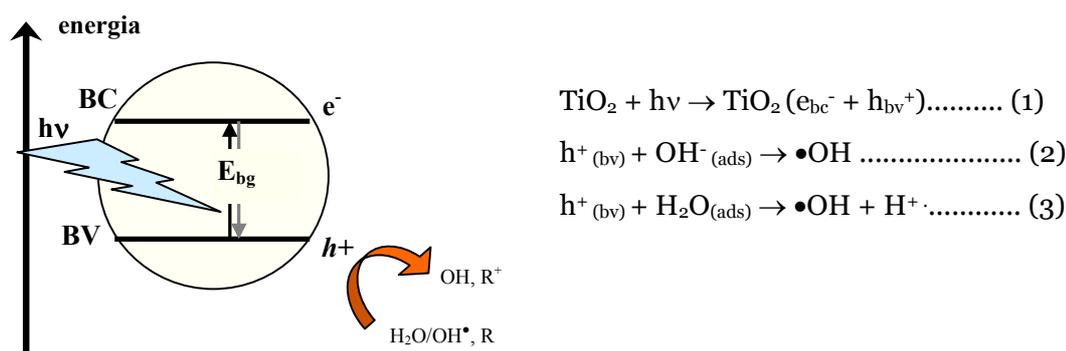


Figura 3.2. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de banda proibida (*band gap*).

O maior fator limitante para a eficiência dos sistemas baseados em FH consiste no processo de recombinação de cargas, i.e., do par e^-_{bc}/h^+_{bv} , com dissipação de energia como calor. A recombinação limita o rendimento quântico que poderia ser atingido no processo e diminui a eficiência da decomposição do poluente.^[43] A aplicação de um potencial externo ao filme de TiO_2 imobilizado é uma das melhores estratégias para minimizar este problema. O potencial aplicado origina uma força que conduz elétrons e buracos fotogerados em direções opostas, inibindo sua recombinação.^[44,45] Conseqüentemente, aumenta a densidade da corrente, resultando ainda em um gradiente de concentração que contribui para o transporte das espécies para a superfície do fotoanodo e aumenta a taxa de degradação.^[46-48]

3.5. As células solares de TiO_2 /corante

A busca pelo desenvolvimento de fontes alternativas de energia tem sido motivada por diferentes interesses, incluindo tanto questões políticas e econômicas, como também preocupações com o meio ambiente, visando diminuir a emissão de dióxido de carbono, a poluição em geral e seu impacto no clima do planeta.^[2] Considerando tais preocupações, a energia solar pode ser considerada uma das melhores fontes alternativas de energia por ser abundante, limpa e segura. Além disso, é a melhor forma de gerar energia em equipamentos móveis ou em locais remotos ou de difícil acesso.^[49]

Se a energia solar que incide diariamente na Terra pudesse ser coletada e convertida com cerca de 1% de eficiência, apenas 3% da luz solar que atinge os desertos do planeta proporcionaria, praticamente, toda a

energia necessária para o abastecimento mundial. Porém, os sistemas de coleta e armazenamento ainda são pouco eficientes e a energia solar ainda é mais cara que a obtida por combustíveis fósseis. Atualmente, as células solares comerciais ainda apresentam uma baixa eficiência de conversão, da ordem de 16 %. Existem células fotovoltaicas mais eficientes, como as de arseneto de gálio, com eficiência superior a 26 % (junção única) e de 34-36 % (multi-junção) sob radiação AM1.5*, mas o seu alto custo limita sua produção apenas para aplicações espaciais.^[50,51] Outra alternativa são as células solares de TiO₂/corante, que consistem em dispositivos relativamente pouco dispendiosos que efetuam a conversão da energia solar em eletricidade com até 10% de eficiência.^[52-54]

Estas células solares apresentam configuração tipo “sanduíche”, sendo constituídas por um fotoeletrodo, um contra-eletrodo e um eletrólito contendo um par redox adequado. O fotoeletrodo (em geral TiO₂) é depositado como um filme com 2 a 10 μm de espessura sobre eletrodos transparentes de vidro revestido com um filme condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e modificado com um corante sensibilizador que apresente maior aproveitamento da radiação visível. O contra-eletrodo mais utilizado é constituído por um filme fino de platina depositado sobre um eletrodo transparente. O eletrólito, em geral, consiste de um par redox, p.ex. I⁻/I₃⁻, em acetonitrila ou outro solvente orgânico.^[55-57]

O princípio do funcionamento da célula fotoeletroquímica de TiO₂/corante, também chamada “célula solar de Grätzel”, pode ser descrito

* Radiação que atinge a superfície da Terra num ângulo de 45° em relação ao horizonte, com intensidade de aproximadamente 850 W m⁻²

de uma maneira simplificada considerando o esquema representado na Figura 3.3.

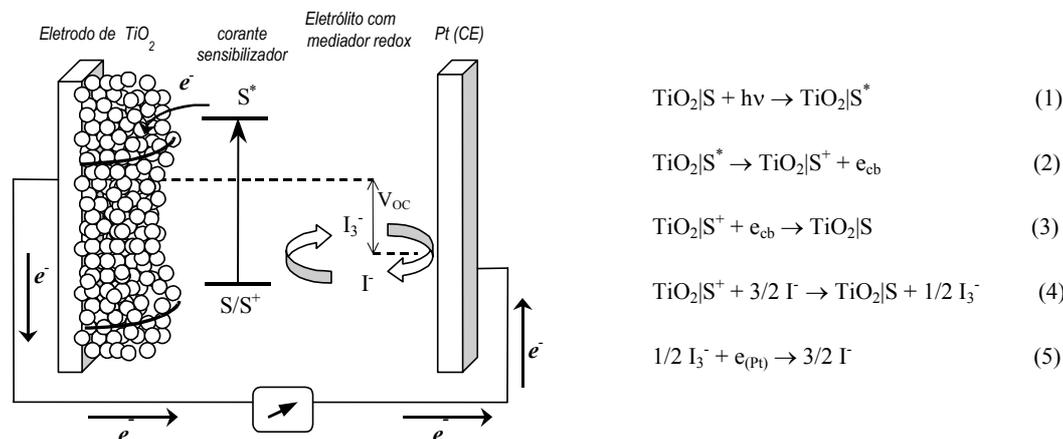


Figura 3.3. Representação de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 /corante e dos processos envolvidos na conversão de energia solar em eletricidade.

Sob radiação luminosa, as moléculas do sensibilizador (S) absorvem fótons e injetam elétrons na banda de condução do TiO_2 (eq. 1, 2). Os elétrons se difundem através do filme até atingir o circuito externo e realizar trabalho elétrico. Para completar o circuito, o corante é regenerado, recebendo elétrons de espécies redox presentes na solução, p.ex. I^-/I_3^- (eq. 4). As espécies redox devem ser novamente reduzidas no contra-eletródo de Pt (CE) (eq. 5) e, por esta razão, as células são chamadas “regenerativas”. Além destas reações, também podem ocorrer reações indesejáveis de recombinação dos elétrons injetados com moléculas do sensibilizador na forma oxidada ou com as espécies I_3^- , que diminuem a eficiência da célula.^[12]

Nestas células, o valor máximo do potencial em circuito aberto (*open circuit potential*, V_{OC}), é determinado pela diferença entre o nível de Fermi

do semicondutor sob iluminação e o potencial redox do mediador no eletrólito. A corrente de curto circuito (*short-circuit current*, I_{SC}) depende de uma série de fatores, incluindo as características do corante e a eficiência de injeção de carga, a condutividade iônica e propriedades redox do eletrólito e a capacidade do semicondutor para coletar os elétrons injetados e conduzi-los ao circuito externo.^[12]

No, IQ-UNICAMP, vêm sendo investigadas células de TiO₂/corante sólidas, preparadas com um eletrólito polimérico em substituição ao eletrólito líquido. A utilização do eletrólito polimérico, além de facilitar a montagem dos dispositivos, tem por finalidade resolver os problemas decorrentes de vazamentos ou da evaporação do solvente, que comprometem o funcionamento e a durabilidade das células. Embora a eficiência de conversão de energia das células de TiO₂/corante sólidas seja inferior à obtida com células preparadas com eletrólito líquido, os resultados obtidos são bastante interessantes.^[12, 58-65]

4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATOS

Este capítulo relata a síntese e a caracterização estrutural e morfológica das amostras dos titanatos. Os materiais foram obtidos por reação em estado de sólido, um método que envolve o uso de reagentes simples (sais e óxidos) e não necessita de solventes, vantagens que possibilitam baratear os custos de síntese, caso haja um bom rendimento, i.e., uma alta razão entre produtos e reagentes. Os produtos, obtidos em forma de pó, foram analisados por Difração de Raios-X (XRD), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Ultravioleta-visível por Reflectância Difusa.

4.1. Influência do tratamento térmico no rendimento da síntese de $K_2Ti_2O_5$

4.1.1. Preparação das amostras

Tendo como objetivo obter titanato de potássio, $K_2Ti_2O_5$, realizou-se reações de estado sólido de misturas de dióxido de titânio e carbonato de potássio de acordo com o procedimento descrito por Liu e colaboradores.^[25] Em um cadinho de platina, uma mistura de TiO_2 P-25 *Degussa* e K_2CO_3 , na proporção molar 2:1, foi aquecida até $640\text{ }^\circ\text{C}$ em um forno e mantida nesta temperatura durante um determinado intervalo de tempo.^[25] Após cada etapa do tratamento térmico, a amostra foi mantida no forno para que resfriasse até atingir a temperatura ambiente e então homogeneizada. Foram preparadas três amostras, submetidas a diferentes tratamentos térmicos:

- Amostra A. Uma etapa de tratamento a 64 °C por 8 h (sem interrupção);
- Amostra B. Duas etapas de tratamento a 64 °C, cada uma de 4 h;
- Amostra C. Quatro etapas de tratamento a 64 °C, cada uma de 2 h.

Cada amostra foi mantida, portanto, ao período total de 8 h sob a temperatura de 64 °C. Os produtos obtidos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL/EO JSM-6360. As análises de Difração de Raios-X foram realizadas em um Difratorômetro Shimadzu XRD 7000 em $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Todos os dados cristalográficos obtidos foram comparados com as fichas do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) do produto esperado $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (JCPDS 13-0448) e dos reagentes TiO_2 (anatase JCPDS 21-1272 e rutilo JCPDS 21-1276) e K_2CO_3 (JCPDS 16-0820); foram também utilizadas as fichas de produtos indesejáveis da reação como $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (JCPDS 27-0447) e $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (JCPDS 40-0403).

4.1.2. Características das amostras de $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Os produtos da reação em estado sólido de TiO_2 e K_2CO_3 em diferentes condições, amostras A, B e C, apresentaram-se como pós de coloração branca. Estas três condições de síntese, na qual foi dividido o tempo reacional em períodos, tinha como objetivo comparar o rendimento da reação.

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras A, B e C; na parte inferior do gráfico está representado em barras o padrão cristalográfico para o reagente K_2CO_3 . Para as amostras A e B, os picos obtidos são identificados aos dados de padrões das fichas cristalográficas

para o TiO_2 (anatase e rutilo), K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ e $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Esses resultados, que indicam a presença de reagentes, revelam que a reação não foi completa. Observa-se, ainda, a formação de diferentes titanatos, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ e $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Estes titanatos são originários da decomposição do intermediário $\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e, de acordo com a literatura, deveriam ser produzidos a partir de razões maiores de $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$.

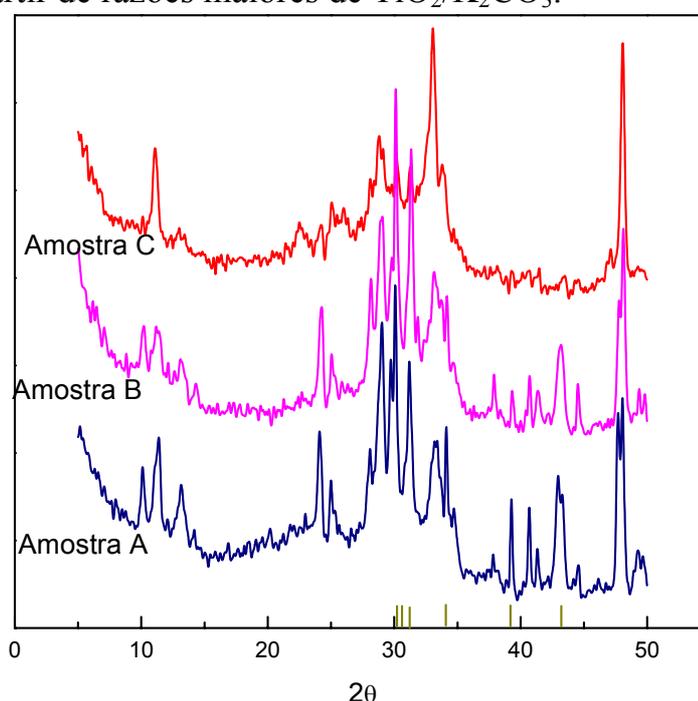


Figura 4.1: Difratogramas de raios-X obtidos para os produtos da reação em estado sólido de TiO_2 e K_2CO_3 a 64°C durante 8 horas (amostra A), após dois períodos de 4 horas (amostra B) e após 4 períodos de 2 horas (amostra C).

A análise do difratograma da amostra C revela que os dados cristalográficos coincidiram com os dados das fichas padrões dos reagentes utilizados e do $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, e nenhum outro produto foi identificado. Nesta condição de síntese, portanto, obteve-se o titanato de potássio desejado, embora ainda haja reagentes remanescentes. Este difratograma apresenta um pico na região de $2\theta = 1^\circ$ que caracteriza a formação de titanato; no

entanto os picos são muito pouco definidos, revelando baixa cristalinidade da amostra. Cabe mencionar que até os picos característicos do reagente, TiO₂ Degussa, são pouco observáveis. Porém, apesar da ausência dos picos do dióxido de titânio, é possível inferir que a reação não foi completa, considerando a presença dos picos do carbonato de potássio com grande intensidade (na faixa de $2\theta = 27-35^\circ$). Conclui-se então que o tratamento térmico efetuado em períodos de 2 h de duração, mesmo que o tempo total de reação tenha atingido aquele mencionado na literatura (8h), não foi suficiente para que o produto fosse formado em maior proporção e com a alta cristalinidade necessária para o material, muito menos, apresente a forma mais organizada desejada.

A morfologia do precursor, TiO₂ Degussa P-25, e dos produtos obtidos em cada síntese (A, B e C) foi analisada através da Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Figura 4.2 revela que estrutura das partículas de TiO₂ é aproximadamente esférica e que o precursor apresenta-se em uma forma aglomerada. Porém, os produtos obtidos nas sínteses A, B e C apresentam bastões e partículas de forma esférica.

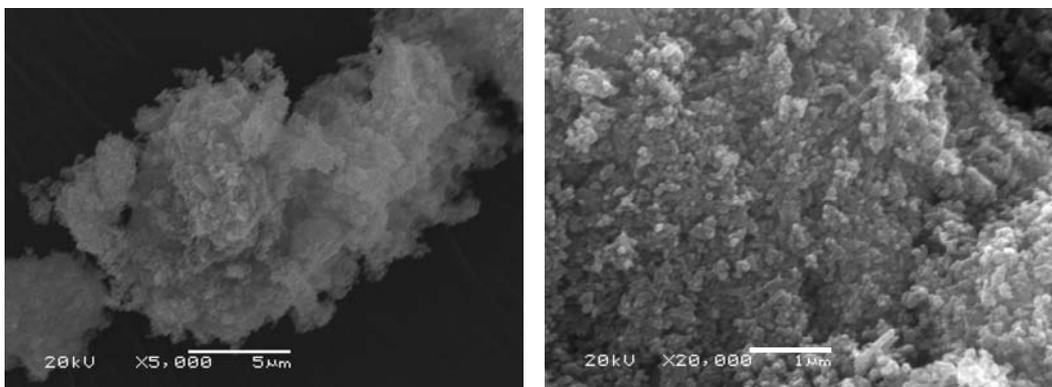


Figura 4.2. Imagens de SEM de uma amostra de TiO_2 Degussa P-25.

Imagens de SEM obtidas para a amostra A (Figura 4.3) revelam a presença de partículas similares ao reagente de partida, aglomerados com formato variado e bastões com diâmetro aproximado de 100 nm e comprimento variando entre 3 e $5 \text{ }\mu\text{m}$. Provavelmente, a presença dos reagentes (também observada nos difratogramas), que revela que a reação não foi completa, deve-se às dificuldades de contato entre os reagentes, por se tratar de uma reação em estado sólido.

