



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUCAS AGOSTINHO DE OLIVEIRA

FOTOELETRODOS DE CuFeO_2 :
ELETROSSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

LUCAS AGOSTINHO DE OLIVEIRA

FOTOELETRODOS DE CuFeO_2 :
ELETROSSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antônia

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

O48f Oliveira, Lucas Agostinho de.
Fotoeletródos de CuFeO_2 : Eletrossíntese e caracterização / Lucas Agostinho de
Oliveira. – Londrina, 2014.
82 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antônia.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Geografia, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Delafossita – Teses. 2. Óxido de cobre – Teses. 3. Óxido de ferro – Teses. 4.
Eletrodeposição pulsada – Teses. I. Dall'Antônia, Luiz Henrique de. II.
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

CDU 541.13

LUCAS AGOSTINHO DE OLIVEIRA

**FOTOELETRODOS DE CuFeO_2 :
ELETROSSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antônia
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. Flávio Leandro de Souza
UFABC – Santo André - SP

Prof^a. Dr. Mariana Gava Segatelli
UEL – Londrina - PR

Londrina, 27 de fevereiro de 2014

OLIVEIRA, Lucas Agostinho de. **Fotoeletródos de CuFeO₂**: eletrossíntese e caracterização. 2014. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

Devido às preocupações ambientais nas últimas décadas novas fontes de energia sustentáveis estão sendo, cada vez mais, levadas em consideração para o uso na sociedade atual. Neste sentido, o hidrogênio produzido a partir da radiação solar pode ser considerado uma energia alternativa. Portanto existe um grande interesse na síntese e identificação a baixo custo/benefício de semicondutores do tipo p baseados em óxidos ativos na faixa do visível. Neste contexto, a síntese de filmes finos de CuFeO₂ foi realizada por eletroprecipitação potenciostática e pulsada via redução de nitrato e de CuFeO₂ na forma de pó nanoestruturado pelo método de síntese de combustão em solução (SCS) utilizando como combustíveis separadamente ácido cítrico, alanina, glicina e uréia na presença e na ausência do surfatante Tween 80[®] e sua caracterização física e fotocatalítica. As eletroprecipitações pulsada e potenciostática apresentaram-se eficazes para a síntese eletroquímica de filmes finos de CuFeO₂. Os melhores potenciais para eletroprecipitação de Cu e Fe foram -0,1 V e -0,9 V, respectivamente, e a melhor razão molar Cu/Fe na solução precursora foi de 1:1. O filme obtido por eletroprecipitação pulsada apresentou-se mais cristalino e homogêneo que o filme obtido por eletroprecipitação a potencial fixo, no entanto, os filmes apresentaram fases de CuFeO₂, CuFe₂O₄ e CuO. Os filmes apresentaram transição direta entre as BV e BC, com E_{bg} correspondente à CuFeO₂ de 1,70 eV e 1,52 eV para os filmes eletroprecipitados a potencial fixo e pulsado, respectivamente. O filme obtido por eletroprecipitação pulsada apresentou fotocorrente de 36 μA e o filme eletroprecipitado a potencial fixo de 9 μA. Os potenciais eletroquímicos das BV e BC são de -0,3 e 1,4 para o filme eletrodepositado a potencial fixo, respectivamente, e de -0,27 e 1,25 para o filme eletrodepositado a potencial pulsado. As amostras obtidas por SCS apresentaram em suas composições CuFeO₂, CuFe₂O₄, CuO e Fe₂O₃. Ambas as amostras sintetizadas por SCS com razão molar de combustível/metals de 1:1 e 2:1 e a amostra obtida por síntese em estado sólido calcinadas a 600°C apresentaram a mesma atividade fotocatalítica, enquanto a amostra sintetizada por SCS calcinada a 1000°C apresentou atividade fotocatalítica aproximadamente 50 % maior que as outras. A presença de Tween 80[®] aumentou a atividade fotocatalítica das amostras sem o surfatante, tendência apresentada também pelos difratogramas. A amostra obtida pela alanina na presença do surfatante apresentou a maior atividade fotocatalítica, enquanto a amostra sintetizada apenas com a alanina apresentou a menor atividade fotocatalítica entre todos os combustíveis utilizados.

Palavras-chave: Delafossita. Óxido de cobre. Óxido de ferro. Eletrodeposição pulsada. Síntese de combustão em solução.

OLIVEIRA, Lucas Agostinho de. **Photoelectrodes of CuFeO₂**: electrosynthesis and characterization. 2014. 82 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

Due to environmental concerns in recent decades new sustainable energy sources are being increasingly taken into consideration for use in today's society. Accordingly, the hydrogen produced from solar radiation can be considered an alternative energy. There is great interest in the synthesis and identification at low cost/benefit of p-type semiconductor oxides-based assets in the visible range. In this context, the synthesis of thin films CuFeO₂ was performed by potentiostatic electroprecipitation and pulsed electroprecipitation route nitrate reduction and CuFeO₂ in the form of nanostructured powders by combustion synthesis in solution method (CSS) using as fuel separately citric acid, alanine, glycine and urea in the presence and absence of the surfactant Tween 80[®], and their physical and photocatalytic characterization. The pulsed and potentiostatic electroprecipitation showed to be effective for the electrochemical synthesis of thin films of CuFeO₂ route nitrate reduction. The most suitable potential for electroprecipitation of Cu and Fe were -0.1 V and -0.9 V, respectively, and the best Cu/Fe mole ratio in the precursor solution was 1:1. The film obtained by pulsed electroprecipitation found to be more crystalline and homogeneous film obtained by the fixed potential, however, the films exhibited phases CuFeO₂, CuFe₂O₄ and CuO. The films showed direct transition between BV and BC, with the corresponding E_{bg} to CuFeO₂ 1.70 eV and 1.52 eV for the films obtained by fixed and pulsed potential, respectively. The film obtained by pulsed electroprecipitation had photocurrent (36 μA) 4 times higher than the obtained fixed potential film (9 μA). The electrochemical potential of BV and BC are 0,41 and -1,29 for the film electrodeposited at a fixed potential, respectively, and 0,41 and -1,16 for the pulsed potential electrodeposited film. The samples obtained by CSS presented in their compositions CuFeO₂, CuFe₂O₄, CuO and Fe₂O₃. Both samples synthesized by CSS with a fuel/metal molar ratio of the of 1:1 and 2:1 ratios and the sample obtained by solid state synthesis calcined at 600 ° C showed almost the same photocatalytic activity while the sample synthesized by CSS with fuel/metal molar ratio of 1:1 calcined at 1000 ° C showed photocatalytic activity about 50 % higher than the other. The presence of Tween 80[®] increased the photocatalytic activity of the samples without surfactant, a trend also shown by XRD patterns. The sample obtained by alanine in the presence of surfactant showed the highest photocatalytic activity, whereas the sample synthesized only with alanine had the lowest photocatalytic activity among all fuels.

Keywords: Delafossite. Copper oxide. Iron oxide. Pulsed electroprecipitation. Combustion synthesis in solution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Formação das bandas pela sobreposição de n átomos em um sólido cristalino.....	13
Figura 2 – Estrutura das bandas para um sólido: a) condutor, b) semicondutor e c) isolante.	14
Figura 3 – Processo de excitação em um semicondutor.....	15
Figura 4 – Posição das bandas de valência e de condução de alguns semicondutores em contato com eletrólito de pH 1 e suas E_{bg}	19
Figura 5 – Processos no interior e na superfície do fotocatalisador na geração fotocatalítica de hidrogênio.....	20
Figura 6 – Representação dos modos básicos de crescimento de filmes finos.....	23
Figura 7 – Mecanismo de formação de depósitos por eletrodeposição em superfícies sólidas.....	27
Figura 8 – Transiente de corrente típico para o método de eletrodeposição potencioestática.	28
Figura 9 – a) Pulsos de potenciais controlados e b) transiente de corrente típico de uma eletrodeposição pelo método pulsado.	29
Figura 10 – Resposta transitória de um pulso de potencial.....	30
Figura 11 – Estrutura da delafossita.....	33
Figura 12 – Voltametrias lineares com eletrodo de ITO das soluções contendo $Cu(NO_3)_2$ 10 mM + $NaNO_3$ 100 mM e $Fe(NO_3)_3$ 10 mM + $NaNO_3$ 100 mM.....	43
Figura 13 – Voltametrias lineares dos filmes de a) CuO eletroprecipitado a -0,1 V e b) Fe_2O_3 a -0,9 V calcinados a 600 °C sob irradiação intermitente em Na_2SO_4 0,1M.....	45
Figura 14 – Difrátogramas de raios-x dos filmes eletroprecipitados a potencial fixo e pulsado calcinados a 600 °C.....	48
Figura 15 – Imagens de MEV dos filmes: a) superfície e b) seção transversal do filme obtido a potencial pulsado e c) e d) superfície do filme obtido a potencial fixo calcinados a 600 °C.....	49

