

Lígia Parreira de Souza

Híbridos de Nanotubos de Carbono e Hematita:  
Síntese e Caracterização

Belo Horizonte

2011

Lígia Parreira de Souza

Híbridos de Nanotubos de Carbono e Hematita:  
Síntese e Caracterização

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física  
Orientador: André Santarosa Ferlauto

Belo Horizonte

2011

Dedico este trabalho aos meus pais:

Gilvone e Eduardo

## **Agradecimentos**

Agradeço muito ao chefe, Prof. André Ferlauto, por toda dedicação, motivação e paciência. Sou muito grata pela orientação séria e comprometida que me ofereceu; por ter me recebido solicitamente todas as vezes que bati à sua porta, me ajudando e orientando em todos os momentos. Obrigada!

Agradeço à minha família por sempre ter me apoiado e me oferecido um lar repleto de amor e amizade. Aos meus pais pelo carinho e comprometimento imensos comigo e com meu irmão André. E ao André, agradeço pela companhia de uma vida inteira, pelas gargalhadas, invenções de moda, dancinhas, brigas e perdões diários. Aos meus tios e tia Mione, primos e em especial aos meus avós D. Terezinha e Seu Ené; sou muito agradecida por me sentir tão querida.

Ao Marcos Flávio pelo amor, amizade e cumplicidade. Por ser um cara tão legal, inteligente e lindo! Pelo seu envolvimento neste trabalho e apoio nas horas mais difíceis. E ao Mangos, agradeço pelas crises de riso.

Agradeço a todas as pessoas diretamente envolvidas neste trabalho: Sérgio e Viviany, por terem disponibilizado tempo, paciência e muita simpatia nos experimentos de síntese pelo método de impregnação física. Cleberon, Breno, Érico e Miquita do Centro de Microscopia, pelas imagens de MEV, MET e EDS. Ao Alexandre, pelas medidas de DRX. Aos professores, Cristiano Fantini e Maximiliano Munford pela ajuda com as técnicas de deposição de filmes finos. À doutoranda Juliana Franco, pela ajuda com o EPD. Ao Seu João e Tiago, da oficina mecânica, pela construção da cubeta e da mesinha. Ao professor José Marcos e aos amigos Longuinhos e Gastón, pela ajuda com os experimentos de eletroquímica.

Sou grata a todos os amigos! Aos amigos do Colégio Militar, ao SeteVerde Corporation e à galera de Saint Lake City. Em especial agradeço a amizade das pessoas: Alan Mumu, Marola, Aline Viol, Aline Bordoni, Vitinho, Daniel Massote, Roberta, Sinara, Bruna, Valéria e Lívia.

André, Débora e Fabi: muito obrigada pelo lar que construímos juntos!

Muito obrigada a todos os colegas do Nanomateriais. Ao Erick, Daiana, Thaís, Ingrid, Juliana, Anderson e Diego pelo apoio nas atividades do laboratório e pelas conversas fiadas. Ao Sérgio agradeço mais uma vez por sempre ter me ajudado tanto e por ser um sujeito tão simpático e legal! Agradeço também aos professores, André, Luiz Orlando e Rodrigo, pela coordenação do laboratório e claro, pela motivação que transmitem aos alunos.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física da UFMG, em especial às garotas da biblioteca sempre muito competentes, simpáticas e dispostas a ajudar.

Por fim, agradeço à sociedade brasileira que financiou este trabalho através das agências: Fapemig, Capes e CNPq.

## Resumo

O desenvolvimento de fontes renováveis e não-poluentes de energia é um dos maiores desafios deste século. A energia solar possui muitas vantagens; é renovável, abundante e generosamente distribuída pelo globo terrestre. A radiação solar pode ser diretamente convertida em eletricidade ou armazenada com a geração de combustíveis, como o gás hidrogênio ( $H_2$ ). A produção solar de  $H_2$  acontece por meio da dissociação da molécula de água nos gases  $O_2$  e  $H_2$ . Porém, como a água não absorve radiação solar na faixa do visível, é necessária a presença de um material para absorver os fótons e catalisar a reação de quebra da molécula. Neste trabalho, foi investigada a síntese de híbridos de nanotubos de carbono e hematita, visando seu uso como foto-anodo para geração de  $H_2$ . A hematita possui muitas vantagens que a capacitam para este papel, porém sua baixa condutividade elétrica e alta taxa de recombinação de portadores limitam sua eficiência. A combinação com nanotubos de carbono visa transpor esta deficiência, pois os nanotubos irão atuar como via de escoamento dos elétrons fotogerados, minimizando perdas por recombinação. Os híbridos foram produzidos por duas diferentes técnicas de crescimento simples e de baixo custo: método solvotérmico e método de impregnação física. Um estudo sistemático dos parâmetros das reações de crescimento como: tempo da reação, temperatura, funcionalização dos nanotubos e solvente foi realizado. Os materiais produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, difração de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), e espectroscopia UV-VIS. As microscopias revelaram que ambos os métodos de síntese resultaram em híbridos com nanopartículas de hematita aderidas às paredes dos nanotubos de carbono. O tamanho e concentração das NPs variaram de acordo com os parâmetros de síntese. A combinação de resultados de DRX, EDS e UV-VIS confirmaram que as nanopartículas eram da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). Filmes finos dos materiais foram depositados sobre substrato transparente condutor por dois métodos: deposição eletroforética e deposição por filtração. Filmes homogêneos, translúcidos e de espessura controlada foram produzidos. Por fim, um estudo foto-eletrólise preliminar foi realizado, no qual a resposta foto-eletrólise do híbrido foi observada, demonstrando o potencial do material como anodo para a foto-hidrólise.

## Abstract

Developing renewable and non-polluting energy sources is one of the major challenges of this century. Solar energy has many advantages: it's renewable, abundant and generously distributed throughout the world. Solar radiation can be converted to heat or to electricity, or stored in chemical fuels, like hydrogen ( $H_2$ ). The solar hydrogen production occurs by the splitting of water molecules into  $O_2$  and  $H_2$ . However a water molecule itself does not absorb light in the visible spectrum so it is essential to use a material to absorb the energy and carry the splitting reaction. In this work, the synthesis of carbon nanotubes/hematite hybrids was investigated aiming their application as photoanodes for  $H_2$  generation. Hematite has several advantages as a semiconductor material for this end. However, it shows poor charge transport properties that limit its efficiency. The use of carbon nanotubes aims to minimize recombination losses by capturing the photo-generated electrons and transporting them to external circuit. The hybrids were produced by two different inexpensive and simple methods of growing: solvothermal method and method of physical impregnation. A systematic study was performed exploring different reaction parameters such as CNT functionalization, reaction duration, temperature and solvent. The hybrids were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy and UV-VIS absorption spectroscopy. Scanning and transmission electron microscopy results demonstrate that the CNTs were decorated with hematite nanoparticles (NPs). The size and concentration of the NPs varies with the reaction parameters. X-ray diffraction and energy dispersive analysis confirm that the NPs have the  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , hematite phase. Thin films of the hybrid material were deposited on indium-tin oxide substrates by electrophoretic deposition and filtration. Translucent and homogeneous films were produced. Finally, preliminary tests showing the photoelectrochemical response of the produced films demonstrate the potential of this hybrid material as an anode for the photolysis of water.

## Lista de figuras

Figura 1. Demanda mundial de energia. Ilustração adaptada da referência 1. ....	11
Figura 2. Espectro solar AM 1.5. Ilustração retirada da referência 2 .....	12
Figura 3. Diferentes meios de utilização da energia solar. Ilustração retirada da referência 3. ....	13
Figura 4. Esquema da foto-hidrólise em uma célula eletroquímica. Ilustração adaptada da referência 2. ....	16
Figura 5. Bandas de energia e posicionamento do nível de Fermi. a) SC no vácuo. b) SC em contato com eletrólito. ....	17
Figura 6. Interface SC-eletrólito nas situações: a) equilíbrio/escuro e b) não –equilíbrio/irradiado. ....	18
Figura 7. Posição das bandas de condução e valência para vários óxidos metálicos em relação ao potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (RHE) e ao vácuo (Vac). A extremidade preta representa o fundo da BC e a extremidade vermelha representa o topo da BV dos SCs. Os potenciais de redução das reações $\epsilon_F(H^+/H_2)$ e $\epsilon_F(H_2O/O_2)$ estão indicados pelas linhas pontilhadas. Ilustração retirada da referência 9. ....	19
Figura 8. Célula unitária da hematita. Os átomos de ferro e oxigênio estão representados pelas cores vermelho e preto, respectivamente. Ilustração retirada da referência 13. ....	22
Figura 9. NTCs observados por Ijima em 1991. Ilustração retirada da referência 24. ....	23
Figura 10. Caminho a ser percorrido pelo elétron em: a) eletrodo composto de nanopartículas e b) eletrodo de material híbrido - nanopartículas aderidas em nanotubos de carbono. Ilustração retirada da referência 27. ....	25
Figura 11. Nanotubos de carbono. a) Imagem de MEV dos NTC do Laboratório de Nanomateriais e b) Imagem de TEM dos NTC da Nanocyl. ....	27
Figura 12. Aparato experimental utilizado para a funcionalização dos NTCs.: microondas e o condensador. ....	28
Figura 13. Ilustração esquemática do método solvotérmico. a) Preparo da solução, b) Transferência da solução para autoclave e tratamento térmico e c) Material produzido. ....	30
Figura 14. Deposição eletroforética. Ilustração retirada da referência 38. ....	32
Figura 15. Ilustração esquemática do método de filtração. ....	34
Figura 16. Interação do feixe de elétrons com a matéria. a) colisão elástica; b) colisão inelástica e formação de elétrons secundários; c) emissão de elétrons secundários. ....	36
Figura 17. Ilustração esquemática do MEV. Ilustração retirada da referência 49. ....	37
Figura 18. Canhão de elétrons de um MEV. Ilustração retirada da referência 50. ....	38
Figura 19. Ilustração da coluna de um MET. Elétrons são acelerados e focados na amostra. Aqueles que atravessam a mesma são novamente colimados e projetados na tela fluorescente, produzindo a imagem. Ilustração retirada da referência 51. ....	39
Figura 20. a) Espectro característico produzido por um tubo de raios X. A radiação consiste de uma banda larga de radiação contínua com linhas estreitas sobrepostas. Ilustração retirada da referência 51, b) Esquema ilustrativo dos níveis de energia e transições eletrônicas mais prováveis. ....	41
Figura 21. Diferença de caminho de um feixe de radiação incidente em planos paralelos. Ilustração retirada da referência 50. ....	42
Figura 22. Montagem experimental da medida de difração de raios X. Ilustração retirada da referência 53. ....	42
Figura 23. Imagens de MEV da amostra C2. ....	44
Figura 24. Imagens de MET da amostra C2. a) e c) NTC isolado com NPs em sua superfície. b) imagem com maior aumento de uma NP isolada e d) região de c) com maior aumento. ....	45

<i>Figura 25 Imagem de MET de uma NP sobre NTC e espectro EDS sobre a região da imagem.</i> .....	46
<i>Figura 26. Difratoograma da amostra C2 (<math>\lambda=1,54 \text{ \AA}</math>)</i> .....	46
<i>Figura 27. Imagens de MEV das amostras: a) C6 (NTC as grown) e b) CF6 (NTC funcionalizado)</i> .....	47
<i>Figura 28 Imagens de MEV das amostras: a) 1h; b)2h; c) 4h e d) 6h</i> .....	48
<i>Figura 29. Difratoogramas das amostras 1h, 2h, 4h e 6h; (<math>\lambda=1,54 \text{ \AA}</math>)</i> .....	49
<i>Figura 30. Método usado para construção dos histogramas. a) Imagem de MEV original, b) Imagem com as NPs coloridas e c) Imagem após o uso do filtro de cor, apenas as NPs estão presentes.</i> .....	50
<i>Figura 31. Distribuição de tamanhos das NPs nas amostras 2h, 4h e 6h</i> .....	51
<i>Figura 32. Imagens de MEV das amostras BE1 (etanol), BE2 (etanol + água) e BM1 (metanol).</i> .....	53
<i>Figura 33. Distribuição de tamanho das NPs nas amostras BE1(etanol), BE2(etanol+água) e BM1(metanol).</i> ..54	
<i>Figura 34. Imagens de MET da amostras BM1</i> .....	54
<i>Figura 35. Difratoograma da amostra BM1</i> .....	55
<i>Figura 36. Imagens de MEV das amostras produzidas com as condições: a) 2h/100 °C; b) 2h/150 °C; c) 1 h/200 °C e d) 1,5 h/200 °C</i> .....	56
<i>Figura 37. Imagens de MEV das amostras com 25% e 50% de massa de ferro.</i> .....	57
<i>Figura 38. Imagens de MET da amostra 25%</i> .....	58
<i>Figura 39. Imagens de MET da amostra 25%</i> .....	59
<i>Figura 40. Difratoograma das amostras 25%, 50% e 75%</i> .....	60
<i>Figura 41. Imagem de MET da nova amostra 25%</i> .....	61
<i>Figura 42. Espectro de EDS da Figura 41.</i> .....	61
<i>Figura 43. Medida da distância entre planos cristalinos da hematita</i> .....	62
<i>Figura 44. Imagens de MEV dos filmes da amostra C2 depositados por EPD</i> .....	64
<i>Figura 45. Imagem de MEV de filme depositado por EPD. Amostra C2.</i> .....	65
<i>Figura 46. Imagens de MEV dos filmes despositados por EPD das amostras C6 e CF6.</i> .....	66
<i>Figura 47. Imagem de MEV de filme depositado por filtração da mostra C2</i> .....	67
<i>Figura 48. Imagens de MEV de filmes da amostra BM1 depositados por filtração</i> .....	68
<i>Figura 49. Gráfico de absorbância por comprimento de onda do filme BM1.</i> .....	69
<i>Figura 50. Esquema do aparato experimental para medidas foto-eletrquímicas</i> .....	71
<i>Figura 51. Corrente em função da iluminação do eletrodo. Potencial aplicado: 0.4V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl sat.</i> .....	71
<i>Figura 52. Foto-corrente x potencial aplicado em foto-eletetrodo BM1</i> .....	72

## Lista de tabelas

<i>Tabela 1. Condições de crescimento das amostras da série C</i> .....	30
<i>Tabela 2. Condições de crescimento das amostras da série B</i> .....	31
<i>Tabela 3 Quantidades de NTC e nitrato de ferro</i> .....	31
<i>Tabela 4 Filmes depositados por EPD e condições de depósito</i> .....	33
<i>Tabela 5. Filmes depositados por filtração</i> .....	35
<i>Tabela 6. Tamanho dos cristalitos das amostras C2, C4 e C6</i> .....	51

## Sumário

<b>Capítulo 1. Introdução</b>	<b>11</b>
<b>1.1 Questão Energética e Energia Solar</b>	<b>11</b>
<b>1.2 Sociedade do Hidrogênio</b>	<b>13</b>
<b>1.3 Produção de Hidrogênio por Foto-Eletrólise da Água</b>	<b>14</b>
<b>1.4 Apresentação do Trabalho</b>	<b>15</b>
<b>Capítulo 2. A foto-eletrólise da água</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Foto-eletrólise da água</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Foto-eletrólise dos SC</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Requisitos para material semiconductor</b>	<b>19</b>
<b>2.3 Hematita (<math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Nanotubos de Carbono (NTC)</b>	<b>21</b>
2.3.1 Hematita	21
2.3.2 Nanotubos de Carbono (NTC)	23
2.3.3 Híbridos de Nanotubos de Carbono e Hematita	24
<b>Capítulo 3. Experimental</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Nanotubos de carbono</b>	<b>26</b>
3.1.1 Funcionalização dos nanotubos de carbono	27
<b>3.2 Síntese dos híbridos</b>	<b>28</b>
3.2.1 Método solvotérmico	28
3.2.2 Método de impregnação física	31
<b>3.3 Produção dos filmes</b>	<b>32</b>
3.3.1 Deposição Eletroforética (EPD)	32
3.3.2 Deposição por Filtração	34
<b>3.4 Técnicas de caracterização</b>	<b>36</b>
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura	36
3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão	39
3.4.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	40
3.4.3 Espectroscopia UV-VIS	40
3.4.4 Difração de raios X	41
<b>Capítulo 4. Resultados e discussões</b>	<b>44</b>
<b>4.1 Material híbrido</b>	<b>44</b>
4.1.1 Método Solvotérmico	44
Série C	44
Efeito da funcionalização dos NTC	477
Efeito do tempo da reação	48
Série B	522
Efeito do solvente	522
4.1.2 Método por Impregnação Física	577
<b>4.2 Filmes Finos</b>	<b>633</b>
4.2.1 Deposição Eletroforética	633
4.2.2 Deposição por Filtração	677
4.2.3 Estudo foto-eletrólise: Resultados Preliminares	70
<b>Capítulo 5. Conclusões e Perspectivas</b>	<b>733</b>
<b>Referências</b>	<b>755</b>

## Capítulo 1. Introdução

### 1.1 Questão Energética e Energia Solar

Qualidade de vida e prosperidade econômica estão intimamente ligadas à geração de energia de forma renovável e não poluente. A demanda de energia cresce continuamente com o aumento da população e o desenvolvimento de tecnologias para buscar uma “energia limpa” é um dos maiores desafios deste início de século.

Atualmente o mundo consome continuamente cerca de 15 TW(tera watts), como pode ser observado na Figura 1 <sup>1</sup>. Em 2050, espera-se uma população de 9 bilhões de pessoas, acompanhada por milhares de novas indústrias e serviços que exigirão nada menos que 30 TW. No final do século a demanda será próxima de 50TW! As reservas de combustíveis fósseis que atualmente abastecem 85% da economia não irão acompanhar a crescente demanda. Além disso, o uso contínuo destes combustíveis traz enormes prejuízos ao ambiente e ao homem, como poluição, aquecimento global e conflitos políticos.

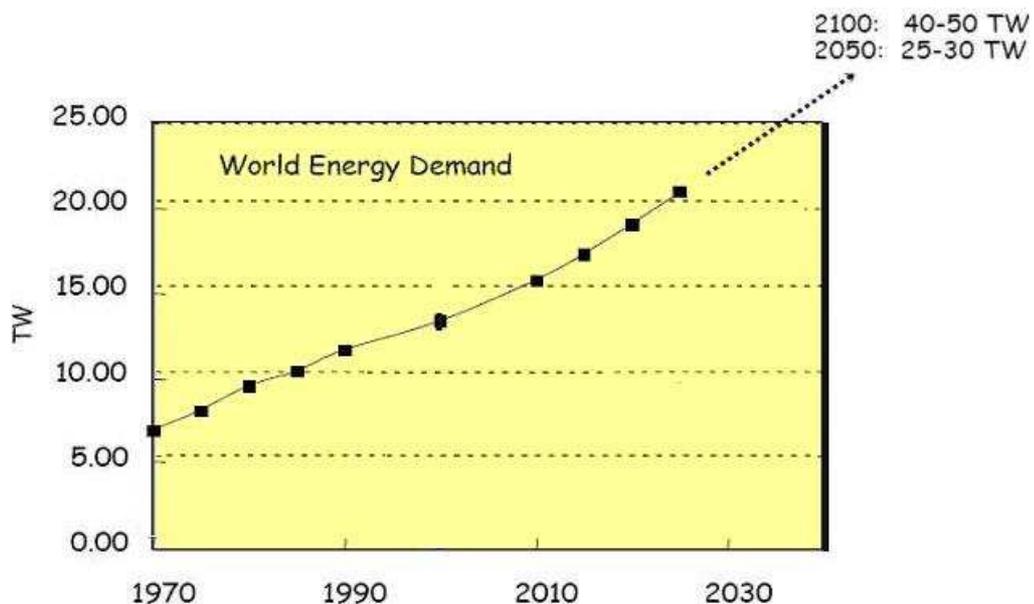


Figura 1. Demanda mundial de energia. Ilustração adaptada da referência 1.

O Sol irradia na superfície do planeta cerca de 120.000 TW e esta potência é muito mais que o suficiente para suprir a toda demanda energética da sociedade hoje e no futuro. O aproveitamento da energia solar, inesgotável na escala humana de tempo, é a alternativa mais promissora para o estabelecimento de economias sustentáveis no mundo. O Sol é naturalmente a fonte de energia da Terra. O ciclo das águas que permite o represamento e a construção de hidroelétricas, a circulação atmosférica, e até mesmo os combustíveis fósseis são, mesmo que em última instância, derivados da energia do Sol.

O espectro de radiação solar é modificado em suas características originais quando esta radiação atravessa e interage com a atmosfera, através de absorções e espalhamentos. Estas modificações são dependentes da espessura de atmosfera que a radiação deve percorrer. Esta informação é fornecida pelo fator massa de ar (AM, *air mass*). A Figura 2 ilustra o espectro da radiação solar que atinge a superfície da Terra quando o Sol está a 48° do zênite ou AM 1.5. Geralmente, o espectro AM 1.5 é utilizado na caracterização de dispositivos fotovoltaicos.

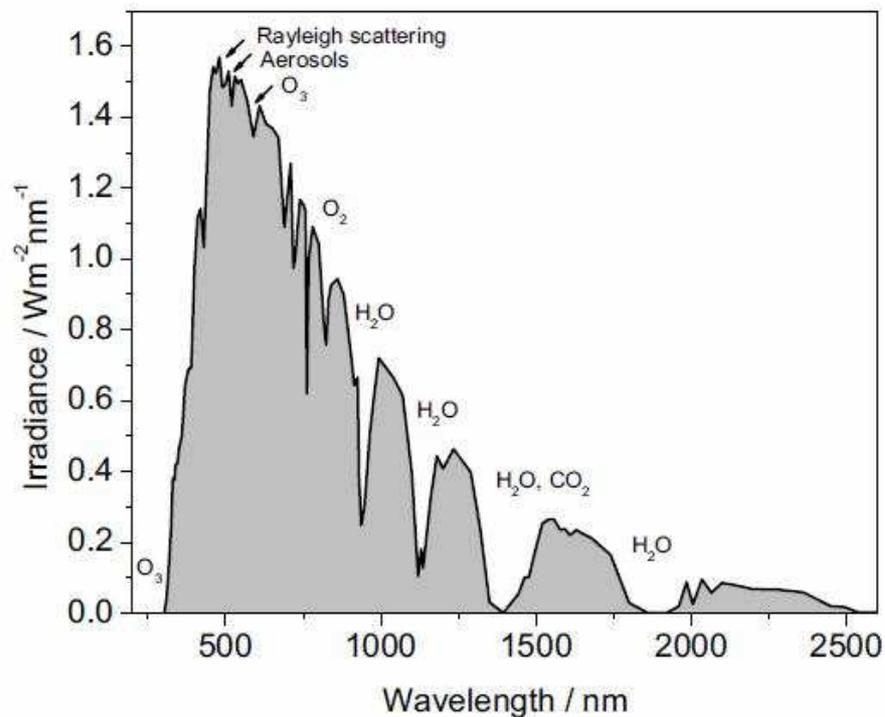


Figura 2. Espectro solar AM 1.5. Ilustração retirada da referência 2.

A energia solar pode ser utilizada em diferentes rotas, como ilustrado na Figura 3. Um fóton da radiação pode criar um par elétron-buraco em semicondutores (ou corantes) que levam a imediata conversão da radiação em energia elétrica (efeito fotovoltaico) ou pode também ser transferido para moléculas, como na fotossíntese. A energia solar também pode ser armazenada na forma de calor. Neste caso, fluidos expostos à radiação solar são mantidos em reservatórios termicamente isolados até o seu uso final: água quente para banho e ar quente para secagem de grãos, por exemplo.

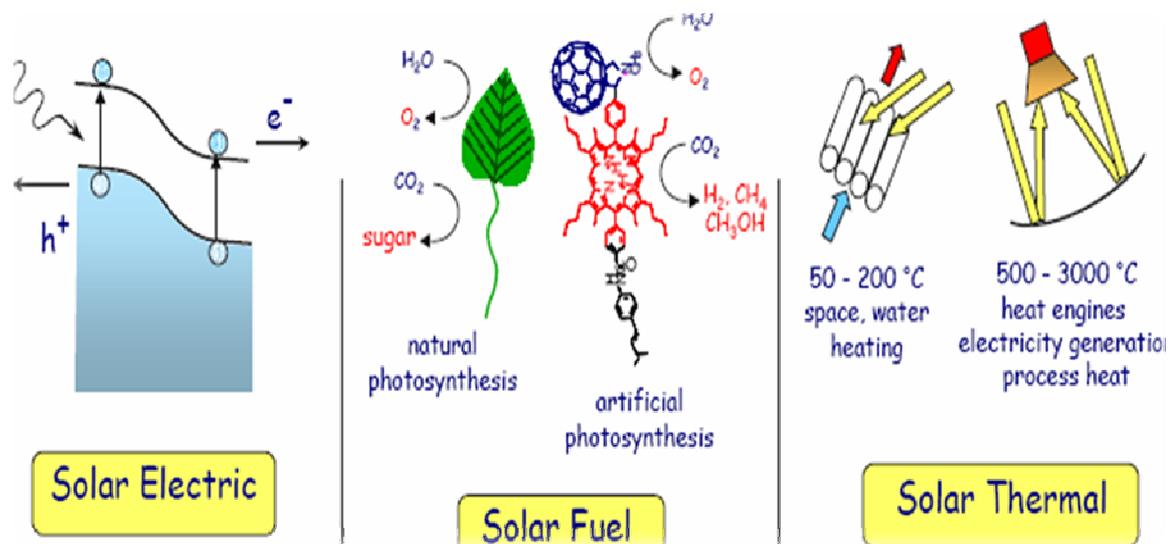


Figura 3. Diferentes meios de utilização da energia solar. Ilustração retirada da referência 3.

## 1.2 Sociedade do Hidrogênio

A utilização da molécula de hidrogênio,  $H_2$ , como combustível é uma alternativa promissora frente aos combustíveis fósseis. O  $H_2$  pode ser considerado um vetor de energia, isto é, uma molécula capaz de armazenar quimicamente energia gerada por outras fontes. A utilização do hidrogênio como combustível é considerada interessante, pois a liberação da energia se dá sem a emissão de  $CO_2$  ou outros poluentes. O  $H_2$  pode ser convertido em eletricidade em células a combustível, através da reação com oxigênio e também pode liberar energia por combustão, em máquinas térmicas, sendo a água o único resíduo destas reações. Além disso, o elemento hidrogênio é abundante e distribuído generosamente pelo globo

terrestre, o que evita transtornos políticos. Assim, muitos autores entusiastas se referem ao futuro como à sociedade do hidrogênio, na qual a base da matriz energética será o  $H_2$ <sup>4</sup>.