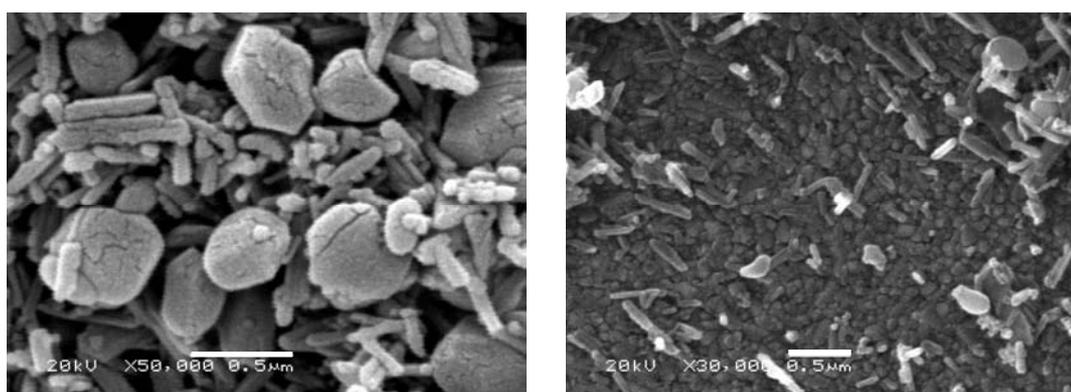


Figura 4.3: Imagens de SEM para a amostra A, resultante da reação em estado sólido de TiO_2 e K_2CO_3 a 640°C durante oito horas ininterruptas.

Considerando que após 8 h de reação ainda havia reagentes remanescentes, visando aumentar o rendimento da reação, decidiu-se interromper o tratamento térmico após um determinado período para homogeneizar a amostra, e então prosseguir com o tratamento térmico até totalizar o tempo de 8 h sob a temperatura de reação.

Para a amostra B, produzida após dois períodos de 4 h de tratamento térmico, observaram-se imagens semelhantes às obtidas para a amostra A, porém, aparentemente, havia menor quantidade relativa de bastões e maior quantidade de partículas esféricas e aglomerados de forma menos definida. A Figura 4.4 apresenta algumas das imagens obtidas para a amostra B, na qual se identificam os bastões com tamanho similar aos observados para a amostra A. Estes resultados revelam que a formação dos titanatos já havia sido iniciada a partir de 4 h sob a temperatura de reação, porém, a interrupção do tratamento térmico para homogeneização da amostra não resultou em aumento do rendimento da reação.

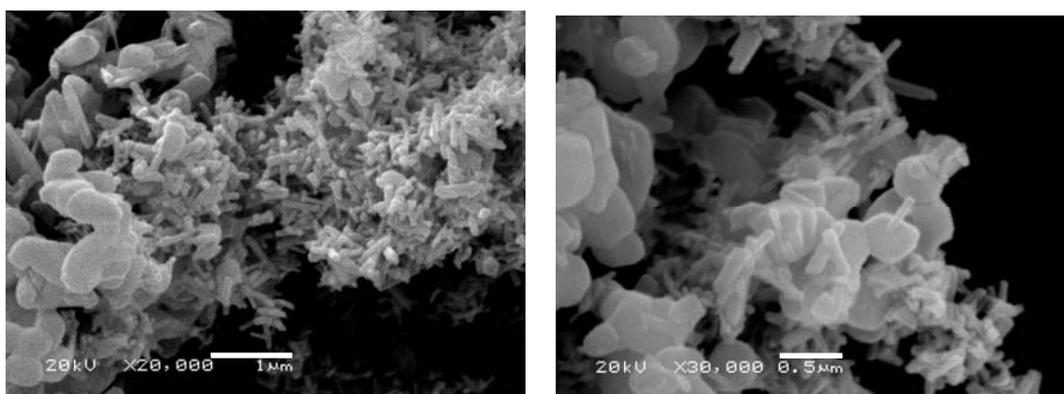


Figura 4.4: Imagens de SEM para a amostra B, resultante da reação em estado sólido de TiO_2 e K_2CO_3 a 64°C por dois períodos de quatro horas.

O produto da reação “B” já apresenta estrutura de bastões de titanato, no entanto é possível observar ainda grande quantidade de reagente. No entanto, a análise dos resultados de difração de raios-X, bem como das imagens obtidas no SEM, indica que a reação não foi completa, já que ainda se identifica uma grande porção de reagente remanescente. Além disso, pode ser dito que a partir de 4 h seguidas de reação já se inicia a formação da morfologia esperada; contudo, este procedimento não resultou em um melhor rendimento de síntese, que era o objetivo principal desse estudo.

A amostra C, obtida após 4 séries de tratamento térmico com duas horas de duração (com uma etapa de homogeneização entre cada série), apresentou morfologia muito distinta da observada para as amostras A e B. De modo geral, observaram-se aglomerados de forma pouco definida e a presença de uma quantidade muito pequena de bastões (Figura 4.5).

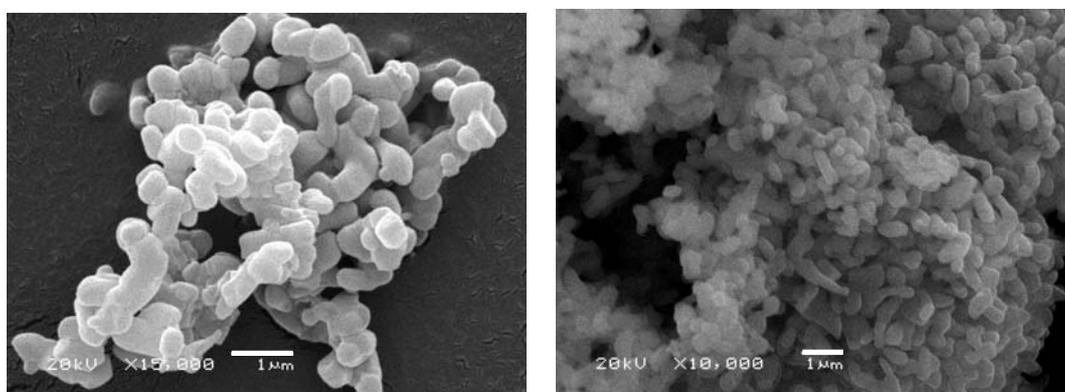


Figura 4.5. Imagens de SEM para a amostra C, resultante da reação em estado sólido de TiO_2 e K_2CO_3 após quatro séries de duas horas a 64°C .

Comparando, portanto, as três condições de síntese investigadas, conclui-se que reação “A”, apesar de apresentar várias partículas com forma esférica e picos de TiO_2 no difratograma (indicativos da presença de

reagente remanescente), apresentou o produto com morfologia mais definida e padrão de raios-X mais cristalino. Estes resultados indicam que, provavelmente, a reação tenha sido completa somente em alguns pontos da mistura reacional. Por se tratar de uma reação de estado sólido, não há um contato adequado entre os reagentes, causando um baixo rendimento de síntese. Considerando os resultados obtidos nestes experimentos iniciais, o tratamento térmico das reações seguintes foi realizado sem interrupções.

4.2. Síntese e caracterização dos titanatos $H_2Ti_2O_5$, $H_2Ti_4O_9$ e $H_2Ti_8O_{17}$

4.2.1. Procedimento para preparação das amostras

Visando investigar as propriedades de materiais de diferentes morfologias, foram sintetizadas amostras de $H_2Ti_2O_5$, $H_2Ti_4O_9$ (fios e bastões com maior comprimento) e $H_2Ti_8O_{17}$.

Inicialmente, foram sintetizados os sais de potássio. A síntese de $K_2Ti_2O_5$ foi realizada de acordo com o procedimento descrito para a amostra A da seção 4.1. Amostras de $K_2Ti_4O_9$ foram produzidas de acordo com o procedimento descrito por Airoidi et al.,^[66] Uma mistura de TiO_2 e K_2CO_3 , na proporção molar de 4:1, foi colocada em um cadinho de platina e levada a tratamento térmico por 2 h a uma temperatura de 800°C. A síntese de $K_2Ti_8O_{17}$, foi reproduzida a partir do artigo de Izawa H. e colaboradores.^[21] Para esta amostra, a estequiometria da reação é de 8:1 e a mistura foi levada a 1100°C por 4 h.

A seguir, todos os materiais foram submetidos a uma substituição do cátion interlamelar, trocando-se o K^+ por H^+ . O procedimento de troca iônica é feito adicionando-se 1 g do produto obtido a 1 mL de uma solução de HCl de concentração 1M, deixando sob agitação magnética por 72 h. Posteriormente, o material é lavado com água destilada, separado do sobrenadante por centrifugação e seco. Este procedimento foi repetido diversas vezes. Além de promover a troca iônica, o processo de lavagem do material também elimina o carbonato e o cloreto remanescente da síntese (a presença dessas espécies é facilmente observada na análise de XRD). Após esse tratamento, portanto, os titanatos obtidos devem apresentar as fórmulas $H_2Ti_2O_5$; $H_2Ti_4O_9$ e $H_2Ti_8O_{17}$.

Os materiais obtidos foram analisados por Difração de raios-x, Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia no ultravioleta-visível de reflectância difusa (Espectrofotômetro Varian Cary 5G).

4.2.2. Características morfológico-estruturais dos titanatos

Para todas as sínteses, após tratamento com ácido clorídrico, enxaguados e secos, obtiveram-se amostras sólidas na forma de pó finos brancos.

As análises de difração de raios-X revelaram que todas as amostras são cristalinas. A Figura 4.6 apresenta os difratogramas obtidos para os titanatos e para TiO_2 Degussa P-25 (o reagente precursor).

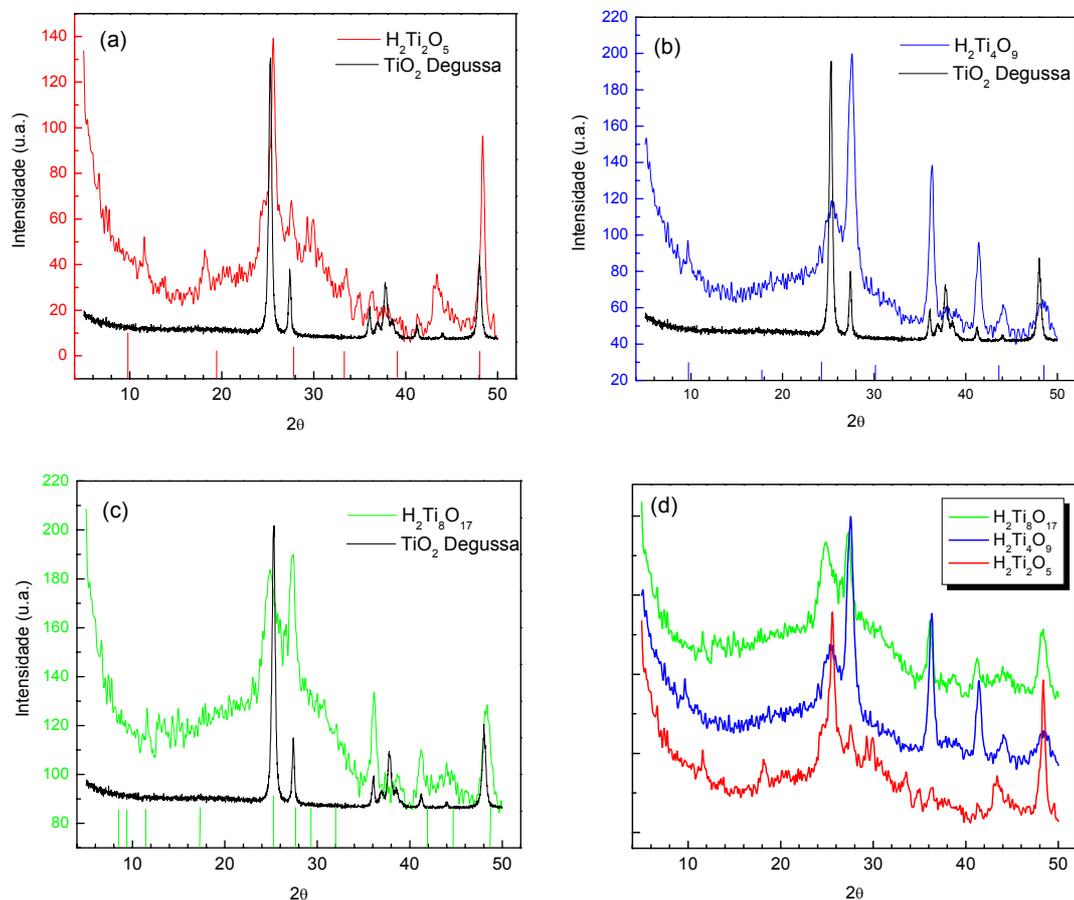


Figura 4.6: Difratomogramas de raios-X obtidos para amostras de TiO_2 Degussa e (a) $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$; (b) $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; (c) $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. Os difratogramas para os três titanatos foram comparados em (d)

A comparação dos difratogramas revela que, para todas as amostras de titanatos, observaram-se picos na região de baixo ângulo, típicos de compostos lamelares; observaram-se, ainda, os picos característicos da anatase, em 2θ $25,2^\circ$ (101) e $48,1^\circ$ (200), indicando a presença do precursor em todas as amostras.^[67]

A amostra preparada a partir da proporção 2:1 de $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$, mantido por 8 h a 64°C (Fig. 4.6a) apresentou, além dos picos muito

intensos em $25,5^\circ$ e $48,3^\circ$ (que podem ser atribuídos à anatase), um pico em $11,5^\circ$ e outros de menor intensidade. Seria esperado para este produto, $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ o padrão de barras apresentado na parte inferior do gráfico. Porém, a amostra não apresentou todos os picos característicos deste composto. Observável também, é o deslocamento do pico na região de $2\theta = 11,5^\circ$. De acordo com as fichas cristalográficas, o valor padrão encontrado para o material protonado é de $9,78^\circ$ e, para o produto não protonado, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $2\theta = 13,314^\circ$. Possivelmente, o deslocamento pode ser atribuído a uma substituição incompleta dos íons K^+ por H^+ .^[17] Ainda, a comparação com difratogramas de padrões permite identificar alguns dos picos típicos de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (indicados com o padrão de barras azul na parte inferior da Figura 4.6b), indicando uma provável mistura de titanatos como produtos desta síntese. A literatura relata estudos do mecanismo de síntese de titanatos e, de acordo com Liu e colaboradores^[25], a formação de $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ depende fortemente da estequiometria local e uma das etapas da sua formação decorre da decomposição de titanatos maiores, como o próprio $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$.

A amostra preparada com $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ 4:1 a 800°C por 2 h deveria resultar em $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ^[66]; seu difratograma (Figura 4.6b) apresentou um pico em baixo ângulo, a $9,7^\circ$ e vários dos picos esperados para este titanato.

Para a terceira amostra, obtida com quantidade de TiO_2 oito vezes superior à de K_2CO_3 , a 1100°C por 4 h, identificam-se na Figura 4.6c os picos característicos do $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, produto esperado para estas condições de síntese (as barras em verde marcam o padrão esperado para essa amostra).^[66]

A comparação entre todos os difratogramas, na Fig. 4.6d, indica que em todas as sínteses realizadas obtiveram-se misturas de diferentes titanatos contendo ainda uma grande proporção de anatase, o reagente precursor.

As imagens obtidas por SEM podem ser correlacionadas com a análise feita por XRD. A Figura 4.7 apresenta imagens da amostra preparada a 64°C, identificada na análise de XRD como uma mistura de $H_2Ti_2O_5$ e $H_2Ti_4O_9$.