Figura 16 – Espectros de reflectância difusa UV-VIS e avaliação das E_{bg} dos filmes obtidos a potencial a), b) pulsado e c), d) fixo calcinados a 600 °C.	50
Figura 17 – Voltametrias lineares dos filmes eletroprecipitados a potencial a) fixo e b) pulsado calcinados a 600 °C sob irradiação intermitente em Na_2SO_4 0,1M.....	53
Figura 18 – Correntes na luz e no escuro para os filmes eletroprecipitados a potencial a) fixo e b) pulsado calcinados a 600 °C.....	54
Figura 19 – Diagramas de energia das bandas dos filmes eletroprecipitados em potencial a) fixo e b) pulsado calcinados a 600 °C.....	55
Figura 20 – Difrátogramas de raios-x dos pós obtidos com ácido cítrico após tratamento térmico.....	61
Figura 21 – Micrografias eletrônicas de varredura dos pós obtidos com ácido cítrico após tratamento térmico.....	62
Figura 22 – Fórmula estrutural do azul de metileno.	63
Figura 23 – Espectros de absorção óptica UV-VIS da solução de azul de metileno durante a descoloração fotocatalisada pela amostra calcinada a 1000 °C.....	64
Figura 24 – Diminuição da concentração de azul de metileno durante a descoloração fotocatalisada pelos pós obtidos com ácido cítrico após tratamento térmico.....	64
Figura 25 – Fórmula estrutural do surfatante Tween 80 [®]	65
Figura 26 – Curvas TGA dos géis contendo a mistura dos precursores de Cu e Fe em proporção estequiométrica e a) ácido cítrico, b) alanina, c) glicina e d) uréia e a curva TGA de e) Tween 80 [®] puro.....	66
Figura 27 – Espectros FT-IR dos gases liberados em 216 e 490 °C da amostra contendo ácido cítrico.	69
Figura 28 – Difrátogramas de raios-x dos pós obtidos com os diferentes combustíveis na ausência e na presença de Tween 80 [®] calcinados a 1000 °C.	71
Figura 29 – Espectros FT-IR dos pós obtidos com os diferentes combustíveis na ausência e na presença de Tween 80 [®] calcinados a 1000 °C	72

Figura 30 – Diminuição da concentração de azul de metileno durante a descoloração fotocatalisada pelos pós obtidos com os diferentes combustíveis na ausência e na presença de Tween 80[®] calcinados a 1000 °C.....73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fotocorrentes dos filmes de CuO em -0,49 V e de Fe ₂ O ₃ em 0,8 V calcinados a 600 °C.	46
Tabela 2 – Proporções atômicas de Cu e Fe e razões Cu/Fe nos filmes calcinados a 600 °C.	46
Tabela 3 – Constantes de velocidade observadas e porcentagens de descoloração em 150 min para os pós obtidos com ácido cítrico após tratamento térmico.	65
Tabela 4 – Propriedades dos combustíveis utilizados na SCS.	66
Tabela 5 – Porcentagem das perdas de massa e as faixas de temperaturas correspondentes.	68
Tabela 6 - Constantes de velocidade observadas e porcentagens de descoloração em 150 min para os pós sintetizados com os diferentes combustíveis.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
E_{bg}	Energia de “band gap”
EDX	Espectrometria de fluorescência de raios-x
ΔE_f	Diferença de energia entre o nível de Fermi e a banda de valência
E_F	Energia do nível de Fermi
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio
E°_{red}	Potencial padrão de redução
FT-IR	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
I	Corrente
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
k_{obs}	Constante de velocidade observada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NIR	Infravermelho próximo
S	Coefficiente de Seebeck
SCE	Eletrodo de calomelano saturado
SCS	Síntese de combustão em solução
SES	Síntese em estado sólido
t	Tempo
T	Temperatura
TCO	Óxido condutor transparente
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta
V_{bp}	Potencial de banda plana
VIS	Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	SEMICONDUCTORES	13
2.2	SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS.....	16
2.3	SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS	16
2.4	ÓXIDOS SEMICONDUCTORES.....	17
2.5	MECANISMO FUNDAMENTAL DE GERAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO.....	18
2.6	FILMES FINOS	21
2.7	ELETRODEPOSIÇÃO	24
2.8	SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO.....	30
2.9	DELAFOSSITA.....	32
3	OBJETIVOS	40
3.1	OBJETIVO GERAL	40
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	40
4	SÍNTESE DE CuFeO_2 POR ELETRODEPOSIÇÃO	41
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.3	CONCLUSÃO	56
5	SÍNTESE DE CuFeO_2 POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO	58
5.1	MATERIAIS E MÉTODOS	58
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.3	CONCLUSÃO	75
	CONCLUSÕES	76
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

Devido às preocupações ambientais nas últimas décadas novas fontes de energia sustentáveis estão sendo, cada vez mais, levadas em consideração para o uso na sociedade atual, tornando-se imprescindível a criação de sistemas baseados em energia limpa a fim de diminuir as consequências das atividades antropogênicas ao meio ambiente. Neste sentido, a elevada capacidade de energia e baixa emissão de gases residuais nocivos ao meio ambiente devido à combustão do hidrogênio torna este combustível um potencial transportador de energia com eliminação de gases de baixo efeito estufa [1]. Em sistemas possíveis de produção de hidrogênio, compostos contendo hidrogênio como os combustíveis fósseis, biomassa ou mesmo a água são fontes potenciais de hidrogênio [2,3]. No entanto, quando o hidrogênio é obtido a partir de hidrocarbonetos, tais como combustíveis fósseis ou biomassa, gases causadores do efeito estufa, como o CO_2 é liberado [4,5]. Por outro lado, o hidrogênio produzido a partir da água não apresenta este problema, mas exige uma fonte externa de energia. Se esta energia puder ser obtida a partir de uma fonte renovável de energia, tal como energia solar, o hidrogênio pode então ser considerado uma energia verde alternativa [6]. No entanto, as tecnologias para a produção de hidrogênio a partir da água ainda enfrenta problemas devido a alta relação custo/benefício.

Desde a descoberta da liberação de hidrogênio através da decomposição fotoeletroquímica da água sobre eletrodos semicondutores de TiO_2 tipo n por Fujishima e Honda em 1972, [7] a quebra fotocatalítica da água para a produção de hidrogênio baseada em semicondutores utilizando energia solar tem sido considerada como uma das abordagens mais importantes para resolver a crise mundial de energia [8]. Assim, o uso de semicondutores como fotocatalisadores sofreu considerável investigação ao longo das últimas décadas, sendo que muitos semicondutores exibiram alta atividade fotocatalítica para a separação da água. No entanto, na maioria dos casos estes semicondutores são óxidos ativos apenas sob irradiação na faixa do ultravioleta, sendo que esta faixa do espectro corresponde a apenas uma pequena fração, cerca de 4%, da energia solar incidente na superfície terrestre. Por outro lado, a irradiação solar incidente na faixa do visível é muito mais abundante, cerca de 46%. Portanto, é essencial, como uma alternativa para os fotocatalisadores ativos na faixa do ultravioleta, o desenvolvimento de

fotocatalisadores estáveis que sejam ativos na faixa do visível para a eficiência na produção em grande escala de hidrogênio utilizando energia solar. Ao longo dos últimos anos, avanços contínuos têm sido feitos no desenvolvimento destes novos fotocatalisadores [9-11].

Entre os vários fotocatalisadores desenvolvidos para a quebra fotocatalítica da água, os óxidos metálicos tem sido os mais promissores em termos de síntese e estabilidade em longo prazo [12-14]. No entanto, a maioria dos fotocatalisadores de óxidos ativos na faixa do visível sintetizados e estudados é do tipo n com potencial eletroquímico da banda de condução acima do valor necessário para a produção de hidrogênio.

A fim de promover a quebra fotocatalítica da molécula da água utilizando estes materiais é necessária a aplicação de uma polarização externa ou acoplá-los a um semicondutor do tipo p com uma posição da banda de condução adequada para a redução da água formando diodos fotoeletroquímicos [15]. No entanto, a maioria dos semicondutores do tipo p extensivamente estudados até agora não são à base de óxidos. Estes semicondutores, tais como o Si, GaAs, GaP, GaInP₂ e CdTe, apresentam processos de síntese relativamente complexos [16,17]. Portanto existe um grande interesse na síntese e identificação a baixo custo/benefício de semicondutores do tipo p baseados em óxidos ativos na faixa do visível, com boas propriedades de transporte de carga e posição adequada da banda de condução para a produção de hidrogênio [18].

O fato dos óxidos semicondutores do tipo p estudados para produção de H₂ a partir da quebra fotocatalítica da água absorverem radiação na faixa do UV é devido à posição das bandas de valência e de condução. As bandas de condução destes semicondutores apresentam caráter catiônico e a banda de valência é derivada dos orbitais 2p do O²⁻, que apresentam grande diferença de energia entre si [19]. Uma alternativa para superar este problema é a introdução de bandas de valência e de condução de caráter catiônico, tais como aquelas associados aos orbitais 3d do Cu⁺, como é o caso da delafossita (CuFeO₂) [20].