Porém, em contrapeso com as vantagens do  $H_2$  estão muitos desafios tecnológicos, econômicos e de infra-estrutura para viabilização do hidrogênio como combustível do futuro. O primeiro deles é a própria produção do  $H_2$ , uma vez que o elemento hidrogênio não é encontrado na natureza na forma do combustível  $H_2$ . Na natureza, o elemento está presente em compostos químicos, como hidrocarbonetos e água, que devem ser processados de forma a gerar o gás combustível. Atualmente, 90% do gás hidrogênio são produzidos pelo processo de reforma catalítica de gás natural<sup>5</sup>. Mas este processo envolve o uso de combustíveis fósseis e a liberação de  $CO_2$  para o ambiente, sendo então incoerente com a proposta de substituição da atual matriz energética. Para obtermos todos os benefícios do uso do hidrogênio, é essencial que o mesmo seja produzido de forma eficiente e barata usando fontes renováveis de energia. Uma rota promissora é a quebra da molécula de água, com a liberação dos gases hidrogênio e oxigênio. A energia necessária para desencadear tal reação pode vir do calor da radiação solar ou de reatores nucleares; da eletricidade gerada pelo vento ou através de reações foto-eletróquímicas.

### **1.3 Produção de Hidrogênio por Foto-Eletrólise da Água**

Em 1972, em meio à crise mundial do petróleo, Honda e Fujishima publicaram o primeiro trabalho no qual era demonstrada a produção dos gases hidrogênio e oxigênio através da quebra da molécula de água pela luz solar<sup>6</sup>. Tal processo ocorria em uma célula eletroquímica na qual a radiação era absorvida por um eletrodo de  $TiO_2$ . Desde então, muitos pesquisadores se dedicam a investigar materiais e métodos para aprimorar a eficiência da foto-eletrólise da água<sup>7, 8</sup>.

Na foto-eletrólise da água conduzida em uma célula eletroquímica, fótons com energia suficiente são absorvidos no eletrodo semicondutor e excitam elétrons da banda de valência para banda de condução, de forma a gerar pares elétron-buraco no semicondutor (SC). Os buracos irão reagir com as moléculas de água na vizinhança, oxidando-a e produzindo o gás oxigênio. Já os elétrons irão reduzir os íons  $H^+$  gerando o gás hidrogênio. O eletrodo no qual cada uma destas reações acontece, depende se o material SC é um material do tipo-n ou tipo-p.

O ponto central de todo o processo da foto-eletrólise é o material semicondutor que absorve a radiação e catalisa as reações. Suas propriedades de transporte de carga, absorção de luz, estabilidade em meio aquoso e estrutura eletrônica irão determinar a eficiência do processo. Desta forma, faz-se muito importante a investigação de materiais para este fim.

## 1.4 Apresentação do Trabalho

Este trabalho está estruturado nos seguintes capítulos, além da presente introdução:

- **Capítulo 2: Teoria da foto eletrólise da água**

Descreve sucintamente os passos que constituem a reação de quebra da molécula de água pela radiação solar. Os requisitos necessários ao material SC na célula eletroquímica são descritos. Apresentamos a hematita como SC com alto potencial para desempenhar tal tarefa e como sua associação aos nanotubos de carbono pode ser vantajosa.

- **Capítulo 3: Técnicas de síntese e caracterização dos materiais híbridos e filmes**

Este capítulo é dedicado à descrição dos procedimentos usados para produzir os materiais híbridos de nanotubos de carbono e óxido de ferro, sendo estes: método solvotérmico e método por impregnação física. Da mesma forma, as técnicas de deposição de filmes finos; deposição eletroforética e deposição por filtração são apresentadas. Os princípios básicos das técnicas de caracterização, microscopia eletrônica, difração de raios X e absorção UV-VIS, são brevemente discutidos.

- **Capítulo 4: Resultados e Discussões**

São apresentados os resultados da preparação das amostras de material híbrido nanotubos de carbono/hematita crescidas pelos diferentes métodos e os filmes finos depositados.

- **Capítulo 5: Conclusões e Perspectivas**

## Capítulo 2. A foto-eletrólise da água

### 2.1 Foto-eletrólise da água

A molécula da água pode ser quebrada produzindo os gases  $H_2$  e  $O_2$  em uma célula eletroquímica de acordo com a equação abaixo:



A energia necessária para a quebra de uma molécula de água é  $2.46 \text{ eV}$ <sup>9</sup>. Dois elétrons estão envolvidos nesta reação, logo cada um deve possuir energia igual a  $1.23 \text{ eV}$ . Esta é a energia de um fóton com comprimento de onda próximo a  $1000 \text{ nm}$ , que corresponde ao limite inferior de radiação visível do espectro solar. Desta forma, fótons de todo espectro visível do Sol possuem energia suficiente para quebrar a molécula de água. A água, porém, não absorve a luz nesta faixa de comprimento de onda e, portanto, a reação de foto-eletrólise só pode acontecer via intermédio de um material que irá absorver esta luz e catalisar a reação. Na célula eletroquímica, este será o papel do eletrodo semicondutor (SC).

O fóton absorvido pelo SC excita elétrons da sua banda de valência para a banda de condução. Os buracos da banda de valência oxidam a água do eletrólito, gerando oxigênio e simultaneamente os elétrons excitados seguem para o contra-eletrodo metálico, através de um circuito externo, para redução dos íons  $H^+$  e geração do gás hidrogênio, conforme as equações (2), (3) e (4), respectivamente. A Figura 4 ilustra o processo em uma célula eletroquímica<sup>2</sup>.

Assim no eletrodo semicondutor:



E no contra eletrodo:

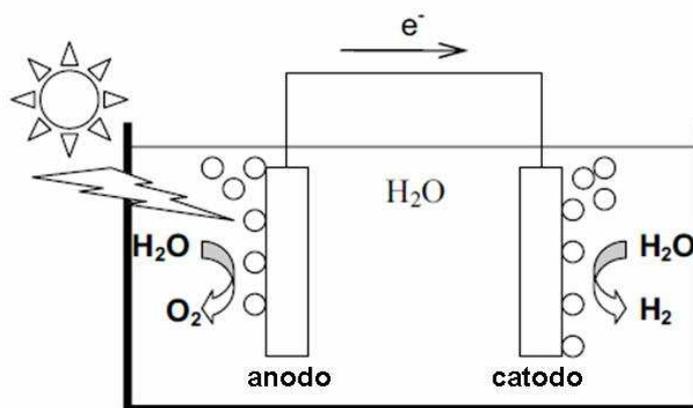


Figura 4. Esquema da foto-hidrólise em uma célula eletroquímica. Ilustração adaptada da referência 2.

## 2.2 Foto-eletrólito dos SC

O princípio de funcionamento de uma célula eletroquímica tem sua essência na junção SC/eletrólito. O comportamento dos portadores de carga nesta interface é semelhante ao de uma junção p/n em uma célula fotovoltaica tradicional, baseada em SC cristalinos. Quando o SC é imerso no eletrólito, elétrons irão fluir através da interface eletrodo-eletrólito, de modo que o potencial eletroquímico se iguale nas duas fases. Nos materiais SC, o potencial eletroquímico é associado à energia de Fermi ( $\epsilon_F$ ) dos portadores de carga. Já no eletrólito, o potencial eletroquímico é dado pelo potencial de redução do par redox presente na solução. Existindo mais de um par redox, o potencial eletroquímico estará situado entre os valores dos diferentes pares <sup>10</sup>.

Para um SC do tipo-n se a  $\epsilon_F$  for maior que o potencial eletroquímico do eletrólito, o equilíbrio do potencial eletroquímico acontece pela transferência de elétrons do SC para o eletrólito. Como consequência, cargas positivas irão se acumular no SC e as bandas de condução (BC) e valência (BV) irão se curvar de modo a cessar a passagem de mais elétrons. Essa região no SC é conhecida como região de depleção, exatamente pela falta de portadores majoritários. No eletrólito, também ocorrerá um acúmulo de cargas na interface com o eletrodo. É a chamada camada de Helmholtz, na qual íons do eletrólito estão adsorvidos na superfície do SC. Assim, a junção eletrodo/eletrólito é caracterizada pelo forte campo elétrico ali existente <sup>12</sup>. Este campo elétrico será o responsável por separar os portadores de carga, pares elétron-buraco, gerados pela absorção de fótons. A Figura 5 ilustra a curvatura das bandas de energia do SC na situação de equilíbrio com o eletrólito.

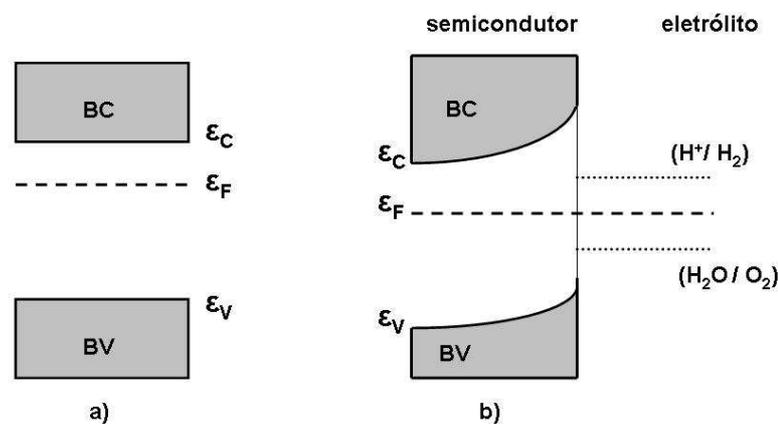


Figura 5. Bandas de energia e posicionamento do nível de Fermi. a) SC no vácuo. b) SC em contato com eletrólito.

Quando a junção é iluminada, fótons com energia maior que o *bandgap* irão excitar elétrons da BV para BC perturbando o equilíbrio do sistema. Esta perturbação resulta em um novo posicionamento do nível de Fermi do SC em relação ao potencial de redução do eletrólito. A diferença entre as posições do nível de Fermi no escuro e sob iluminação irá determinar a fotovoltagem da célula eletroquímica ( $\Delta\varepsilon_{FT}$ ). Essa será a força eletromotriz disponível para a quebra da molécula da água<sup>10 11 12</sup>. Então, o primeiro requisito termodinâmico para que as reações de foto-hidrólise aconteçam, é que a fotovoltagem gerada pela célula eletroquímica seja igual a ou superior a 1.23eV. A Figura 6 ilustra a interface SC/eletrólito no escuro e sob iluminação.

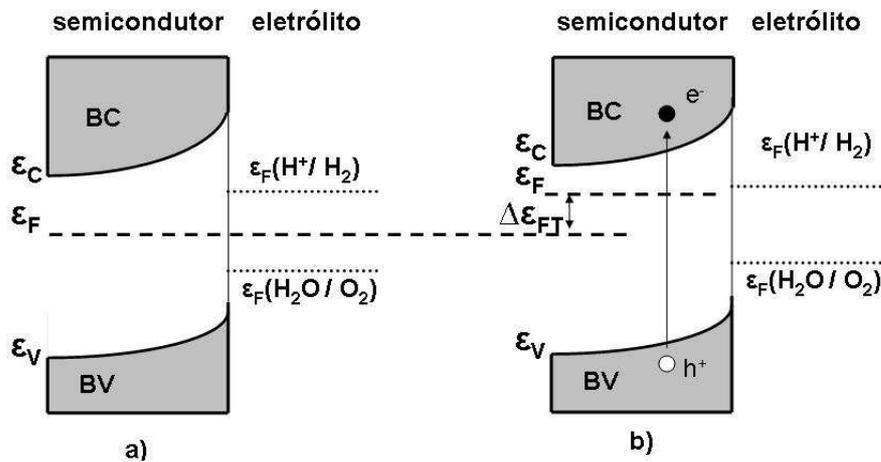
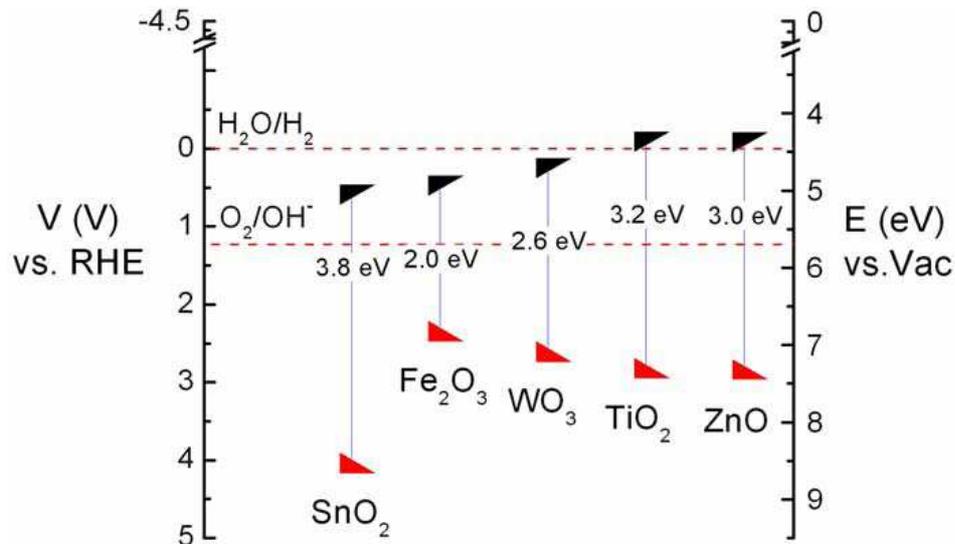


Figura 6. Interface SC-eletrólito nas situações: a) equilíbrio/escuro e b) não –equilíbrio/irradiado.

Outro ponto que deve ser observado é a posição do topo da banda de valência e fundo da banda de condução do SC. Para que a transferência de carga entre os eletrodos e eletrólito aconteça, a banda de condução do SC deve estar posicionada acima do potencial de redução da Eq.(4), e a banda de valência deve estar abaixo do potencial de redução da Eq. (3). Estes potenciais e as posições da banda de condução e valência de alguns SC óxidos metálicos estão ilustrados na Figura 7.



**Figura 7.** Posição das bandas de condução e valência para vários óxidos metálicos em relação ao potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (RHE) e ao vácuo (Vac). A extremidade preta representa o fundo da BC e a extremidade vermelha representa o topo da BV dos SCs. Os potenciais de redução das reações  $\varepsilon_F(\text{H}^+/\text{H}_2)$  e  $\varepsilon_F(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$  estão indicados pelas linhas pontilhadas. Ilustração retirada da referência 9.

Na célula eletroquímica, a geração dos gases  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  ocorre simultaneamente nos dois eletrodos: os átomos de hidrogênio são reduzidos ao mesmo tempo em que átomos de oxigênio são oxidados. Porém, a reação de oxidação do oxigênio é um processo bem mais complexo. Para produção de uma molécula de  $\text{O}_2$  são necessários quatro fótons e duas moléculas de água. O mecanismo para transformar os quatro buracos e as duas moléculas de água em  $\text{O}_2$  é complicado e envolve muitos passos<sup>2</sup>. A maior parte das perdas energéticas de todo o processo de foto-hidrólise acontece neste momento. Para minimizar estas perdas, é importante diminuir a densidade de corrente no eletrodo SC. Menores densidades de corrente podem ser alcançadas com o uso de eletrodos com alta área de superfície, como eletrodos nanoestruturados.

### 2.3 Requisitos para material semicondutor

As condições termodinâmicas necessárias para a foto-eletrólise da água já foram descritas, porém outras propriedades do material também devem ser analisadas de forma a não prejudicar a cinética das reações e eficiência do processo. Todos os requisitos para o material SC estão resumidos a seguir:

- **Energia da faixa proibida (energia do *bandgap*)**

A diferença entre os potenciais redox das reações para geração de  $O_2$  e  $H_2$  é igual a 1,23 V. Assim, o elétron e o buracos devem estar separados energeticamente em pelo menos 1,23 eV, o que acarreta em esta ser a energia mínima do *bandgap* do material. Levando em conta as perdas de tensão causadas por recombinação de portadores e contatos elétricos, este valor aumenta para 1.6 eV <sup>12</sup>. É importante ressaltar que a energia do *gap* também não pode ser muito maior que este valor, pois, quanto maior o *gap*, menor a porção do espectro visível da luz que pode ser aproveitado. Sendo assim, o valor ótimo para a energia do *gap* do SC está próximo de 2 eV <sup>11</sup>. A eficiência da foto-hidrólise também está relacionada com a natureza do *gap*, se ele é direto ou indireto. Em materiais com *gap* indireto a absorção do fóton e excitação do elétron envolve a participação de fônons da rede cristalina. Desta maneira, a absorção é prejudicada em relação aos materiais de *gap* direto onde a absorção não está sujeita a esta condição. Porém, pela mesma razão, a recombinação dos portadores, que leva à diminuição da eficiência da foto-hidrólise, é minimizada em materiais com *gap* indireto. Assim materiais com *gap* direto irão absorver melhor a luz, porém a recombinação dos portadores também é facilitada e materiais com *gap* indireto irão absorver com menor eficácia, mas os portadores gerados encontrarão maior dificuldade para a recombinação.

- **Posição das bandas de condução e valência**

Para que ocorra a transferência de cargas entre os eletrodos e o eletrólito de forma a produzir os gases  $O_2$  e  $H_2$ , a banda de condução do SC deve estar posicionada acima do potencial de redução da reação  $\epsilon_F(H^+/H_2)$ . E de forma equivalente, para produção do gás oxigênio, a banda de valência deve estar posicionada abaixo do potencial de oxidação  $\epsilon_F(H_2O/O_2)$ . Muitos materiais óxidos usualmente estudados possuem a banda de condução abaixo do potencial de redução  $\epsilon_F(H^+/H_2)$ , assim é necessária a aplicação de uma voltagem externa para elevar a posição da BC e viabilizar a reação de geração do  $H_2$ . Esta tensão pode ser fornecida através de uma célula solar ligada em série com a célula eletroquímica.

- **Separação e cinética dos portadores de carga**

Após a excitação dos elétrons da BV para a BC pela absorção de fótons, os buracos e elétrons devem ser separados para evitar a recombinação dos mesmos. Para isto, é necessário que o material SC seja um bom condutor dos dois portadores de carga. Impurezas e irregularidades no cristal prejudicam enormemente as propriedades de transporte.

- **Estabilidade em meio aquoso**

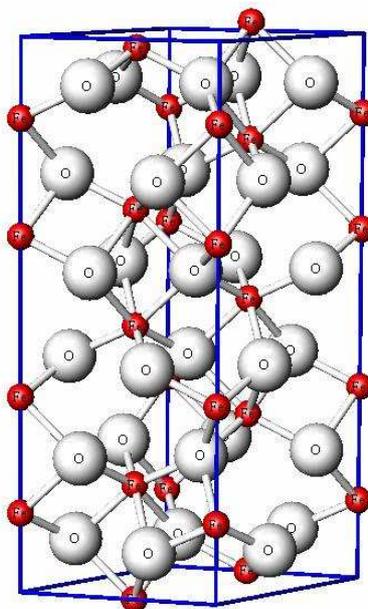
Muitos materiais comumente usados em células solares sólidas, como silício, e outros a base de arseneto, sulfeto, telureto e seleneto não são estáveis quando imersos no eletrólito aquoso<sup>2</sup>. A iluminação pode gerar danos adicionais nestes SC, uma vez que os buracos gerados podem oxidar o próprio material. Uma observação geral é que quão menor é o *bandgap* do material, menor é sua estabilidade em meio aquoso<sup>12</sup>.

Outros dois requisitos importantes para viabilizar o uso comercial de células eletroquímicas são: o custo do material - onde estão incluídas a matéria prima e as despesas na preparação – e se o material é seguro à saúde e amigo do meio ambiente, também incluindo a rota de preparação.

## **2.3 Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Nanotubos de Carbono (NTC)**

### **2.3.1 Hematita**

Óxidos de ferros são compostos encontrados por toda natureza e facilmente produzidos em laboratórios. A hematita é um óxido de ferro III, de fórmula Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na fase alfa ( $\alpha$ ). O nome vem do grego *haima* que significa sangue, devido a sua coloração avermelhada. É naturalmente um SC tipo-n e possui estrutura cristalina hexagonal. Sua célula unitária está ilustrada na Figura 8 e os parâmetros de rede são: a=b=0,5034 nm e c=1,374 nm<sup>13, 14, 15</sup>.



**Figura 8. Célula unitária da hematita. Os átomos de ferro e oxigênio estão representados pelas cores vermelho e preto, respectivamente. Ilustração retirada da referência 13.**

O  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vem sendo amplamente estudado como foto-anodo no processo de foto-hidrólise por muitos autores<sup>16, 17, 18, 19</sup>. A hematita possui *bandgap* em torno de 2,0 eV, valor suficiente para propiciar a reação e ainda ser sensível a cerca de 40% do espectro solar<sup>2</sup>. É estável em ambiente aquoso dentro de um alto intervalo de pH ( $\text{pH} > 3$ )<sup>4</sup>, é um mineral abundante, barato e simples de ser produzido em laboratório, além de ser não-tóxico. Sua banda de valência possui posição ideal para geração de oxigênio, mas é necessária a aplicação de tensão externa para elevar a posição da banda de condução e tornar viável a redução dos íons  $\text{H}^+$  em gás hidrogênio, como pode ser visualizado na Figura 7.

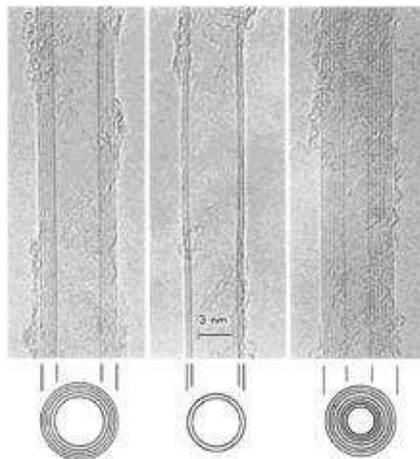
A grande desvantagem deste óxido é sua baixa condutividade elétrica. A pequena mobilidade dos portadores de carga e a conseqüente alta taxa de recombinação dos mesmos são os responsáveis pela baixa resposta do material à incidência de luz. É reportada uma mobilidade entre  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  para elétrons na hematita<sup>20</sup> e o comprimento de difusão dos buracos é extremamente baixo, na faixa de 2-4 nm, um valor cerca de 100 vezes menor que muitos outros óxidos<sup>2</sup>.

Muitos grupos têm buscado transpor estas limitações investigando o crescimento da hematita nanoestruturada, visando desta maneira, diminuir o caminho a ser percorrido pelos portadores até o circuito externo ou até o eletrólito. O controle da morfologia dos cristais de hematita também é muito importante. Vaysseries e colaboradores<sup>21</sup> conseguiram aumentar a eficiência do processo produzindo eletrodos de “nanobastões” de hematita,

alinhados verticalmente, com cerca de 50 nm de diâmetro e 500 nm de comprimento. Assim, os elétrons chegavam ao circuito externo sem ter que atravessar diferentes grãos, evitando perdas por defeitos em fronteiras entre partículas. Atualmente, a maior eficiência foi publicada pelo grupo de Gratzel<sup>22</sup>, que desenvolveu um eletrodo nanoestruturado poroso, onde as partículas de hematita dopadas com Ti possuem tamanho reduzido, cerca de 30 nm e estão todas interligadas, evitando também os defeitos de fronteira. O melhor resultado reportado com hematita pura vem de eletrodos porosos constituídos de partículas tipo agulhas com diâmetro de 35 nm<sup>23</sup>.

### 2.3.2 Nanotubos de Carbono (NTC)

Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas de carbono formadas pelo enrolamento de folhas de grafite que atraem muito interesse devido suas propriedades singulares como alta resistência mecânica e alta condutividades térmica e elétrica<sup>24</sup>. O primeiro relato experimental apresentando tais estruturas foi feito por Sumio Ijima que as observou com o uso de microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 9 apresenta os NTCs observados por Ijima<sup>25</sup>.



**Figura 9.** NTCs observados por Ijima em 1991. Ilustração retirada da referência 24.

Os tubos podem ser de parede única (SWNT-*single walled carbon nanotubes*), quando formados pelo enrolamento de uma única folha de grafite. Já quando várias folhas se enrolam concêntricamente, são formados os nanotubos de carbono de paredes múltiplas

(MWNT- *multi-walled carbon nanotubes*). Outra classificação dos tubos é dada por sua quiralidade que informa a direção na qual a folha de grafite é enrolada. A quiralidade determina propriedades físicas importantes dos tubos, como sua estrutura eletrônica. Há três diferentes maneiras de enrolamento: armchair, zigzag e quiral. O diâmetro dos NTCs é da ordem de nanômetros e o comprimento pode chegar a milímetros.

Os NTCs podem possuir caráter semicondutor ou metálico, dependendo de seu diâmetro e quiralidade. Os tubos de parede única, devido ao efeito de confinamento quântico, podem apresentar caráter semicondutor ou metálico, dependendo de como foram enrolados. Já os NTC de múltiplas paredes têm unicamente comportamento metálico.

Neste trabalho, usaremos NTC de múltiplas paredes pelo seu caráter metálico e pelo mais fácil acesso que temos a este material, em relação aos SWNT.

### **2.3.3 Híbridos de Nanotubos de Carbono e Hematita**

A síntese de materiais híbridos busca associar as propriedades dos materiais constituintes em um material único. Os NTCs por suas características singulares são amplamente empregados na produção desta classe de materiais, na tentativa que suas desejáveis propriedades estejam incorporadas ao novo material<sup>26</sup>.

No cenário de materiais funcionais para uso da energia solar, os NTCs são objeto de interesse pela sua alta condutividade elétrica, que em conjunto com a propriedade fotovoltaica dos SC pode resultar em um material altamente eficaz na geração e transporte de cargas elétricas<sup>27</sup>.

Na procura de um SC para absorver a luz e catalisar a reação de foto-eletrólise da água, nosso interesse recaiu sobre a hematita, por seu potencial discutido anteriormente. Porém, o grande obstáculo desta escolha é a péssima mobilidade dos portadores de carga, que resulta em alta taxa de recombinação e baixa eficiência no processo de foto-eletrólise. Uma possível solução para esta questão pode vir da associação das propriedades de absorção do óxido de ferro com a alta condutividade elétrica dos nanotubos de carbono. Neste cenário, o par elétron-buraco é gerado pela absorção do fóton na nanopartícula de hematita e o papel dos tubos é fornecer uma via para recolhimento e transporte dos elétrons excitados para o circuito externo. Assim, o elétron gerado em uma nanopartícula de hematita não terá que percorrer várias partículas até chegar ao circuito externo, será logo recolhido pelo NTC e

transportado para o circuito. Desta forma a perda de corrente elétrica por recombinação e em defeitos de fronteiras entre grãos é minimizada e conseqüentemente a eficiência do processo de foto-hidrólise é favorecida. A Figura 10 ilustra como o caminho a ser percorrido pelo elétron é menos tortuoso no material híbrido do que em um eletrodo composto apenas de NPs.