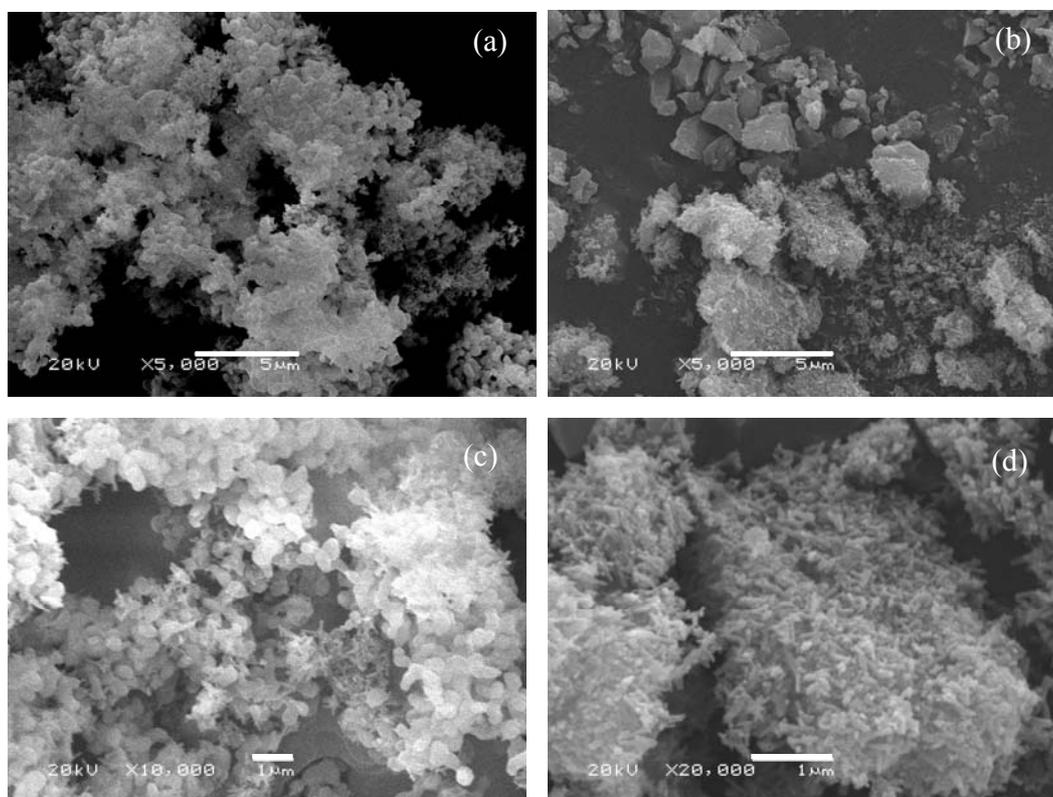


Figura 4.7. Imagens de SEM para a amostra de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$, obtida pela síntese de $TiO_2:K_2CO_3$ 2:1 a 64°C por 8 h, seguido de troca iônica com HCl.

Nesta amostra, observam-se predominantemente bastões com cerca de 100 nm de diâmetro e 3 a 5 μm de comprimento (a Fig 4.3 mostra mais detalhes), morfologia característica para o titanato $H_2Ti_2O_5$. Observam-se também partículas maiores, com formato esférico e 65 μm de diâmetro;

provavelmente, estas partículas possam ser relacionadas ao reagente remanescente TiO_2 Degussa P-25, que apresenta esta morfologia (Fig. 4.2). De modo geral, estas imagens são similares às obtidas para o produto desta síntese antes das etapas de lavagem com água e HCl (Figura 4.3). Porém, embora a análise de XRD indique que o produto obtido através dessa reação seja uma mistura dos titanatos $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ e $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, as imagens não apresentam os fios usualmente observados para o $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$.^[68]

A Figura 4.8 apresenta imagens da amostra obtida na síntese realizada em 80°C , identificada por XRD como $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. Observam-se aglomerados de forma irregular que, observados com maior aumento, apresentam regiões contendo bastões e fios, como detalhado na Fig. 4.8d. Comparados aos bastões observados na síntese realizada a 64°C por 8 h, estas estruturas apresentam maior comprimento (em média $5\ \mu\text{m}$) e diâmetro parecido ($120\ \text{nm}$). Wang J. e colaboradores^[68] sintetizaram $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ por método em fluxo e obtiveram morfologia similar à apresentada neste trabalho. No entanto, o material de Wang apesar de ser sintetizado por um método em fluxo, possui diâmetro cerca de seis vezes maior que o obtido neste trabalho através de uma reação de estado sólido.

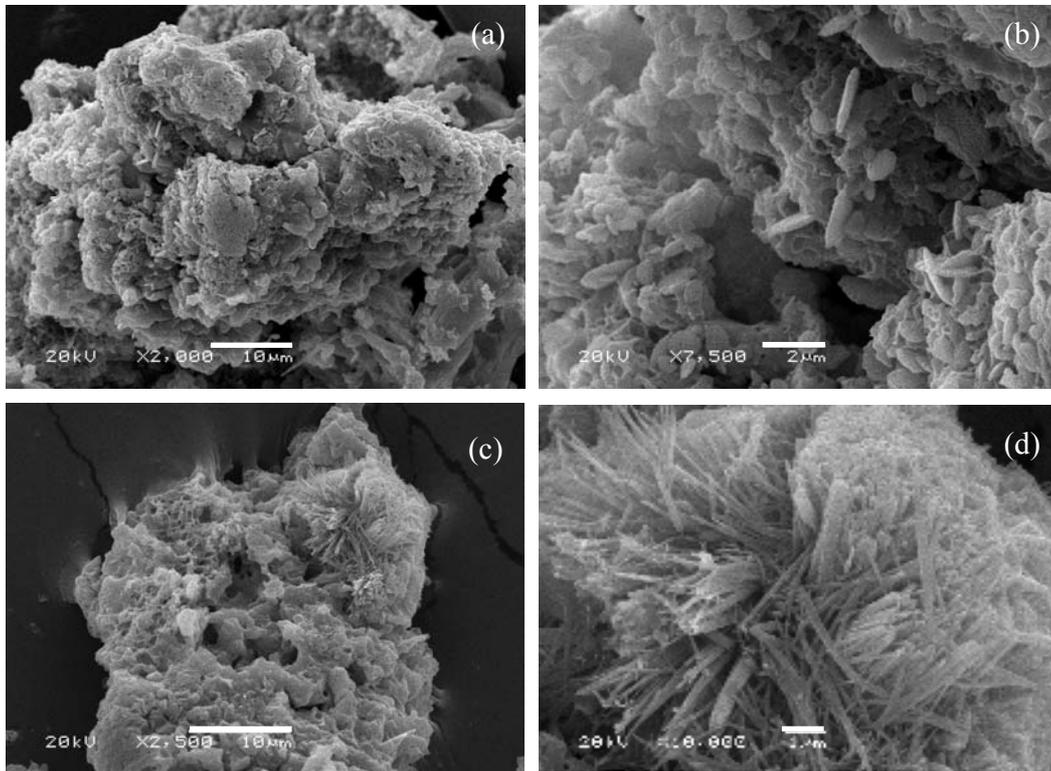


Figura 4.8: Imagens de SEM para amostra de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, obtida pela síntese de $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ 4:1 a 8°C por 2h, seguido de troca iônica com HCl.

Estrutura muito distinta foi observada para a amostra preparada com $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ 8:1 em 11°C , identificada como $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ ^[21], (Fig. 4.9). Nesta amostra, foram observadas predominantemente folhas, além de aglomerados de formatos diversos, inclusive alguns bastões, corroborando para a proposta de que foi obtida uma mistura de titanatos (resultado das análises de XRD). Este procedimento de síntese foi baseado em um artigo que não apresentou imagens dos produtos obtidos, não sendo possível, portanto, realizar uma comparação.

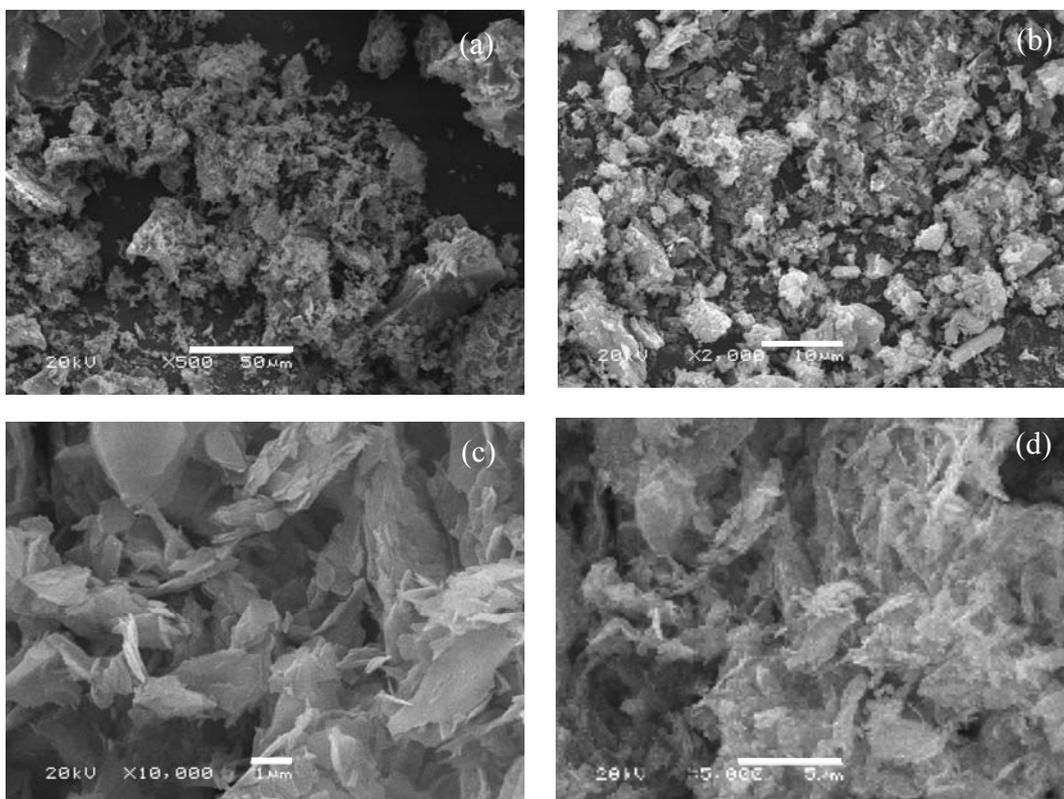


Figura 4.9. Imagens de SEM para amostra de $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, obtida pela síntese de $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ 8:1 a 1100°C por 4 h, seguido de troca iônica com HCl.

Estas amostras foram submetidas para análise de reflectância difusa de espectroscopia de ultravioleta-visível com o objetivo de obter uma estimativa da E_{bg} . Os espectros foram obtidos em relação ao “branco”, sulfato de bário. A Figura 4.1 apresenta os espectros da porcentagem de reflectância em relação ao “branco” para as três amostras e para o TiO_2 (linhas contínuas). Para cada amostra, para auxiliar a localização do ponto de inflexão da curva de reflectância foi feita a primeira derivada do espectro (linhas pontilhadas).

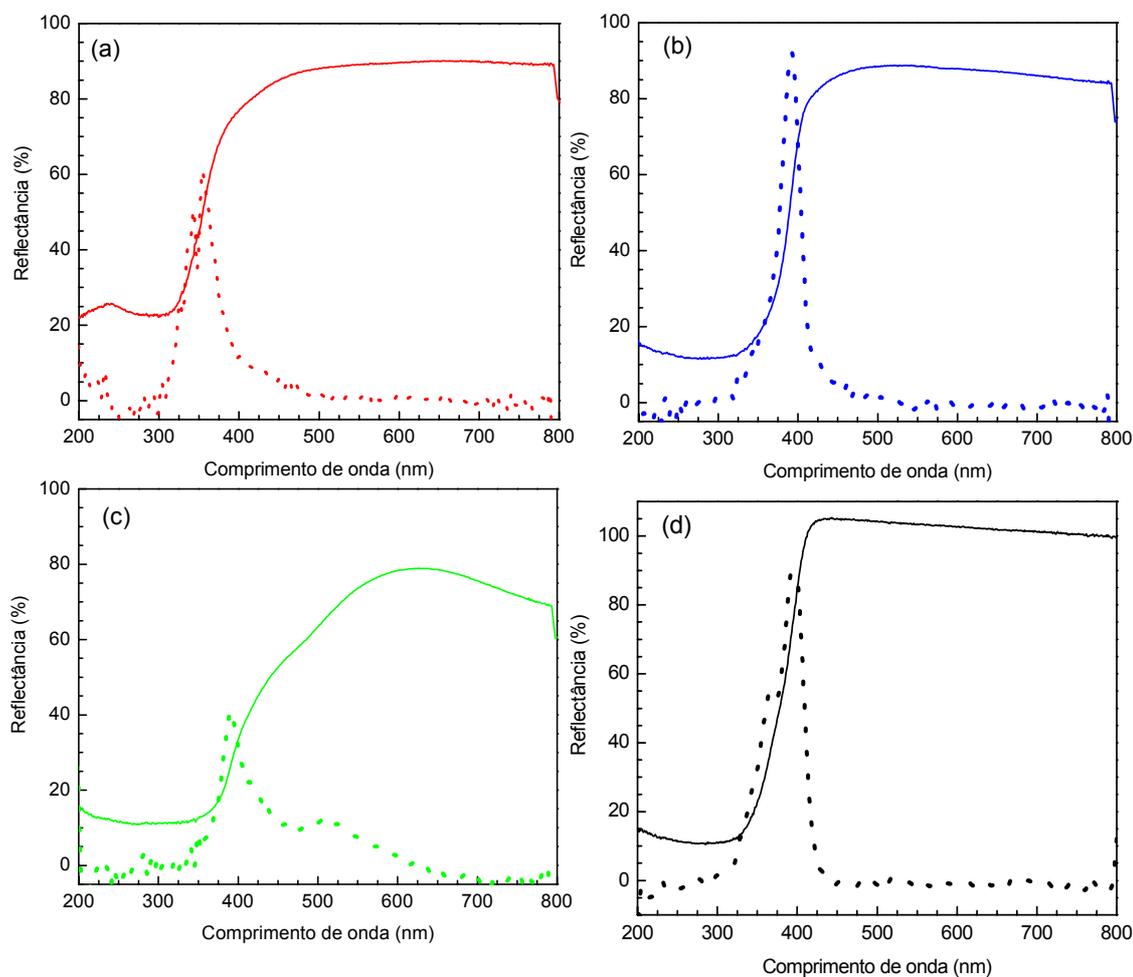


Figura 4.1 □ Espectros de reflectância difusa no UV-Vis (linha contínua) e a curva da primeira derivada dos espectros (linha pontilhada) para amostras dos titanatos $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ / $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (a); $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (b); $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (c) e para TiO_2 Degussa P-25 (d) .

O ponto máximo na curva da primeira derivada proporciona uma estimativa do valor da energia do intervalo de banda proibida, i.e., energia de *Band Gap*, para um semicondutor (E_{bg}). Trata-se de um importante parâmetro na caracterização de um material semicondutor, porque somente

fótons com energia igual ou maior ao E_{bg} podem ser absorvidos pelo semicondutor e promover a separação de cargas, ou seja, a injeção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando uma lacuna de carga positiva na banda de valência (Fig. 3.1, Capítulo 3).

A Tabela 4.1 apresenta os valores de E_{bg} estimados a partir dos espectros da Fig. 4.1 □

Tabela 4.1. Dados de estimativa da Energia de *Band Gap* para as amostras de titanato obtidas através de reação de estado sólido.

Material	Comprimento de Onda (nm)	Energia (eV)
$H_2Ti_2O_5 / H_2Ti_4O_9$	354	3,5
$H_2Ti_4O_9$	392	3,2
$H_2Ti_8O_{17}$	391	3,2
TiO_2	394	3,1

A comparação dos valores revela que os titanatos $H_2Ti_4O_9$ e o $H_2Ti_8O_{17}$ apresentaram valores de E_{bg} similares ao do seu precursor, TiO_2 Degussa P-25, enquanto que a amostra de titanatos $H_2Ti_2O_5 / H_2Ti_4O_9$ apresentou um valor de E_{bg} maior, provavelmente pela mistura dos cátions interlamelares . Estes resultados indicam que os materiais preparados devem apresentar fotoatividade sob radiação ultravioleta.

Como a radiação UV corresponde a apenas cerca de 5 % da radiação solar, seria interessante diminuir a energia de gap para obter materiais que absorvam na região do visível.^[69] Uma possibilidade para alterar a energia

de *band gap* de titanatos consiste na inserção de diferentes cátions ou até moléculas entre as lamelas desses materiais. Assim, é possível obter materiais que apresentem melhor aproveitamento da radiação solar.

5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE TITANATOS

Eletrodos de óxidos porosos podem ser usados tanto em dispositivos de células solares para conversão de energia quanto na descontaminação de água, fazendo uso do seu potencial fotocatalisador.

Este capítulo descreve a preparação e caracterização dos eletrodos das três diferentes amostras sintetizadas e caracterizadas no Capítulo anterior. Discute-se a influência da morfologia do filme nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos em solução aquosa na ausência e na presença de irradiação.

5.1. Procedimento experimental

A caracterização eletroquímica dos titanatos foi realizada para filmes de titanatos depositados sobre eletrodos de vidro revestidos com um filme condutor de SnO₂:F (vidro-FTO).