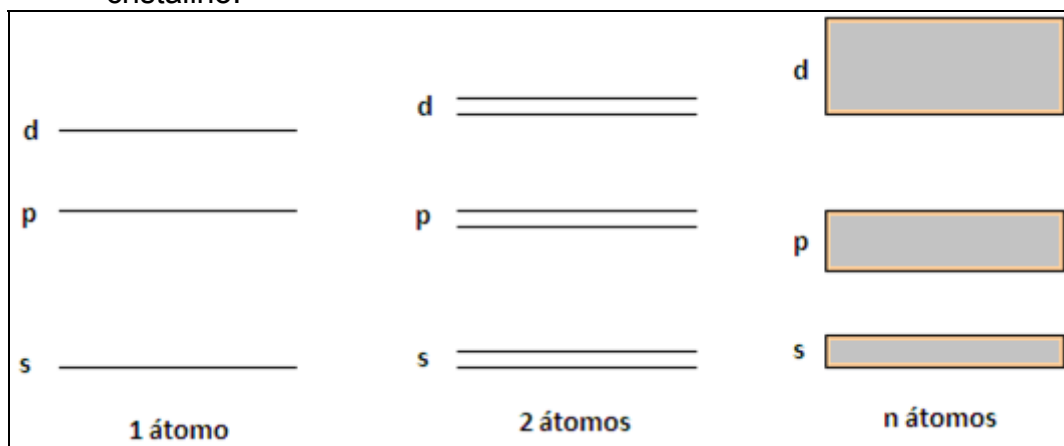
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SEMICONDUTORES

Para uma compreensão das estruturas eletrônicas dos semicondutores e dos sólidos em geral e suas propriedades, tais como condutividade elétrica, magnetismo e muitos efeitos ópticos, é necessário considerar matrizes quase infinitas de íons e as interações entre eles. Uma abordagem simples é considerar um sólido cristalino como uma única grande molécula e estender as ideias da teoria do orbital molecular para um número muito grande de orbitais. Estas considerações formam a base para a chamada “teoria das bandas”.

A sobreposição de um grande número de orbitais atômicos na forma de um sólido cristalino leva a um número muito grande de orbitais moleculares muito pouco espaçados em energia e assim formam uma banda de estados de energia quase contínua, chamadas apenas de bandas (Figura 1).

Figura 1 – Formação das bandas pela sobreposição de n átomos em um sólido cristalino.



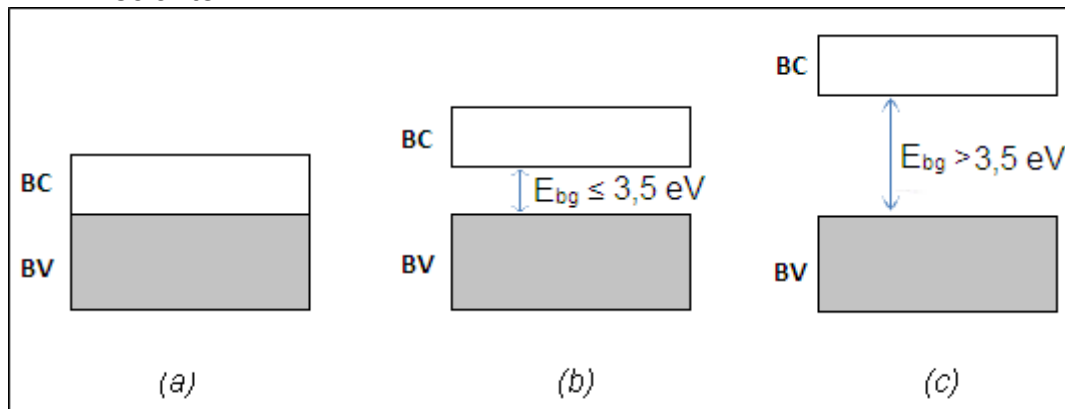
Fonte: o próprio autor

Esta abordagem é eficaz para a explicação do brilho característico, maleabilidade, boa condutividade elétrica e térmica dos metais. No entanto, a condução elétrica também é uma característica dos semicondutores, e o critério macroscópico para a distinção entre um condutor metálico e um semicondutor é a dependência da condutividade elétrica em relação à temperatura: Um metal é um sólido que diminui sua condutividade elétrica com o aumento temperatura e um semicondutor é um sólido que aumenta sua condutividade elétrica com o aumento

da temperatura, enquanto um sólido isolante é um sólido com uma baixa condutividade elétrica em uma grande faixa de temperatura.

Uma análise da localização das bandas destes sólidos com diferentes características elétricas pode explicar a diferença entre eles. O preenchimento parcial de uma destas bandas ou a sobreposição de uma banda completa com uma banda vazia caracterizam um sólido condutor, enquanto a existência de uma faixa de estados de energia proibida, chamada de energia de “band gap” (E_{bg}), entre uma banda completa, a banda de valência (BV), e uma banda vazia, a banda de condução (BC), origina as características isolantes ou semicondutoras dos sólidos. A diferença entre estes dois comportamentos origina-se na magnitude desta faixa de estados de energia proibida: os sólidos semicondutores geralmente apresentam E_{bg} menores que 3,5 eV enquanto E_{bg} maiores dão origem às características isolantes aos sólidos (Figura 2).

Figura 2 – Estrutura das bandas para um sólido: a) condutor, b) semicondutor e c) isolante.



Fonte: o próprio autor

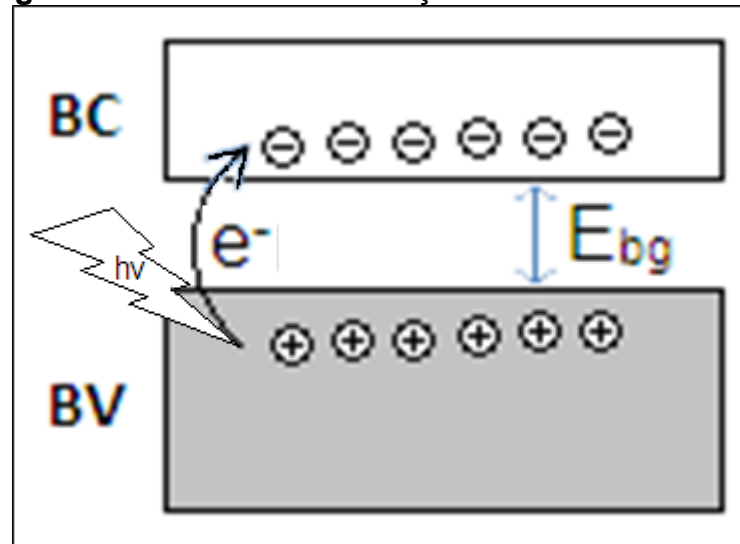
Na temperatura de 0 K, os elétrons dos átomos constituintes do cristal ocupam os orbitais moleculares individuais das bandas de acordo com o princípio de *Aufbau*. O orbital mais alto ocupado nesta temperatura a partir do qual não se encontra mais elétrons é chamado de nível de Fermi, e a energia associada a este nível é chamada de energia de Fermi (E_F). O potencial eletroquímico do nível de Fermi para um semicondutor que não apresente excesso de cargas em seu interior é chamado de potencial de banda plana (V_{bp})

Quando a banda não está completamente cheia, os elétrons próximos ao nível de Fermi podem ser facilmente promovidos a níveis vazios

próximos. Conseqüentemente, eles são móveis e podem mover-se de forma relativamente livre através do sólido, portanto, o sólido é um condutor elétrico. Um aumento na temperatura aumenta vigorosamente a vibração dos átomos, o que é equivalente a uma impureza que perturba a regularidade dos orbitais. Esta redução na uniformidade reduz a capacidade dos elétrons viajarem pelo sólido, de modo que a condutividade do sólido é menor do que em 0 K.

Em um semicondutor o nível de Fermi encontra-se entre a BV e BC, sendo que os elétrons de maior energia encontram-se no topo da BV. Desta forma um semicondutor se comporta como isolante a temperatura $T=0K$, tendo todos os estados da BV ocupados. Quando há um aumento na temperatura os elétrons desta banda ganham energia e podem saltar para níveis adjacentes localizados na BC. Esta migração dos elétrons da BV para a BC irá depender da energia que separa as duas bandas mencionadas (E_{bg}) e também da quantidade de energia fornecida aos elétrons (Figura 3), ou seja, somente ocorrerá a transição da BV para a BC se os elétrons receberem uma quantia de energia igual ou superior à E_{bg} .

Figura 3 – Processo de excitação em um semicondutor



Fonte: o próprio autor

Após esta transferência os elétrons que saíram da BV deixam, em suas posições, estados que se comportam como partículas portadoras de carga elétrica positiva, chamados de buracos. Tanto os elétrons na BC quanto os buracos na BV podem gerar correntes elétricas quando submetidos à ação de um campo elétrico externo. Logo, a condução elétrica do material irá depender da quantidade de elétrons que irão transpor a E_{bg} , sendo que este número será tão maior quanto

maior for a temperatura e quanto menor for a E_{bg} , conforme descrito anteriormente.

Além da excitação térmica, os elétrons da BV podem ser excitados à BC por um processo dominado por absorção de fótons, onde um fóton com energia $h\nu$ é absorvido pelo semicondutor e fornece a energia necessária para um elétron subir da BV para a BC. Independente do processo empregado para a excitação eletrônica, ele ocorre por geração de pares elétron/buraco e de forma dinâmica, ou seja, na mesma taxa em que elétrons são levados para a BC e buracos são criados na BV ocorre uma recombinação destes pares.

2.2 SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS

Um semicondutor é dito intrínseco quando é puro, ou seja, não foi submetido a processos de dopagem para aumentar a condutividade elétrica. Como o determinante para a condutividade do semicondutor é o número de portadores que migram da BV para a BC e este número depende exponencialmente da temperatura, o semicondutor do tipo intrínseco tem seu uso limitado a poucas aplicações. Semicondutores intrínsecos bem conhecidos são o Si, Ge e o GaAs, com energias de gap de 1,12 eV, 0,66 eV e 1,43 eV, respectivamente [21]

Devido à excitação dos elétrons à BC e a formação de buracos na BV, pode-se afirmar que o número de portadores de carga negativa (n) e número de portadores de carga positiva (p) são iguais entre si, e resultam na concentração total de portadores no semicondutor intrínseco. Valores típicos de concentração para portadores em semicondutores intrínsecos à temperatura ambiente como os exemplos do Si, Ge e o GaAs estão entre 10^7 e 10^{13} cm^{-3} , enquanto que para metais podem chegar a 10^{22} cm^{-3} . [22]

2.3 SEMICONDUTORES EXTRÍNSECOS

A classe dos semicondutores responsável pelo amplo uso deste material na eletrônica e em outras aplicações é a dos semicondutores extrínsecos. Um semicondutor é dito extrínseco quando apresenta impurezas em sua rede cristalina. Estas impurezas, também chamadas de dopantes devido ao fato de serem introduzidas de forma controlada no cristal com o intuito de aumentar sua condutividade sem que esta dependa fortemente da temperatura, justificam o

emprego dos semicondutores em inúmeras aplicações.