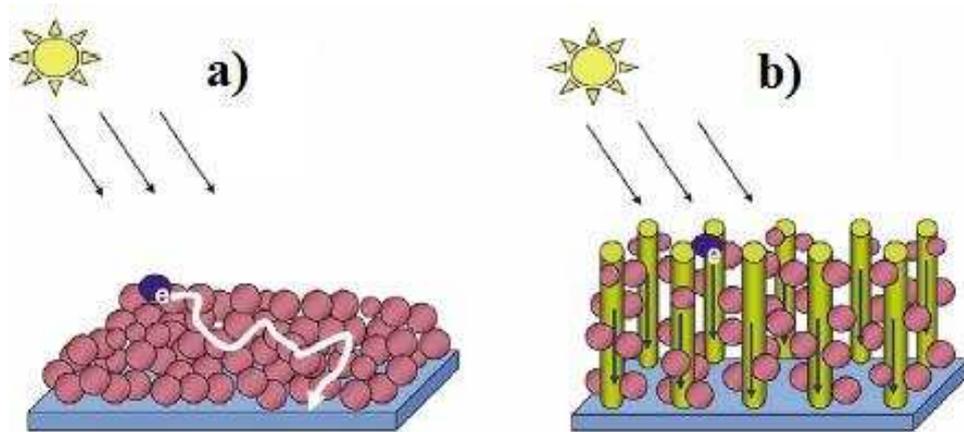


Figura 10. Caminho a ser percorrido pelo elétron em: a) eletrodo composto de nanopartículas e b) eletrodo de material híbrido - nanopartículas aderidas em nanotubos de carbono. Ilustração retirada da referência 27

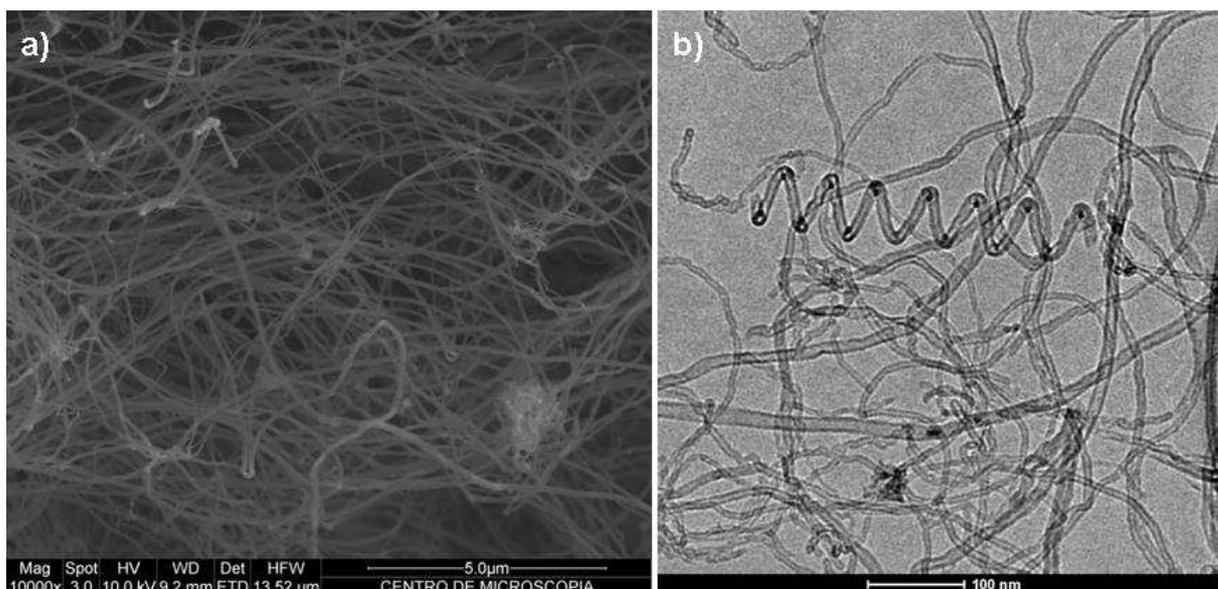
## Capítulo 3. Experimental

Neste capítulo serão apresentados os métodos de preparação e caracterização dos materiais híbridos e dos filmes finos. Para a síntese dos híbridos dois métodos foram usados: método solvotérmico e método por impregnação física. Na deposição dos filmes também foram empregadas duas diferentes técnicas: deposição eletroforética e deposição por filtração.

### 3.1 Nanotubos de carbono

Neste trabalho utilizamos dois tipos de nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT). Um crescido no Laboratório de Nanomaterias e outro produzido comercialmente pela empresa belga Nanocyl (NC7000). Esta escolha foi baseada no caráter metálico e o fácil acesso a estes materiais. Ambos os MWCNT foram crescidos pela técnica de deposição química na fase vapor (CVD). Neste processo um material que contém carbono é decomposto na fase vapor e com auxílio de um gás inerte é introduzido em um forno tubular a uma temperatura entre 600 °C e 1000 °C. No forno, existem partículas metálicas catalisadoras que não só catalisam a reação de formação do tubo como também determinam seu diâmetro.

Os nanotubos do Laboratório de Nanomaterias foram crescidos pela ex-aluna de mestrado Tatiana Figueiredo, usando cânfora como fonte de carbono e ferroceno como catalisador<sup>28</sup>. Possuem diâmetro da faixa de 80-100 nm e comprimento de centenas de micrometros. Os MWCNT produzidos pela Nanocyl têm diâmetro menor, entre 10-30 nm e comprimento de cerca de dezenas de micromêtros. A Figura 11 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura dos tubos do Laboratório de Nanomateriais e uma imagem de microscopia de transmissão dos tubos da Nanocyl.



**Figura 11. Nanotubos de carbono. a) Imagem de MEV dos NTC do Laboratório de Nanomateriais e b) Imagem de TEM dos NTC da Nanocyl.**

### 3.1.1 Funcionalização dos NTC

Inicialmente, acreditávamos que para decorar as paredes dos tubos com nanopartículas seria necessário que os primeiros estivessem funcionalizados. Funcionalizar um nanotubo significa modificar sua superfície quimicamente, incorporando moléculas específicas que facilitarão a interação entre o tubo e outros materiais. Sendo assim, optamos por adotar um processo simples de funcionalização, o refluxo em meio ácido. Neste processo, grupos carboxila (COOH) e hidroxila (OH) são formados. Os NTC são imersos em uma solução aquosa ácida e levados a um sistema de refluxo dentro de um forno de microondas. A potência e tempo de duração deste processo devem ser muito controlados, pois os tubos podem ser destruídos pelo excesso de radiação. Estes parâmetros (tempo e potência) são específicos para cada tipo de nanotubos e os valores ideais são encontrados experimentalmente. Assim, após vários testes encontramos as condições apropriadas para funcionalizar cada tipo de tubo: os NTCs do Laboratório de Nanomateriais e os NTC da Nanocyl.

Em nosso processo, ambos os NTC foram imersos em solução de água deionizada com ácido nítrico, dentro de um balão que é levado para dentro de um forno de microondas para o aquecimento. Este balão está ligado a um condensador, que impede que toda a solução se vaporize durante a funcionalização. O aparato experimental utilizado é mostrado nas fotografias da Figura 12. Após o resfriamento da solução, o ácido em excesso foi descartado e o material foi lavado em centrífuga diversas vezes com água deionizada. O produto final foi seco a 90 °C em atmosfera ambiente.



**Figura 12** Aparato experimental utilizado para a funcionalização dos NTCs.: microondas e o condensador.

## **3.2 Síntese dos híbridos**

### **3.2.1 Método solvotérmico**

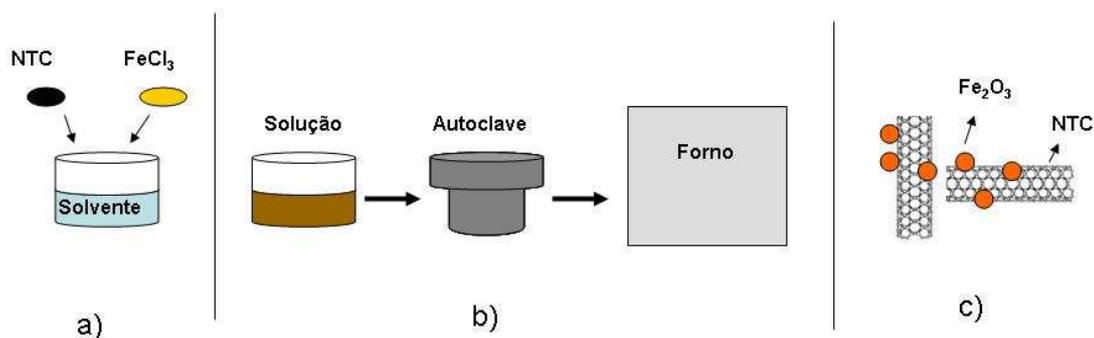
A produção de nanoestruturas com morfologia, orientação e dimensões controladas tem atraído enorme interesse da comunidade científica. Tamanho interesse se deve ao fato que estas características estão intimamente relacionadas às propriedades do material. O conhecimento do processo de crescimento é muito importante, pois pode tornar possível o *design* de materiais com propriedades desejadas.

Dentre os diversos processos de síntese, o método solvotérmico tem atraído bastante atenção por sua simplicidade, custo reduzido e por permitir um bom controle da forma e tamanho das estruturas produzidas. O crescimento dos cristais, neste processo, acontece por auto-organização, ou seja, átomos ou moléculas suspensos na solução se agregam espontaneamente formando estruturas ordenadas ou amorfas, com diferentes morfologias, dependendo das condições do experimento<sup>29</sup>.

As mais diversas estruturas de materiais como ZnO<sup>30</sup>, CdS<sup>31</sup>, CdSe<sup>4</sup>, PbS<sup>32</sup>, CuS<sup>33</sup> foram produzidas pelo método solvotérmico. O crescimento da hematita pela técnica também é bastante reportado na literatura. Nano-estruturas de variadas formas como: cubos<sup>34</sup>, esferas<sup>6</sup>, flores<sup>35</sup>, anéis<sup>36</sup> e estruturas ocas<sup>37</sup> foram produzidas. A técnica também foi utilizada na produção de materiais híbridos, como, por exemplo, NTCs completamente recobertos com nanopartículas de CdS<sup>38</sup>. Desconhecemos qualquer trabalho onde NTCs são decorados com hematita pelo método solvotérmico. Por todas as facilidades e resultados interessantes encontrados na literatura a respeito do crescimento deste óxido e da produção de híbridos, escolhemos esta técnica para tentar produzir nosso material.

O procedimento básico do método solvotérmico consiste em dissolver um sal do metal desejado em um solvente orgânico ou água, estabelecer as condições necessárias de pH e estequiometria dos reagentes e submeter esta solução, dentro de uma autoclave, a um tratamento térmico. Assim se estabelecem condições de temperatura e pressão que propiciam as reações de nucleação e crescimento.

Em nosso primeiro experimento, dispersamos 10 mg de nanotubos de carbono funcionalizados e 1 g de cloreto de ferro hexa-hidratado em 50 ml de etanol. Esta solução foi agitada em ultra-som até que ficasse homogênea sendo então transferida para uma autoclave e submetida a 140 °C durante 12h. Neste processo é importante que a solução ocupe no máximo  $\frac{3}{4}$  do volume total da autoclave para evitar um acúmulo excessivo de pressão. Após o tratamento térmico, a solução resfriou naturalmente. O material precipitado foi recolhido por centrifugação, lavado diversas vezes com água deionizada e etanol e secou a 70 °C em atmosfera ambiente. Um esquema do método solvotérmico é mostrado na Figura 13.



**Figura 13. Ilustração esquemática do método solvotérmico. a) Preparo da solução, b) Transferência da solução para autoclave e tratamento térmico e c) Material produzido**

Buscando um maior entendimento da síntese, produzimos várias amostras variando algumas condições da reação. Os parâmetros estudados foram: solvente utilizado, duração do tratamento térmico, temperatura e funcionalização dos nanotubos de carbono.

As amostras foram divididas em séries C e B e na

Tabela 1 e na

Tabela 2 estão resumidas as condições de crescimento de cada série.

A série C agrupa os materiais que foram produzidos utilizando os NTC do Lab. de Nanomateriais e os parâmetros estudados foram: tempo da reação (tempo no qual a autoclave ficou na estufa) e funcionalização dos NTC. A temperatura foi 140°C, o solvente usado foi etanol absoluto e as quantidades de NTC e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foram 20 mg e 1000 mg, respectivamente. Estes valores foram escolhidos de acordo com o trabalho de Suyuan Zeng *et al.*<sup>34</sup>, onde “nanoflores” de hematita foram produzidas nestas condições de tempo, temperatura e reagentes.

Na série B foram usados os NTC da Nanocyl funcionalizados com carboxilas. O papel do solvente, do tempo e da temperatura foi analisado. As quantidades de NTC e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foram 10 mg e 1000 mg, respectivamente.

Os materiais produzidos serão apresentados no Capítulo 4.

**Tabela 1. Condições de crescimento das amostras da série C**

Amostra	Tempo da reação (h)	Tipo de NTC
C1	1	<i>as grown</i>
C2	2	<i>as grown</i>
C4	4	<i>as grown</i>
C6	6	<i>as grown</i>
CF6	6	carboxilado

**Tabela 2. Condições de crescimento das amostras da série B**

Amostra	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)
BE1	etanol	200	2
BE2	etanol + água	200	2
BM1	metanol	200	2
BM2	metanol	150	2
BM3	metanol	100	2
BM4	metanol	200	1
BM5	metanol	200	1.5

### 3.2.2 Método de impregnação física

A decoração dos NTC por impregnação física foi um processo sugerido e realizado sob supervisão do técnico Sérgio Oliveira e da Dra. Viviany Geraldo, ambos do Laboratório de Nanomaterias. O método foi baseado na produção de nanopartículas metálicas desenvolvido no laboratório. Tal procedimento ainda não foi publicado.

Basicamente, os nanotubos de carbono são misturados manualmente com nitrato de ferroIII [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] com o auxílio de um graal. Essa mistura é tratada termicamente a 400 °C por 30 min em atmosfera ambiente no intuito de que o nitrato se dissocie e o ferro permaneça nas paredes dos tubos. Como tal reação ocorre na presença de oxigênio, é razoável esperar que o ferro se oxide em sua forma mais estável, a hematita. No processo original para produção de partículas catalisadoras, a temperatura utilizada é 500 °C, porém como iríamos trabalhar com NTCs diminuimos este valor para que os tubos não fossem destruídos, uma vez que todo processo ocorre em atmosfera ambiente.

As quantidades de NTC e nitrato de ferro utilizadas no preparo das amostras estão resumidas na Tabela 3.

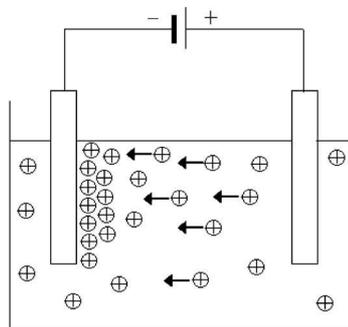
**Tabela 3 Quantidades de NTC e nitrato de ferro**

Amostra	Massa NTC (mg)	Massa Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (mg)
1	20	36
2	20	72
3	20	108

### 3.3 Produção dos filmes

#### 3.3.1 Deposição Eletroforética (EPD)

A deposição eletroforética é um método eletroquímico de deposição muito interessante por sua eficiência, simplicidade e baixo custo. Os equipamentos necessários se resumem a uma fonte de tensão, uma cuba eletroquímica e um computador de controle. No processo, uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos e as partículas na suspensão, que devem estar carregadas, irão se mover em direção ao eletrodo de carga oposta, sobre o mesmo se acumular e produzir um filme. A carga das partículas em suspensão não só é essencial para a deposição do material como também para manter a estabilidade e homogeneidade da solução. A espessura dos filmes é controlada pela magnitude e duração da tensão aplicada entre os eletrodos. Qualquer material suspenso de maneira estável e carregado eletricamente pode ser depositado pela técnica<sup>39</sup>. A Figura 14 ilustra uma célula eletroquímica usada em EPD.



**Figura 14. Deposição eletroforética. Ilustração retirada da referência 39**

O EPD possui uma vasta gama de aplicações. O método é amplamente empregado na indústria para a cobertura de superfícies metálicas com cerâmicas<sup>40</sup>, polímeros, óxidos<sup>39</sup> e tintas. A técnica permite também a fabricação de materiais sofisticados. Materiais laminados são produzidos com depósitos sobrepostos de diferentes composições sobre o eletrodo de deposição<sup>40</sup>. Também é reportado que o depósito por EPD de alumina e zircônia sobre um filme preexistente de fibras de carbono produziu uma cerâmica porosa após a queima das fibras<sup>41</sup>. Na nanotecnologia, o EPD vem sendo utilizado na produção de filmes finos de ZnO<sup>42</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>43</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>44</sup> e muitos outros<sup>45</sup> a partir de nanopartículas em suspensão. Nanotubos de carbono são depositados por esse método em diferentes substratos e são obtidos filmes homogêneos, com espessuras e morfologias controladas<sup>46</sup>.

A colaboração com o Prof. Maximiliano Munford e sua aluna de doutorado Juliana Franco, da Universidade Federal de Viçosa, nos permitiu utilizar a técnica de EPD para produzir filmes finos dos híbridos.

As amostras foram dispersas em solvente orgânico, dimetilformamida (DMF) em uma concentração de 0,4 mg/ml. O surfactante álcool polivinílico (PVA) em solução aquosa de 0,6% foi adicionado para facilitar maior dispersão do material no solvente. A solução foi agitada em ultra-som até ser completamente homogeneizada. Em seguida, dissolvemos iodo na solução, na concentração de 1 mg/ml. A adição de iodo confere carga às partículas, condição necessária para a deposição e para estabilidade da solução.

Todos os filmes foram depositados em área igual a 1 cm<sup>2</sup> em substrato condutor transparente (vidro coberto por filme fino de óxido de estanho-índio- ITO). A Tabela 4 resume as condições de cada deposição.

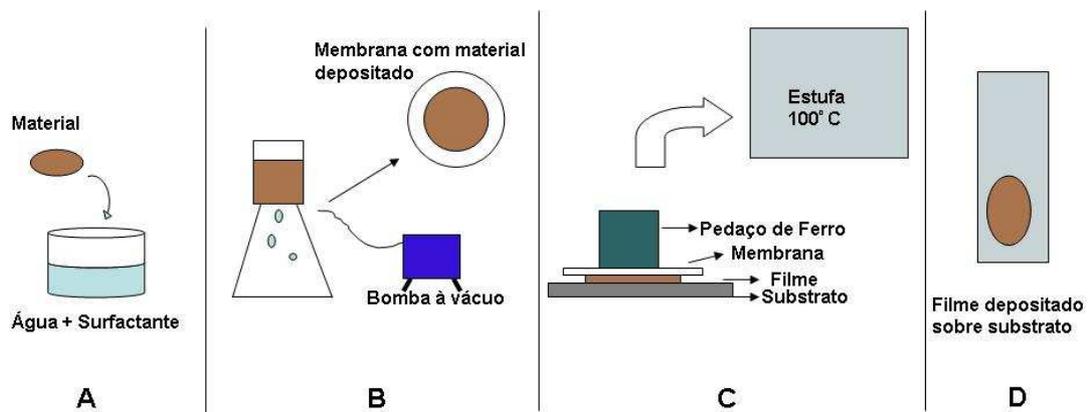
**Tabela 4 Filmes depositados por EPD e condições de depósito**

Amostra	Tensão aplicada (V)	Quantidade de pulsos	Duração dos pulsos (s)
C2	150	4	0,5
C2	150	8	0,5
C6	100	5	1
C6	100	10	1
CF6	150	10	1

### 3.3.2 Deposição por Filtração

A deposição de filmes finos pelo método de filtração foi descrita por Zhuangchun Wu *et al.*<sup>47</sup> como técnica simples e muito eficiente para deposição de nanotubos de carbono. Os filmes produzidos eram de grande homogeneidade e com alto controle da espessura. A técnica ainda permitia depositar filmes em áreas apreciáveis, com diâmetros superiores a 10 cm.

O processo de deposição é composto de poucos e simples passos. Os nanotubos são dispersos em água com o auxílio de um surfactante. A solução é filtrada e o material acumulado na membrana de filtração é diversas vezes lavado com água, para retirar o surfactante. A membrana é colocada sobre o substrato onde se quer depositar o filme e este conjunto permanece em contato em uma estufa a 100 °C por cerca de 40 min. Por último, a membrana é dissolvida com acetona e filme permanece depositado sobre o substrato. A Figura 15 apresenta um esquema do método.



**Figura 15. Ilustração esquemática do método de filtração. A) Suspensão do material em água. B) Filtração e deposição do filme na membrana. C) Transferência do filme para o substrato. D) Membrana dissolvida e filme depositado no substrato.**

O prof. Cristiano Fantini, do Departamento de Física da UFMG, nos apresentou este método e o adotamos como alternativa para a deposição dos híbridos, uma vez que não possuíamos o equipamento para EPD e os depósitos anteriores haviam sido feitos em Viçosa.

Dispersamos nosso material em 50 ml de água com 0,5 ml do surfactante Triton 100X. A solução foi homogeneizada com o auxílio de um ultra-som de ponta. Utilizamos uma membrana de celulose com poros de 0,2  $\mu\text{m}$ . A membrana foi cortada em partes e cada parte foi pressionada sobre substrato de ITO ou silício. O conjunto permaneceu por 1 h em estufa à vácuo na temperatura de 100 °C. Com o filme transferido para o substrato a membrana foi dissolvida com acetona. O filme foi lavado diversas vezes com acetona, etanol e água para que qualquer resquício da membrana fosse retirado. A Tabela 5 resume as amostras e a quantidade de material usado em cada deposição.

**Tabela 5. Filmes depositados por filtração**

amostra	Massa (mg)
BM1	1
BM1	0,5
C2	0,5

### 3.4 Técnicas de caracterização

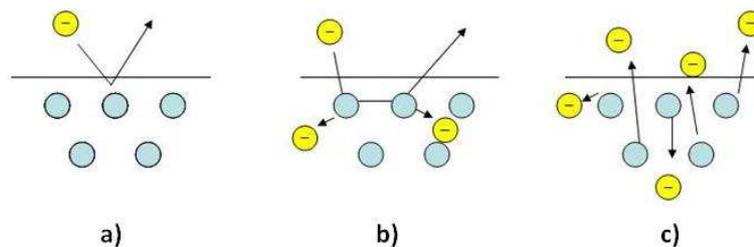
#### 3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica é uma técnica imprescindível no estudo de nanomateriais. Neste campo da ciência, as estruturas estudadas possuem tamanhos menores ou da ordem do comprimento de onda da luz visível, que varia de 380 nm a 780 nm. Com isso, efeitos de difração tornam-se críticos e impossibilitam o uso de microscópios ópticos no estudo de nanoestruturas.

Na microscopia eletrônica um feixe de elétrons incide sobre a amostra ao invés da luz. Das diversas interações possíveis entre o feixe e a amostra é emitida uma série de radiações como: raios X, elétrons secundários, elétrons retro espalhados e elétrons Auger. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) os sinais de maior interesse são os elétrons secundários e elétrons retro espalhados. Na Figura 16 são mostrados esquemas destes dois tipos de interação.

Uma parcela dos elétrons do feixe (elétrons primários) colide elasticamente com os átomos da superfície da amostra, ou seja, são refletidos sem perda de energia. Esses são os elétrons retro espalhados. A probabilidade de o elétron primário ser refletido elasticamente está relacionada com o número atômico do elemento componente da amostra. Quanto maior o número atômico, maior a probabilidade de uma colisão elástica. Assim, deste sinal podemos obter informações qualitativas a respeito da composição química do material em estudo.<sup>48</sup>

Os elétrons secundários são aqueles emitidos devido a colisões inelásticas dos elétrons primários com os átomos da amostra. Se a energia transferida na colisão é suficiente para vencer a função trabalho do material, elétrons próximos a superfície serão emitidos com baixa energia cinética. Por esta razão, elétrons secundários são usados para formação de imagens da superfície dos materiais, com elevada resolução.



**Figura 16. Interação do feixe de elétrons com a matéria. a) colisão elástica; b) colisão inelástica e formação de elétrons secundários; c) emissão de elétrons secundários**

Basicamente, o microscópio eletrônico de varredura é constituído por um canhão de elétrons, lentes condensadoras, sistema de varredura, câmara para amostra, detectores e sistema para visualização das imagens. A Figura 17 apresenta uma ilustração da coluna do MEV.

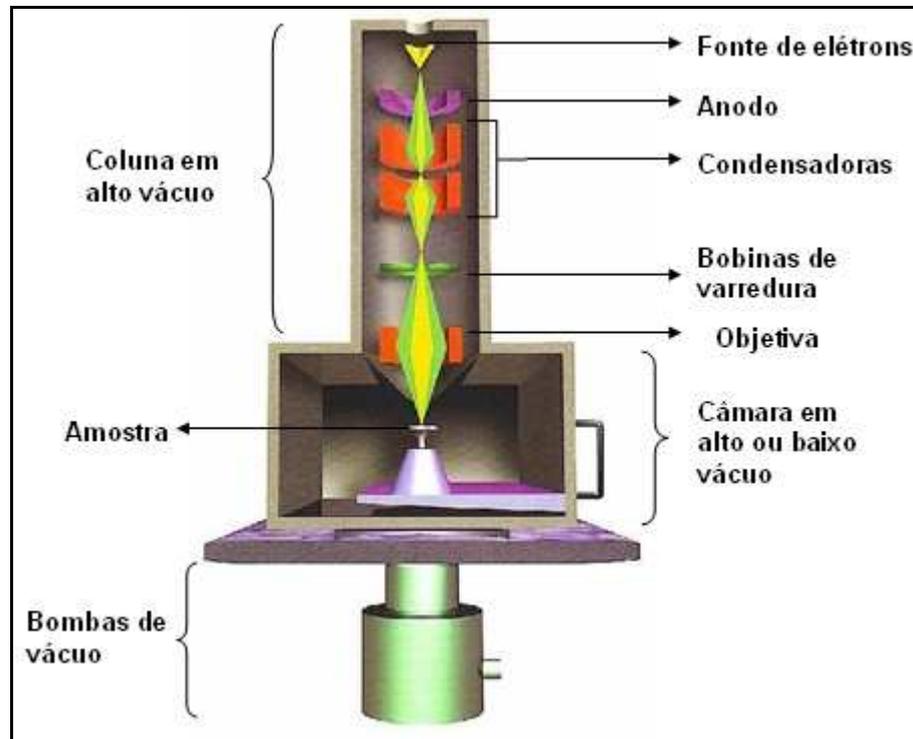
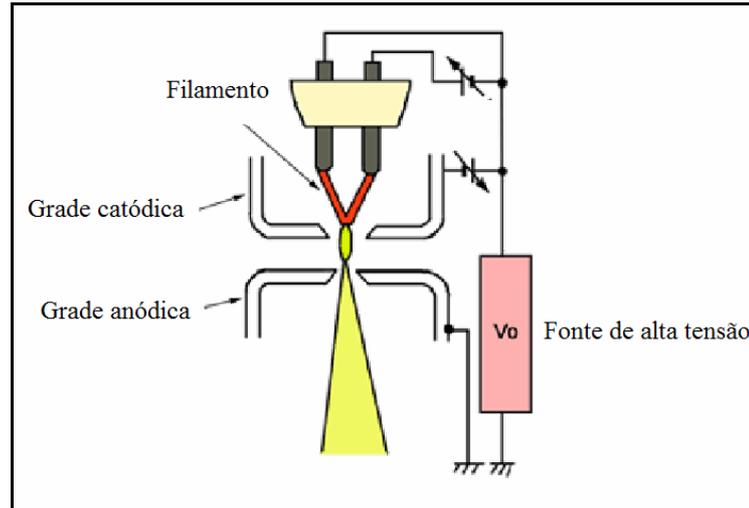


Figura 17. Ilustração esquemática do MEV. Ilustração retirada da referência 49.