Para cada titanato na sua forma protonada, isto é, H₂Ti₂O₅/H₂Ti₄O₉; H₂Ti₄O₉ e H₂Ti₈O₁₇ (obtidos após a troca iônica) prepararam-se suspensões aquosas contendo 3 a 4% de massa de Polietilenoglicol 2000 em relação ao óxido. Cada suspensão aquosa foi caracterizada por Termogravimetria em um equipamento TA-Instruments, modelo TGA-2050 com razão de aquecimento de 5°C/min.

Um filme da suspensão foi depositado com o auxílio de um bastão de vidro, na face condutora do vidro-FTO, (método *doctor blade*). Usaram-se fitas adesivas para a delimitação da área ativa e da espessura do filme. Após

a secagem, o filme foi submetido a tratamento térmico a 45 °C por 3 minutos.

Para caracterização dos eletrodos, a superfície dos filmes foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram investigadas por Cronopotenciometria, Voltametria Cíclica e Voltametria Cíclica de Baixa Amplitude. Utilizou-se uma célula de vidro óptico, eletrodo de referência Ag/AgCl (posicionado em capilar de Luggin) e contra-eletrodo de platina. As análises eletroquímicas foram feitas em potenciostatos/galvanostatos, Ecochimie Autolab PGSTAT-1 e Eco Chemie PGSTAT-128N. As medidas eletroquímicas foram realizadas na ausência de irradiação e sob radiação proveniente de um banco óptico constituído de lâmpada de Xe, lente colimadora e filtros ou com um simulador solar montado em nosso laboratório, com lâmpada de vapor metálico de Hg.

5.2. Resultados e Discussão

5.2.1. Caracterização morfológica dos eletrodos

Os filmes de titanatos obtidos após o tratamento térmico apresentaram boa adesão ao substrato de vidro-FTO. Obtiveram-se filmes uniformes, brancos e opacos.

Análises de Termogravimetria foram realizadas para cada suspensão de titanato, visando certificar se o tratamento térmico utilizado proporcionava a completa eliminação do surfactante.

A Figura 5.1 apresenta os resultados obtidos na análise termogravimétrica para as suspensões dos três titanatos. Na Fig. 5.1a, a curva obtida para a suspensão da mistura $H_2Ti_2O_5 / H_2Ti_4O_9$ revela

pronunciada perda de massa no intervalo de temperaturas compreendido entre 30 e 100 °C; este fenômeno, que corresponde à perda de 62% da massa inicial, pode ser atribuído à perda de água. A seguir, a partir de aproximadamente 150 °C, observa-se a diminuição de 1% em relação à massa total da amostra. A massa da amostra se mantém estável até 250 °C, quando ocorre mais um decréscimo na massa, que resulta em 1,7 % da massa inicial.

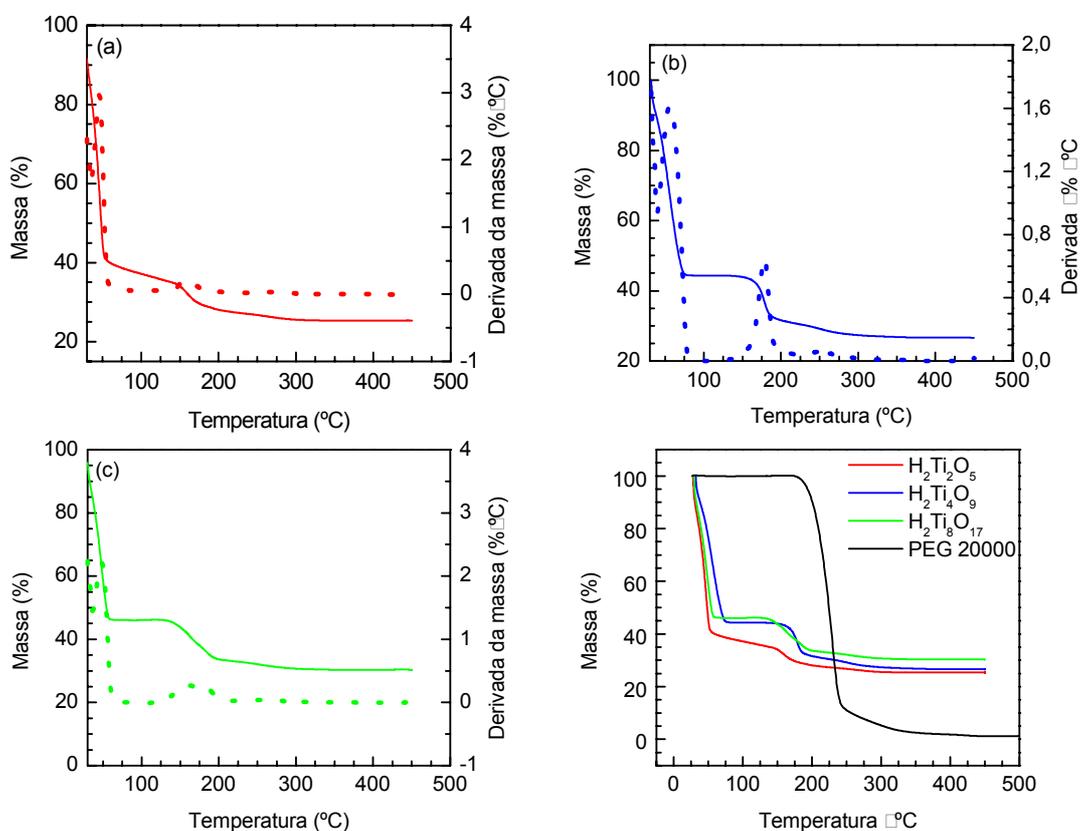


Figura 5.1: Curvas termogravimétricas para amostras dos titanatos $H_2Ti_2O_5$ / $H_2Ti_4O_9$ (a); $H_2Ti_4O_9$ (b); $H_2Ti_8O_{17}$ (c) e comparação das três curvas termogravimétricas (d).

Considerando a massa inicial da amostra em suspensão, 6,467 mg, e a massa de material remanescente, 1,7278 mg, conclui-se que a mistura de titanatos $H_2Ti_2O_5$ / $H_2Ti_4O_9$ corresponde a 26% da massa total da suspensão.

Como a porcentagem (em massa) de PEG na suspensão correspondia a 4% em relação ao óxido e, a partir de 14°C verificou-se a perda de 44 % da massa, é provável que, nesta faixa de temperatura, tenha ocorrido não apenas a saída do surfactante, como também de água adsorvida nas lamelas dos titanatos.

A curva termogravimétrica obtida para a suspensão da amostra $H_2Ti_4O_9$, apresentada na Figura 5.1b, revela uma grande perda de massa até 8°C, 56% do valor inicial da amostra, que pode ser atribuída à saída de água. Após esse decaimento, observa-se um patamar até 16°C, e então outra diminuição de massa da suspensão, que ocorre em decaimento aproximadamente contínuo e se estabiliza por volta de 35°C, resultando em uma perda de massa total de 13,92% do valor inicial. Como discutido para a outra amostra, a perda de massa neste intervalo de temperatura pode ser atribuído à decomposição térmica do PEG e de água adsorvida nas lamelas do titanato. Para a suspensão de $H_2Ti_4O_9$, a saída do surfactante e da água adsorvida corresponde a 66,8% em relação à massa deste titanato.

A Figura 5.1(c) apresenta a curva termogravimétrica obtida para a amostra $H_2Ti_8O_{17}$. Verifica-se um decaimento de massa até 6°C, devido à perda de água da suspensão, correspondente a 54% da massa inicial. Observa-se um patamar e, a partir de 13°C ocorre mais um processo de perda de material, que finalmente se estabiliza em 33°C e resulta em 16% em relação à massa inicial. A massa restante, 2,787mg, corresponde ao titanato $H_2Ti_8O_{17}$. Nesta amostra, a porcentagem de massa perdida na faixa

de 135 até 33 °C é de 52% em relação ao titanato e pode ser atribuída tanto à saída de PEG quanto de água.

A Figura 5.1d apresenta a comparação das curvas obtidas para as três amostras e para o surfactante polietilenoglicol (PEG) 2000. O termograma obtido para o PEG revela sua decomposição completa a partir de 216 °C; uma temperatura maior que a observada para as suspensões de titanato. Provavelmente porque no filme de óxido a distribuição de calor seja mais eficiente. Verifica-se que a perda brusca de água é comum para as três suspensões no início do aquecimento. Observa-se também que a saída do PEG 2000 ocorre em temperaturas diferentes para cada suspensão de titanato, devido às diferentes morfologias obtidas na síntese. Para a amostra $H_2Ti_4O_9$, observa-se a maior temperatura de decomposição. Essa variação pode ser originária da formação de arranjos mais fechados entre as partículas, que dificultam a eliminação do surfactante.

Ainda na análise termogravimétrica, nota-se outra diferença entre as suspensões de titanato. A porcentagem de água eliminada juntamente com o surfactante é distinta para cada amostra, 4, 26 e 11% para os titanatos, $H_2Ti_2O_5$ / $H_2Ti_4O_9$, $H_2Ti_4O_9$ e $H_2Ti_8O_{17}$, respectivamente. As amostras de $H_2Ti_4O_9$ e $H_2Ti_8O_{17}$ apresentaram maior quantidade de água adsorvida entre as lamelas. Estes titanatos apresentam estruturas com uma razão menor entre o cátion interlamelar e o metal de transição que compõe as lamelas do óxido, H:Ti. Sendo assim, há mais espaço na região interlamelar para a adsorção de água.

Conclui-se pela estabilização das curvas termogravimétricas a partir de 35 °C que apesar das diferentes temperaturas em que ocorre a

decomposição do PEG, tanto a água quanto o surfactante são eliminados da suspensão. Ressalta-se aqui a importância do tratamento térmico para a formação do filme. Com a saída do PEG, forma-se um filme poroso e dá-se conectividade às partículas do óxido.

A morfologia dos filmes dos titanatos depositados em vidro-FTO foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A Figura 5.2 apresenta as imagens obtidas para o filme preparado a partir do produto da síntese realizada com $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ na proporção molar de 2:1 e aquecida a 640°C por 8h, seguido por tratamento para troca iônica.

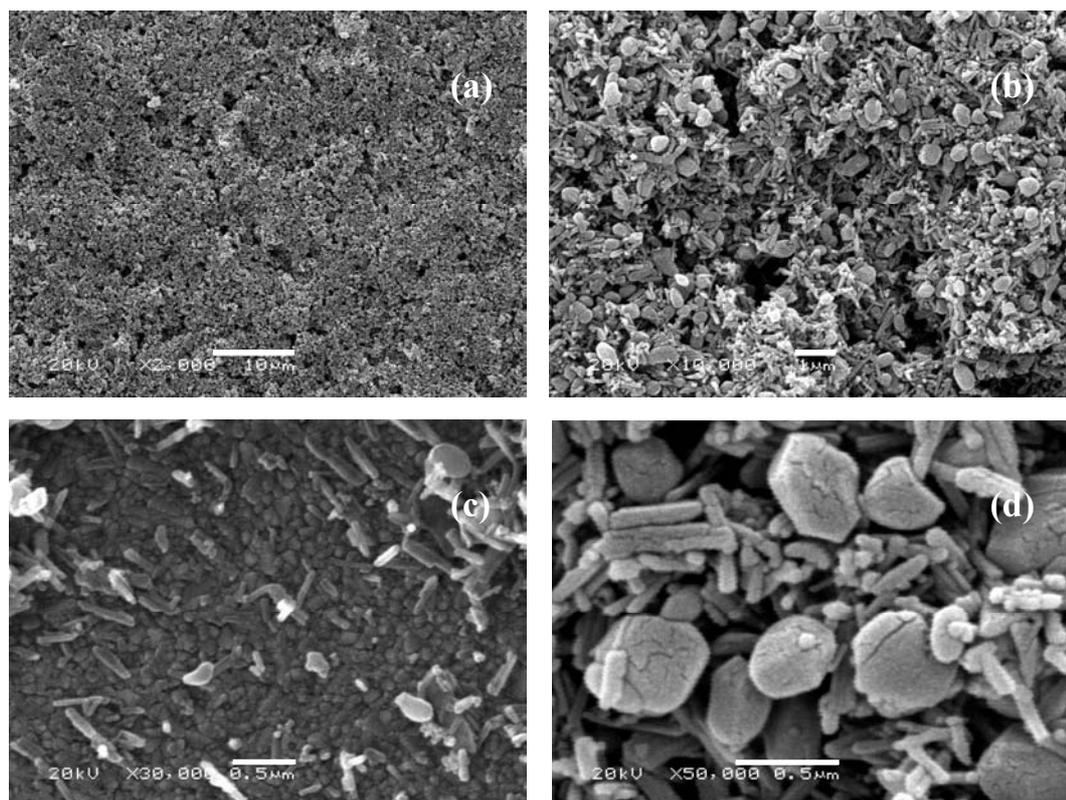


Figura 5.2: Imagens de SEM de uma amostra do filme de $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$.

A imagem obtida sob aumento de 2000 vezes (Fig. 5.2a) revela superfície uniforme e considerável porosidade. Analisado sob aumento a

partir de 3□ □□□ vezes, imagens c e d da Figura 5.4, observa-se com maior detalhe a morfologia das partículas que compõem o filme, identificando-se dois tipos de morfologia distintos. Conforme já discutido no Capítulo 4, as partículas de formato aproximadamente esférico podem ser relacionadas ao precursor da reação, TiO_2 . Enquanto que as partículas em forma de bastão podem ser identificadas com os titanatos ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$).

Na Fig. 5.3 apresentam-se as imagens obtidas para o filme depositado a partir da suspensão de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ($\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ 4:1 a $8□□^\circ\text{C}$ por $2□\text{h}$). A Figura 5.3a, obtida com aumento de $5□□$ vezes, revela superfície muito uniforme; os riscos observados foram originados no momento da preparação da amostra para a análise de SEM e não é uma característica do filme.

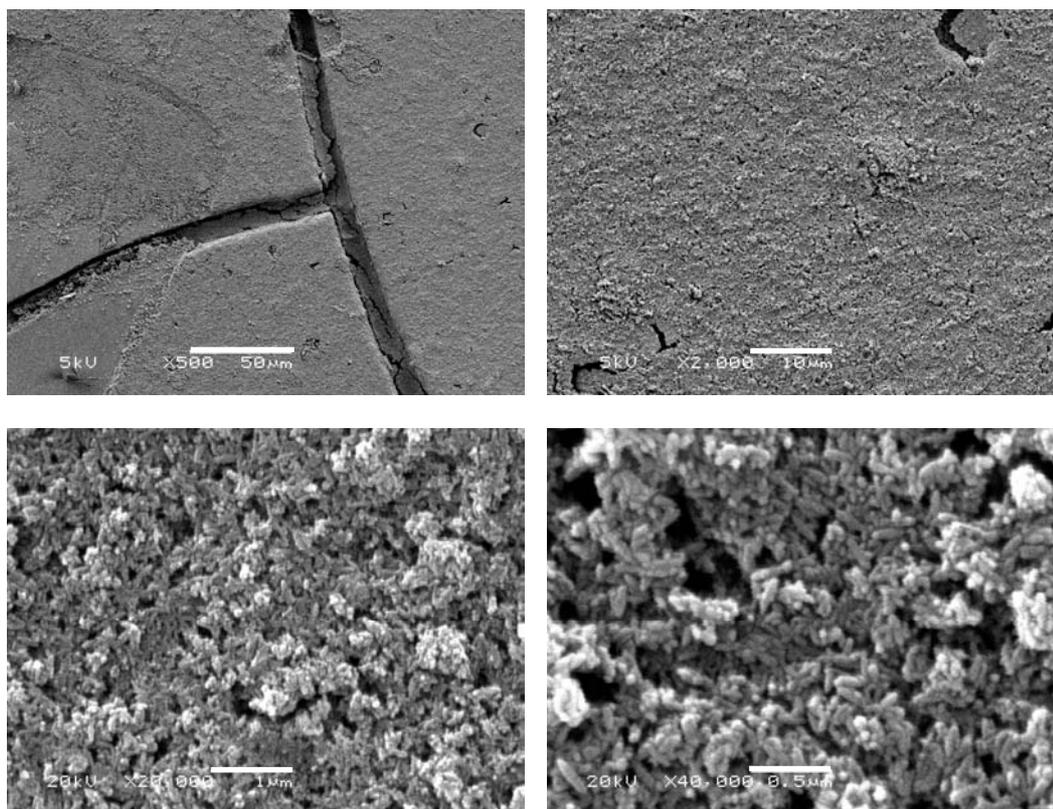


Figura 5.3: Imagens de SEM de uma amostra do filme de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$.