Os dopantes são átomos substituintes àqueles da rede cristalina original, que tenham uma camada eletrônica interna semelhante à dos átomos substituídos para que não causem uma perturbação grande no cristal. Dependendo da valência do átomo utilizado na dopagem, o semiconductor poderá ser do tipo n (negativo), uma vez que os átomos dopantes aumentam a quantidade de elétrons na BC sem aumentar a quantidade de buracos na BV ao serem excitados, ou do tipo p (positivo), quando os átomos dopantes apresentam orbitais vazios com energias entre a BV e BC capazes de receber elétrons excitados da BV aumentando a quantidade de buracos nesta banda sem aumentar a quantidade de elétrons na BC. Portanto, esta característica está relacionada aos portadores majoritários existentes no cristal no estado excitado, elétrons para o tipo n e buracos para o tipo p.

2.4 ÓXIDOS SEMICONDUTORES

Nos semicondutores puros o número médio de elétrons de valência por átomo deve ser quatro, seja ele simples, como para o Si e o Ge, ou binário, como GaAs ou CdTe. Um dos principais tipos de semicondutores compostos inclui os do tipo MX, em que M é um elemento mais eletropositivo e X um elemento mais eletronegativo. Dentre os compostos MX, os elementos mais importantes são os pertencentes aos grupos 13-15 e 12-16, formados por elementos adjacentes ao grupo 14 da tabela periódica. Os compostos semicondutores com elementos dos grupos 13-15 consistem num elemento M do grupo 13, como Al, Ga e In, combinado com elementos X do grupo 15, como P, As e Sb. Os compostos 12-16 consistem num elemento M do grupo 12, como Zn, Cd e Hg, combinado com elementos X do grupo 16, como S, Se, Te e O. Portanto muitos óxidos apresentam características semicondutoras.

Um bom exemplo é o ZnO, com E_{bg} de 3,3 eV, que, sem defeitos estruturais, é um semiconductor intrínseco. No entanto, a adição de átomos de Zn à rede cristalina por aquecimento na presença de vapor de zinco cria excesso de zinco intersticial na rede cristalina, injetando elétrons na BC tornando o cristal do tipo-n. Outro exemplo é o Cu₂O, que perde elétrons da BV devido à extração de átomos de Cu da rede cristalina. Eles arrastam consigo estes elétrons criando buracos na BV tornando-se um cristal do tipo p. Estes são dois exemplos de semicondutores cujo

excesso de um dos portadores de carga é alcançado por pequenos desvios da estequiometria.

No caso de óxidos de metais de transição, o problema é mais complicado devido aos níveis d semipreenchidos. Em princípio, os óxidos destes metais deveriam ser isolantes, já que a banda 2p do oxigênio se torna preenchida pela transferência de elétrons do elemento metálico. Em princípio haveria bandas cheias e vazias com um valor considerável de E_{bg} , caracterizando um isolante. Sabe-se, porém, que nos metais de transição as bandas 3d e 4s se superpõem e isto causa efeitos importantes. Os óxidos de titânio servem como exemplos. No TiO o Ti apresenta valência +2 e assim os dois elétrons 4s são transferidos para a banda 2p do oxigênio. A banda 3d semipreenchida do Ti, provê característica metálica a este óxido. No TiO₂ a valência do Ti é +4. Os elétrons 3d e 4s do Ti são transferidos à banda 2p do oxigênio, preenchendo totalmente esta banda, ficando totalmente vazia a banda superposta 3d-4s do Ti, tornando o TiO₂ um semicondutor com alta E_{bg} . Desvios na estequiometria do cristal podem criar buracos na banda 2p do oxigênio ou elétrons de condução na banda 3d-4s do Ti, convertendo o TiO₂ em um semicondutor extrínseco.

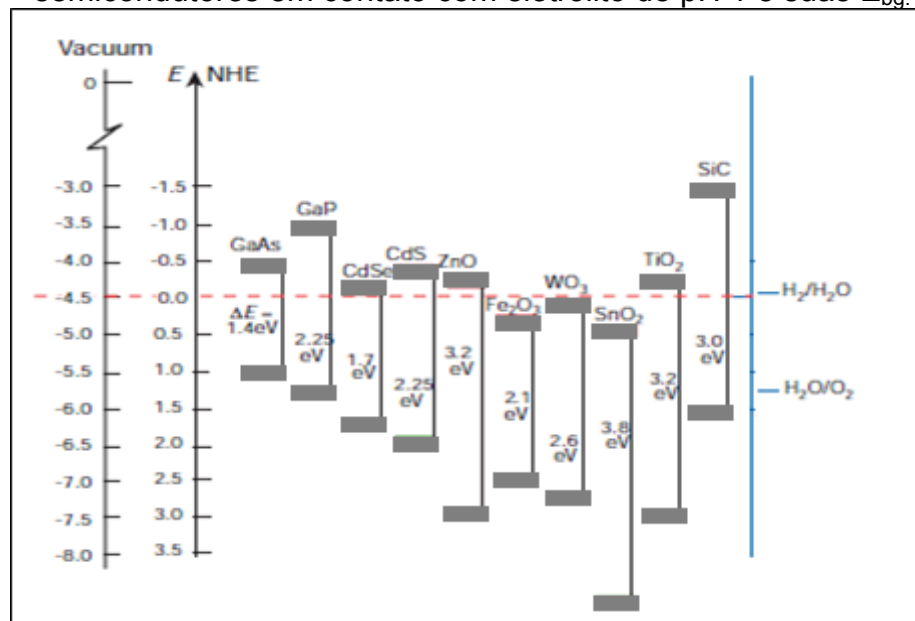
2.5 MECANISMO FUNDAMENTAL DE GERAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO

Em 1972 Fujishima e Honda desenvolveram uma célula eletroquímica para a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio [7]. Quando a superfície do eletrodo de TiO₂ foi irradiada por radiação UV, a evolução de oxigênio foi observada na superfície deste eletrodo como resultado da reação de oxidação da água. Concomitantemente, a redução no eletrodo de platina negra usado como contra eletrodo levou à evolução de hidrogênio. Este conceito, que surgiu a partir da utilização de células fotoeletroquímicas com eletrodos semicondutores, mais tarde foi aplicado por Bard para a concepção de um sistema fotocatalítico utilizando partículas semicondutoras na forma de pó suspensas em solução como fotocatalisador. [23]

Para que a fotodissociação da água como descrita por Fujishima e Honda ou por Bard possa ser realizada algumas considerações físico-químicas devem ser satisfeitas. A variação de energia livre para a reação de quebra da água em H₂ e O₂ é de 237 kJ/mol ou 1,23 eV. Portanto, a E_{bg} do fotocatalisador deve ser

maior que 1,23 eV, correspondente a radiação de comprimento de onda menor que 1000 nm, para ser capaz de catalisar esta reação. No entanto, para utilizar a luz visível, principal faixa da radiação solar, ela deve ser menor que 3,0 eV, comprimento de onda maior que 400 nm. Outra exigência para a fotocatalise da dissociação da água é a posição dos potenciais eletroquímicos da BV e BC. Tanto o potencial de redução quanto o de oxidação da água devem estar dentro do intervalo das BC e BV do fotocatalisador. Ou seja, o potencial da borda inferior da BC deve ser mais negativo do que o potencial de redução do par H^+/H_2O , 0 V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH), enquanto o potencial da borda superior da BV deve ser mais positivo do que o potencial de oxidação do par O_2/H_2O , 1,23 V vs (ENH). A Figura 4 mostra a posição das bandas de valência e de condução de alguns semicondutores. [24]

Figura 4 – Posição das bandas de valência e de condução de alguns semicondutores em contato com eletrólito de pH 1 e suas E_{bg} .