No canhão de elétrons, ilustrado na Figura 18, o feixe é gerado e acelerado para coluna do microscópio. Lá se encontram a fonte de elétrons, uma grade cilíndrica (catodo) onde se aplica um potencial negativo e uma grade anódica aterrada. A fonte de elétrons geralmente é um filamento de tungstênio. Uma corrente alta passa pelo filamento aquecendo-o, e a emissão acontece quando a energia térmica dos elétrons é maior que a função trabalho do metal. Envolvendo o filamento há o cilindro ou grade catódica. A grade catódica está a um potencial menor que o filamento (cerca de 500 V). Essa diferença de potencial entre a grade e o filamento existe para colimar o feixe e controlar a quantidade de elétrons que passará pela abertura. Os elétrons que saem do cilindro são acelerados pela diferença de potencial entre as grades. A abertura existente no ânodo permite que somente uma fração dos elétrons continue em direção às lentes.



**Figura 18.** Canhão de elétrons de um MEV. Ilustração retirada da referência 50.

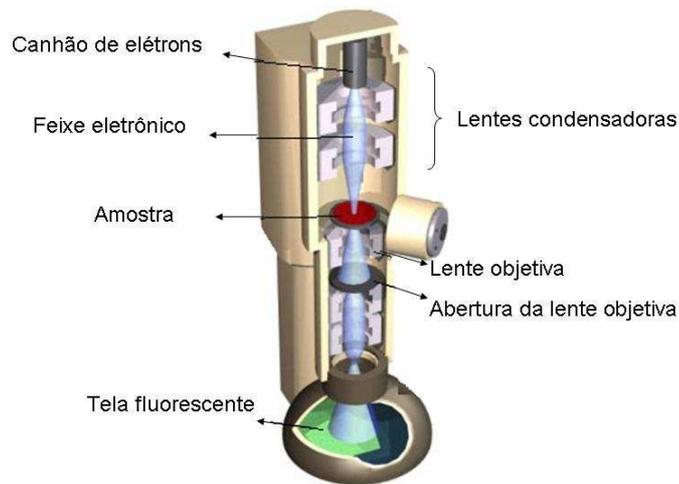
As lentes condensadoras têm o objetivo de reduzir o diâmetro do feixe. Quanto menor a largura do feixe, maior resolução. Ainda na coluna do microscópio existem as bobinas que geram campos magnéticos perpendiculares ao feixe e permitem o movimento do mesmo sobre toda área da amostra. Após as bobinas, há a lente objetiva que foca o feixe sobre a amostra.

Como dito anteriormente, os microscópios eletrônicos de varredura possuem sistemas para detecção dos elétrons secundários e retroespalhados. Os elétrons secundários produzem imagens da morfologia da amostra e o contraste nas imagens geradas por elétrons retroespalhados informa qualitativamente a respeito da composição do material.

### 3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão

O funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão (MET) é muito semelhante ao microscópio de varredura. A maior diferença é que o de transmissão trabalha com os elétrons espalhados que atravessam a amostra. Sendo assim, para que o feixe tenha energia suficiente pra atravessar a amostra ele deve ser acelerado por uma diferença de potencial maior que a existente no MEV. Há também uma limitação na espessura da amostra, não podendo esta ultrapassar 100 nm.

No canhão de elétrons, o feixe é gerado e acelerado em direção à coluna do microscópio. Na coluna, o feixe é devidamente colimado e focado sobre a amostra pelas lentes e aberturas. Os elétrons interagem com o material e são espalhados. Aqueles que atravessam o material são novamente focados e produzem a imagem.



**Figura 19. Ilustração da coluna de um MET. Elétrons são acelerados e focados na amostra. Aqueles que atravessam a mesma são novamente colimados e projetados na tela fluorescente, produzindo a imagem.**

**Ilustração retirada da referência 51.**

No MET, é possível obter tanto a imagem real da amostra quanto a imagem de difração dos seus planos cristalinos. Após o espalhamento, há uma lente objetiva que volta a focar o feixe eletrônico. No plano focal desta lente será formada uma imagem de espelhamento do feixe, correspondente à transformada de Fourier da estrutura atômica do material. E no próximo cruzamento óptico do feixe, será formada a imagem real da amostra.

### 3.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Nos microscópios eletrônicos, o feixe de elétrons interage de diversas maneiras com a amostra e dentre as muitas possibilidades, o feixe pode ionizar camadas internas dos átomos da amostra. Com o preenchimento desta vacância com elétrons de camadas mais externas, fótons de raios X são emitidos. As energias destes fótons são características para cada átomo, de forma que com o posicionamento adequado de um detector de raios X é possível identificar os elementos químicos presentes na amostra. Um software que contém uma base de dados identifica o espectro, informando quais elementos compõe o material analisado.

### 3.4.4 Espectroscopia UV-VIS

A espectroscopia UV-VIS é uma técnica na qual se mede a transmissão óptica de uma amostra nas regiões visível e ultravioleta do espectro. A amostra é colocada no caminho óptico do feixe de luz e a cada comprimento de onda, a intensidade da luz transmitida é detectada. Define-se transmitância (T) da amostra a razão entre as intensidades da radiação transmitida pelo material (I) e a radiação incidente ( $I_0$ ).

A partir da transmitância, a absorbância da amostra pode ser calculada de acordo com a lei de Beer-Lambert<sup>52</sup>:

$$A = -\log T, \text{ onde } A \text{ é absorbância e } T \text{ é transmitância.} \quad (5)$$

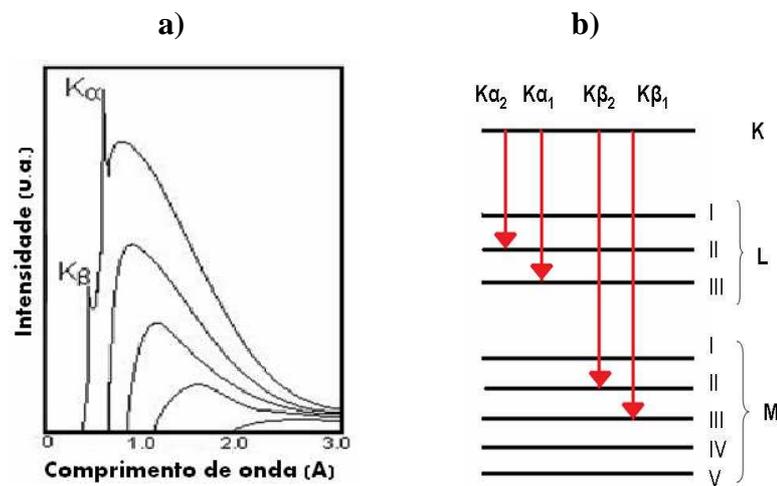
Esta conversão de T para A funciona bem para amostras onde os efeitos de reflexão e luminescência podem ser desconsiderados.

### 3.4.5 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X consiste em incidir um feixe desta radiação sobre um material cristalino e contar a intensidade dos raios espalhados em cada direção. Esta medida nos permite a caracterização da estrutura cristalina do material.

A radiação é gerada em um tubo de raios X onde elétrons muito energéticos colidem em um alvo metálico, graças a uma diferença de potencial ali existente. Nesta colisão os elétrons são rapidamente desacelerados e produzem um espectro contínuo de radiação raio X, a radiação branca. A

Figura 20 (a) apresenta um espectro característico produzido por um tubo de raios X.

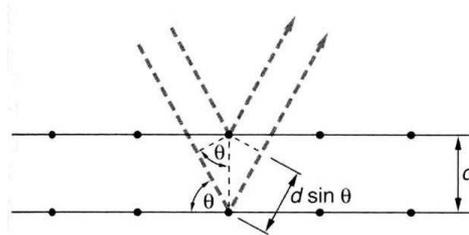


**Figura 20. a) Espectro característico produzido por um tubo de raios X. A radiação consiste de uma banda larga de radiação contínua com linhas estreitas sobrepostas. Ilustração retirada da referência 53-, b) Esquema ilustrativo dos níveis de energia e transições eletrônicas mais prováveis.**

O feixe eletrônico acelerado pode também ionizar átomos do alvo, ou seja, pode remover elétrons de camadas inferiores destes átomos. E quando um elétron de uma camada superior é transferido para vacância inferior, um fóton é gerado. A energia do fóton é igual à diferença de energia entre as duas camadas. Como as energias dos níveis atômicos são características de cada átomo, cada alvo produzirá uma radiação característica em diferentes comprimentos de onda. As intensidades das radiações características dependem das probabilidades de transição. As transições eletrônicas mais prováveis são:  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\beta 1}$ . A ilustração da Figura 20 (b) os níveis e transições eletrônicas. Um monocromador posicionado na saída do tubo de raios X seleciona a radiação, normalmente a  $K_{\alpha 1}$ , que será usada no experimento.

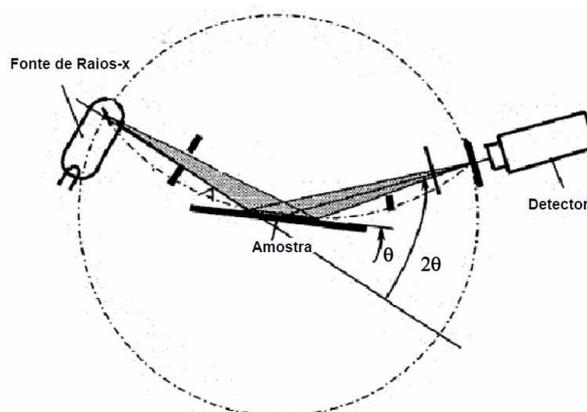
Um cristal pode ser considerado como um conjunto de famílias de planos paralelos (planos cristalinos), onde em cada plano os átomos estão periodicamente posicionados. Quando um feixe de raios X incide com ângulo  $\theta$  sobre uma família de planos, reflexões elásticas ocorrerão em cada plano atravessado pela radiação. Para que os feixes difratados sofram interferência construtiva é necessário que a diferença entre caminhos percorridos por eles seja múltiplo do comprimento de onda dos mesmos. Por análise da Figura 21 é possível deduzir a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cos \theta, \text{ onde } n \text{ é um número inteiro.} \quad (6)$$



**Figura 21. Diferença de caminho de um feixe de radiação incidente em planos paralelos. Ilustração retirada da referência 50.**

A medida de difração consiste basicamente em incidir um feixe monocromático de raios X na amostra com diferentes ângulos  $\theta$  e medir o sinal difratado em cada ângulo. Em geral, a fonte de raios X é fixa e a amostra e detector se movimentam, variando o ângulo de incidência. Para que o ângulo entre feixe e amostra seja igual ao ângulo entre detector e amostra, sempre que a amostra gira  $\theta$  graus o detector gira  $2\theta$  graus. Desta forma, sempre que o sistema estiver posicionado em um ângulo  $\theta$  que satisfaça a lei de Bragg, haverá um aumento na contagem de fótons pelo detector. A Figura 22 mostra um esquema de montagem para uma medida de DRX.



**Figura 22. Montagem experimental da medida de difração de raios X. Ilustração retirada da referência 54**

Em materiais policristalinos, independente da orientação do feixe em relação à amostra todos os planos cristalinos estão expostos. Dessa forma, ao se fazer uma medida de difração todas as famílias de planos paralelos no material serão detectadas nas posições angulares em que a lei de Bragg for satisfeita.

A lei de Bragg não leva em conta que na prática, o feixe incidente não está perfeitamente em fase e colimado. Dessa forma há um intervalo em torno do ângulo de Bragg no qual a intensidade da contagem é significativa. A equação para intensidade do pico de difração está relacionada com o número de células unitárias presentes na amostra e, portanto carrega em si uma relação com o tamanho do cristalito<sup>55</sup>. Tal relação é expressa pela equação de Scherrer:

$$\beta_p = \frac{c\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (7)$$

Onde  $\beta_p$  é a largura do pico de difração à meia altura em radianos,  $\varepsilon$  é o tamanho do cristalito na direção correspondente ao pico,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $c$  é uma constante adimensional dependente do material estudado.

A equação de Scherrer é amplamente utilizada na avaliação do tamanho dos cristalitos. Porém, é importante ressaltar que se trata de uma aproximação, uma vez que as tensões na rede cristalina não são levadas em conta. Em nossas medidas os valores usados na equação de Scherrer são  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$  e  $c=0.9$ , que é o valor usado quando a forma da partícula não é bem definida<sup>56</sup>.

## Capítulo 4. Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização dos materiais híbridos e filmes finos produzidos pelos diferentes métodos utilizados.

### 4.1 Material híbrido

#### 4.1.1 Método Solvotérmico

##### Série C

Pela Figura 23 observamos que foi possível crescer nanopartículas (NPs) sobre as paredes dos NTC utilizando o método solvotérmico. Porém, a decoração não é uniforme, existem tubos quase totalmente recobertos e tubos sem nenhuma partícula de hematita. A ausência de partículas em alguns tubos ocorreria ou por falta de ferro na solução ou porque a nucleação não é favorecida em tais tubos. A primeira hipótese pode ser descartada, pois a solução após a reação solvotérmica ainda estava laranja, o que indica a presença de  $\text{FeCl}_3$ . A segunda hipótese é razoável, pois nesta amostra usamos NTC não funcionalizados e neste conjunto há tubos mais cristalinos - que não interagem quimicamente com a vizinhança e logo não podem ser decorados- e tubos defeituosos, onde certamente a decoração é privilegiada.

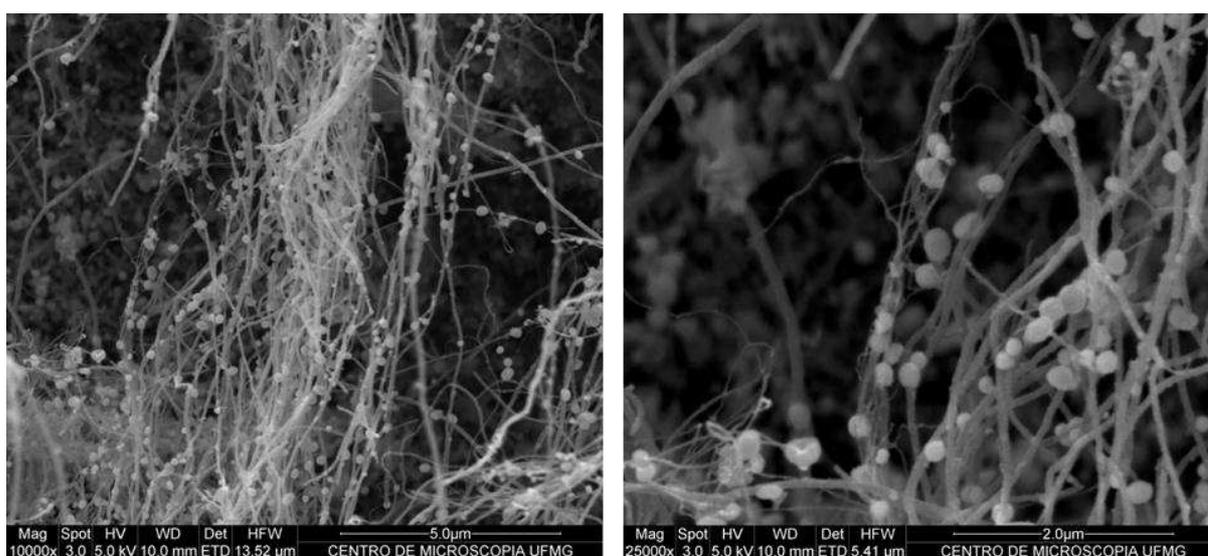
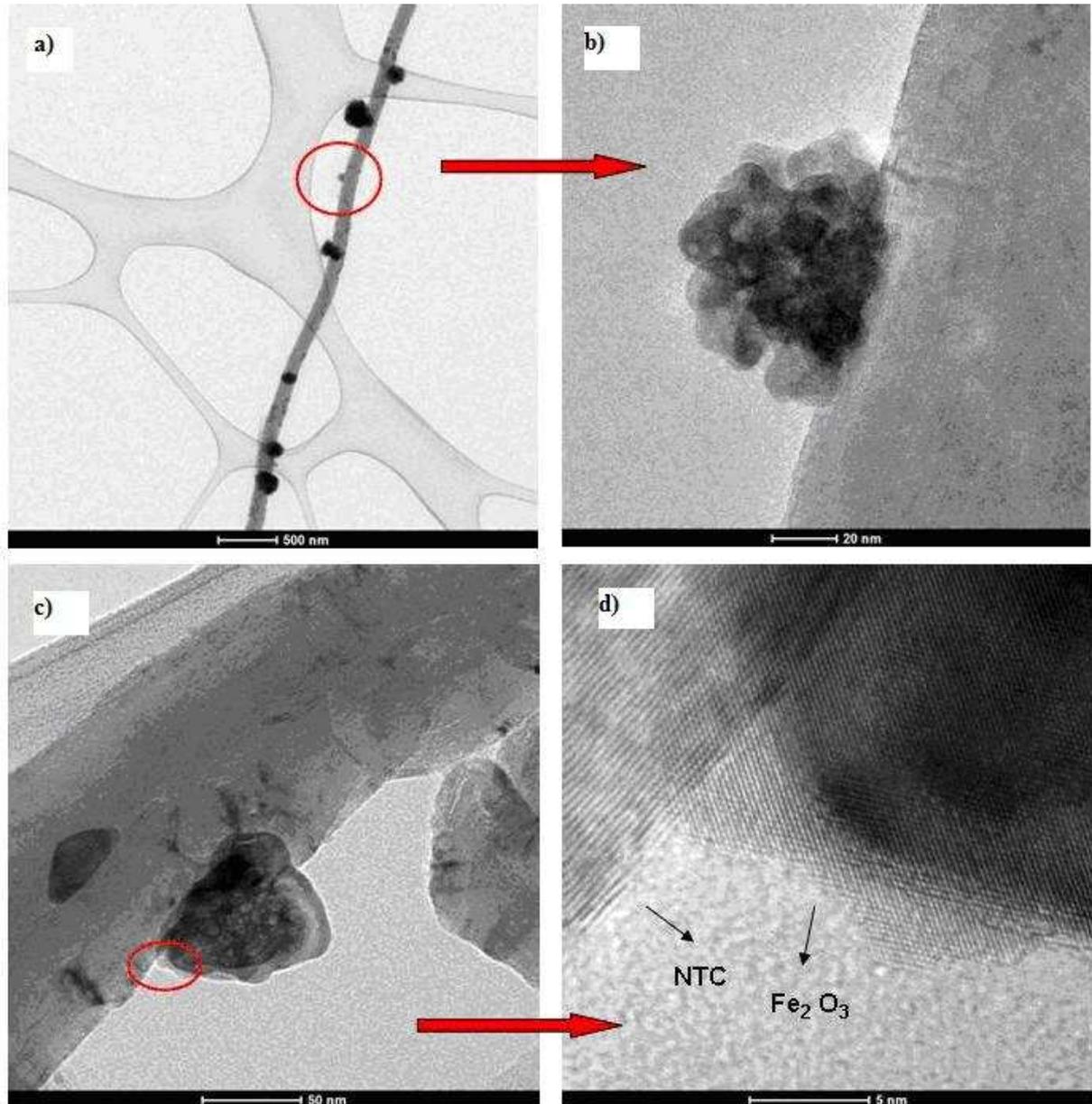


Figura 23. Imagens de MEV da amostra C2.

Na Figura 24 vemos um tubo isolado com partículas de hematita de diferentes tamanhos em sua superfície. Observando com maior aumento uma única partícula constatamos que, na verdade, não se tratam de partículas de hematita e sim de estruturas laminadas do óxido, compostas de várias folhas sobrepostas e compactadas. No entanto, continuaremos a chamar tais estruturas de partículas por praticidade. Na última imagem os planos cristalinos da partícula e as paredes do nanotubo de carbono podem ser observados.



**Figura 24.** Imagens de MET da amostra C2. a) e c) NTC isolado com NPs em sua superfície. b) imagem com maior aumento de uma NP isolada e d) região de c) com maior aumento; planos cristalinos da NP e as paredes do NTC são observados.

A Figura 25 apresenta um espectro de EDS da região de uma das nanopartículas (NPs). Ele indica a presença de Fe e O como os elementos constituintes da nanoestrutura. O sinal dos outros metais presentes no espectro é proveniente da interação do feixe com o porta-amostra e o próprio microscópio.

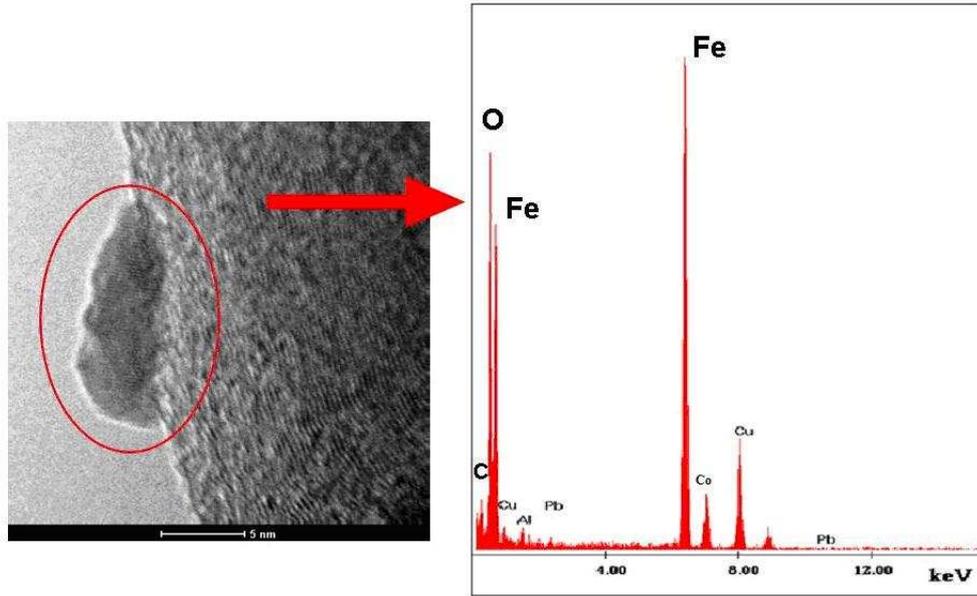


Figura 25 Imagem de MET de uma NP sobre NTC e espectro EDS sobre a região da imagem.

A estrutura e composição química do híbrido foram confirmadas pela análise de DRX das amostras em pó. Como exemplo a Figura 26 mostra os difratogramas da amostra C2 em comparação com o difratograma da hematita pura, disponível no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Todos os picos correspondem aos picos de difração do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do grafite (relativos aos NTC).

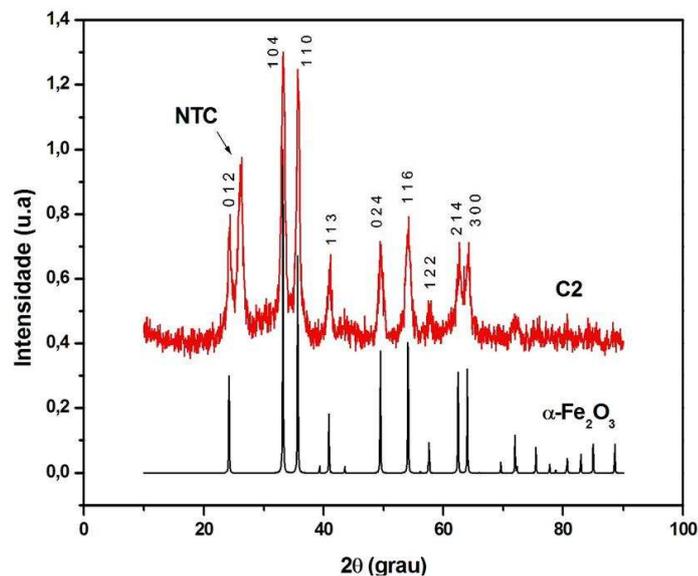


Figura 26. Difratograma da amostra C2 ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ )

## Efeito da funcionalização dos NTC

Estudamos a influência da funcionalização dos nanotubos analisando duas amostras, C6 e CF6, crescidas em mesmas condições, sendo a única diferença a funcionalização ou não do NTC. Na amostra C6, o NTC não sofreu qualquer tratamento químico após seu crescimento, é um material *as grown*. Já o NTC da amostra CF6 teve sua superfície funcionalizada por grupos carboxila e/ou hidroxila, através de tratamento térmico seguido de ataque ácido (ácido nítrico).

As imagens da Figura 27 nos indicam que a funcionalização dos NTC não influenciou efetivamente na decoração dos mesmos. Pode-se dizer que a densidade de partículas de óxido de ferro nos tubos é bem semelhante. Este não era um resultado óbvio, pois era de se esperar que a funcionalização das paredes aumentasse os sítios reativos dos NTC e a decoração fosse mais eficiente. Uma possibilidade é que este NTC seja muito defeituoso e por natureza já possua muitos sítios reativos, de forma que a funcionalização das paredes não venha a influenciar a decoração dos tubos de forma significativa.