As imagens obtidas com aumento superior a 2000 vezes revela que este filme também é poroso, porém, é mais compacto que o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. O tipo de partículas predominante para o filme de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ consiste de bastões, morfologia característica deste tipo de titanato; no entanto, não foram identificados os fios observados no pó da amostra (Figura 4.8d).

As imagens de SEM obtidas para o eletrodo do titanato $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, sintetizado com proporção molar de $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ 8:1 a 1100°C por 4h, estão representadas na Figura 5.6.

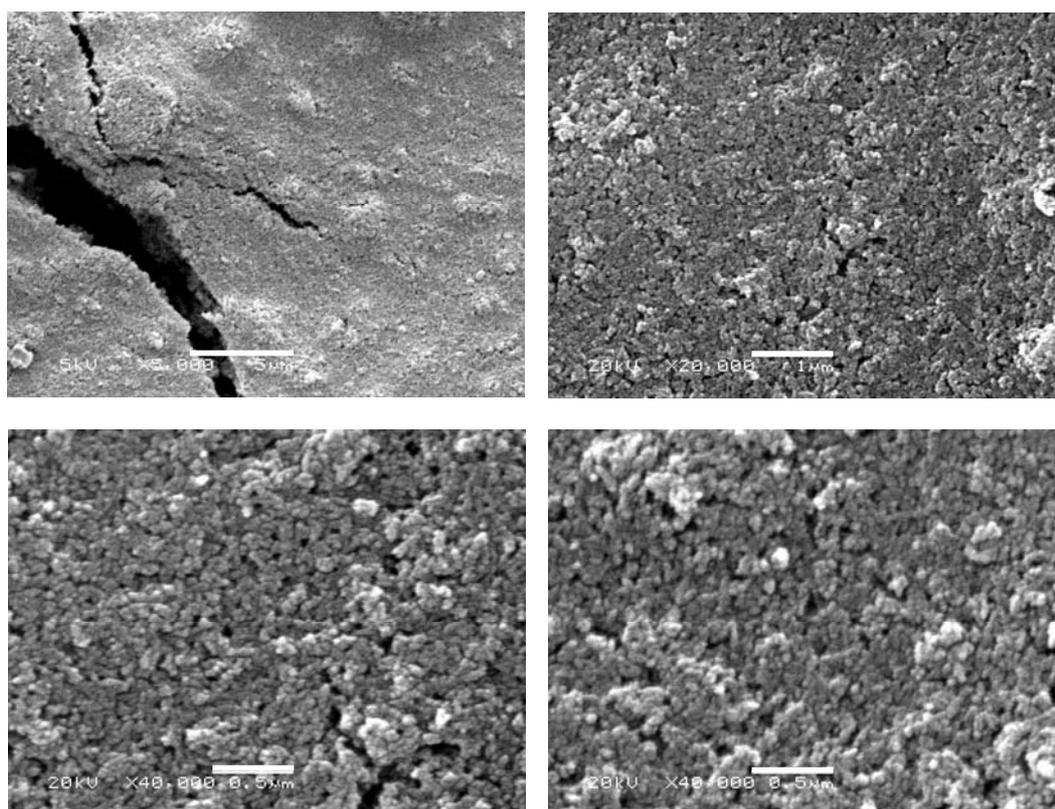


Figura 5.4: Imagens de SEM de uma amostra do filme de $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$.

Estas imagens revelam um filme muito mais compacto que os outros dois titanatos, e constituído de partículas de formato irregular. A comparação das imagens do filme com aquelas obtidas para o pó deste titanato (Fig. 4.9c) também revela diferenças consideráveis; para o filme, não foram identificadas estruturas na forma de folhas, como havia sido observado para a amostra em pó.

5.2.2. Propriedades eletroquímicas na ausência de radiação

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos de titanatos foram investigadas inicialmente na ausência de irradiação, utilizando como eletrólito suporte solução aquosa de Na_2SO_4 1 M.

A Figura 5.5 apresenta a variação do potencial de circuito aberto com o tempo, avaliada através de cronopotenciometria logo após a imersão de cada eletrodo em solução.

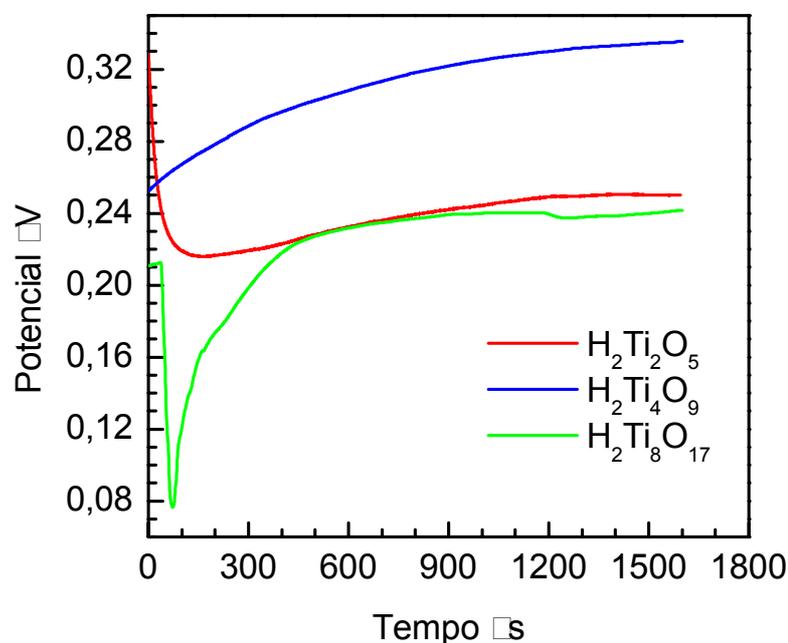


Figura 5.5: Variação do potencial de circuito aberto com o tempo para eletrodos de $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ e $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ em solução aquosa de Na_2SO_4 1 M.

Os experimentos revelaram que, de maneira geral, os três eletrodos apresentam valores estáveis de potencial de circuito aberto (V_{oc}) cerca de 2 minutos após terem sido colocados na solução. Os eletrodos de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ e de $H_2Ti_8O_{17}$ apresentam valores de V_{oc} muito próximos, 25V e 24V respectivamente. Já o eletrodo de $H_2Ti_4O_9$, apresenta um valor de V_{oc} de mais positivo que os outros dois titanatos, 34V.

De modo geral, o tempo necessário para que os filmes apresentem valor estável de V_{oc} depende da cinética para que sejam atingidos os equilíbrios entre os grupos superficiais e a solução. Tais equilíbrios foram atingidos mais rapidamente para o eletrodo $H_2Ti_8O_{17}$, filme que apresentou uma superfície mais simples e menos porosa que os outros dois titanatos, que apresentaram estrutura mais particulada.

A Figura 5.6 apresenta os voltamogramas cíclicos determinados para os eletrodos dos três tipos de titanatos e para o substrato dos filmes, o eletrodo de vidro-FTO, obtidos em Na_2SO_4 1 M em velocidade de varredura de 1 mV/s.

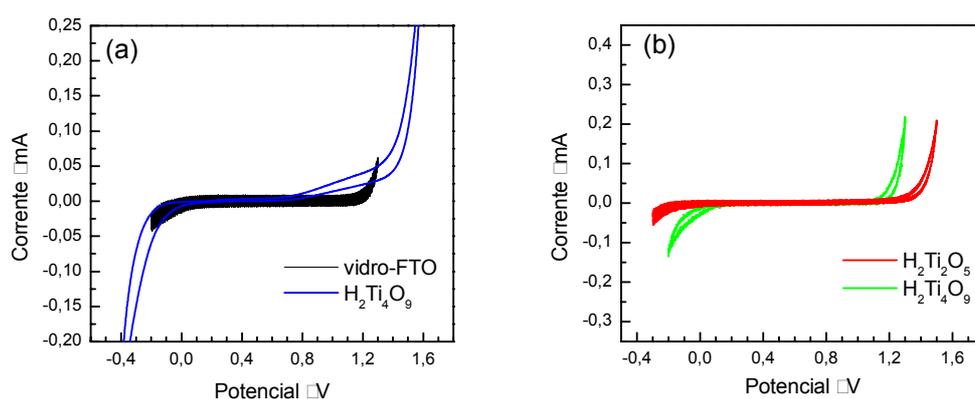


Figura 5.6. Curvas de voltametria cíclica em eletrólito suporte Na_2SO_4 1 M. FTO e $H_2Ti_4O_9$ (a) e $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ e $H_2Ti_8O_{17}$ (b).

Inicialmente, investigou-se a estabilidade do eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ realizando-se diversos ciclos de varredura. A comparação dos resultados não revelou nenhuma alteração significativa entre a primeira, a 2^a e a 4^a varredura.

De modo geral, em eletrólito suporte, os eletrodos de titanato apresentaram comportamento similar, com corrente capacitiva baixa e reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) observada entre -0,1 e -0,2 V e de desprendimento de oxigênio (RDO) entre 1,2 e 1,4 V; para o eletrodo de vidro-FTO, as reações RDH e RDO foram observadas em 0 e 1,1 V. Portanto, em comparação ao substrato (vidro-FTO), a RDO ocorre em potenciais menores para os eletrodos $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ e $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. É possível que a estrutura lamelar destes titanatos favoreça esta reação. Para a RDH, porém, apenas o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, sintetizado a partir de $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ 8:1 a 1100°C por 4h, apresentou esta reação em um potencial mais positivo que o substrato.

As análises de SEM revelaram que, provavelmente, os filmes apresentam diferentes valores de área superficial; portanto, apesar dos eletrodos apresentarem a mesma área geométrica, suas áreas ativas podem não ser iguais. Visando obter informações qualitativas da área ativa dos eletrodos, realizaram-se análises de voltametria cíclica de baixa amplitude em uma faixa de potencial na qual não ocorrem processos faradáicos. A Figura 5.7 apresenta as voltametrias cíclicas obtidas para os três eletrodos e para o substrato, vidro-FTO no intervalo de potencial de 0,5 a 0,54V, na velocidade de varredura de 5mV/s.

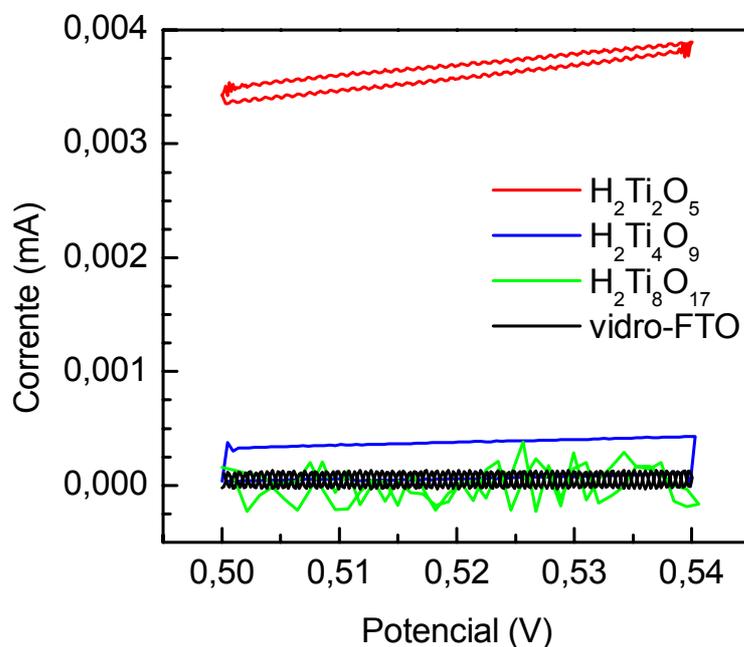


Figura 5.7: Perfil potenciodinâmico obtido em baixa amplitude para eletrodos de vidro-FTO e para filmes dos titanatos $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$; $H_2Ti_4O_9$; $H_2Ti_8O_{17}$ em Na_2SO_4 1 M, a velocidade de 5 mV/s.

Para realizar uma análise comparativa da carga capacitiva dos eletrodos (que está relacionada à área ativa), estimou-se a integral de cada curva voltamétrica. Devido ao ruído observado nos voltamogramas, não foi possível calcular esse valor para os eletrodos de $H_2Ti_8O_{17}$ e para o FTO. Para os eletrodos de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ e de $H_2Ti_4O_9$, os valores de carga capacitiva correspondem a $4,42 \times 10^{-9}$ C e $12,5 \times 10^{-9}$ C, respectivamente. Portanto, o eletrodo de $H_2Ti_4O_9$ deve apresentar maior área ativa que o outro eletrodo. Estes valores são condizentes com as imagens da superfície dos eletrodos obtidas por SEM; o eletrodo de $H_2Ti_4O_9$, sendo constituído por partículas menores, deve apresentar maior área ativa que o eletrodo de filme de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$.

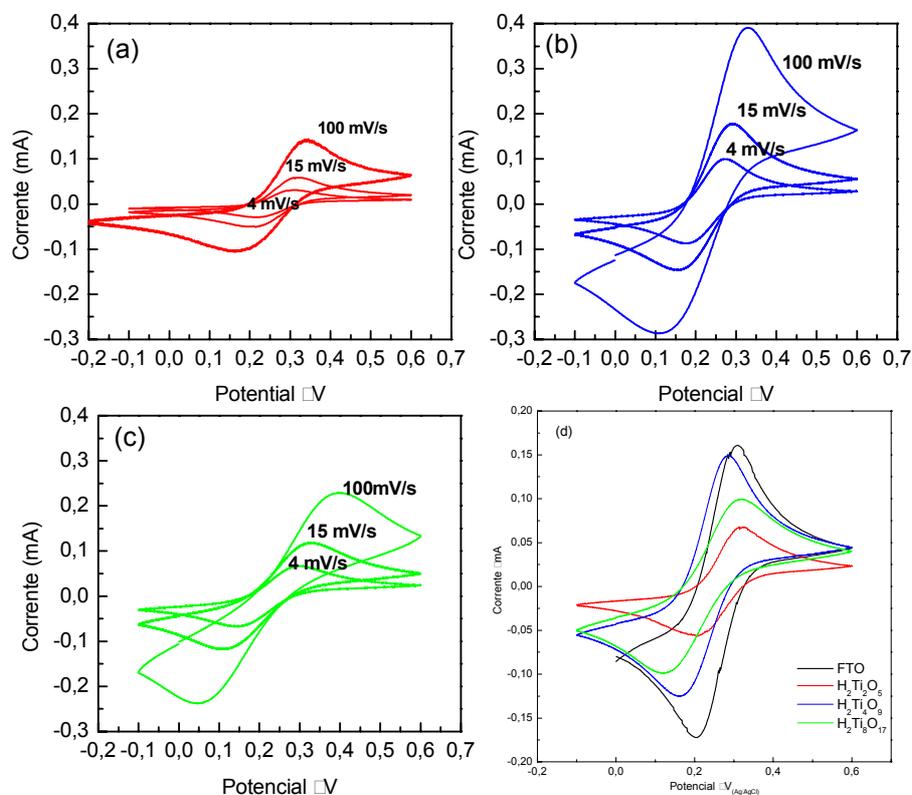


Figura 5.8: Perfis I/E em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$. para os eletrodos de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ (a); $H_2Ti_4O_9$ (b) e $H_2Ti_8O_{17}$ (c) em diferentes velocidades de varredura e para os três titanatos e o substrato, a 1 mV/s (d).

Investigou-se também a reversibilidade da reação do par redox $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$ em solução aquosa de $Na_2SO_4 \text{ } 1 \text{ M}$ sobre os eletrodos dos três titanatos através de medidas de voltametria cíclica em diferentes valores de velocidade de varredura (Figura 5.8).

A comparação dos resultados obtidos para os eletrodos dos três titanatos revela que, para um mesmo valor de velocidade de varredura, o eletrodo de $H_2Ti_4O_9$ (Fig. 5.8.b) apresentou a maior resposta para a corrente. Este resultado é coerente com o obtido em eletrólito inerte na voltametria cíclica de baixa amplitude, correlacionado também com as imagens de

SEM, através dos quais se concluiu que este é o eletrodo de titanato que apresenta maior área ativa.

A análise da distância entre os picos catódico e anódico e sua variação com a velocidade de varredura também é uma informação importante para avaliar a reversibilidade de uma reação sobre um eletrodo. Sobre o eletrodo de platina, p.ex., esta reação redox é reversível, com potencial de pico de redução observado em $-0,21$ V (em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl) e separação entre os picos de 59 mV.