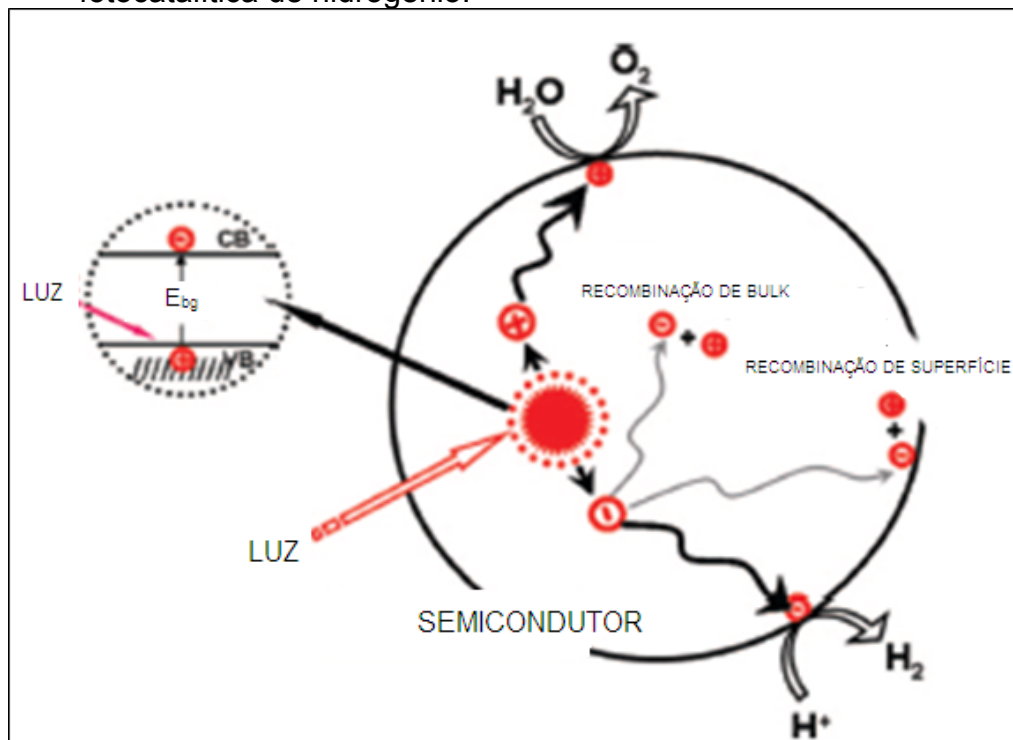
Fonte: adaptado da referência [24].

Existem vários semicondutores cuja estrutura das bandas engloba os potenciais redox da água. No entanto, a estrutura das bandas é apenas um requisito termodinâmico para a fotocatalise da separação da água. Outros fatores tais como sobrepotencial, separação, mobilidade e tempo de vida dos portadores de carga afetam diretamente a geração fotocatalítica de hidrogênio.

Os processos no interior e na superfície do fotocatalisador na

geração fotocatalítica de hidrogênio estão ilustrados na Figura 5. Eles incluem a absorção de radiação pelo fotocatalisador e a geração, separação, migração, armadilha, recombinação e transferência para as espécies em solução dos portadores de carga foto gerados. Todos estes processos afetam diretamente a geração de hidrogênio a partir da fotocatalise.

Figura 5 – Processos no interior e na superfície do fotocatalisador na geração fotocatalítica de hidrogênio.



Fonte: Adaptado da referência [25].

Após a fotogeração dos portadores de carga os processos de recombinação e separação/migração são dois processos competitivos importantes dentro do fotocatalisador, pois afetam grandemente a eficiência da reação fotocatalítica de dissociação da água [25]. A recombinação dos portadores de carga, tanto na superfície como no interior do fotocatalisador, reduz suas concentrações sendo um processo de desativação que emite luz ou gera calor. Portanto, uma separação eficiente e um rápido transporte de cargas, evitando qualquer tipo de recombinação, são de fundamental importância para a geração fotocatalítica de hidrogênio e qualquer abordagem benéfica para a separação e transporte de cargas deve ser considerada, tal como a aplicação de um potencial externo e o uso de fotocatalisadores com grandes valores de condutividade elétrica.

Considerando o mecanismo básico e os processos de separação fotocatalítica da água, existem duas chaves para o desenvolvimento de um semicondutor adequado e altamente eficiente para a decomposição fotocatalítica da água a partir da porção visível da radiação solar: primeiro, o fotocatalisador deve ter uma estrutura de bandas e valor E_{bg} adequados ($1,23 \text{ eV} < E_{bg} < 3,0 \text{ eV}$) e, em segundo, os portadores de cargas foto-gerados no fotocatalisador devem ser eficientemente separados, a fim de evitar sua recombinação, e transportados para a superfície do fotocatalisador tornando possível as reações redox da água.

2.6 FILMES FINOS

A tecnologia dos filmes finos apresenta um papel muito importante nas indústrias de alta tecnologia e no mundo moderno em geral. O início do uso sistemático de filmes finos ocorreu na microeletrônica, mas existem numerosas e crescentes aplicações em outros setores, como, por exemplo, nas telecomunicações, nos revestimentos protetores, nos revestimentos ópticos, entre outros. Nos últimos anos, com o surgimento das aplicações em nanotecnologia, os filmes finos vêm adquirindo uma importância crescente para o desenvolvimento de novos dispositivos como os eletrocromáticos e as células fotovoltaicas [26].

Um filme fino é considerado como um sólido ou um líquido em que apresentam uma de suas dimensões muito menor do que as outras duas [26]. Os filmes são classificados em filmes espessos, espessura maior que $1 \mu\text{m}$, e finos, espessura igual ou menor que $1 \mu\text{m}$, e sua produção é possível através de um fluxo atômico ou molecular mantido em continuidade sobre o substrato. O crescimento pode envolver reações químicas no substrato, como descargas iônicas, decomposição de um composto ou reação de gases com a superfície do substrato, ou processos físicos, como a evaporação a partir de uma fonte ou o processo de erosão (sputtering) de um alvo e a condensação sobre o substrato.

A síntese de um filme apresenta o problema de reprodutibilidade de suas diversas características devido à dificuldade no controle dos numerosos e complexos parâmetros de seu crescimento, pois cada um dos quais desempenha um papel específico nas características finais do filme e, conseqüentemente, do dispositivo ao qual fará parte. Estas características dependem de uma série de fatores, dos quais os mais importantes são:

- natureza das espécies químicas presente na câmara de deposição;
- velocidade de deposição dos átomos ou moléculas sobre o substrato (taxa de deposição);
- temperatura do substrato;
- mobilidade superficial das espécies depositadas e
- natureza do substrato (não-cristalino, policristalino ou monocristalino).

É difícil controlar a influência de cada fator, uma vez que eles agem de modo simultâneo, sendo, portanto, de fundamental importância a caracterização dos filmes produzidos.

A formação de filmes finos envolve os processos de nucleação e crescimento. Nos primeiros momentos de formação do filme um número suficientemente grande de espécies fixam-se de modo permanente sobre o substrato. Esta etapa é denominada nucleação, a partir da qual geralmente segue-se uma série de fenômenos de pós-nucleação que também influenciam as características do filme em formação. Logo após inicia-se o crescimento do filme que se desenvolve de acordo com as diferentes interações existentes entre o material a ser depositado e o substrato ou o material já depositado. Com base nestas interações e condições experimentais, três modos básicos de crescimento podem ser classificados (Figura 6) [27]:

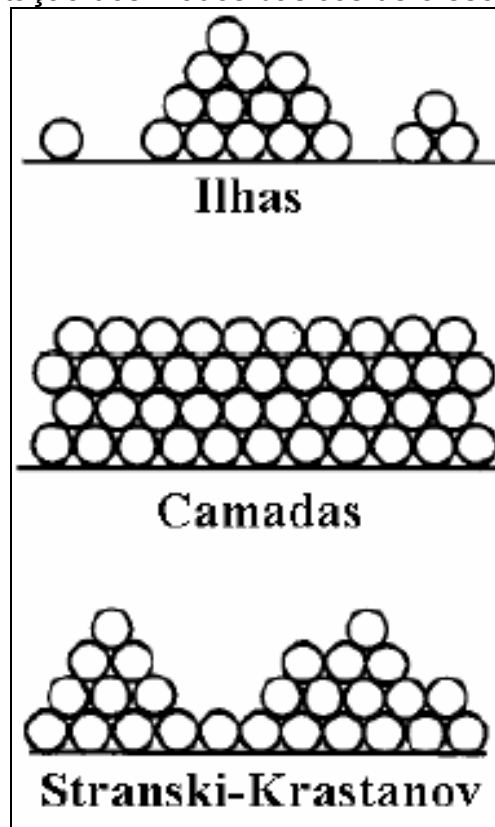
- crescimento em ilhas (Volmer – Weber);
- crescimento em camadas (Frank – van der Merwe) e
- crescimento Stranski – Krastanov.

O crescimento em ilhas acontece quando os menores e mais estáveis aglomerados nucleiam-se no substrato e começam a crescer nas três dimensões. Este caso é o mais comum quando as espécies que estão sendo depositadas são mais fortemente ligadas entre si do que com o substrato. No caso oposto observa-se o crescimento em camadas. O aumento da dimensão dos menores núcleos acontece em duas dimensões resultando na formação de camadas

planares devido à maior força de ligação entre as espécies que estão sendo depositadas e o substrato do que com as espécies já depositadas.

Por fim, o crescimento no qual se tem uma mistura entre camadas e ilhas é conhecido como Stranski – Krastanov. Neste caso, depois de formar uma ou algumas camadas, o crescimento das camadas subsequentes começa a ser desfavorecido e a formação de ilhas torna-se preferencial.

Figura 6 - Representação dos modos básicos de crescimento de filmes finos



Fonte: adaptado da referência [27].

Embora em muitos casos as características gerais da estrutura dos filmes sejam influenciadas de modo substancial pela nucleação não se pode desconsiderar a importância dos processos de crescimento subsequentes. O crescimento sobre um substrato monocristalino conduz, em certas condições, a um filme monocristalino (crescimento epitaxial). O crescimento sobre um substrato não-cristalino, sem orientação preferencial dos cristalitos iniciais, levará geralmente a um filme policristalino ou não-cristalino. Entretanto, podem acontecer muitos processos de pós-nucleação que influenciam a estrutura final do filme.