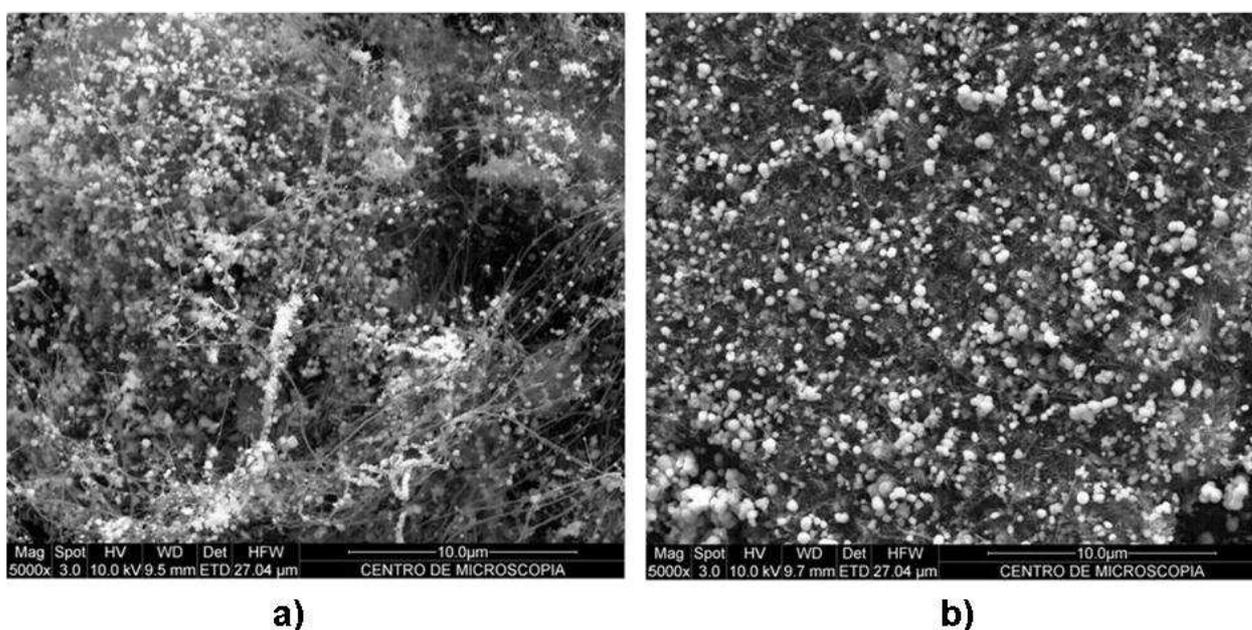


Figura 27. Imagens de MEV das amostras: a) C6 (NTC *as grown*) e b) CF6 (NTC funcionalizado)

## Efeito do tempo de reação

No estudo do papel do tempo de reação solvotérmica, as amostras C1, C2, C4 e C6 foram crescidas utilizando diferentes tempos 1h, 2h, 4h e 6h, respectivamente. As outras condições foram as mesmas, os nanotubos não foram funcionalizados.

Como se pode observar na Figura 28, a amostra C1 não foi efetivamente decorada por óxido de ferro. Vemos uma crosta de material nas paredes do tubo, mas parece se tratar de algo não estruturado, de natureza não cristalina. Já a partir de 2h de reação, podemos observar partículas bem definidas nas paredes dos tubos. Estas observações são confirmadas pelo resultado de DRX, apresentado na Figura 29.

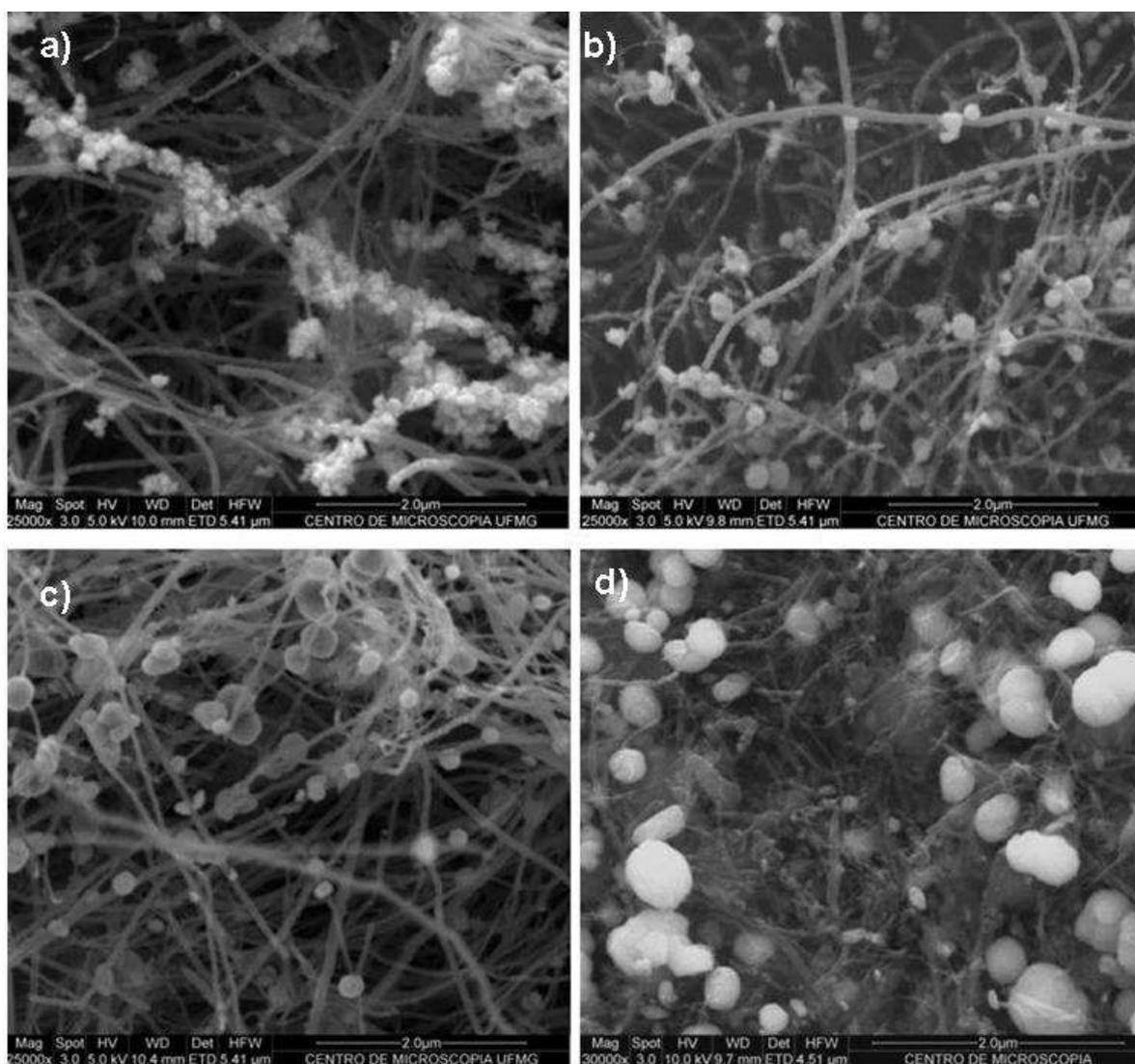


Figura 28 Imagens de MEV das amostras: a) 1h; b) 2h; c) 4h e d) 6h

A composição e estrutura química de todas as amostras foram identificadas por DRX apresentado na Figura 29. Os picos de difração das amostras C2, C4 e C6 correspondem aos picos do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do NTC. A linha relativa à amostra C1 indica a presença dos NTC e de material amorfo. Logo, o tratamento solvotérmico de 1h não é suficiente para o crescimento da hematita.

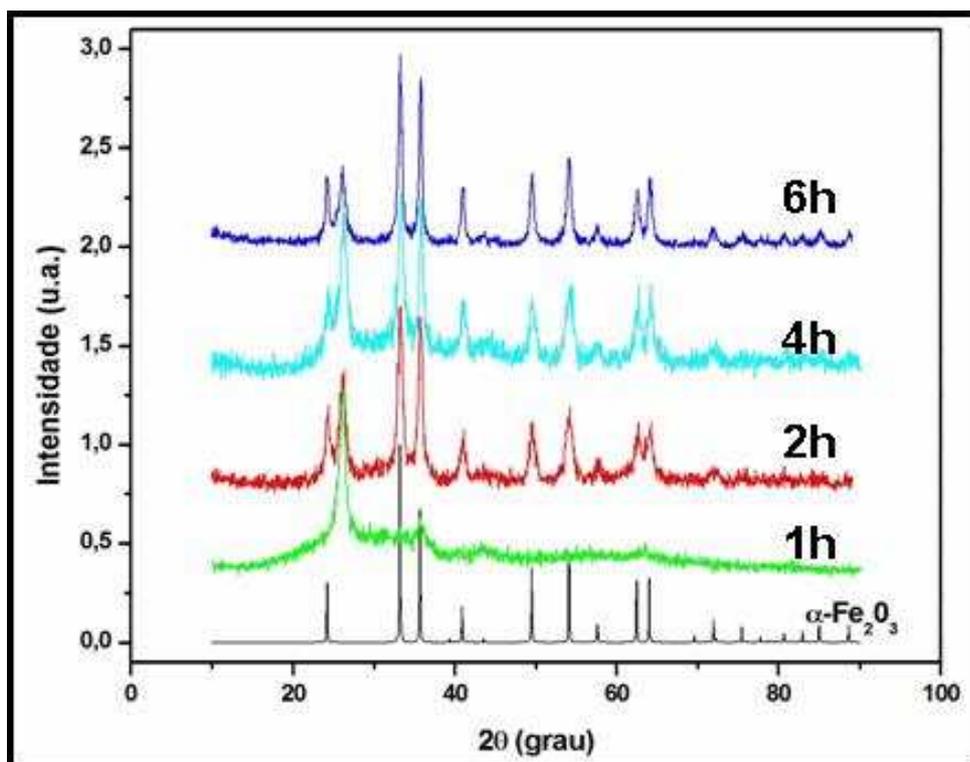
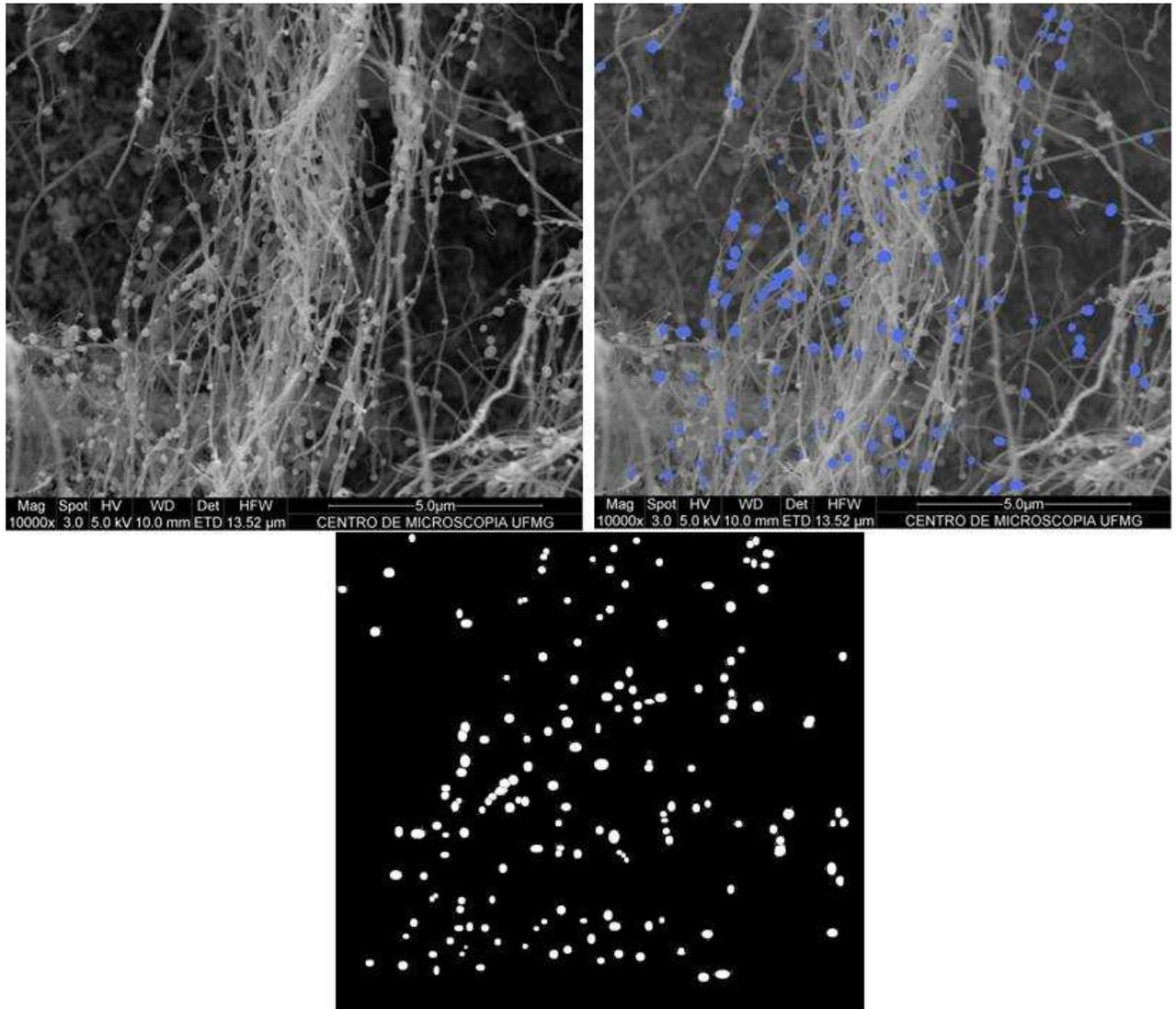


Figura 29. Difratogramas das amostras 1h, 2h, 4h e 6h; ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ )

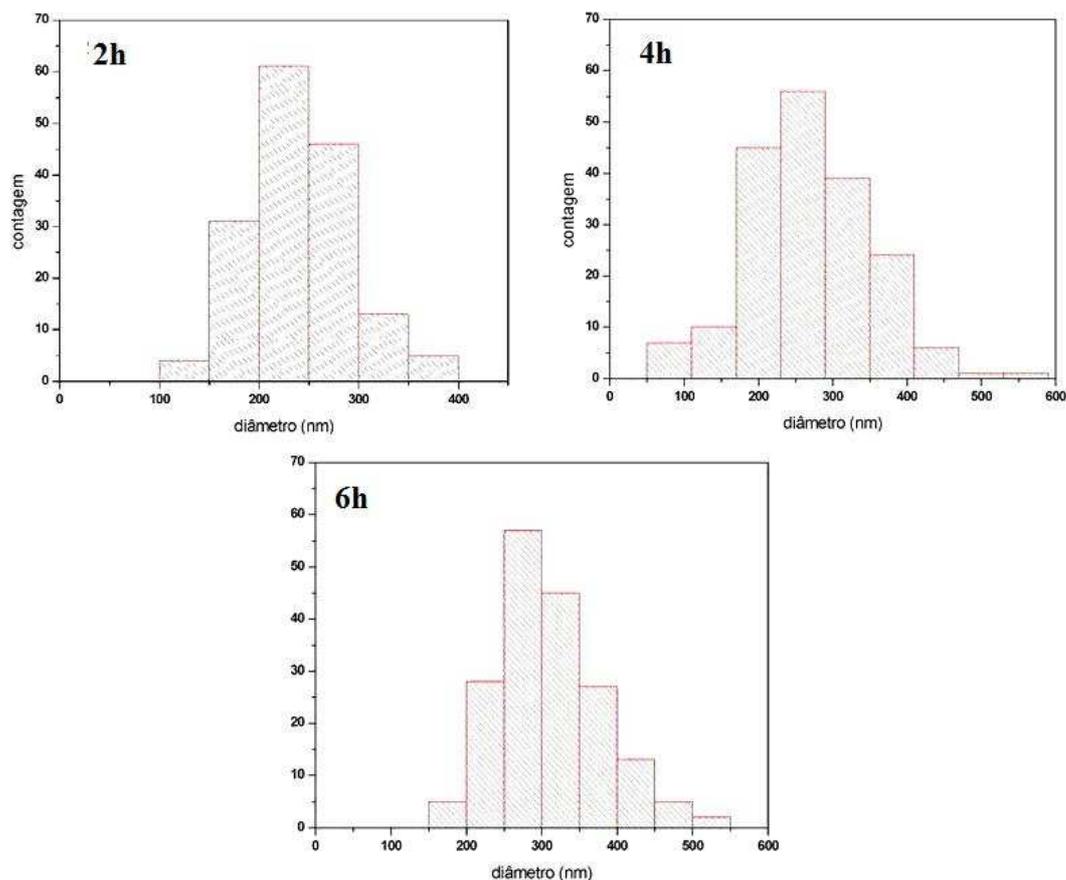
A partir de imagens de MEV construímos histogramas que ilustram a distribuição do tamanho das partículas em cada amostra. O tamanho médio das partículas está relacionado com a duração da reação como indicado pelos histogramas da Figura 31. Podemos observar que quanto maior o período da reação, maior é o tamanho médio das partículas.

Os histogramas foram produzidos utilizando imagens de MEV das amostras e os *softwares* PaintBrush e ImageJ. Para realizar a medição dos diâmetros e contagem das NPs é essencial que o *software* consiga distinguir entre NTCs e NPs. Nas imagens de MEV originais não há contraste suficiente para que o ImageJ faça esta distinção. Assim, o primeiro passo foi colorir as partículas de azul usando o PaintBrush. Com a imagem colorida é possível separar partículas de tubos com o ImageJ, aplicando um filtro azul e gerando assim uma imagem na qual só as NPs estão presente. Com esta imagem finalmente é possível utilizar as ferramentas

de estatísticas disponíveis para a contagem e medição de diâmetros. Para exemplificar o método, na Figura 30 são apresentados os estágios da imagem até o momento no qual o trabalho estatístico é realizado.



**Figura 30.** Método usado para construção dos histogramas. a) Imagem de MEV original, b) Imagem com as NPs coloridas e c) Imagem após o uso do filtro de cor, apenas as NPs estão presentes.



**Figura 31. Distribuição de tamanhos das NPs nas amostras 2h, 4h e 6h**

Esta influência do tempo no crescimento é confirmada com as estimativas do tamanho dos cristalitos, obtidas pela equação de Scherrer. De acordo com o trabalho realizado por Louer *et al.*<sup>57</sup>, a forma da linha tende a uma gaussiana em ângulos baixos e a uma lorentziana em ângulos altos, sendo que o melhor ajuste é feito pela função Voigt. Como nosso intuito era apenas *estimar* o tamanho dos cristais utilizamos a função gaussiana para ajustar os picos. Escolhemos o pico de DRX correspondente a direção [110] para o cálculo, pois este apresentou visualmente o melhor ajuste.

**Tabela 6. Tamanho dos cristalitos das amostras C2 (2h), C4(4h) e C6 (6h)**

amostra	tamanho cristalito (nm)
C2	22
C4	24
C6	34

## Série B

As amostras da série B foram produzidas usando os NTC fabricados e doados pela empresa Nanocyl. Isto ocorreu porque os NTC do Lab. de Nanomateriais haviam acabado e estávamos impossibilitados de crescer mais material devido à reforma no laboratório.

Os NTC da Nanocyl *as grown* não dispersaram em nenhum dos solventes testados - água, etanol e metanol - de forma que todo material teve que ser funcionalizado antes do processo solvotérmico. A não solubilidade deve-se principalmente ao tamanho reduzido destes tubos. As forças de interação entre os tubos são mais significativas à medida que o tamanho dos mesmos vai reduzindo, assim grandes aglomerados de NTCs são formados e a dispersão do material *as grown* torna-se impraticável.

### Efeito do solvente

Buscando entender o papel do solvente na reação solvotérmica, produzimos as amostras BE1, BE2 e BM1 utilizando etanol, etanol +água e metanol, respectivamente. A Figura 32 apresenta imagens de MEV destas amostras. Nesta série de amostras os NTC não foram *decorados* com hematita. As partículas, nos três casos, são muito maiores que o diâmetro dos NTC e cresceram sobre e no interior emaranhado de tubos.

Pela análise das imagens da Figura 32, construímos histogramas com a distribuição de tamanho das partículas, apresentados na Figura 33. Constatamos que o metanol proporcionou um ambiente menos favorável ao crescimento, resultando nas menores partículas, por volta de 120nm. Já as amostras BE1 e BE2 possuem partículas bem maiores, da ordem de 250nm e 500, respectivamente. Na comparação entre estas duas amostras é evidente que quanto mais água disponível no ambiente da reação, maior é o tamanho das partículas de óxido de ferro. Uma possibilidade para formação da hematita é que ocorra desidratação do álcool e a formação de éteres com a liberação de hidroxilas. Estas irão simultaneamente se ligar aos íons  $Fe^{3+}$  presentes na solução, formando hidróxidos de ferro. E a desidratação destes hidróxidos conduz à formação do óxido de ferro. Esta proposta para o crescimento condiz com os resultados encontrados, pois o etanol, por ser uma molécula maior, libera sua hidroxila com mais facilidade que o metanol, e uma maior disponibilidade de hidroxilas favorece o processo de crescimento<sup>58, 59</sup>.

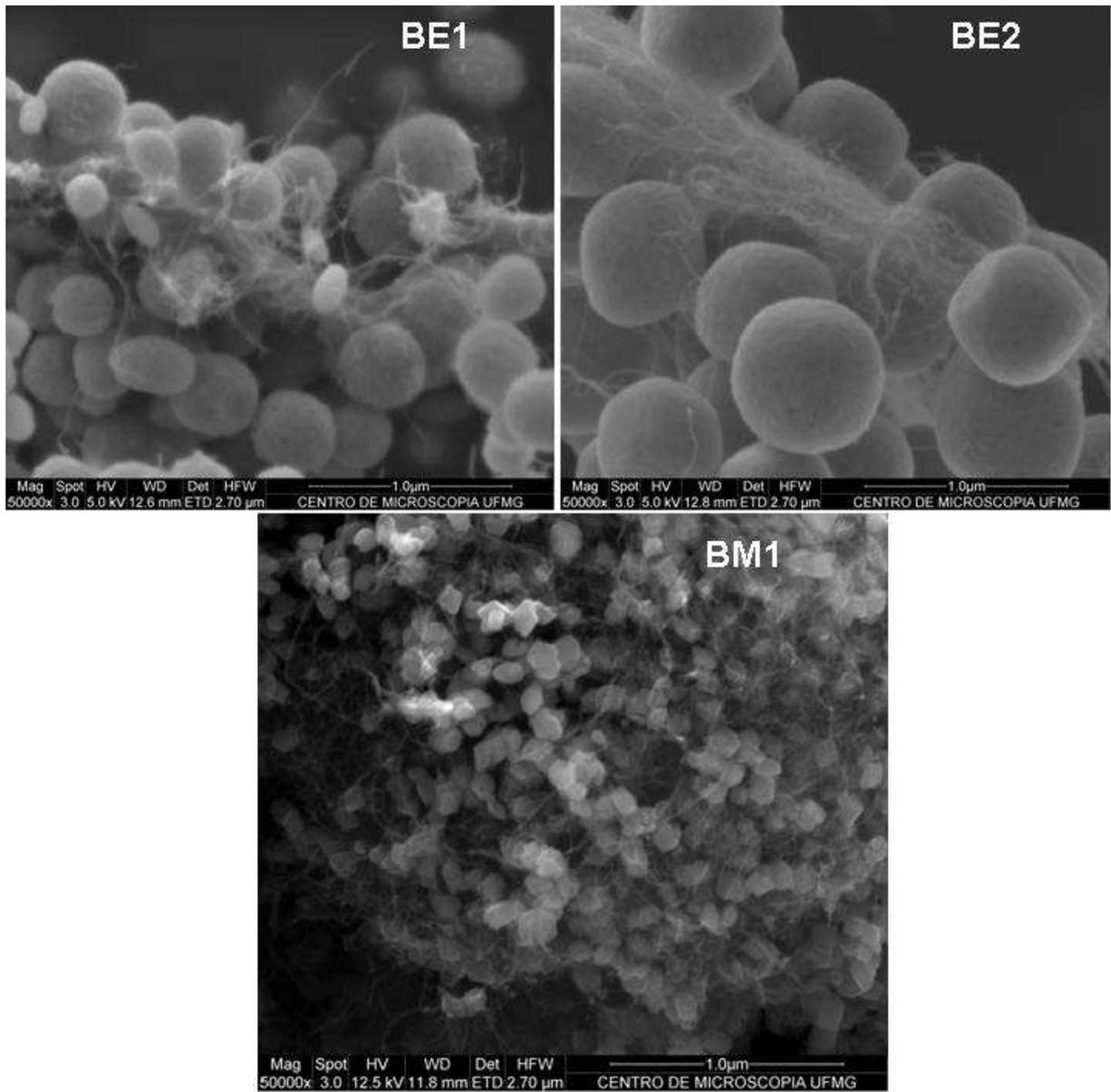
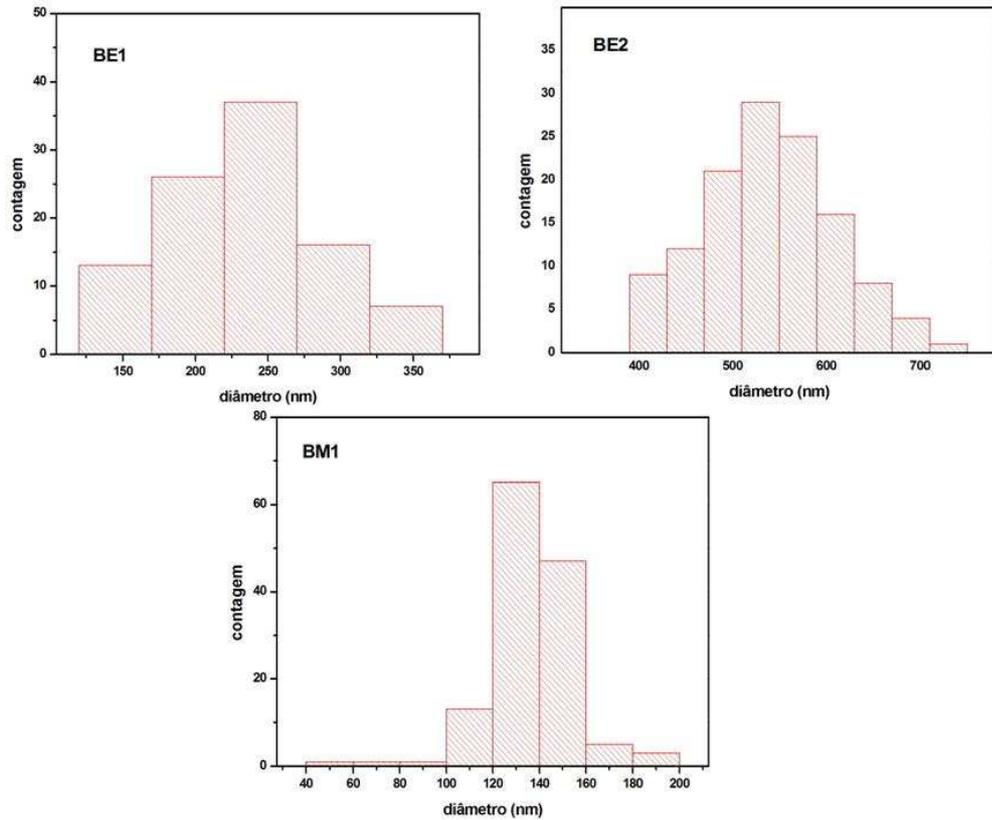
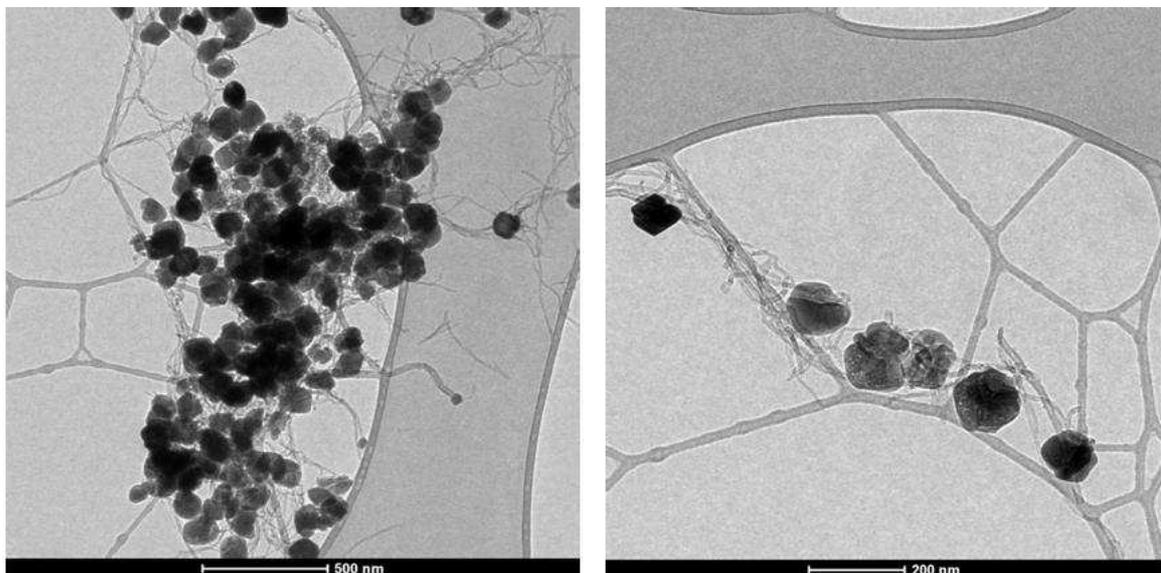


Figura 32. Imagens de MEV das amostras BE1 (etanol), BE2 (etanol + água) e BM1 (metanol).