Para o eletrodo $H_2Ti_4O_9$, no voltamograma obtido a 4 mV/s, os potenciais de pico de redução e de oxidação foram observados em $-0,174$ e $-0,271$ V. Portanto, a distância entre os picos é de 97 mV; com o aumento da velocidade de varredura, aumenta a distância entre os picos, resultando em 227 mV a 100 mV/s. Além da separação entre os picos de oxidação e redução ser superior ao valor esperado (59 mV), os valores de corrente para as reações de oxidação e redução não são equivalentes.

Para o eletrodo com filme de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$, (Fig. 5.8a) observa-se um comportamento similar, com distância entre os picos aumentando de 88 mV a 4 mV/s para 162 mV a 100 mV/s. O eletrodo de $H_2Ti_8O_{17}$ apresentou uma corrente de pico de valor intermediário, porém, ainda menor reversibilidade para a reação redox do par $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$; a separação entre os picos a 4 mV/s corresponde a 257 mV, indicando baixa reversibilidade para a reação de transferência de carga.^[7]

A Figura 5.9a apresenta os voltamogramas obtidos a 100 mVs⁻¹ para o eletrodo do titanato $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ e, para comparação, para um eletrodo

de filme poroso de TiO_2 Degussa P-25 e para o substrato, vidro-FTO, todos obtidos com amostras com a mesma área geométrica, $1, \text{cm}^2$.

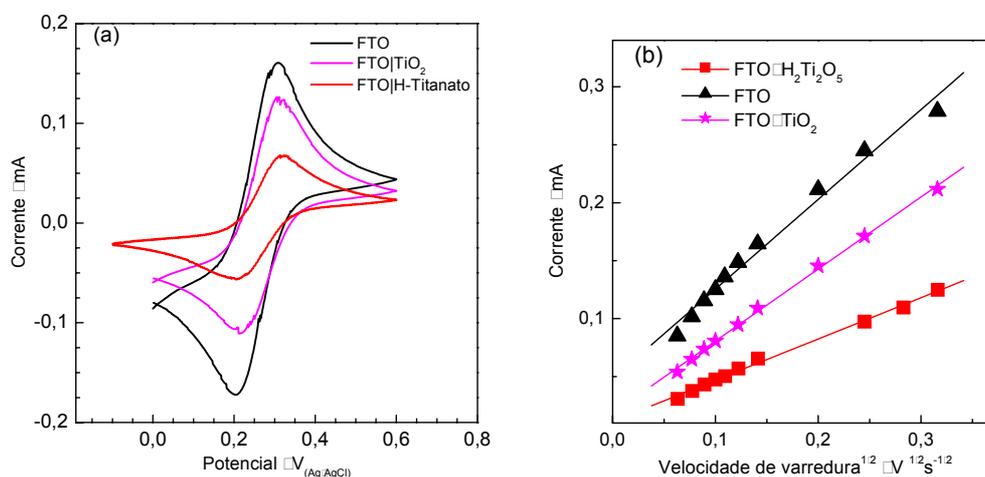


Figura 5.9. Voltamogramas cíclicos para eletrodos de $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, para um eletrodo de TiO_2 e para o substrato, eletrodo de vidro-FTO em solução aquosa de Na_2SO_4 1 M contendo $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a); variação da corrente de pico catódico em função da velocidade de varredura (b).

Observa-se que o voltamograma obtido para o substrato, eletrodo de vidro transparente, apresenta maior intensidade de corrente que os eletrodos de TiO_2 e de titanato, o que pode ser atribuído à alta resistividade destes filmes em relação ao substrato. Para estes eletrodos, embora a separação entre os picos de oxidação e redução seja superior ao valor esperado para esta reação (59 mV), os valores de corrente de pico para as reações de oxidação e redução são equivalentes.

Verifica-se uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura no intervalo entre 4 a 100 mVs^{-1} (Fig. 5.9b); através destas medidas, o coeficiente de difusão do par redox foi estimado em $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Eletrodos de filme poroso de TiO_2

apresentam comportamento similar, com maior coeficiente de difusão, $D = 1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.^[1]

De modo geral, a Literatura apresenta poucos relatos de estudos das propriedades eletroquímicas de eletrodos de titanatos. Em um dos estudos, Ishikawa e colaboradores investigaram um eletrodo de titanato $\text{H}_{(x)}\text{Ti}_{(2-x/4)}\text{O}_4$ depositado em vidro-ITO em solução aquosa de $0,1 \text{ M}$ de KNO_3 e observaram as reações de desprendimento de hidrogênio e de oxigênio em $-0,5 \text{ V}$ e $+1,5 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) respectivamente^[71], intervalo de potencial diferente ao encontrado neste trabalho. Voltametrias cíclicas na presença do par redox $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ foram investigadas para o eletrodo de titanato e para o substrato, vidro-ITO; o eletrodo com o filme de titanato apresentou corrente expressivamente menor que o substrato, resultado atribuído à grande resistividade do filme de titanato. Os resultados obtidos por Ishikawa e colaboradores são, portanto, similares aos obtidos neste trabalho.

5.2.3. Propriedades eletroquímicas sob irradiação

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos dos titanatos foram avaliadas no eletrólito suporte, através de medidas de potencial de circuito aberto (V_{OC}) e de voltametria cíclica sob irradiação policromática.

A Figura 5.1 apresenta as curvas da variação do potencial de circuito aberto para cada eletrodo após o início da irradiação, obtidas por cronopotenciometria.

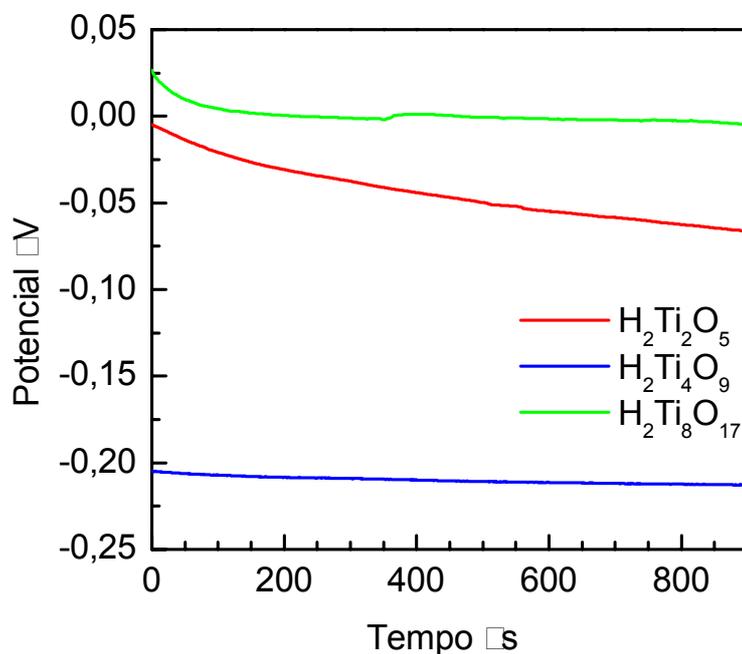


Figura 5.1 □ Variação do potencial de circuito aberto dos eletrodos dos titanatos em eletrólito suporte, após o início da irradiação.

De modo geral, obtiveram-se valores estáveis de V_{OC} 1 □ minutos após o início da irradiação. Para todos os eletrodos de titanato, a irradiação resultou em valores mais negativos de potencial de circuito aberto, sugerindo ter ocorrido a separação de cargas elétron/lacuna e a injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor, comportamento típico de eletrodos semicondutores do tipo-n^[7].

Para avaliar o tempo de resposta à iluminação, cada eletrodo foi submetido a repetidos ciclos nos quais foi mantido no escuro por 9 □ segundos e irradiado por 3 □ segundos. Como os eletrodos de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ e $H_2Ti_8O_{17}$ apresentam comportamento similar, na Figura 5.11 foram incluídas as curvas obtidas para os eletrodos $H_2Ti_4O_9$ e $H_2Ti_8O_{17}$.

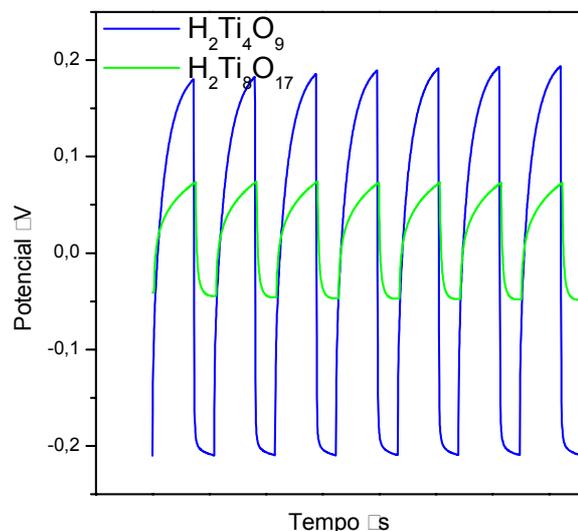


Figura 5.11: Variação do potencial de circuito aberto em ciclos no escuro (9 s) e sob irradiação (3 s) dos eletrodos de titanato em Na₂SO₄ (aq).

Todos os eletrodos apresentam uma resposta rápida (< 3 s) e reprodutível para o V_{OC} no decorrer dos ciclos, porém, o $H_2Ti_4O_9$ apresenta maior fotopotencial, cerca de $\approx 0,15$ V.

Os eletrodos também foram analisados por voltametria cíclica sob irradiação policromática (Fig. 5.12). De modo geral, observa-se que as curvas registradas para os eletrodos irradiados apresentaram comportamento similar àquelas obtidas na ausência de irradiação, porém, com valores mais positivos de corrente e “antecipação” da RDO para os eletrodos $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ e $H_2Ti_8O_{17}$. Para comparação, a Fig. 5.12 apresenta os voltamogramas obtidos sob irradiação para eletrodos de filmes dos três titanatos e do substrato, vidro-FTO. Como a irradiação não provoca alterações observáveis nos voltamogramas registrados para o eletrodo de vidro-FTO, conclui-se que a fotocorrente observada para os eletrodos dos titanatos pode ser atribuída apenas a estes materiais. Entre os três de

titanatos, o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ também apresentou fotocorrente muito maior.

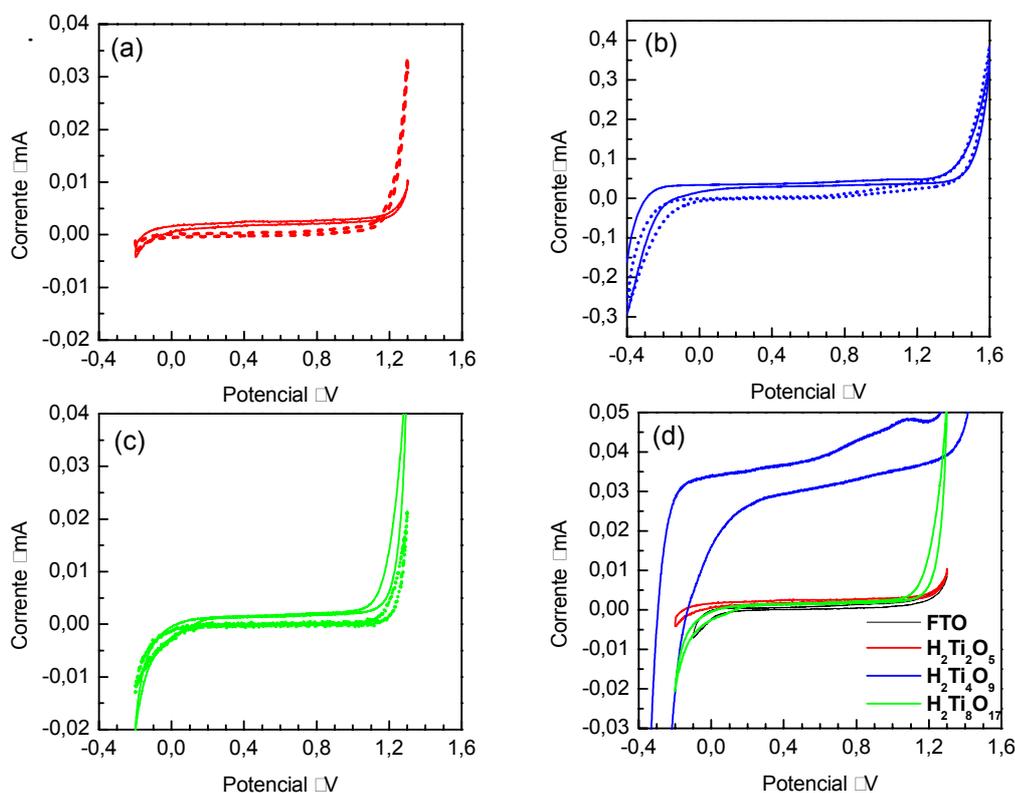


Figura 5.12: Curvas de voltametria cíclica em Na_2SO_4 1 M aq. na ausência e sob irradiação. $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (a); e $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (b); $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (c) e $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ e FTO (d).

Visando analisar o efeito da radiação na capacidade da dupla camada elétrica dos eletrodos de titanatos, realizaram-se medidas de voltametria cíclica de baixa amplitude em diferentes valores de velocidade de varredura. A Figura 5.13 apresenta os voltamogramas obtidos a 4 mV/s para o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ em eletrólito suporte, na ausência e sob irradiação. A integral das curvas revelou valores de carga praticamente idênticos: a irradiação alterou a carga de $9,879 \times 10^{-9}$ C para $9,846 \times 10^{-9}$ C. Portanto,

sob irradiação policromática, os eletrodos de filme dos titanatos apresentam fotocorrente, porém, a capacidade da dupla camada elétrica não se altera.

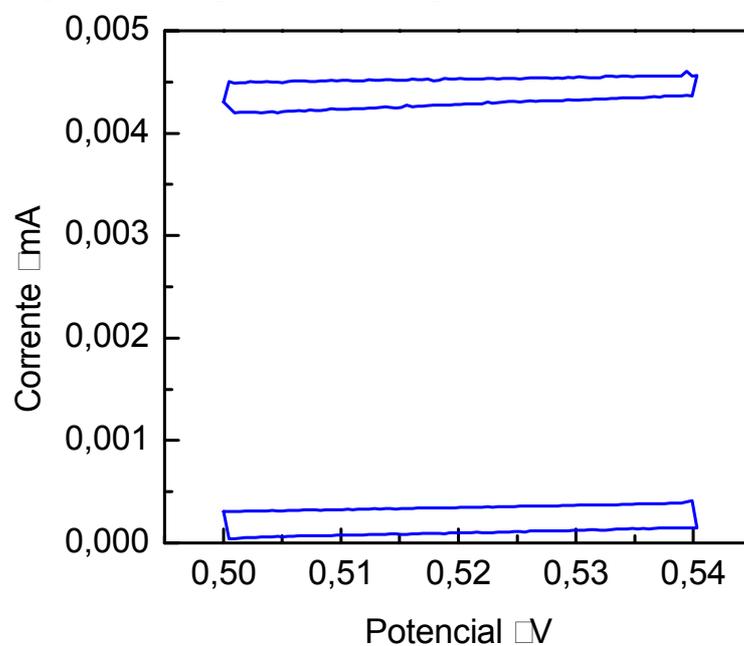


Figura 5.13. Voltamogramas cíclicos de baixa amplitude (4 mV/s) para o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ em eletrólito suporte na ausência e sob irradiação.

A Tabela 5.1 apresenta os valores de fotocorrente e de fotopotencial observados para cada eletrodo. O fotopotencial consiste na diferença entre os potenciais de circuito aberto no claro e no escuro, e a fotocorrente resulta da diferença entre os valores de corrente determinados em $\pm 0,8$ V nos voltamogramas da Fig. 5.12.

Tabela 5.1: Valores de fotopotencial, em circuito aberto, e de fotocorrente a $\pm 0,8$ V determinados sob irradiação policromática para os eletrodos dos titanatos e de TiO_2 em solução aquosa de Na_2SO_4 .

Eletrodo	$\Delta V_{oc} / \text{V}$	$\Delta i / \mu\text{A}$
$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 / \text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	-0,317	2,0
$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	-0,553	32
$\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$	-0,242	5,6
TiO_2	-0,70	114

A comparação dos resultados revela que os eletrodos dos titanatos apresentaram fotocorrente positiva e fotopotencial negativo quando iluminados por luz policromática, indicando comportamento típico de eletrodo semicondutor tipo-n. Entre os três titanatos investigados, os maiores valores de fotocorrente e de fotopotencial foram observados para o $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. Estes valores são, porém, menores aos observados para eletrodos de filme poroso de TiO_2 .^[1,2]

Vale comentar que as medidas realizadas em baixa amplitude apresentaram grande ruído e que não foi possível a repetição desse experimento. Por isso não foi possível analisar os eletrodos de vidro-FTO e

de $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, além de se observar correntes discordantes para este experimento.