Inicialmente, forma-se uma distribuição uniforme de ilhas de pequenas dimensões, mas com alta mobilidade. Em seguida, alguns destes cristalitos tendem a ficar maiores [26]. Quando um cristalito grande incorpora um cristalito menor pode mudar ligeiramente sua orientação. A seguir, inicia-se o fenômeno da coalescência, que provoca a fusão das ilhas maiores em entidades ainda maiores e que, em princípio, acontece por contato entre duas ilhas. A coalescência continua até se formar uma rede conectada contendo canais vazios que são, em seguida, preenchidos, deixando somente buracos isolados. Finalmente, quando esses buracos também são preenchidos de material um filme contínuo é obtido.

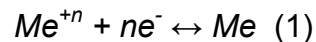
2.7 ELETRODEPOSIÇÃO

A técnica de eletrodeposição, usada para o crescimento dos filmes finos, tem sua origem datada em 1805. Foi nessa época que o professor italiano Luigi V. Brugnatelli pela primeira vez eletrodepositou um metal na superfície de um substrato metálico [28].

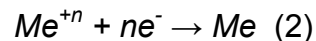
Com o passar dos anos essa técnica veio a se desenvolver e atualmente é amplamente empregada em diversas aplicações, desde os simples revestimentos em objetos metálicos de uso comum, como talheres e ferramentas, até a fabricação de dispositivos avançados [28]. Entre as muitas técnicas utilizadas para a formação de filmes finos a eletrodeposição apresenta vantagens como baixo custo operacional, não requer produção de alto vácuo, formação de filmes em inúmeras geometrias, sendo possível sua produção até mesmo sob substratos flexíveis como em polímeros semicondutores [29].

A eletrodeposição é um processo eletroquímico que permite a formação de depósitos sólidos sobre a superfície de um material condutor produzindo filmes [30]. As reações eletroquímicas envolvem estímulos elétricos externos promovendo a transferência de cargas elétricas através da interface eletrodo/eletrólito. Neste processo é utilizada uma célula eletroquímica com os eletrodos mergulhados em uma solução contendo as espécies de interesse, enquanto uma fonte externa carrega os eletrodos com cargas opostas formando um campo elétrico entre si.

O campo elétrico, em consequência da fonte externa, tem seu vetor orientado no sentido do eletrodo negativo. No interior da célula eletroquímica as espécies positivas são movimentadas no mesmo sentido do vetor campo elétrico e as espécies negativas no sentido oposto. O processo químico envolvido na eletrodeposição pode ser entendido tomando-se como exemplo um eletrodo metálico, Me , mergulhado em uma solução contendo os íons metálicos Me^{+n} . Nesta situação, a reação 1



se estabelece na superfície do eletrodo até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido. A alteração da situação de equilíbrio pela aplicação de um potencial negativo pela fonte externa favorece a reação de redução (reação 2) no eletrodo negativo (cátodo)



eletrodepositando os íons metálicos no eletrodo na forma de filme.

A eletrodeposição pode ser descrita em uma sequência de etapas que explicam como o depósito é formado. Estas etapas são [31]:

- Transporte das espécies da solução para a superfície do eletrodo;
- Transferência de elétrons na interface eletrodo-solução e formação de adátomos;
- Difusão dos adátomos na superfície do eletrodo até sua aglomeração e formação de núcleos ou a incorporação a núcleos já formados; e
- Evolução das características morfológicas do depósito.

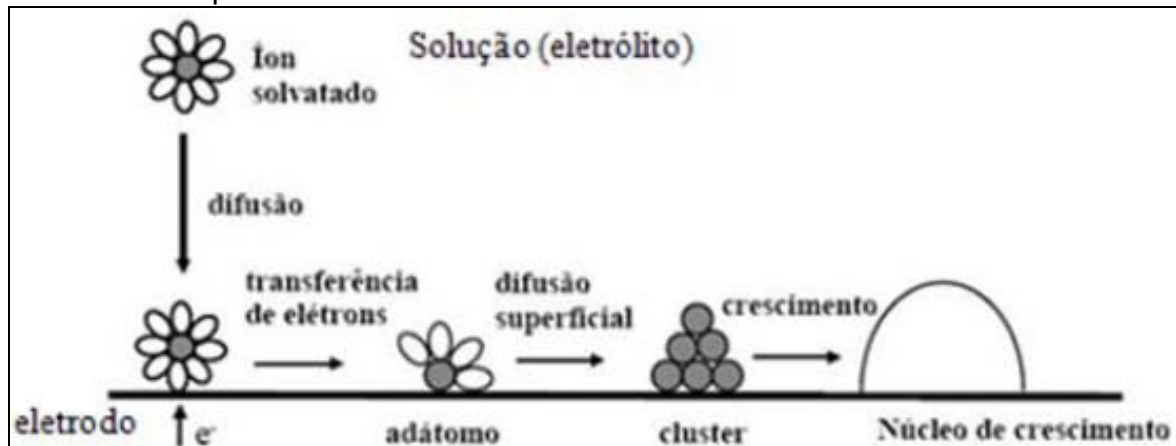
Para o início da eletrodeposição as espécies devem estar disponíveis na superfície do eletrodo para que a transferência de elétrons ocasiona uma reação no eletrodo. O transporte destas espécies do seio da solução à

superfície do eletrodo, chamado de transporte de massa, pode ocorrer de três formas [32]:

- Difusão: é o movimento dos íons devido a um gradiente de concentração, que é estabelecido pelo consumo das espécies próximo à superfície do eletrodo.
- Migração: é o movimento de espécies carregadas devido a um campo elétrico. Este transporte de cargas é o responsável pela corrente no interior da solução fechando o circuito com o circuito externo.
- Convecção: é o deslocamento das espécies acompanhando o movimento geral de massa na solução provocado por ações externas como flutuações na temperatura e agitação através de forças mecânicas.

O processo se inicia quando as espécies, ainda solvatadas ou até mesmo formando complexos com os demais componentes da solução, recebem ou doam elétrons à superfície do eletrodo sendo adsorvidas. O íon torna-se desse modo um adátomo, ou seja, elementos com características de átomo que se encontram adsorvidos na superfície, mas que ainda não foram incorporados ao material do eletrodo sólido. Este adátomo se difunde ao longo da superfície do eletrodo de trabalho até se fixar em alguma irregularidade, impureza ou um núcleo de crescimento [32], culminando em um aglomerado ou núcleo de crescimento que servirá de sítios para a ancoragem dos próximos adátomos e a consequente formação do depósito, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo de formação de depósitos por eletrodeposição em superfícies sólidas.



Fonte: referência [32].

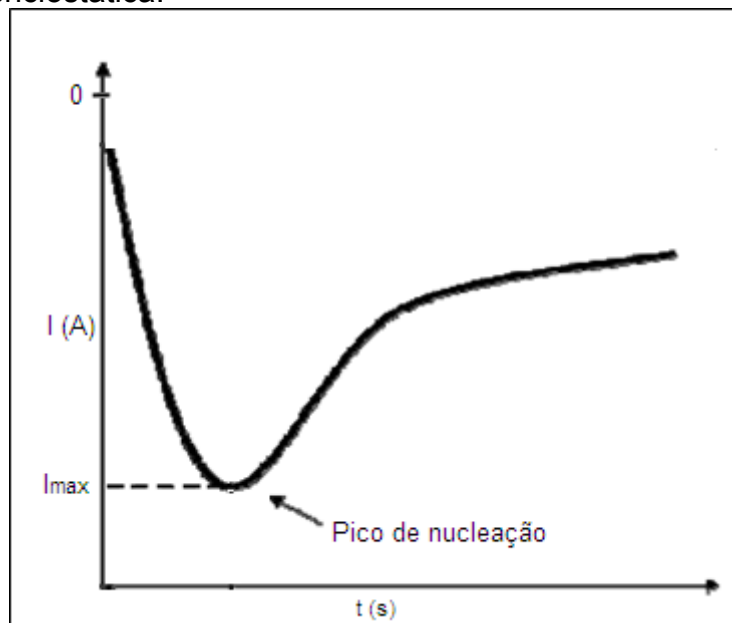
A obtenção de depósitos com as características desejadas é possível através do controle de alguns parâmetros durante a eletrodeposição. Os principais parâmetros a serem controlados são: a concentração das espécies a serem reduzidas/oxidadas, o pH, a temperatura e o potencial ou a corrente de deposição [33]. Muitos pesquisadores acrescentam aditivos orgânicos na solução para o controle das propriedades morfológicas e mecânicas dos depósitos. [32]. Características como uniformidade da espessura, microestrutura e a concentração dos elementos em um filme eletrodepositado dependem de fatores cinéticos e termodinâmicos, além das características intrínsecas de cada espécie química para o transporte de massa e também das condições de distribuição de corrente no eletrodo de trabalho [34]. Existem diversas técnicas de eletrodeposição dependendo do sistema eletroquímico e das propriedades desejadas para o depósito, sendo as principais técnicas a eletrodeposição potencioestática, a galvanostática e a pulsada.

No método de eletrodeposição potencioestática o potencial elétrico medido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é mantido constante e a variação da corrente elétrica é medida e informa a taxa com que ocorrem as reações eletroquímicas. A curva I vs. t chamada de transiente de corrente (Figura 8) fornece algumas informações a respeito do mecanismo de crescimento das camadas depositadas, além de determinar a quantidade de carga elétrica envolvida. Esta quantidade está diretamente relacionada à espessura da camada depositada.