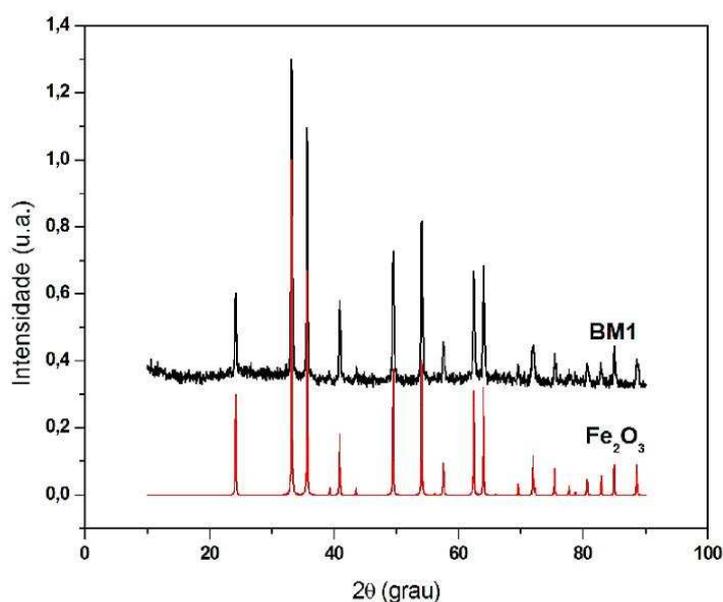
**Figura 33. Distribuição de tamanho das NPs nas amostras BE1 (etanol), BE2 (etanol + água) e BM1 (metanol).**

A morfologia da amostra BM1 nos pareceu interessante, pois nesta amostra temos uma grande quantidade de partículas de hematita, com o menor tamanho que conseguimos sintetizar pelo processo solvotérmico. Na Figura 34 são mostradas imagens de MET da amostra BM1.



**Figura 34. Imagens de MET da amostras BM1**

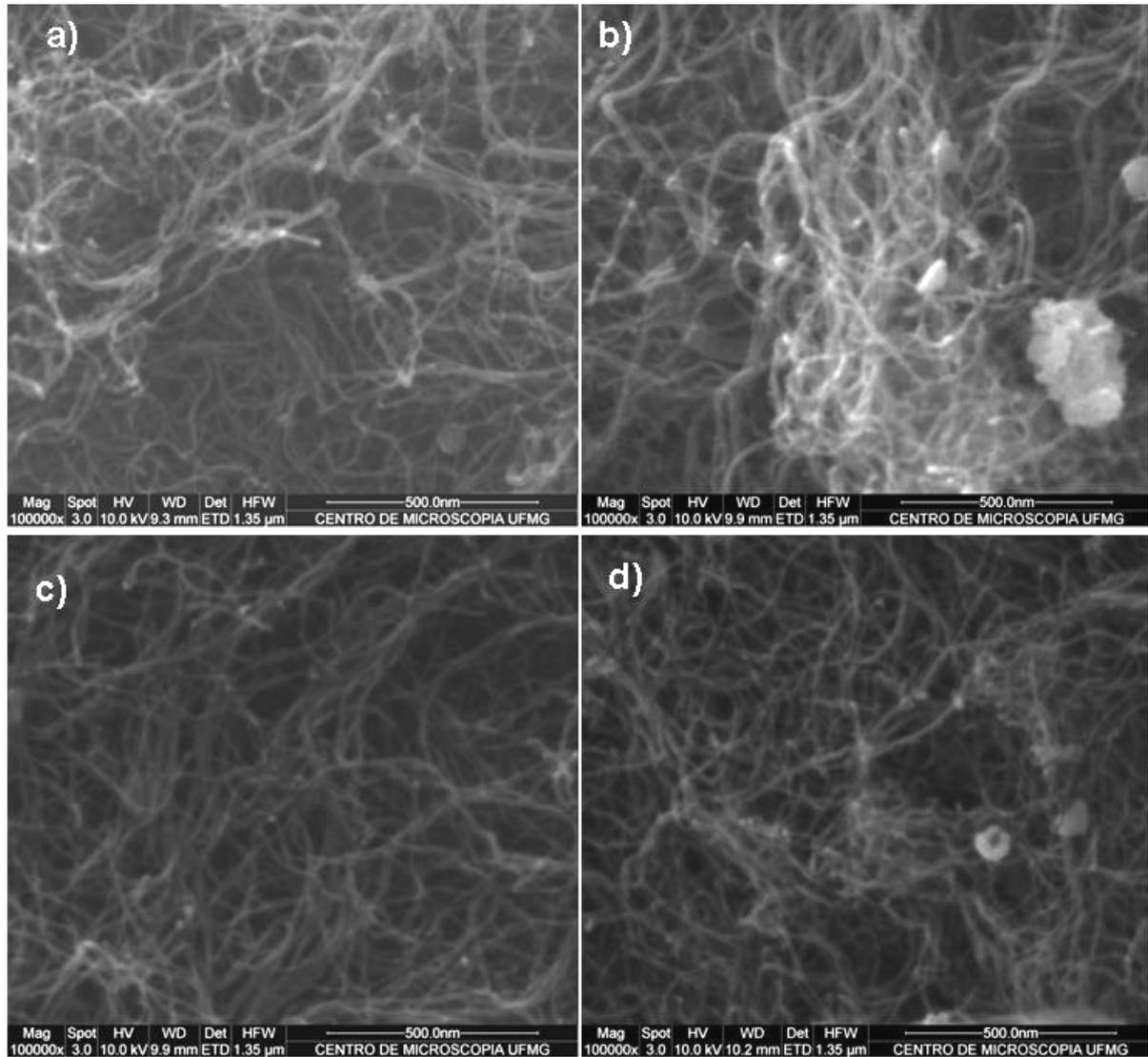
A composição e estrutura química da amostra foram identificadas por DRX, como mostrado na Figura 35. Todos os picos foram indexados como picos de difração do óxido de ferro. No entanto, no difratograma não há sinal correspondente ao NTC. Pelas imagens das Figura 33 e Figura 34 sabemos que os NTC estão presentes na amostra, porém, a quantidade do óxido é muito maior que a de NTC de forma que o sinal dos tubos é muito fraco e provavelmente, se perde no ruído da medida de DRX.



**Figura 35. Difratograma da amostra BM1**

Para que o material híbrido seja eficiente catalisador na reação de foto-eletrólise da água, é essencial que a partícula de hematita seja da ordem de 10 a 20 nm<sup>22</sup>. Usando a rota de síntese da amostra BM1 como ponto de partida, tentamos diminuir o tamanho do óxido modificando dois parâmetros: tempo e temperatura. A amostra BM1 foi produzida via tratamento térmico a 200 °C por 2 h. Produzimos então amostras a 100 °C e 150 °C por 2 h e amostras a 200 °C por 1,5 h e 1 h.

Nenhuma das quatro tentativas obteve sucesso na formação da hematita sobre os NTC, de acordo com as imagens da Figura 36. Nas imagens, observamos apenas os tubos emaranhados sem a presença de partículas. A solução ao final dos quatro processos ainda estava laranja forte, muito próximo da coloração inicial. Isto indica a presença dos íons Fe<sup>3+</sup> na solução e sugere que eles não reagiram e, portanto, não houve formação do óxido ligado aos tubos.

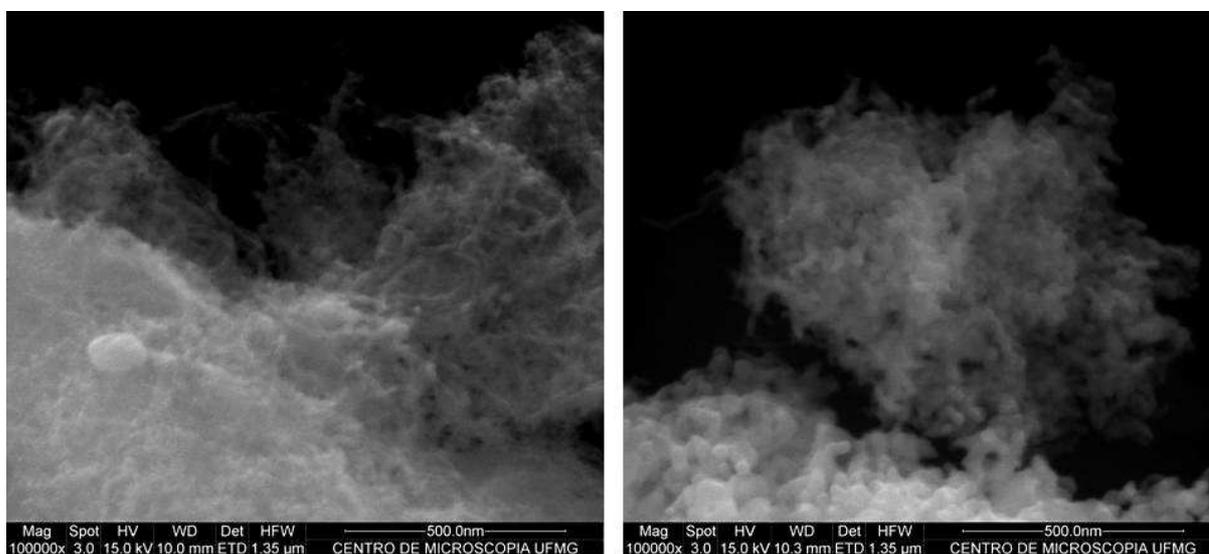


**Figura 36. Imagens de MEV das amostras produzidas com as condições: a) 2h/100 °C; b) 2h/150 °C; c) 1 h/200 °C e d) 1,5 h/200 °C**

Dentre todas as amostras produzidas pelo processo solvotérmico, as mais interessantes e promissoras do ponto de vista foto-eletródico são a C2 e BM1, por apresentarem os menores tamanhos de partículas do óxido de ferro. Por esta razão, estes materiais foram escolhidos para a preparação dos filmes finos que será descrita adiante neste capítulo.

#### 4.1.2 Método por Impregnação Física

Como explicado no capítulo anterior, neste método produzimos as amostras a partir do tratamento térmico da mistura de nitrato de ferro III e NTC *as grown*. No primeiro experimento três misturas com diferentes quantidades de nitrato de ferro permaneceram 1h a 400 °C em atmosfera ambiente. A quantidade de nitrato foi calculada de forma que a massa de ferro em cada mistura fosse igual a 25%, 50% e 75% da massa dos NTC. Na Figura 37 são apresentadas imagens de MEV do material resultante. Não foi possível a realização de imagem de alta resolução da amostra de 75%, pois neste caso o material estava carregando muito durante a observação, tornando muito difícil a focalização do microscópio. Nas imagens da Figura 37, observamos somente uma crosta de óxido de ferro com alguns poucos tubos aparentes. Ao final do processo térmico, todas as misturas possuíam massa menor que a quantidade inicial de NTC de cada amostra. Logo, parte dos tubos foi destruída no tratamento térmico.



**Figura 37. Imagens de MEV das amostras com 25% e 50% de massa de ferro.**

Nas imagens de MET apresentadas na Figura 38, é possível uma melhor visualização do material com 25 % de ferro. Constatamos que a crosta de hematita observada nas imagens de MEV é formada por NPs de cerca de 10 nm interligadas. Esses aglomerados de partículas não cresceram somente sobre os tubos, mas também de forma independente.

Na imagem **a)** observamos um aglomerado de partículas de hematita e um único nanotubo visível, em **b)** vemos o aglomerado com maior aumento e em **c)** os planos cristalinos das partículas ligadas a um tubo podem ser observados. Em alguns casos, foram observados nanotubos de maior diâmetro com uma grande quantidade de partículas sobre sua superfície, conforme mostrado na Figura 39.

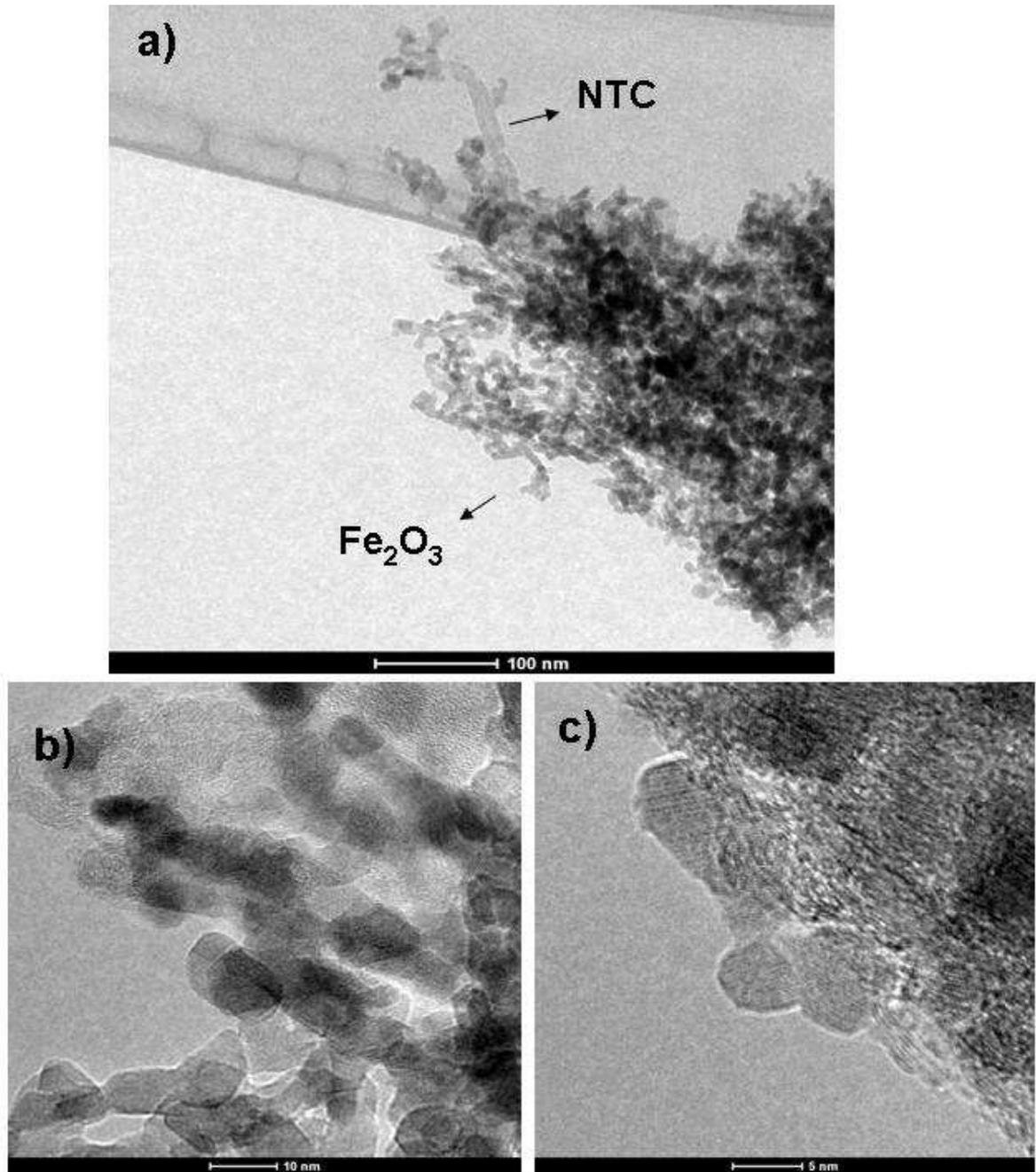
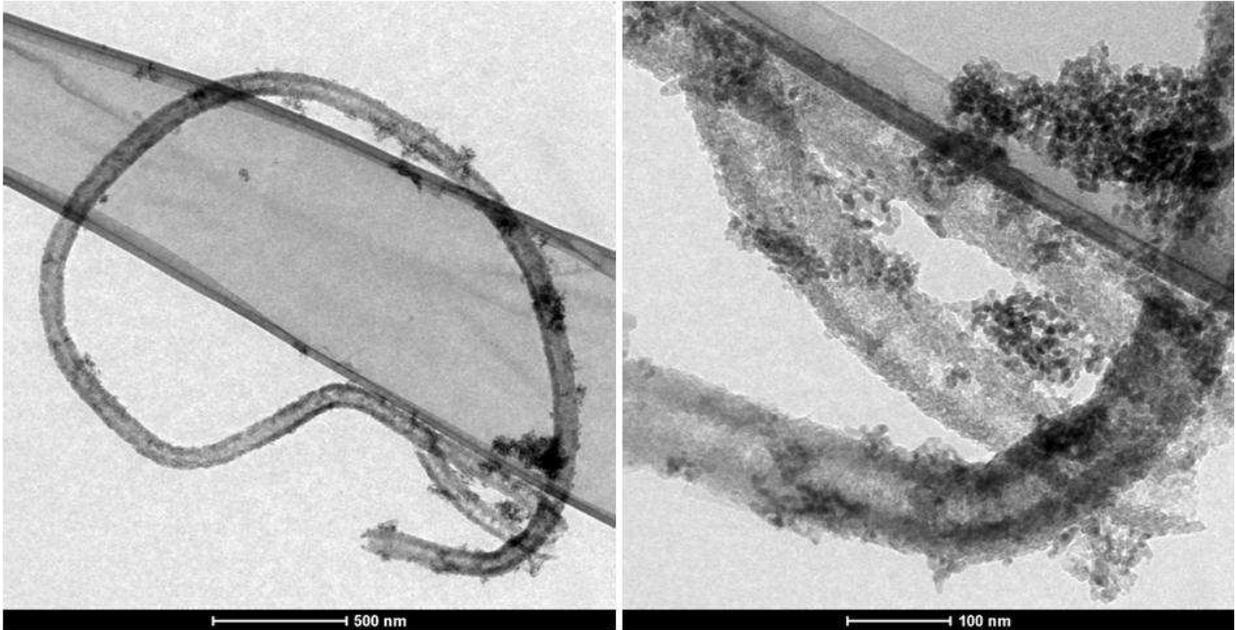


Figura 38. Imagens de MET da amostra 25%



**Figura 39. Imagens de MET da amostra 25%**

A composição e estrutura química das NPs foram identificadas por DRX conforme apresentado na Figura 40. O difratograma da amostra 25% está muito ruidoso porque grande parte deste pó foi perdida em um acidente no laboratório. Com o pouco material restante, a contagem foi pequena e alguns sinais de difração não podem ser diferenciados do ruído da medida. Ainda assim, os picos mais intensos de difração da hematita podem ser observados. Nas amostras 50% e 75% todo o sinal dos difratogramas corresponde aos picos do óxido de ferro. Mais uma vez, devido à pequena quantidade final dos NTC em relação ao óxido de ferro, o sinal dos primeiros foi mascarado no ruído da medida.

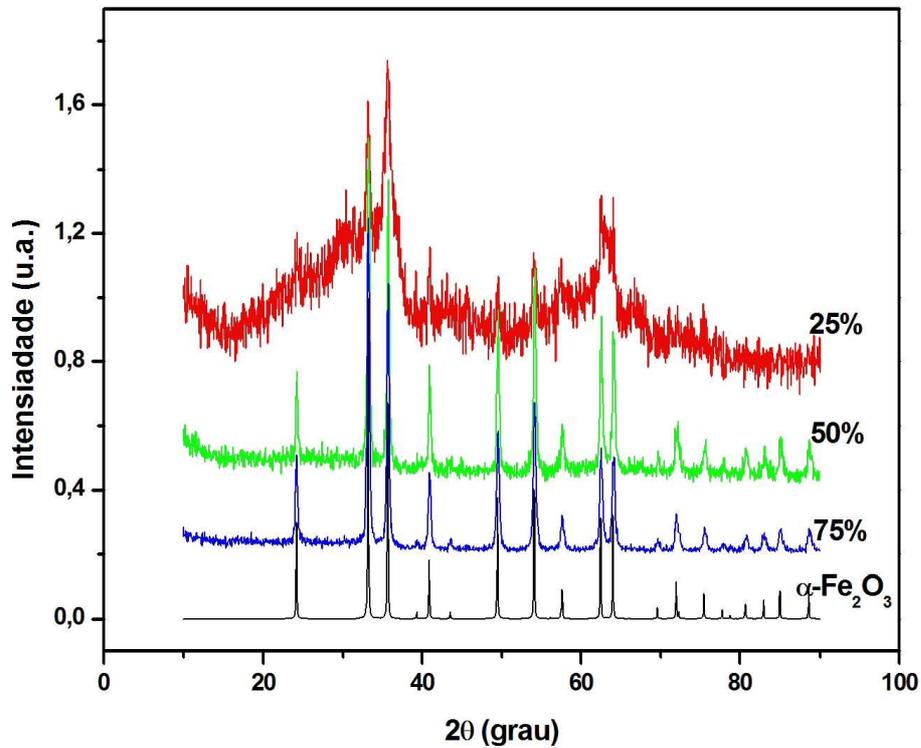


Figura 40. Difratoograma das amostras 25%, 50% e 75%.

Para tentar minimizar a perda de NTC por oxidação durante o tratamento térmico, repetimos o experimento reduzindo a duração do mesmo para 30 minutos. Ao final deste novo processo, a massa do material produzido foi medida e desta vez encontramos um valor maior que a massa inicial dos NTC, sendo este um indício que os tubos resistiram ao tratamento térmico de menor duração. A Figura 41 mostra que partículas de hematita também foram produzidas no processo de menor duração. Mais uma vez, as partículas estão dispostas sobre os tubos ou de forma independente.

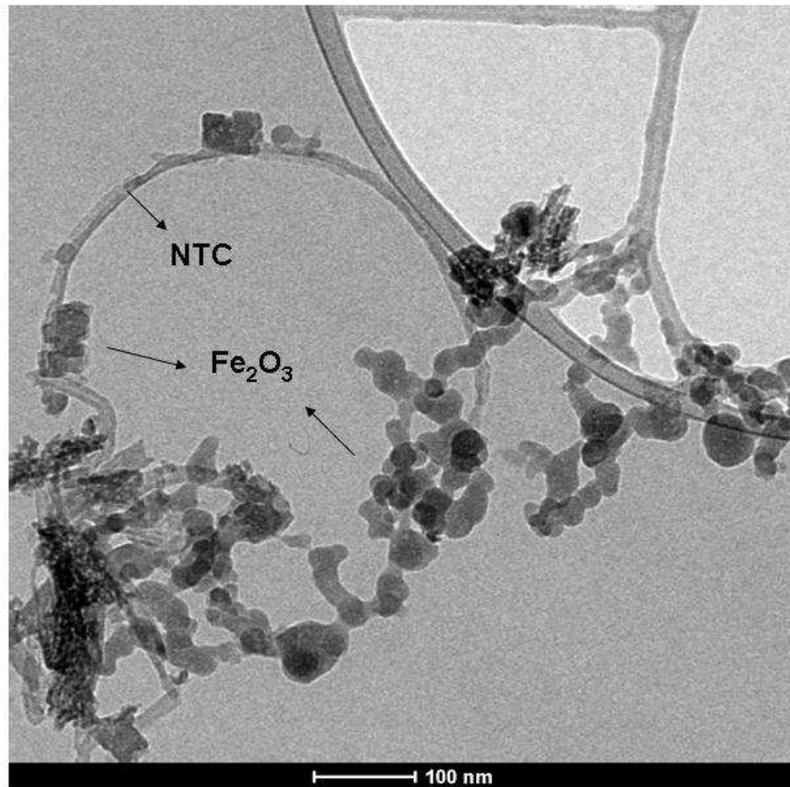


Figura 41. Imagem de MET da nova amostra25%

A composição química da amostra foi identificada pelo espectro de EDS que apresenta o Fe e O como constituintes do material, apresentado na Figura 42. Para determinação da estrutura cristalina precisaríamos de uma medida de DRX, porém, devido a problemas no equipamento, esta medida não pôde ser realizada. Utilizamos então, a imagem apresentada na Figura 43, onde os planos cristalinos de uma partícula podem ser visualizados e medimos, como auxílio do software ImageJ, a distância interplanar. Encontramos um valor igual 2.66 Å, que associamos à direção [104], cuja distância interplanar tabelada é igual a 2.69 Å, de acordo com a base de dados da JCPDS.