6. POSSÍVEIS APLICAÇÕES PARA OS ELETRODOS DE TITANATO

Entre os três titanatos investigados, o melhor desempenho em termos de reversibilidade para a reação redox $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$ na ausência de irradiação e os maiores valores de fotocorrente e fotopotencial sob irradiação policromática foram observados para o eletrodo de $H_2Ti_4O_9$. Este titanato foi obtido da amostra sintetizada através da reação de estado sólido de uma mistura de TiO_2 e K_2CO_3 , na proporção molar de 4:1, levada a tratamento térmico por 2 h a uma temperatura de 800°C.

Considerando o bom desempenho do eletrodo de $H_2Ti_4O_9$, investigou-se sua possível aplicação na degradação de poluentes orgânicos e em células solares.

Como discutido na Revisão Bibliográfica, os processos de fotocatalise heterogênea que utilizam óxidos semicondutores em suspensão oferecem bons resultados de mineralização do contaminante; no entanto, sua aplicabilidade é restrita devido às dificuldades na etapa de separação do fotocatalisador. A proposta de imobilizar o semicondutor em um substrato facilita seu manuseio e, se o substrato for condutor, poderá ser utilizado como um eletrodo, possibilitando que o processo de fotocatalise seja eletroquimicamente assistido (FHE).

Eletrodos de filme poroso de semicondutores também podem ser utilizados em células solares. Para semicondutores que apresentam energia de band gap elevada e absorvem apenas radiação UV, é possível utilizar um corante sensibilizador que absorva na região do visível, como discutido no

item 3.5. Excelentes resultados têm sido obtidos com complexos de Rutênio, como o N719 (cis bis (isotiocianato)-rutênio (II)-2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico bis-tetrabutilamônio), Figura 6.1.

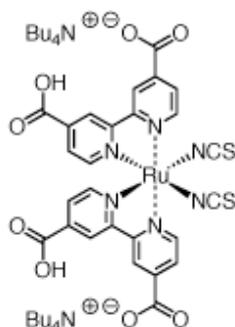


Figura 6.1: Estrutura do complexo de Rutênio N719, utilizado como sensibilizador da camada de óxido em células solares sensibilizadas com corante.

A absorção da luz pelas moléculas do corante acontece por transferência de carga metal-ligante. Ocorre a transferência de um elétron do metal para o ligante carboxilado que mantém a molécula adsorvida à superfície do óxido e então um elétron é transferido para a banda de condução do semicondutor. Enquanto o elétron é coletado para o circuito externo até o contra-eletrodo, o corante é regenerado por um par redox dissolvido no eletrólito. Assim, estas células operam de modo regenerativo.

6.1. Experimental

Eletrodos de filme poroso do titanato $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, com área ativa de 1 cm^2 , foram preparados como descrito na seção 5.1. Depositou-se um filme da suspensão aquosa do titanato em vidro-FTO e, após secagem, o eletrodo foi submetido a tratamento térmico em uma temperatura de $45 \square \text{ }^\circ\text{C}$ por $3 \square \text{ min}$.

6.1.1. Aplicação na degradação de fenol por fotocatalise heterogênea

A atividade fotocatalítica do eletrodo para a degradação de fenol foi investigada para uma solução contendo 5 ppm deste poluente em solução aquosa 0,1 M de Na₂SO₄.

Utilizou-se uma célula eletroquímica com capacidade para 8 mL de solução, fotoeletrodo com área ativa de 1 cm² e CE de Pt. As medidas foram efetuadas com o potenciostato Eco Chemie PGSTAT-128N. Os experimentos foram realizados sob irradiação com o simulador solar montado em nosso laboratório (descrito na seção 5.1), sob a temperatura de (18 ± 2) °C.

Os experimentos foram realizados nas configurações de Fotocatálise Heterogênea (FH) e Fotocatálise Heterogênea eletroassistida (FHE). Na configuração de FH, o fotoeletrodo de TiO₂ foi irradiado e, sob aplicação de potencial nulo, mediu-se a corrente em condição de curto-circuito (cronoamperometria). Na configuração de FHE, o fotoeletrodo de titanato foi irradiado e submetido à aplicação simultânea de potencial de 1,1 V.

Para avaliar o grau de mineralização do fenol foi analisada a concentração de Carbono Orgânico Total (TOC), utilizando o equipamento Total Organic Carbon Analyser Analytikjena modelo N/C 2100.

6.1.2. Aplicação como fotoeletrodo em células solares

Realizaram-se experimentos preliminares para avaliar a possível aplicação do eletrodo de titanato em células solares de semicondutor sensibilizado com corante.

Após o tratamento térmico, o eletrodo foi colocado em uma solução de 1,2 mM do corante cis bis (isotiocianato)-rutênio (II)-2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico bis-tetrabutilamônio, (Ru 535 bis-TBA, N719, Solaronix) em etanol absoluto por um período de 12 h. Ao ser retirado da solução, lavou-se o eletrodo com etanol para retirar o excesso de corante que não foi adsorvido pelo filme.

Para avaliar se a adsorção do corante havia sido efetiva, foram registrados os espectros de absorção na região do UV-visível utilizando o Espectrofotômetro Ultravioleta-visível HP 8354. A medida foi efetuada utilizando o substrato de vidro-FTO como “branco”.

6.2. Resultados e discussão

6.2.1 - Avaliação da degradação de fenol

No estudo realizado para caracterizar este eletrodo no eletrólito suporte, havia sido verificado uma corrente capacitiva baixa, com aumento de corrente anódica a partir de $\approx 0,9$ V e reação de desprendimento de oxigênio (RDO) em 1,3 V (Fig. 5.12).

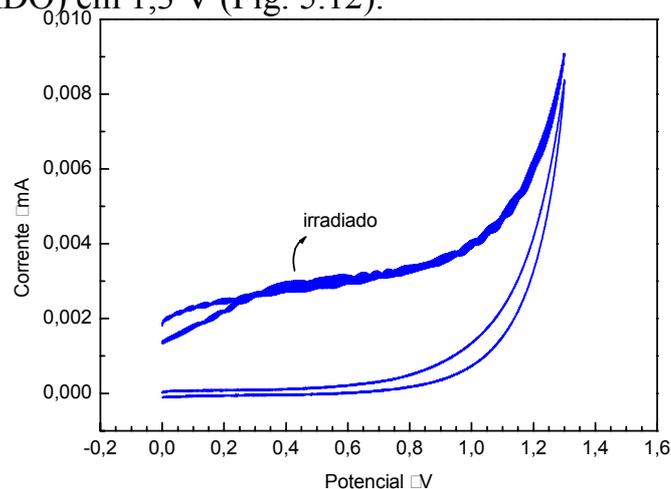


Figura 6.1: Voltametria cíclica para o eletrodo de $H_2Ti_4O_9$, em solução aquosa de Na_2SO_4 com 5 ppm de fenol na ausência e na presença de irradiação.

A Figura 6.1 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ em uma solução aquosa de Na_2SO_4 com 5 ppm de fenol, na ausência e na presença de irradiação.

O voltamograma registrado na ausência de irradiação apresenta uma corrente anódica a partir de 0,9 V (vs Ag/AgCl) que aumenta significativamente a partir de 1,1 V. Provavelmente, trata-se do processo de oxidação do fenol. Em estudos anteriores realizados no grupo, a oxidação do fenol foi observada a partir de 1,5 V sobre eletrodo poroso de TiO_2 .^[4] Para eletrodos de $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ depositado em titânio em solução 0,1 M de fenol em H_2SO_4 0,5 M, Panie e col. observaram uma corrente anódica em 1,1 V (vs Ag/AgCl) que foi atribuída à formação de radicais fenóxi, espécies iniciadoras do processo de eletrooxidação de fenol.^[72]

Sob irradiação, observa-se uma corrente anódica já a partir do início da varredura, em 0 V, que aumenta abruptamente a partir de 1,0 V. Como já havia sido observado em eletrólito suporte, a fotocorrente observada na região na qual não há reações faradáicas deve estar relacionada ao processo de separação de cargas na superfície do semicondutor irradiado. Comparando os voltamogramas registrados na ausência e sob irradiação, conclui-se que a reação de oxidação do fenol deve ter sido antecipada.^[4] Estes resultados indicam que a oxidação de fenol inicia-se a partir de 1,0 V sobre o eletrodo de titanato irradiado com luz policromática.

Os experimentos para avaliar a atividade fotocatalítica do eletrodo de titanato para a degradação de fenol foram realizados sob irradiação, nas configurações para FH (sem aplicação de potencial externo) e FHE (com

aplicação de 1,1 V). Não foram realizados estudos sobre a oxidação eletroquímica de fenol na ausência de irradiação considerando pesquisas anteriores que indicaram que, nesta condição, forma-se um filme orgânico sobre a superfície do eletrodo, provavelmente polioxifenileno.^[4, 73] A Figura 6.2 apresenta a variação da corrente gerada no decorrer dos processos de FH e FHE.

Na Fig. 6.2, na condição FH, observa-se uma corrente inicial de cerca de 6 μA , que diminui com o tempo para 3 μA . Na condição FHE, observam-se valores um pouco maiores, cerca de 4 μA . Após 3 h sob irradiação, determinou-se a quantidade de Carbono Orgânico Total nas soluções tratadas em ambas as condições.

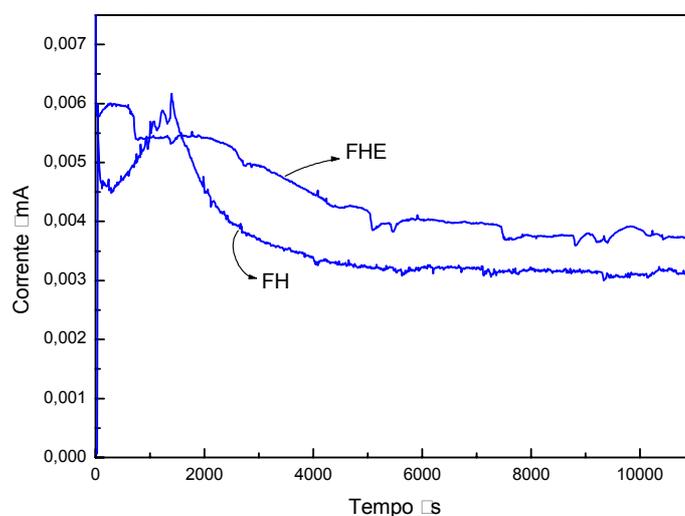


Figura 6.2: Variação da corrente com o tempo para eletrodo de titanato em solução aquosa de Na_2SO_4 contendo 5 ppm de fenol, sob irradiação, sem aplicação de potencial externo (FH) e com aplicação de potencial de 1,1V (FHE).

Tanto para o sistema FH quanto para o FHE, os valores de TOC determinados para as soluções submetidas ao tratamento foram praticamente idênticos ao de uma solução não tratada. Em estudos anteriores realizados no Grupo para fotoeletrodos de TiO_2 , nestas mesmas

condições, obtiveram-se valores de fotocorrente cerca de 10 vezes mais altos e observou-se a diminuição do TOC em 12% e 24% nas condições FH e FHE, respectivamente.

Para o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, os valores inalterados de TOC podem ser relacionados aos baixos valores de fotocorrente observados e revelam que este eletrodo de titanato apresenta baixa atividade fotocatalítica para a degradação de fenol. No entanto, vale ser investigado o comportamento de estruturas modificadas desse composto através da inserção de metais entre as lamelas, o que pode aumentar a sua fotoatividade.

6.2.2. Aplicação como fotoeletrodo em células solares.

Os estudos relatados nos capítulos precedentes indicaram que o titanato $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ é um sólido branco, com energia de band gap de 3,2 V (estimada por medidas de reflectância difusa) e, sob irradiação, apresenta um comportamento típico de semicondutor tipo-n (cap.5). A utilização deste eletrodo na montagem de uma célula solar seria possível, porém, a célula apresentaria baixa eficiência considerando que o titanato absorveria apenas radiação UV. Considerando que o aproveitamento da irradiação solar pode ser melhorado com a utilização de um corante sensibilizador que absorva na região do visível, investigou-se a adsorção do corante Ru 535 bis-TBA.

Após ter sido mantido na solução do corante por 12 h e lavado com etanol, o filme apresentou uma coloração avermelhada intensa. Os espectros obtidos para o eletrodo antes e após a adsorção do corante estão apresentados na Figura 6.3.

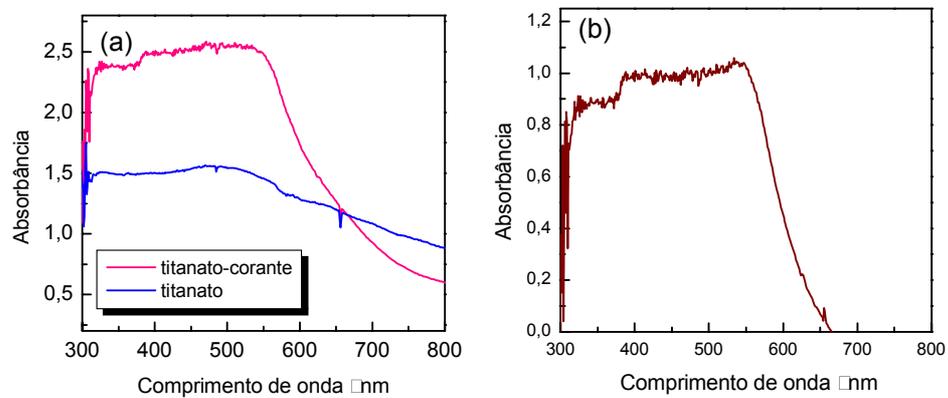


Figura 6.3: Espectros na região do ultravioleta-visível para o eletrodo de $H_2Ti_4O_9$; sem corante e com corante adsorvido (a); curva resultante da diferença entre os espectros com e sem corante (b).

Embora os filmes dos titanatos sejam opacos, a comparação dos espectros revela um grande aumento da absorbância do filme na região compreendida entre 300 e 560 nm, evidenciado pela curva da diferença entre os espectros, na Figura 6.3.b. Este resultado indica que o filme de $H_2Ti_4O_9$ é um bom substrato para imobilizar as moléculas de corante, que em geral são ancoradas em óxidos através dos ligantes carboxilados do complexo de Rutênio.^[53] Trata-se de um resultado promissor para a aplicação deste titanato em células solares, como já relatado na literatura para outros titanatos.^[74]

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este último capítulo relata uma conclusão geral para os estudos realizados nesta dissertação e inclui sugestões para trabalhos futuros.

No que se refere à síntese dos titanatos, verificou-se que a reação de estado sólido através do aquecimento de misturas $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ é um método simples para a obtenção de titanatos de potássio e que, dependendo da proporção molar dos reagentes e das condições do tratamento térmico, resulta em diferentes produtos. Porém, para todas as sínteses realizadas, verificou-se a presença dos reagentes precursores, indicando que a reação não foi completa. Observou-se, ainda, que a síntese para a obtenção de $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ resultou em uma mistura de titanatos. Portanto, para trabalhos posteriores, sugere-se que os titanatos sejam obtidos por outro método de síntese, considerando que há vários procedimentos descritos na literatura, como já relatado no Capítulo 3.

De modo geral, as análises realizadas para caracterização dos materiais lavados revelaram que cada condição reacional resultou em produtos com estrutura e morfologias específicas. A síntese de $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ foi realizada com uma proporção de 2:1 para $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$. A mistura foi mantida por 8 h a 64°C e resultou em partículas em forma de bastões com diâmetro de $1\ \mu\text{m}$ e comprimento de $5\ \mu\text{m}$ em média. A mistura reacional de proporção 4:1 para $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ tinha como produto o titanato $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. A morfologia apresenta fios com diâmetro semelhante à reação anterior ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$), porém com comprimento maior, aproximadamente $5\ \mu\text{m}$. A última reação foi realizada a partir de 8:1 de proporção $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{CO}_3$ a uma temperatura de 1100°C por 4 h. O produto, $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, apresentou

morfologia de folhas. Foi possível estimar a E_{bg} para os três materiais e todos apresentaram absorções na região do ultravioleta e valores maiores que do TiO_2 .