O que faz a corrente variar com o tempo está diretamente ligado aos mecanismos de eletrodeposição. O acréscimo inicial da corrente se deve a formação de núcleos de crescimento que provocam um aumento da área eletroativa [34].

Neste período a corrente pode ser justificada por um processo de nucleação bidimensional limitado pela incorporação dos átomos na rede. Nesta etapa ocorre o recobrimento de toda a superfície do eletrodo devido à união dos núcleos e posterior crescimento tridimensional do filme limitado pelo transporte das espécies do seio da solução, explicando a diminuição lenta da corrente para tempos mais longos. Outro dado importante retirado da análise do transiente de corrente é a carga eletrodepositada.

Figura 8 – Transiente de corrente típico para o método de eletrodeposição potencioestática.



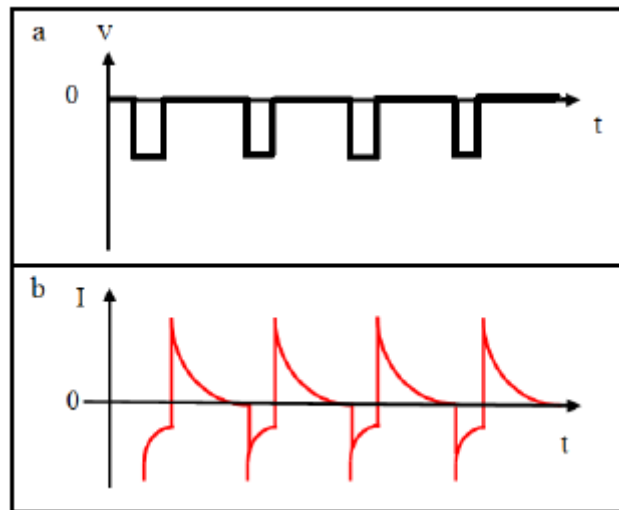
Fonte: adaptado da referência [34].

Calculando a integral da curva $I \times t$ é obtido o valor da carga transferida entre o eletrodo e a solução durante a eletrodeposição, que pode ser usada para obter-se a quantidade de material depositado de acordo com a lei de Faraday. No entanto, este método de cálculo não é muito utilizado, pois carrega um erro devido ao fato de que nem toda a carga transferida entre a interface resulta na eletrodeposição da espécie de interesse, podendo ser devido a reações paralelas como a evolução de hidrogênio e oxigênio ou reações redox de outras espécies em solução [28].

No método de eletrodeposição galvanostática a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo é mantida constante, enquanto o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência é medido e registrado.

Na eletrodeposição pulsada são aplicados pulsos de corrente ou de potencial durante a eletrodeposição [28]. Os filmes eletrodepositados por esta técnica possuem menor quantidade de hidrogênio adsorvido à superfície, diminuindo a tensão interna dos revestimentos quando comparados aos obtidos por corrente ou potencial contínuos. Além disso, é possível formar camadas de depósitos com composições e proporções distintas. A Figura 9 ilustra pulsos de potenciais controlados responsáveis pela eletrodeposição e um transiente de corrente típico de uma eletrodeposição pelo método pulsado.

Figura 9 – a) Pulsos de potenciais controlados e b) transiente de corrente típico de uma eletrodeposição pelo método pulsado.



Fonte: adaptado da referência [28].

A técnica de eletrodeposição pulsada é muito influenciada e limitada por parâmetros elétricos gerados pelas trocas de cargas entre o eletrodo de trabalho e a solução como, por exemplo, o carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica existente na interface eletrodo/solução [34].

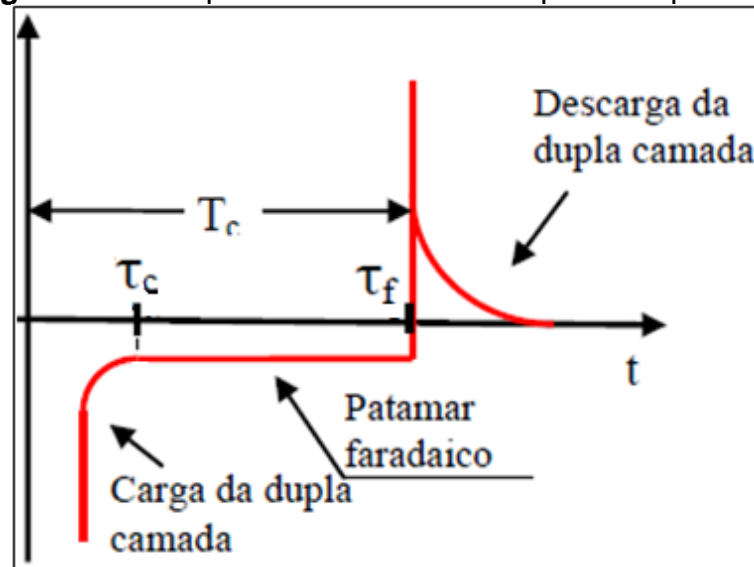
Durante uma eletrodeposição pulsada, a corrente gerada é decomposta em duas componentes. Uma das componentes é a capacitiva, que corresponde ao carregamento da dupla camada, e a outra componente é a faradáica, que corresponde à transferência de carga entre o eletrodo e a solução e que é responsável pela eletrodeposição.

A resposta transitória de um pulso de potencial é apresentada na Figura 10. Num primeiro momento a corrente tem sua contribuição voltada para o carregamento da dupla camada, nesse momento não há formação de depósitos.

Depois, pode-se distinguir o patamar faradáico entre os tempos τ_c e τ_f característicos que designam, respectivamente, o fim do carregamento da dupla camada e o fim da transferência de cargas. A alteração do potencial do pulso traduz-se na carga ou descarga da dupla camada.

Para que uma espécie eletroativa possa ser eletrodepositada a duração do pulso deve ser suficientemente grande para que os processos faradáicos tornem-se preponderantes. Quando um pulso de corrente cessa ocorre uma queda na corrente de valor igual, mas de sinal oposto, àquele observado no início do pulso seguido pela descarga da dupla camada, que termina quando o potencial do eletrodo retorna ao seu valor de equilíbrio.

Figura 10 – Resposta transitória de um pulso de potencial.



Fonte: adaptada da referência [28].

2.8 SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

A síntese de combustão em solução (SCS) é uma técnica efetiva de produção de materiais com custo relativamente baixo [35]. Este método consiste no aquecimento de uma mistura contendo sais dos metais desejados, que sejam facilmente reduzidos, e de um combustível orgânico apropriado, tais como a uréia, sacarose, ácido cítrico, alanina, carbohidrazida e glicina, que atuam como agentes redutores. Ao ser atingida a temperatura de decomposição do combustível a solução entra em combustão liberando grande quantidade de energia. É um método de síntese auto-sustentável que, após o início da reação, atinge altas temperaturas,

garantindo a cristalização e formação de pós em curto período de tempo. A liberação de grande quantidade de gases tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam. Este método é muito empregado para a síntese de diversos tipos de materiais, como cerâmicas e óxidos, possibilitando a obtenção de pós com tamanho de partículas nanométricas, elevada área superficial e alto grau de pureza [36,37].

O método também se destaca pela forma rápida de obtenção de materiais, pois não é constituída de múltiplas etapas. Os resultados de materiais sintetizados por este método apontam para produtos com estruturas bem definidas e composições experimentais muito próximas às teóricas, devido à boa homogeneização dos materiais no processo de queima [36].

As reações que ocorrem no método de combustão se baseiam nos conceitos da química dos explosivos e propelentes, tratando-se de reações exotérmicas de alta velocidade na formação dos materiais. A combustão é uma reação exotérmica não explosiva e a grande quantidade de gases formados resulta na formação de chamas, que podem alcançar temperaturas superiores a 1000°C [37]. Os fatores responsáveis pela obtenção de partículas nanométricas são a uniformidade de reação e a formação de soluções atômicas ou a nível molecular. Assim, durante a combustão o processo de nucleação pode ocorrer através do rearranjo entre átomos e moléculas por difusão ao longo de pequenas distâncias [36]. O sucesso da SCS depende do entendimento correto de algumas influências dos parâmetros empregados no método.

De acordo com KAUS *et al.* [38], a temperatura da reação influencia no grau de cristalização dos materiais cerâmicos. Quando a temperatura da combustão não alcança a temperatura da cristalização, o pó precursor semi-decomposto resultará em um material não cristalino. Quando a temperatura de combustão é alcançada, o crescimento da partícula é limitado pelo curto tempo de reação, e a perturbação causada pela evolução do gás durante a reação limita o grau de aglomeração. Além da temperatura da chama, a temperatura de calcinação também é muito importante e influencia no tamanho das partículas decorrente do processo de sinterização.

A escolha do combustível é extremamente importante, uma vez que o combustível deve liberar grande quantidade de energia, produzir a menor quantidade de gases tóxicos possíveis e agir como um agente complexante para os

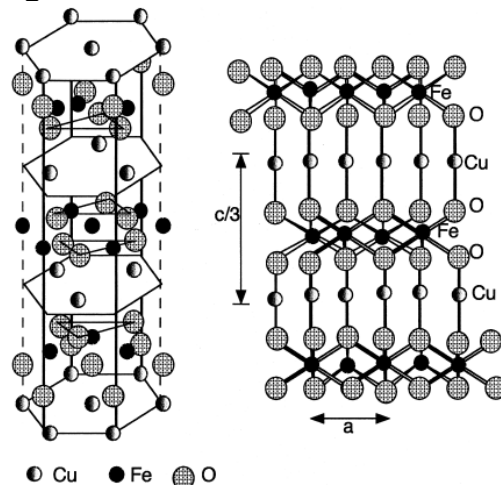
os íons metálicos em solução. Características como tamanho de cristalito, área superficial, quantidade e natureza dos aglomerados também são dependentes do combustível utilizado e da razão combustível/oxidante escolhida [39]. Outra importante função do combustível é prevenir a precipitação dos precursores antes da reação acontecer.