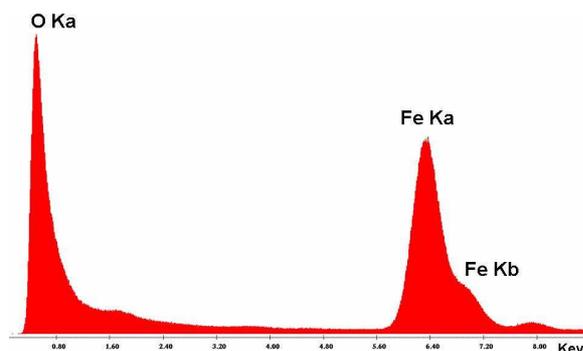
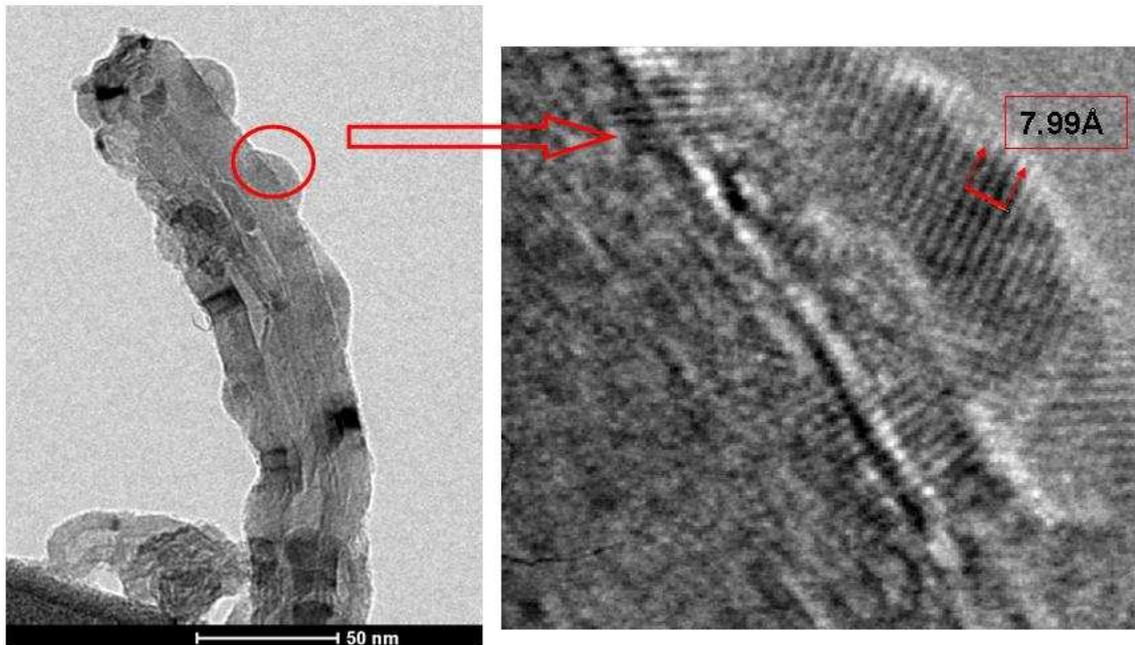


Figura 42. Espectro de EDS da Figura 41.



**Figura 43. Medida da distância entre planos cristalinos da hematita**

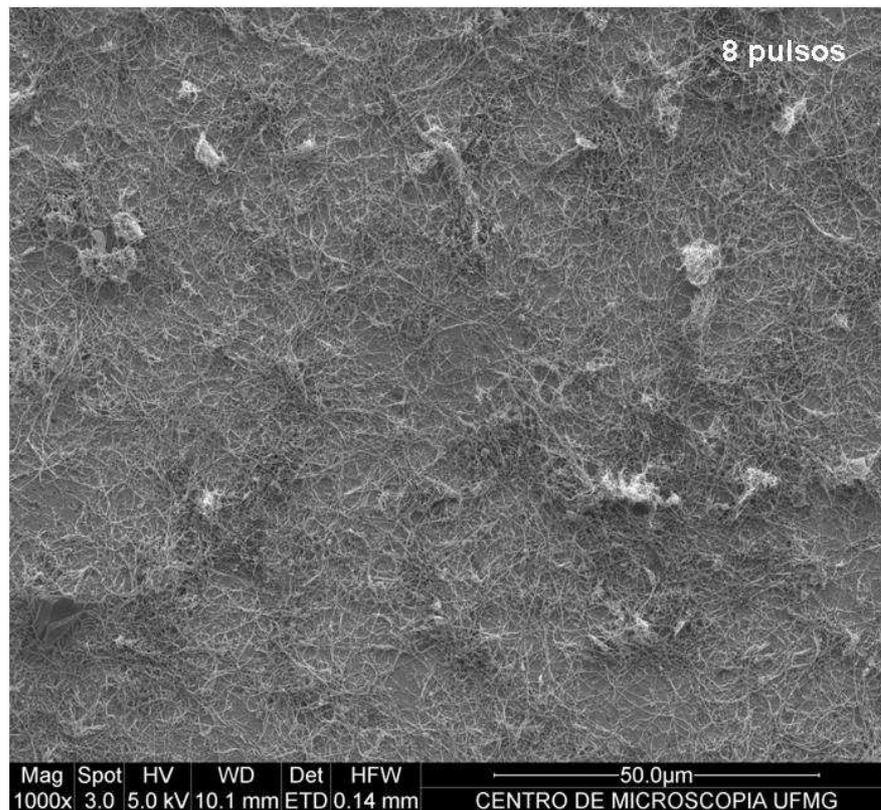
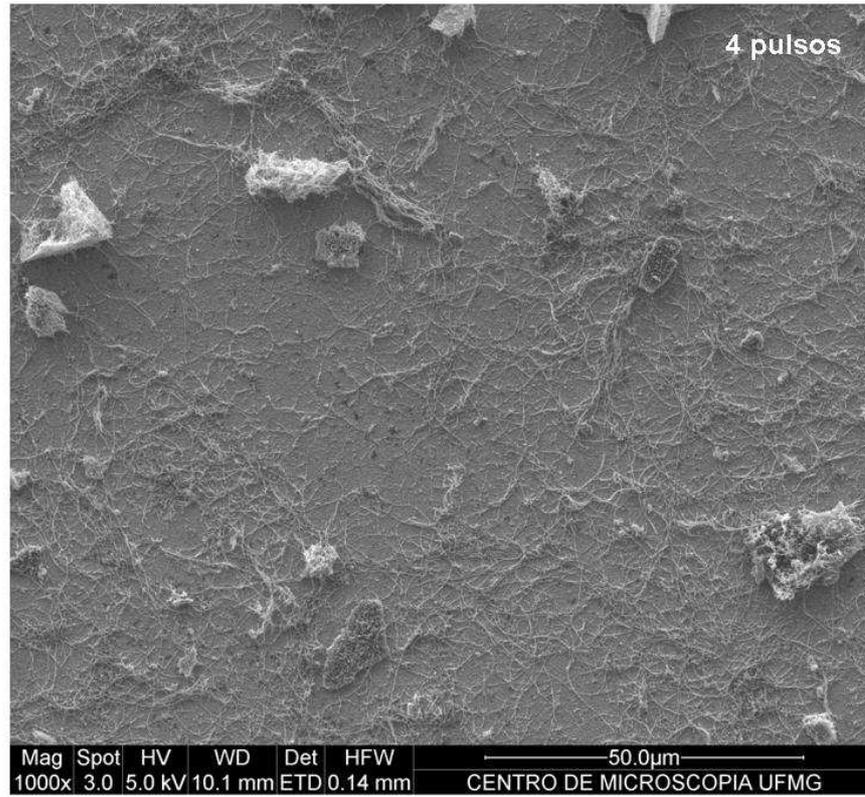
Pelo método de impregnação física, conseguimos produzir nanopartículas sobre os NTC. A perda dos NTC no processo foi minimizada com a redução do tempo no forno. No entanto, as partículas não cresceram somente sobre os tubos e há grandes aglomerados de partículas sem a presença de NTC. Uma mistura inicial mais homogênea e melhor dosagem das quantidades de tubos e nitrato de ferro podem ser caminhos para a produção de um material mais uniforme.

## 4.2 Filmes Finos

### 4.2.1 Deposição Eletroforética

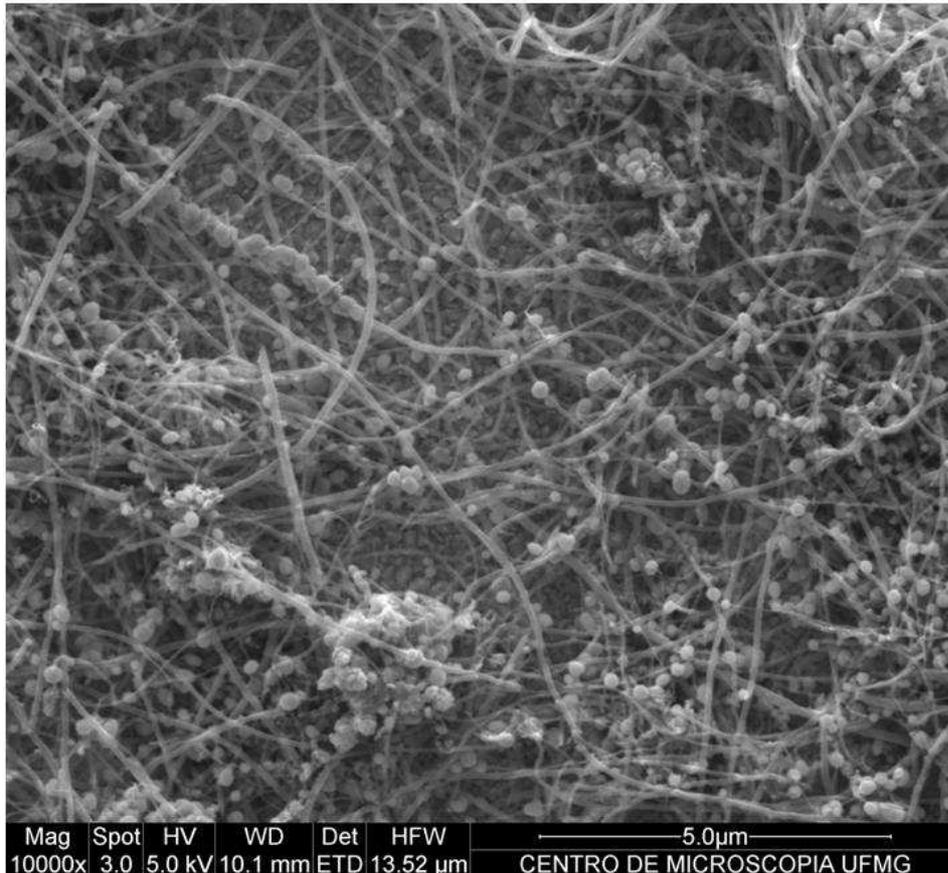
Com a técnica EPD foi possível depositar filmes do material híbrido produzido na Série C com diferentes espessuras. A espessura foi controlada pela quantidade de pulsos aplicados e pela duração dos mesmos. Todos os filmes foram depositados sobre substrato de vidro recoberto com um filme condutor transparente de óxido de estanho e índio (ITO) em área de  $1 \text{ cm}^2$ .

Depositamos dois filmes da amostra C2 com diferentes espessuras, modificando apenas a quantidade de pulsos aplicados. A duração e magnitude de cada pulso são as mesmas nos dois experimentos, 0,5 s e 150V, respectivamente. Estes valores foram escolhidos depois de vários testes onde constatamos que nestas condições o efeito de inomogeneidade na borda era minimizado. Na Figura 44 podemos observar a morfologia dos filmes produzidos com a amostra C2. Nestas imagens verificamos que o filme depositado com 8 pulsos é mais denso, com maior quantidade de material cobrindo a superfície de ITO. Toda área do substrato foi recoberta, ao contrário do filme produzido com 4 pulsos, onde observamos várias áreas com pouco ou nenhum material depositado. Nos dois filmes, porém, há a presença de aglomerados de material, o que significa que a dispersão do material no solvente não foi completa ou satisfatória.



**Figura 44.**Imagens de MEV dos filmes da amostra C2 depositados por EPD com diferentes quantidades de pulsos de tensão aplicados: 4 e 8 pulsos de 150V.

A Figura 45 é uma imagem com maior aumento do filme, que mostra que as nanopartículas de hematita continuaram ligadas aos nanotubos. Pode-se concluir então que os processos de agitação no ultra-som, durante a preparação da solução; e aplicação de um alto campo elétrico, na própria deposição, não afetaram sensivelmente a estrutura do material híbrido.



**Figura 45.** Imagem de MEV de filme depositado por EPD. Amostra C2.

Filmes das amostras C6 e CF6 também foram depositados, com pulsos de tensão de 100 V e 150 V, respectivamente e duração de 1s. Como já dito, para cada amostra existem valores ótimos da tensão e duração do pulso de forma a tornar mínimo o efeito de borda no filmes. A Figura 46 apresenta imagens de MEV dos filmes. Tanto na deposição da amostra C6 quanto da amostra CF6, as NPs de hematita continuaram ligadas aos tubos. Sendo este um indício da forte ligação existe entre tubos e as partículas. Além disso, observa-se que os filmes preparados com a amostra CF6 apresentam menor quantidade de aglomerados.

Isto pode ser explicado pelo fato de que a solução precursora da amostra CF6 era mais homogênea. Logo, pode-se concluir que, para a EPD, a funcionalização dos tubos teve influência relevante, pois resultou em filmes mais uniformes.

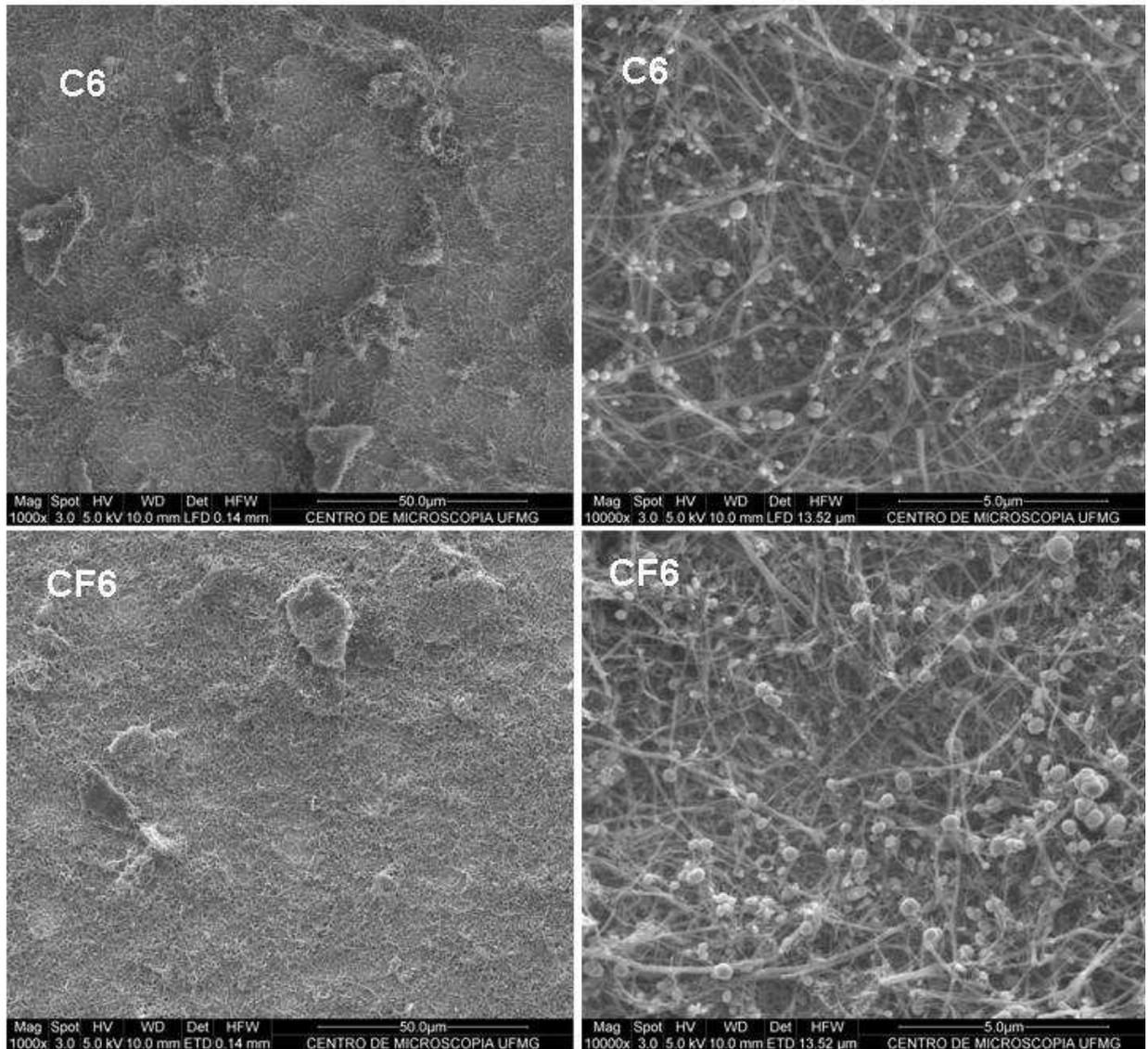


Figura 46. Imagens de MEV dos filmes despositados por EPD das amostras C6 e CF6.

#### 4.2.2 Deposição por Filtração

A deposição por filtração, técnica original para deposição de filmes de NTCs, se mostrou eficaz no depósito do material híbrido das Séries B e C, como indicado pelas imagens de MEV das Figura 47 e Figura 48.

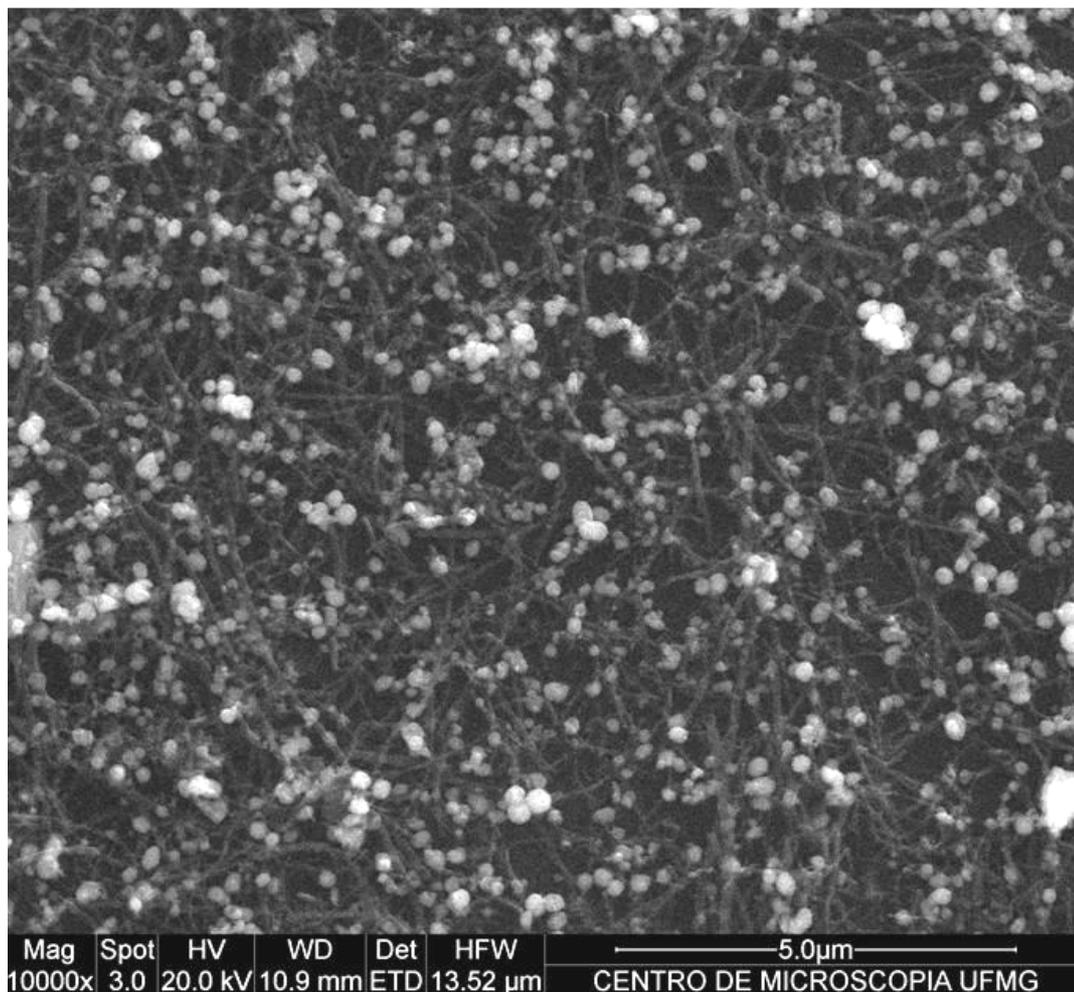
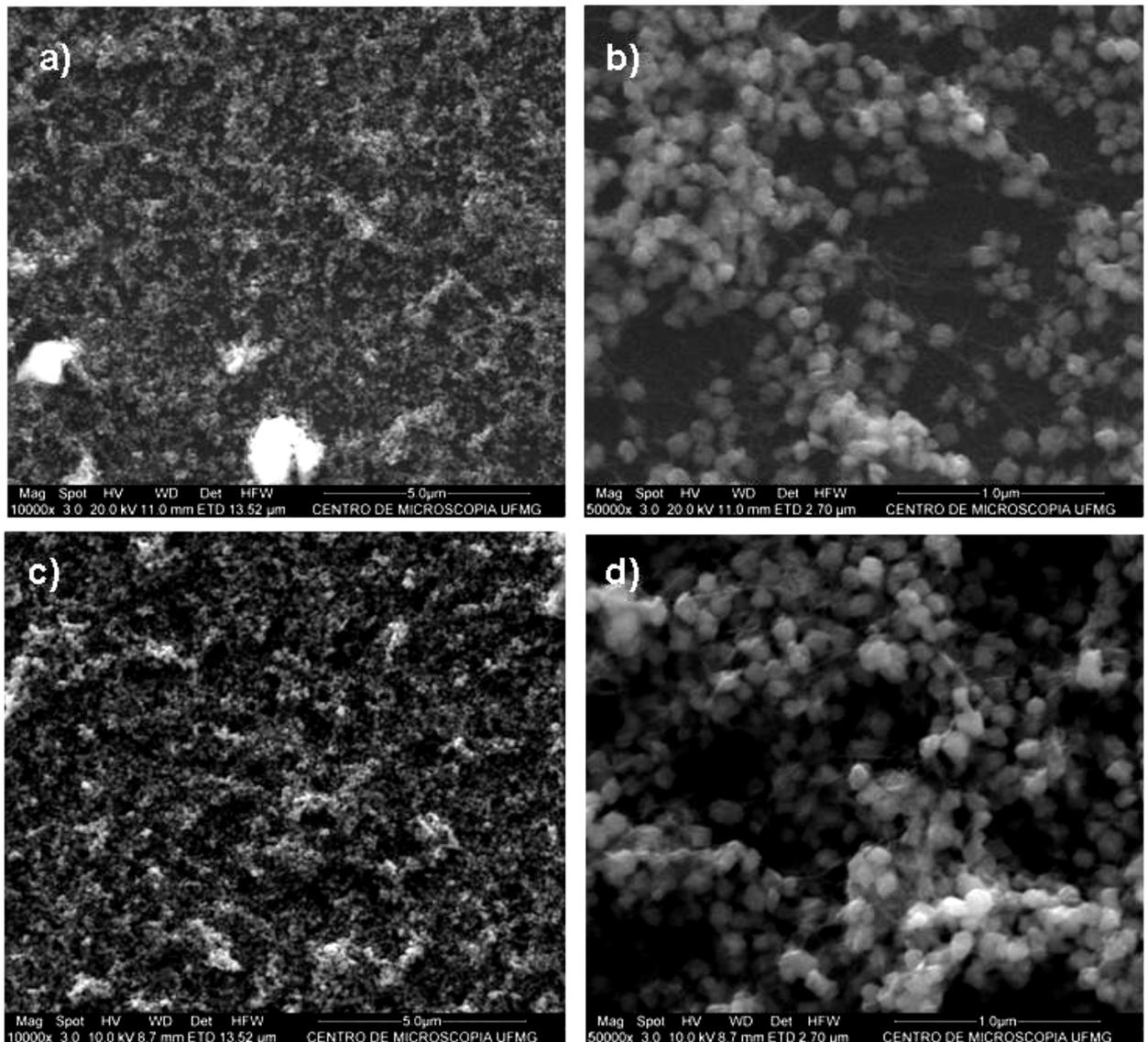


Figura 47. Imagem de MEV de filme depositado por filtração da mostra C2

Como no processo de EPD, as partículas do óxido continuaram ligadas aos tubos mesmo depois da solução passar pela agitação em ultra-som de ponta. O filme depositado por filtração ficou homogêneo, mais uniforme que o filme feito por EPD. Este fato pode ser devido ao processo de deposição em si. A homogeneização é naturalmente favorecida no processo de filtração, desde que a solução esteja uniforme e estável. Já no processo eletroforético, a aplicação de campo elétrico pode favorecer a formação de aglomerados, tornando o filme desigual. O preparo das soluções nas duas técnicas é diferente, o que também influencia na qualidade dos filmes: no EPD o material foi disperso em DMF com o surfactante PVA e para a filtração, o solvente é água deionizada e o surfactante TritonX-100.

No método de filtração, a espessura do filmes pode ser controlada de acordo com a quantidade de material na solução. Dois filmes da amostra BM1 foram depositados, com soluções de concentrações iguais a 0,01 mg/ml e 0,02mg/ml. Como esperado e também ilustrado pelas imagens da Figura 48, a solução mais concentrada produziu um filme mais espesso, com toda a área do substrato coberta pelo material. As imagens (b) e (d) da Figura 48 permitem uma melhor visualização do cobrimento do substrato nos dois filmes.