Os eletrodos de filmes porosos dos titanatos foram depositados a partir de suspensões aquosas contendo Polietilenoglicol, seguido por aquecimento a $45\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 min . Análises de Termogravimetria confirmaram que este tratamento térmico é suficiente para a completa eliminação do tensoativo. Obtiveram-se filmes brancos, opacos e bem aderidos ao substrato. De modo geral, as imagens de Microscopia Eletrônica de varredura dos filmes de $H_2Ti_2O_5/H_2Ti_4O_9$ e de $H_2Ti_4O_9$ mostram que ambos são uniformes e porosos. O filme do titanato de $H_2Ti_8O_{17}$, porém, é bastante compacto e sugere uma pequena área superficial. Apenas o filme de $H_2Ti_2O_5$ que apresentou partículas com a mesma morfologia observada para a amostra em pó.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram investigadas na ausência de radiação em solução aquosa de Na_2SO_4 . Na ausência de irradiação, em solução aquosa de $Na_2SO_4\ 0,1\text{ M}$, os eletrodos apresentaram corrente capacitiva baixa e reações de desprendimento de hidrogênio e de oxigênio em $-0,2\text{ V}$ e $1,4\text{ V}$. Em solução aquosa de $Na_2SO_4\ 0,1\text{ M}$ na presença de $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$, observou-se a reversibilidade da reação redox apenas em velocidades de varredura baixa. Sob irradiação policromática, os eletrodos apresentam fotocorrente positiva e potencial de circuito aberto negativo, comportamento típico de semicondutor de tipo-n. Este resultado confirma a fotoatividade dos filmes, já que o substrato, eletrodo de vidro-FTO, não apresenta atividade sob irradiação. Porém, os

três eletrodos de titanato apresentaram menores valores de fotocorrente e fotopotencial quando comparados com o eletrodo de TiO_2 .

Entre os três titanatos investigados, o melhor desempenho em termos valores de fotocorrente e fotopotencial sob irradiação policromática foi observado para o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. Considerando o bom desempenho desse eletrodo, investigou-se sua possível aplicação na degradação de poluentes orgânicos e em células solares.

Na avaliação da atividade fotocatalítica para a degradação de fenol, o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ apresentou corrente anódica nas configurações de Fotocatálise Heterogênea e Fotocatálise Heterogênea Eletroassistida. No entanto, os valores de corrente eram muito baixos e não provocou alteração mensurável na concentração de carbono orgânico total da solução de fenol, indicando que não apresenta atividade fotocatalítica para a degradação deste poluente.

Considerando que o eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ apresentou E_{bg} de 3,2 V, que corresponde a região de radiação ultravioleta, investigou-se a adsorção de um corante sensibilizador que absorve na região do visível. Observou-se que o corante N719 (cis bis (isotiocianato)-rutênio (II)-2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico bis-tetrabutilamônio) adsorveu na superfície do eletrodo, promissor para a aplicação deste eletrodo de titanato em células solares.

Tendo apresentado as principais conclusões resultantes dos estudos realizados neste trabalho, gostaria de finalizá-lo apresentando possíveis sugestões para sua continuidade.

Em uma avaliação geral do trabalho desenvolvido, os titanatos se mostraram materiais muito interessantes para a pesquisa em conversão de energia solar. Apesar do procedimento da reação de estado sólido ser simples, uma sugestão para trabalhos posteriores é a alteração do método de síntese. Com maior rendimento da reação, o resultado das propriedades dos materiais se tornará mais exata. Uma característica muito atraente nos titanatos é a facilidade de manipular os cátions interlamelares.^[66] Em trabalhos futuros, é interessante investigar como as propriedades dos titanatos podem variar com a alteração do cátion interlamelar. A inserção de íons de Ferro, p. ex., que absorvem em comprimentos de onda na região visível do espectro, possivelmente aumentaria a faixa da radiação solar aproveitada pelo material.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Grätzel M.; “Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells”. *Inorg. Chem.* **44** (2005), 6841-6851.
- ² www.ipcc.ch
- ³ Babel S.; Kurniawan T.A.; “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review”. *Journal of Hazardous Materials* **97** (2003), 219-243.
- ⁴ Haroldo G. Oliveira, “Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletroassistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2008.
- ⁵ Oliveira H.G.; Nery D.C.; Paschoalino M.P.; Jardim W.F.; Longo C.; “Photoelectrochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes”. *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering* **6650** (2007) 66501T1
- ⁶ Dalsin A.C.F.; Nogueira A.F.; De Paoli M.A.; Passerini S.; Henderson W.A.; Longo C.; “Hybrid ionic liquid and polymer electrolytes for nanocrystalline dye-sensitized TiO₂ solar cell”. *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering* **6656** (2007) 66561F1
- ⁷ Nelson J.; “Continuous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO₂ electrodes”. *Phys. Rev. B.* **59** (1999) 15374-15380
- ⁸ van de Lagemaat J.; Frank A.J.; “Nonthermalized electron transport in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films: transient photocurrent and random-walk modeling studies” *J. Phys. Chem B* **105** (2001) 11199-11205.
- ⁹ Adachi M.; Murata Y.; Okada I.; Yoshikawa S.; “Formation of titania nanotubes and application for dye-sensitized solar cells” *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) 488-493.
- ¹⁰ Huynh W.U.; Dettner J.J.; Alivisatos A.P.; “Hybrid nanorod-polymer solar cells” *Science* **295** (2002) 2425-2427.
- ¹¹ Kim G.S.; Seo H.K.; Godble V.P.; Kim Y.S.; Yang O.B.; Shin H.S.; “Electrophoretic deposition of titanate nanotubes from commercial titania nanoparticles: Application to dye-sensitized solar cells” *Electrochemical Communications* **8** (2006) 961-966.
- ¹² Li J.; Tang Z.; Zhang Z.; “H-titanate nanotube: a novel lithium intercalation host with large capacity and high rate capability”. *Electrochemistry Communications* **7** (2005) 62-67.
- ¹³ Choy J-H.; Lee H-C.; Jung H.; Hwang S-J.; “A novel synthetic route to TiO₂-pillared layered titanate with enhanced photocatalytic activity”. *Journal of Materials Chemistry* **11** (2001) 2232-2234.
- ¹⁴ Kim H.S.; Moon W-T.; Jun Y-K.; Hong S-H. “High H₂ sensing performance in hydrogen trititanate-derived TiO₂”. *Sensors and Actuators B* **120** (2006) 63-68.
- ¹⁵ Bouma B.; Blasse G.; “Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **56** (1995) 261-265.

-
- ¹⁶ Yin S.; Wu J.; Aki M.; Sato T.; “Photocatalytic hydrogen evolution with fibrous titania prepared by the solvothermal reactions of protonic layered tetratitanate ($H_2Ti_4O_9$)”. *International Journal of Inorganic Materials* **2** (2000) 325–331.
- ¹⁷ Ferreira O.P.; Souza A.G.; Mendes J.; Alves O.L.; “Unveiling the structures and compositions of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes”. *J. Braz. Chem. Soc.* **17** (2006) 393- 402.
- ¹⁸ Xiao M.W.; Wang L.S.; Wu Y.D.; Huang X.J.; Dang Z.; “Preparation and characterization of CdS nanoparticles decorated into titanate and their photocatalytic properties” *Nanotechnology* **19** (2008).
- ¹⁹ Gullledge H.C.; “Fibrous potassium titanate – A new high temperature insulating material” *Industrial and Engineering Chemistry* **52** (1960) 117-118.
- ²⁰ Kasuga T.; Hiramatsu M.; Hosono A.; Sekino T.; Niihara K.; “Formation of Titanium Oxide Nanotube”. *Langmuir* **14** (1998) 3160-3163.
- ²¹ Izawa H.; Kikkawa S.; Koirunji M.; “Ion exchange and dehydration of layered titanates, $Na_2Ti_3O_7$ and $K_2Ti_4O_9$ ”. *Journal of Physical Chemistry* **86** (1982) 5023-5026.
- ²² Gong D.; Grimes C.A.; Varghese O.K.; Hu W.; Singh R.S.; Chen Z.; Dickey E.C.; “*Journal Mater. Res.* **16** (2001) 3331.
- ²³ Kobayashi S.; Hanabusa K.; Hamasaki N.; Kimura M.; Shirai H.; “Preparation of TiO₂ hollow-fibers using supramolecular assemblies”. *Chemistry of Materials* **12** (2000) 1523-1525.
- ²⁴ West A.R., Basic solid state chemistry, Second Edition, 1999.
- ²⁵ Liu C.; Lu X.; Yu G.; Feng X.; Zhang O.; Xu Z.; “Role of an intermediate phase in solid state reaction of hydrous titanium oxide with potassium carbonate” *Materials Chemistry and Physics* **94** (2005) 401–407.
- ²⁶ Song H.; Jiang H.; Liu T.; Liu X.; Meng G.; “Preparation and photocatalytic activity of alkali titanate nano materials $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (A = Li, Na and K)”. *Materials Research Bulletin* **42** (2007) 334–344.
- ²⁷ Bavykin D.V.; Friedrich J.M.; Walsh F.C.; “Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications”. *Advanced Materials* **18** (2006) 2807-2824.
- ²⁸ Pelegrini R.T.; Freire R.S.; Duran N.; Bertazzoli R.; “Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DAS type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent”. *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 2849-2853.
- ²⁹ Nogueira R.F.P.; Jardim W.F.; “Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications”. *Química Nova* **21** (1998) 69-72.
- ³⁰ Legrini O.; Oliveros E.; Braun A.M.; “Photochemical processes for water treatment”. *Chem. Rev.* **93** (1993) 671.
- ³¹ Fox M.A.; Dulasy M.T.; “Heterogeneous photocatalysis”. *Chem. Rev.* **93** (1993) 341-357

-
- ³² Hoffmann M.R.; Martin S.T.; Choi W.; Bahnemann D.W.; “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”. *Chem. Rev.* **95** (1995) 69-96.
- ³³ Vinodgopal K.; Kamat P.V.; “Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films”. *Solar En. Mater. Solar Cells* **38** (1995) 41-41.
- ³⁴ Yang J.; Chen C.; Ji H.; Ma W.; Zha J.; “Mechanism of TiO₂-assisted photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation: photoelectrocatalytic study by TiO₂-film electrode”. *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 2190-2197.
- ³⁵ Hagfeldt A.; Grätzel M.; “Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems”. *Chem. Rev.* **95** (1995) 49.
- ³⁶ Longo C.; De Paoli M.A.; “Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials”. *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 889-901.
- ³⁷ Fujishima A.; Honda K.; “Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode”. *Nature* **238** (1972) 37.
- ³⁸ Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides”. *Science* **293** (2001) 269-271.
- ³⁹ Osterloh F.E.; “Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water” *Chem. Mater.* **20** (2008) 35.
- ⁴⁰ Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A.; “TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects”. *J. Appl. Phys.* **44** (2005) 8269-8285.
- ⁴¹ Rajeshwar K.; “Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor–solution interfaces”. *J. Appl. Electrochem.* **37** (2007) 765-787.
- ⁴² Varghese O.K.; Grimes C.A.; “Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: A review with examples using titania nanotube array photoanodes”. *Solar En. Mater. Solar Cells* **92** (2008) 374-384.
- ⁴³ Wang X.H.; Li J.G.; Kamiyama H.; Moriyoshi Y.; Ishigaki T.; “Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron (III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation”. *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 6804-6809.
- ⁴⁴ Yang J.; Chen C.; Ji H.; Ma W.; Zha J.; “Mechanism of TiO₂-assisted photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation: photoelectrocatalytic study by TiO₂-film electrode”. *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 2190-2197.
- ⁴⁵ Neelavannan M.G.; Basha C. A.; “Electrochemical-assisted photocatalytic degradation of textile washwater”. *Sep. Pur. Tech.* **61** (2008) 168-174.
- ⁴⁶ Quan X.; Chen S.; Su J.; Chen J.; Chen G.; “Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode”. *Sep. Pur. Tech.* **34** (2004) 73-79.
- ⁴⁷ Shankar M.V.; Anandan S.; Venkatachalam N.; Arabindoo B.; Murugesan V.; “Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO₂”. *Chemosphere* **63** (2006) 1014-1021.

-
- ⁴⁸ Byrne J.A.; Davidson A.; Dunlop P.S.M.; Eggins B.R.; "Water treatment using nano-crystalline TiO₂ electrodes". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **148** (2002) 365-374.
- ⁴⁹ Komp R.J.; "Practical photovoltaics: electricity from solar cells", 3rd edition. Aatec publications, Michigan (1995).
- ⁵⁰ Ana Flavia Nogueira, "Células Solares de "Grätzel" com Eletrólito Polimérico". Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 2001.
- ⁵¹ Mazzer, M.; Barnham, K. W. J.; Ballard, I. M.; Bessiere, A.; Ioannides, A.; Johnson, D. C.; Lynch, M. C.; Tibbits, T. N. D.; Roberts, J.S.; Hill, G.; "Progress in quantum well solar cells". *Thin Solid Films*, **511** (2006) 76-83.
- ⁵² Nogueira A.F.; Longo C.; De Paoli M.A.; "Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives". *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) 1455-1468.
- ⁵³ Grätzel, M.; "Dye-sensitized solar cells". *J. Photochem. Photobiol. C*, **4** (2003) 145-153.
- ⁵⁴ Lagref J.J.; Nazeeruddin M.K.; Grätzel M.; "Artificial photosynthesis based on dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells". *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 735-745.
- ⁵⁵ O'Reagan B.; Grätzel M.; "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature* **353** (1991) 737-740
- ⁵⁶ Nazeeruddin M.K.; Kay A.; Rodicio I.; Humphry R.; Muller E.; Liska P.; Vlachopoulos N.; Grätzel M.; "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes". *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6382-6390
- ⁵⁷ Grätzel M.; "Dye-sensitized solar cells". *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **4** (2003) 145-153.
- ⁵⁸ Nogueira A.F.; Durrant J.R.; De Paoli M.A.; "Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte". *Adv. Mater.* **13** (2001) 826-830
- ⁵⁹ Nogueira A.F.; De Paoli M.A.; Montanari I.; Monkhouse R.; Nelson J.; Durrant J.R.; "Electron Transfer Dynamics in Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Using Polymer Electrolyte". *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 7517-7524.
- ⁶⁰ De Paoli M.A.; Nogueira A.F.; Machado D.A.; Longo C.; "All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances". *Electrochim. Acta* **46** (2001) 4243-4249.
- ⁶¹ Longo C.; Cachet H.; Nogueira A.F.; De Paoli M.A.; "Solid-state and flexible dye-sensitized solar cells: a study by electrochemical impedance spectroscopy". *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 5925-5930
- ⁶² Claudia Longo, J. Freitas, M.A. De Paoli; "Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **159** (2003) 33-39.
- ⁶³ Jilian N. Freitas, "Módulo de células solares de TiO₂/corante com eletrólito polimérico", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2005.

-
- ⁶⁴ Viviane Nogueira, “Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) com NaI/I₂ para células solares de TiO₂/corante”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2005.
- ⁶⁵ Rogério S. Nonô, “Preparação de filmes de TiO₂ utilizando método template para aplicação em células solares”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2005.
- ⁶⁶ Airoldi C.; Nunes L.M.; Cardoso V.A.; “1,8-octyldiamine forms as ion-exchangers with divalent cobalt, nickel and copper cations” *Materials Research Bulletin* **41** (2006) 1089-1096.
- ⁶⁷ Diffraction Data Base - JCPDS – CD-ROM
- ⁶⁸ Wang J.; Yin S.; Sato T. “Characterization of H₂Ti₄O₉ with high specific surface area prepared by delamination/ reassembling process”. *Materials Science and Engineering B* **126** (2006) 53-58.
- ⁶⁹ Levinson R.; Berdahl P.; Akbari H.; Solar spectral optical properties of pigments—part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements, *Sol. Energy Mater. Solar Cells* **89** (2005), p. 319.
- ⁷⁰ Bard A. J., Faulkner L. R, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Second Edition, 2001.
- ⁷¹ Ishikawa A.; Takata T.; Kondo J.N.; Hara M. “Layered titanate thin film as na electrode material”. *Journal of Materials Research* **19** (2004) 661-666.
- ⁷² Panié, V. V.; Dekanski A. B.; Vidakovic, T. R.; Miskovic-Stankovic, V. B.; Javanovic, B. Z.; “Oxidation of phenol on RuO₂-TiO₂/Ti anodes”. *J. Solid State Electrochem*, **9** (2005) 43-54.
- ⁷³ Li, X.; Cui, Y.; Feng, Y.; Xie, Z.; Gu, Ji.; “Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes”. *Water Res.*, **39** (2005) 1972-1981.
- ⁷⁴ Law M.; Greene L.E.; Johnson J.C.; Saykalli R.; Yang P. “Nanowire dye-sensitized solar cells”. *Nature Materials* **4** (2005) 455-459.