**Figura 48. Imagens de MEV de filmes da amostra BM1 depositados por filtração. Em a) e b) solução de 0,01 mg/ml e em c) e d) solução de 0,02 mg/ml.**

Para análise das propriedades óticas do filme BM1, realizamos uma medida de transmissão UV-VIS, mostrada na Figura 49 e a partir destes dados, construímos o gráfico de absorbância por comprimento de onda, como descrito no capítulo anterior. Primeiramente medimos a absorção de um filme de NTCs, para podermos distinguir os comportamentos dos tubos e da hematita na medida de absorção do filme. Neste gráfico podemos observar que a absorção dos fótons acontece de forma significativa quando os mesmo possuem energia maiores que a energia do *bandgap*, esperada em torno de 2.0 eV ( $\lambda = 620$  nm) de acordo com a literatura.<sup>16</sup>

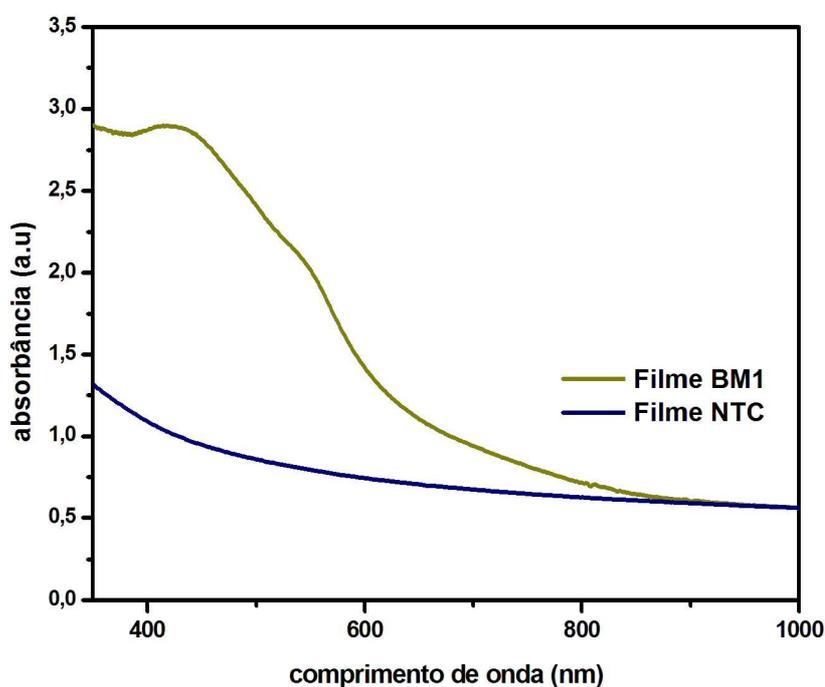


Figura 49. Gráfico de absorbância por comprimento de onda do filme BM1.

Nesta seção mostramos que conseguimos produzir filmes de híbridos de NTCs com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em grandes áreas de maneira eficiente e relativamente bem controlada. Os filmes produzidos por EPD se basearam em amostras que continham NTCs de diâmetro maior. Assim, a morfologia resultante foi de uma rede de NTCs “decorada” com NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de cerca de 250 nm. Em um foto-anodo de uma célula fotoeletroquímica, esta morfologia poderia favorecer a condução eletrônica, mas não o transporte de buracos até a interface  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /eletrólito uma vez que as NPS de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  são relativamente grandes. A razão entre a quantidade (volume) de NTCs e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é alta, o que também não é desejável já que os fótons absorvidos pelos NTCs não poderiam ser utilizados para propiciar a reação de eletrólise da água.

Já os filmes feitos pelo método de filtração com os nanotubos mais finos (filmes da amostra BM1), possuem uma morfologia que teoricamente é mais apropriada para a aplicação desejada. Neste caso, a razão entre o volume de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e NTCs é maior, e observa-se um filme formado por um aglomerado homogêneo de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  menores (diâmetro de 120 nm) entremeadas por uma rede de NTCs. O transporte de buracos é favorecido pelo menor tamanho das NPs e o transporte de elétrons também, pois a rede de NTCs se estende por todo o filme.

### 4.2.3 Estudo foto-eletroquímico: Resultados Preliminares

A falta de tempo e de recursos nos impossibilitou de fazer um estudo sistemático da resposta foto-eletroquímica do nosso material híbrido. Para realizar estas medidas, recentemente iniciamos a montagem do aparato de medidas foto-eletroquímicas e fotovoltaicas no Laboratório de Nanomateriais. Por ora ele é constituído de uma lâmpada de xenônio de 300 W, cujo espectro se assemelha com o espectro solar AM1.5 ilustrado no Capítulo 1, Figura 2; por uma cuba eletroquímica de acrílico, desenhada e construída para que a luz incida diretamente na face de trás do foto-anodo sem interagir com o eletrólito; e pelo potenciostato VersaSAT 4 controlado pelo software Versa Studio. Nos experimentos realizados, a luz antes de incidir sobre o foto-anodo passou por um filtro de água, para impedir que a radiação infravermelha aquecesse o eletrodo e o eletrólito. O eletrólito usado foi uma solução aquosa de NaOH 0.1 molar, com pH 13, que foi agitada antes de cada experimento de forma a retirar possíveis gases presentes na solução. A célula eletroquímica é composta dos eletrodos de trabalho (foto-anodo), contra-eletrodo de Pt e eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado, cujo potencial está deslocado de 197mV em relação ao potencial padrão de redução do hidrogênio, de acordo com o fabricante. Um esquema do aparato utilizado é mostrado na Figura 50.

Baseados nos resultados das caracterizações dos filmes descritos nas seções anteriores decidimos iniciar os testes eletroquímicos utilizando o filme BM1, que possui uma morfologia mais adequada, como foto-anodo de uma célula eletroquímica. Para cada diferença de potencial estabelecida entre os eletrodos BM1 e o de referência, foi medido o valor da corrente entre os eletrodos BM1 e Pt, nas situações: escuro e iluminado. A Figura 51 ilustra a variação da corrente nestas duas situações.

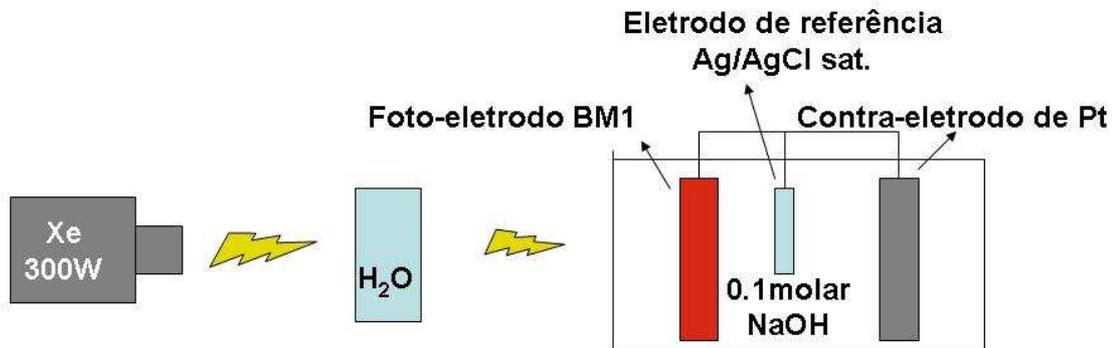


Figura 50. Esquema do aparato experimental para medidas foto-eletróquímicas

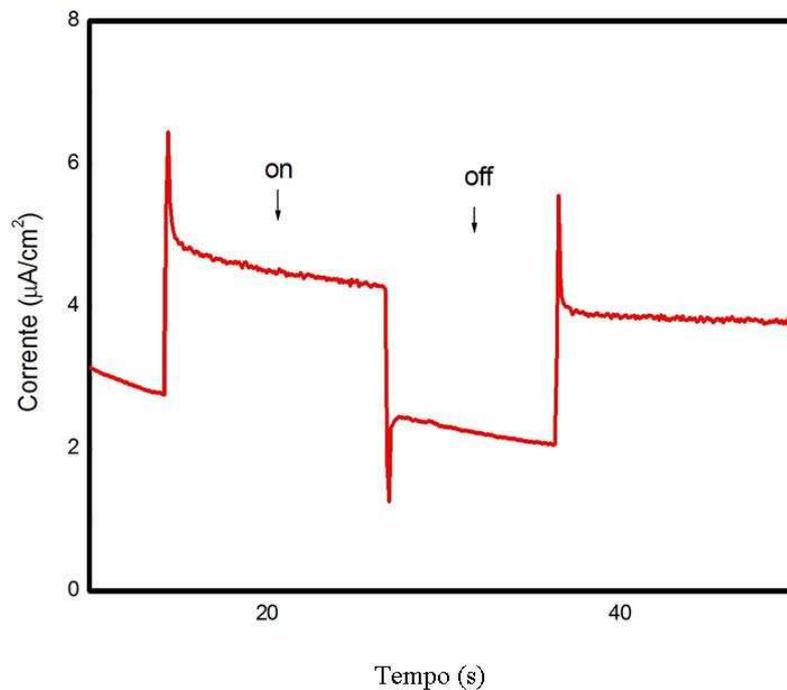


Figura 51. Corrente em função da iluminação do eletrodo. Potencial aplicado: 0.4V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl sat.

Claramente observamos o aumento da corrente quando o eletrodo BM1 é iluminado. Assim, o filme do nosso material apresenta uma resposta foto-eletróquímica. O valor da corrente, neste caso na ordem de  $\mu\text{A}$ , não nos oferece informações a respeito da eficiência do foto-anodo em converter luz em corrente elétrica. Isto porque não sabemos a intensidade de luz que é irradiada sobre o material. Logo, ainda não é possível calcular a porcentagem de

fótons convertida em corrente. A Figura 52 mostra os valores de corrente, para cada diferença de potencial aplicada, nas situações do filme BM1 no escuro e irradiado. Apesar destes resultados não terem valor para comparação com os outros trabalhos e nos localizar em meio ao cenário de estudo da foto-hidrólise, nos dão a indicação de que nosso material responde ao ser irradiado e que a reação de foto-eletrólise acontece.

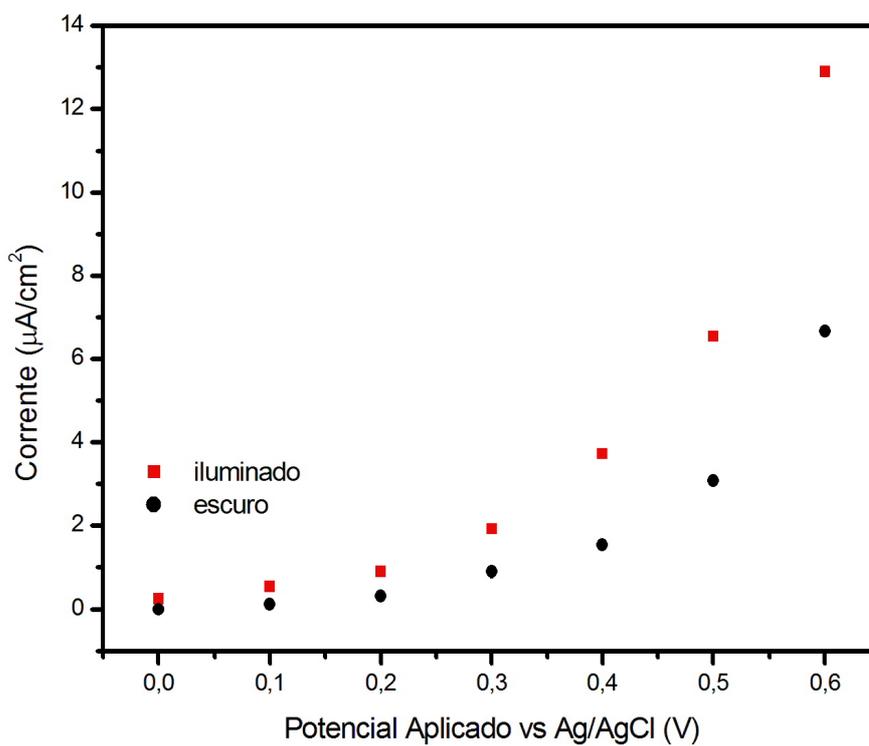


Figura 52. Foto-corrente x potencial aplicado em foto-eletrodo BM1

## Capítulo 5. Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho estudamos a síntese de materiais híbridos de NTCs e hematita visando sua aplicação como foto-eletródo para a foto-eletrólise da água em uma célula eletroquímica. Recorremos ao método solvotérmico para produção do material híbrido e por este caminho conseguimos crescer NPs de hematita sobre os NTC. O papel de certos parâmetros da reação solvotérmica foi investigado. Concluímos que a funcionalização dos NTCs não teve efeito relevante na decoração dos tubos e que o tamanho das NPs está relacionado com o tempo da reação; quanto maior o tempo de duração da reação solvotérmica, maiores são as NPs. Mas apenas reduzir o tempo da reação não é suficiente para produzir NPs cada vez menores, pois há uma duração mínima da reação para que o crescimento dos cristais aconteça. As amostras produzidas com duração menor de 2h resultaram em material amorfo. O solvente usado também influencia no tamanho das NPs. Em nosso estudo concluímos que quanto maior a disponibilidade de água no ambiente da reação, maiores são as partículas do óxido. Nas amostras produzidas com NTCs mais espessos (Série C), as caracterizações por microscopia MET e DRX, através da equação de Scherrer, revelaram que na realidade cada partícula é formada pela aglomeração de cristais de tamanho de 20-30 nm. Apesar do tamanho reduzido dos cristais, acreditamos que o material resultante desta série não é o mais apropriado para conduzir a foto-eletrólise da água, pois as NPs em si, são grandes, cerca de 250 nm, sendo este um caminho muito longo para ser percorrido pelos portadores. Entre as amostras da Série B, que envolve NTCs mais finos, a amostra BM1 apresentou a morfologia, em teoria, mais adequada para produção do foto-eletródo, pois as NPs possuem o menor tamanho que conseguimos sintetizar pelo método, cerca de 120 nm, e a rede de NTCs finos está em toda a amostra, favorecendo a condução elétrica.

Outro método para crescimento também foi investigado: o método de impregnação física, desenvolvido no Laboratório de Nanomateriais. O material resultante desta técnica foi identificado por EDS e DRX e apenas NTC e a hematita foram identificados como fases constituintes. Pelas imagens de MEV, as amostras podem ser descritas como crostas densas do óxido envolvendo os NTCs. A análise de imagens de MET revelou que esta crosta é formada por NPs do óxido bem pequenas, cerca de 5-15 nm, interligadas. Trata-se de um material pouco homogêneo. Há regiões sem a presença de NTCs, apenas com aglomerados de NPs de hematita, e regiões com emaranhados de tubos e raras NPs do óxido. Concluídos que o processo de preparação da mistura inicial deve ser aprimorado, mas a técnica se mostrou

promissora, pois observamos nas amostras alguns NTCs isolados com sua superfície coberta de NPs de hematita de 5-15 nm. Sendo este o tamanho ideal para conduzir a reação de foto-hidrólise.

Filmes finos dos materiais produzidos pelo método solvotérmico foram depositados pela técnica EPD e pelo método de filtração. Conseguimos depositar filmes homogêneos e de espessura controlada com ambas as técnicas, porém o método de filtração resultou em filmes mais uniformes. Dentre os filmes depositados, escolhemos o filme da amostra BM1 para iniciar os testes foto-eletróquímicos. Tal escolha foi baseada na morfologia do filme, onde temos uma densidade alta e uniforme de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em contato com uma rede de NTCs finos.

Iniciamos a montagem do aparato experimental para medidas foto-eletróquímicas e foto-voltaicas no Laboratório de Nanomateriais e com esta montagem inicial foi possível observar uma resposta foto-eletróquímica do filme BM1. Apesar de ainda não possuímos informações sobre a eficiência do processo de foto-hidrólise, por falta de instrumentos, temos os indícios que a reação de quebra da água acontece. Esperamos adquirir a instrumentação necessária para realizar cálculos de eficiência dos foto-eletródos produzidos, não só da amostra BM1, como também das outras amostras, incluindo as sintetizadas pelo método de impregnação física, que ainda não foram depositadas na forma de filmes finos, mas que em breve serão. Também está programado um estudo sistemático das condições do experimento foto-eletróquímico: como variando a espessura dos filmes e o pH da solução.

## Referências

- 
- <sup>1</sup> <http://www.energy.upenn.edu/docs/EWGP-Crabtree-slides.pdf>
- <sup>2</sup> Torbjorn Lindgren. *In search of Holy Grail of Photoelectrochemistry. A Study of Thin Films Electrodes for Solar Hydrogen Generation*. 2004. Acta Universitatis Upsaliensis.
- <sup>3</sup> George Crabtree, Nathan Lewis. *Solar Energy Conversion*. Physics Today. 2007, 60, 37.
- <sup>4</sup> George Crabtree, Mildred S. Dresselhaus. *The Hydrogen Economy*. Physics Today, 2004. 57, 39.
- <sup>5</sup> Joan Odgen. *Hydrogen: The fuel of the future?* Physics Today. 2002, 4, 69
- <sup>6</sup> Akira Fujishima, Kenichi Honda. *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature. 1972. 238, 37.
- <sup>7</sup> Frank E. Osterloh. *Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water*. Chem. Mater., 2008, 20, 35
- <sup>8</sup> T. Bak, J. Nowotny et al. *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects*. International Journal of Hydrogen Energy. 2002, 27, 991.
- <sup>9</sup> Ilkay Cesar. *Solar Photoelectrolysis of Water with Translucent Nano-Structured Hematite Photoanodes*. 2007. École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- <sup>10</sup> Arthur Nozik. *Photoelectrochemistry: Applications for Solar Energy Conversion*. Annual Reviews Physical Chemistry. 1978, 29, 189.
- <sup>11</sup> Krishnan Rajeshwar. *Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor-solution Interfaces*. J Appl Electrochem. 2007, 37, 765.
- <sup>12</sup> Adam Heller. *Conversion of Sunlight into Electrical Power and Photoassisted Electrolysis of Water in Photoelectrochemical Cells*. Acc. Chem. Res. 1981, 14, 154.
- <sup>13</sup> [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html)
- <sup>14</sup> Udo Schwertmann, Rochelle M. Cornell. *The iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and uses*. Ed. Wiley-Vch, 2003
- <sup>15</sup> Udo Schwertmann, Rochelle M. Cornell. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Ed. Wiley-Vch, 2000.
- <sup>16</sup> Torbjorn Lindgren, Heli Wang et al. *Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array*. Solar Energy Materials & Solar Cells. 2002, 71, 231
- <sup>17</sup> Jinghua Guo. *Hematite nano-arrays promise water photo-oxidation by solar irradiation*. SPIE Newsroom. DOI: 10.1117/2.1200708.0827

- 
- <sup>18</sup> Yong-Sheng Hu, Alan Kleiman-Shwarscstein et al. *Pt-Doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Active for Photoelectrochemical Water Splitting*. Chemistry of Materials. 2008, 20, 3803
- <sup>19</sup> Ilkay Cesar, Andreas Kay et al. *Translucent Thin Film Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photoanodes for Efficient Water Splitting by Sunlight: Nanostructure-Directing Effect of Si-Doping*. Journal of the American Chemical Society. 2006, 128, 4582
- <sup>20</sup> R.F.G. Gardner, F. Sweett et al. *The electrical properties of alpha ferric oxide*. J. Phys. Chem. Solids 1963,24,1183.
- <sup>21</sup> Niclas Beermann, Lionel Vayssieres et al. *Photoelectrochemical Studies of Oriented Nanorod Thin Films of Hematite*. Journal of The Electrochemical Society. 2000, 147, 2456
- <sup>22</sup> Jeremie Brillet, Michael Gratzel et al. *Decoupling Feature Size and Functionality in Solution-Processed, Porous Hematite Electrodes for Solar Water Splitting*. Nano Letters. DOI: 10.1021/nl102708c
- <sup>23</sup> Asif Ali Tahir, K. G. Upul Wijayantha et al. *Nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films for Photoelectrochemical Hydrogen Generation*. Chem. Mater. 2009, 21, 3763
- <sup>24</sup> Valentin N. Popov. *Carbon nanotubes: properties and application*. Materials Science and Engineering R 2004,43, 61.
- <sup>25</sup> Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature. 1991, 354, 56
- <sup>26</sup> Dominik Eder. *Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids*. Chemical Review 2010,110,1348.
- <sup>27</sup> István Robel, Bruce A. Bunker, et al. *Single-Walled Carbon Nanotube–CdS Nanocomposites as Light Harvesting Assemblies: Photoinduced Charge-Transfer Interactions*. Advanced Materials. 2005,17, 2458.
- <sup>28</sup> Tatiana Pena Figueiredo. *Produção de eletrodos baseados em nanotubos de carbono para aplicação em células a combustível*. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física. 2009.
- <sup>29</sup> George Whitesides, Mila Boncheva. *Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2002, 99, 4769.
- <sup>30</sup> Soumitra Kar, Subhadra Chaudhuri. *Controlled Synthesis and Photoluminescence Properties of ZnS Nanowires and Nanoribbons*. Phys. Chem. B. 2006, 110, 17848.
- <sup>31</sup> Wei-Tang Yao, Shu-Hong Yu et al. *Architectural Control Syntheses of CdS and CdSe Nanoflowers, Branched Nanowires, and Nanotrees via a Solvothermal Approach in a Mixed Solution and Their Photocatalytic Property*. J. Phys. Chem. B. 2006, 110, 11704.
- <sup>32</sup> Ao-Miao Qin, Yue-Ping Fang et al. *Directionally dendritic growth of metal chalcogenide crystals via mild template-free solvothermal method*. J. Cryst. Growth. 2005, 283, 230.

- 
- <sup>33</sup> Jing Zou, Jianxue Zhang et al. *Synthesis and characterization of copper sulfide nanocrystal with three-dimensional flower-shape* J. Mater. Sci. 2007, 42, 9181.
- <sup>34</sup> Suyuan Zeng, Kaibin Tang et al. *Facile Route for the Fabrication of Porous Hematite Nanoflowers: Its Synthesis, Growth Mechanism, Application in the Lithium Ion Battery, and Magnetic and Photocatalytic Properties* J. Phys. Chem. C. 2008, 112, 4836.
- <sup>35</sup> Zhang W.;Chen J. *Self-assembled three-dimensional flower-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures and their application in catalysis* Appl. Organometal. Chem. 2009, 23, 200.
- <sup>36</sup> Sheng-Liang Zhong, Ji-Ming Song et al. *Template-Free Hydrothermal Synthesis and Formation Mechanism of Hematite Microrings*. J. Phys. Chem. C. 2008, 112, 19916.
- <sup>37</sup> Jian Lu, Dairong Chen et al. *Fabrication, characterization, and formation mechanism of hollow spindle-like hematite via a solvothermal process*. J. Col. and Interf. Science. 2006, 303, 437.
- <sup>38</sup> Ben Liu, Jim Yan Lee. *Ordered Alignment of CdS Nanocrystals on MWCNTs without Surface Modification* J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 23783.
- <sup>39</sup> Ilaria Corni, Mary P. Ryan et al. *Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology*. J. Eur. Cer. Society. 2008, 28, 1353.
- <sup>40</sup> Omer O. Van der Biest, Luc J. Vandeperre. *Electrophoretic Depositions of Materials* Annu. Rev. Mater. Sci. 1999. 29,327.
- <sup>41</sup> I.Zhitomirsky, L.Gal-Or. *Formation of Hollow Fibers by Electrophoretic Deposition* Mater. Lett., 1999, 38, 10.
- <sup>42</sup> F. Q. Tang, Y. Sakka, et al. *Electrophoretic Deposition of Aqueous Nano-Sized Zinc Oxide Suspensions on a Zinc Electrode* Mater.Res. Bull. 2003, 38, 207.
- <sup>43</sup> Ofir, A., Dittrich, T., et al. *Influence of sintering temperature, pressing, and conformal coatings on electron diffusion in electrophoretically deposited porous TiO<sub>2</sub>*. J. Appl. Phys. 2006, 100 [Art. No. 074317].
- <sup>44</sup> Dustin Kavich, Saad Hasan et al. *Field Dependence of the Spin Relaxation Within a Film of Iron Oxide Nanocrystals Formed via Electrophoretic Deposition* .Nanoscale Res. Lett. 2010, 5, 1540.
- <sup>45</sup> Mahajan, S. V., Kavich, D. Et al. *Electrophoretic deposition of CdSe nanocrystal films onto dielectric polymer thin films* Thin Solid Films. 2009.517,2665.
- <sup>46</sup> Johann Cho, Katarzyna Konopka et al. *Characterisation of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition*. Carbon, 2009,47, 5 8.
- <sup>47</sup> Zhuangchun Wu, Zhihong Chen et al. *Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films* Science 2004, 305, 1273.

---

<sup>48</sup> Ana Maria Maliska. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Apostila disponível em [http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf)

<sup>49</sup> <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>

<sup>50</sup> Leonardo Cristiano Campos. *Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor*. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física. 2006.

<sup>51</sup> <http://barrett-group.mcgill.ca/teaching/nanotechnology/nano02.htm>

<sup>52</sup> *Basic UV-Vis Theory, Concepts and Applications*. Tutorial da Thermo Spectronic. [http://www.nerliens.no/Produkter/Analytisk\\_kjemi/Spektroskopi/3390/UV\\_VIS\\_teori.pdf](http://www.nerliens.no/Produkter/Analytisk_kjemi/Spektroskopi/3390/UV_VIS_teori.pdf)

<sup>53</sup> <http://www.farmfak.uu.se/farm/farmfyskem-web/instrumentation/images/Braggs%20law.jpg>

<sup>54</sup> <http://midas.npl.co.uk/midas/content/images/mn27fig1.gif>

<sup>55</sup> Vitalij K. Pecharsky e Peter Y. Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. 2005. Springer.

<sup>56</sup> O.M Lemine. *Microstructural characterisation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using, XRD line profiles analysis, FE-SEM and FT-IR*. Superlattices and Microstructures. 2009, 45, 576

<sup>57</sup> D. Louer, J. I Langford. *Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays*. Journal of Applied Crystallography. 1988, 21, 430.

<sup>58</sup> Suyuan Zeng , Kaibin Tang et al. *Facile Route for the Fabrication of Porous Hematite Nanoflowers: Its Synthesis, Growth, Mechanism, Application in the Lithium Ion Battery, and Magnetic and Photocatalytic Properties*. Journal of Physical Chemistry C. 2008, 112, 4836

<sup>59</sup> Udo Schwertmann, Rochelle M. Cornell. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Ed. Wiley-Vch, 2000.