Em relação ao reagente químico oxidante, os nitratos metálicos são muito utilizados como precursores nas reações de combustão por disponibilizarem o íon de interesse e serem solúveis em água, conferindo uma melhor homogeneização da solução [40].

2.9 DELAFOSSITA

A delafossita é um composto cristalino estável do sistema ternário Cu-Fe-O que apresenta a fórmula unitária CuFeO_2 . Possui estrutura hexagonal com os cátions Cu e Fe mono e trivalentes, respectivamente. Os cátions Fe^{3+} (1/2, 1/2, 1/2) são hexacoordenados por íons O^{2-} (1/9, 1/9, 1/9) em sítios octaédricos distorcidos, sendo estes ligados entre si por meio dos íons Cu^+ (0, 0, 0) coordenados linearmente (Figura 11) [41,42]. Sua estrutura cristalina foi primeiro estabelecida por Soller e Thompson em 1935 [43], utilizando uma amostra preparada sinteticamente e mais tarde por Pabst em 1946 [44], utilizando uma amostra de minerais. No entanto, delafossita é um termo que também refere-se a uma família de óxidos ternários com a fórmula geral ABO_2 com a mesma estrutura já descrita, cujos cátions A podem assumir as identidades dos íons monovalentes Pd, Pt, Ag além do Cu, e os cátions B podendo ser cátions trivalentes como Ga, In, Al, Co, Y, La, Nd, Eu, Fe, entre outros [42].

Figura 11 – Estrutura da delafossita.



Fonte: referência [42].

O interesse pela estrutura da delafossita cresceu imensamente com a demonstração de condutividade do tipo-p de filmes finos transparentes desses compostos na faixa do visível [45], podendo ser incluídos, portanto, no grupo dos óxidos transparentes condutores (TCO), que são materiais com alta condutividade elétrica e baixas absorções ópticas para a luz na faixa do visível [46]. Tipicamente, a E_{bg} destes materiais é superior a 3,1 eV e a concentração de portadores majoritários entre 10^{15} e 10^{19} cm^{-3} . No entanto CuFeO_2 e alguns outros óxidos com a mesma estrutura apresentam E_{bg} menores que 2eV, abrindo a possibilidade para aplicações solares na faixa do visível.

Além de apresentar a estrutura de bandas capaz de fotoreduzir a água, CuFeO_2 é um semicondutor com transições entre os orbitais d do cobre. Isto permite que a ligação metal-oxigênio não seja afetada e a dissolução seja pouco pronunciada, tornando-a quimicamente estável. Além disso, as bordas das bandas definidas pelos orbitais d do cobre são muito mais ajustadas ao nível de redução da água, pois elas não são dependentes, ou dependem ligeiramente, do pH, apresentando a vantagem de, através da variação do pH da solução, deslocar o potencial do par H^+/H_2 em cerca de 400 mV, sem afetar o V_{bp} . Esta propriedade permite colocar a BC no nível do par H^+/H_2 escolhendo o pH adequado. A delafossita apresenta ainda uma elevada posição energética da banda de condução conferindo aos elétrons fotogerados um forte poder redutor e, por fim, seus metais, Cu e Fe, são muito atraentes no que diz respeito à preocupação em relação a sua toxicidade ao meio ambiente [41,42].

Quando o semicondutor e a solução eletrolítica entram em contato ocorre uma transferência eletrônica devido à diferença de energia entre E_F e o E_{red}° da solução. Isto provoca um acúmulo de cargas na região adjacente à superfície do semicondutor. Esta região é chamada de região de carga espacial e provoca uma curvatura nas energias das bordas das bandas do semicondutor. Este acúmulo de cargas produz um campo elétrico de junção que funciona como força motriz para a separação dos pares elétrons/buracos e para as reações de oxirredução das espécies em solução [47].

Portanto, é desejável partículas de semicondutores com dimensões inferiores à região de carga espacial para que os pares elétrons/buracos fotogerados atinjam a interface semicondutor/eletrólito através do campo elétrico de junção. Um grande valor de curvatura de banda e, conseqüentemente, um grande campo elétrico também é desejável numa situação de escuridão para que ocorra uma separação eficiente dos portadores de carga. Além disso, uma maneira de melhorar a eficiência de um fotocatalisador é aumentar a sua capacidade de adsorção diminuindo o tamanho das partículas do fotocatalisador e aumentando a área superficial. CuFeO_2 em forma de pó nanoestruturado pode, portanto, melhorar o desempenho de aplicações catalíticas.

O controle do estado de valência do Cu^+ e Fe^{3+} é a chave para o sucesso na síntese de CuFeO_2 . CuO e Fe_2O_3 reagem em ar para formar o espinel do tipo CuFe_2O_4 , que é convertido em CuFeO_2 acima de 900°C em atmosfera inerte [48]. Neste sentido alguns métodos tem sido utilizados para sintetizar CuFeO_2 com altas áreas superficiais e outros com o objetivo de sintetizá-la a temperaturas mais baixas, uma vez que as aplicações práticas dos filmes de óxidos requerem o uso de substratos de vidro convencionais, que não são estáveis acima 450°C .

As propriedades de CuFeO_2 , sintetizada por coprecipitação em estado sólido, foram estudadas de acordo com a produção de hidrogênio pela fotodissociação da água a partir de uma solução de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sobre irradiação de luz visível [20]. Os óxidos de Fe(III) e Cu(II) foram dissolvidos em ácido nítrico e evaporados em banho de areia e o pó resultante foi aquecido primeiro a 600°C e posteriormente a 920°C . O material obtido apresentou boa estabilidade química com E_{bg} de 1,34 eV e V_{bp} de 0,1 V. O pico de velocidade de evolução de H_2 ocorreu a pH 13,60 por um grão de catalisador de 1 mm de diâmetro a 50°C e diminui a zero, abaixo de pH 8, devido à capacidade de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ liberar gradualmente enxofre em

meio ácido. Os íons $S_2O_3^{2-}$ são oxidados a SO_3^{2-} e, subsequentemente, a SO_4^{2-} e $S_2O_6^{2-}$ e a troca eletrônica ocorre via mediação de estados de superfície. A quantidade de H_2 aumenta com a diminuição da área de superfície específica, até que atinge a largura da faixa da região de carga espacial. O aumento na geração de H_2 com a temperatura foi atribuído a mobilidade eletrônica ativada. A velocidade de troca da reação eletroquímica também é responsável, mas com um menor grau. O transporte de portadores de carga na $CuFeO_2$ é a etapa determinante da velocidade. A mobilidade eletrônica ainda pode controlar a velocidade geral na qual causa uma correlação entre a concentração de elétrons livres e a produção de H_2 que irá ocorrer.

O efeito da estequiometria do oxigênio em $CuFeO_2$ em forma de pó sintetizado pela mistura de óxidos de Fe (III) e Cu (I) por reação em estado sólido foi investigado [49]. Os reagentes foram misturados e aquecidos a 900 °C por 24h em fluxo de argônio para obtenção de $CuFeO_2$, que foi posteriormente recozida até temperaturas entre 0 °C e 800 °C a 150 °C/h. O estudo da reatividade ao oxigênio revelou que estes pós são facilmente oxidados. A oxidação dos íons cuprosos por aquecimento leva a intercalação de oxigênio a partir de 400 °C até cerca de 500 °C. Acima de 500 °C a oxidação conduz ao espinel $CuFe_2O_4$ e à precipitação de CuO . Medições elétricas comparativas mostram que a oxidação dos íons cuprosos leva a uma diminuição da resistividade, devido a formação dos pares Cu^+Cu^{2+} o que favorece saltos eletrônicos nos planos do cobre.

Experimentos de alta pressão à temperatura ambiente até cerca de 10 GPa revelou que $CuFeO_2$ sintetizada por reação em estado sólido apresenta uma compressão anisotrópica da célula unitária [50]. Os óxidos de Fe (III) e Cu (II) foram aquecidos a 800 °C por 15h em ar e posteriormente a 950 °C por 24 h em fluxo de nitrogênio. A razão c/a aumentou com o aumento da pressão sendo o eixo a 3,9 vezes mais compressível que o eixo c . Nenhuma transformação de fase foi observada até esta pressão.

$CuFeO_2$ foi sintetizada por reação em estado sólido a 1000 °C durante 48 h sob atmosfera de argônio [51]. A intercalação de lítio na estrutura de $CuFeO_2$ foi investigada como material catódico em uma bateria de Li, $Li/CuFeO_2$. Quando ciclado entre 1 e 3 V, uma capacidade de descarga de 580 mAh/g foi observada com intercalação de 3,25 mol de Li. Quando descarregados a menor tensão de 10 mV, uma grande capacidade de descarga de 1600 mAh/g foi

observada, com intercalação de pelo menos 6 mol de Li por fórmula unitária de CuFeO_2 .

A eletrodeposição catalítica de uma variedade de íons metálicos M^{2+} (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{2+}) de interesse ambiental foi realizada sob luz visível em suspensão aquosa de CuFeO_2 , sintetizada por coprecipitação química em estado sólido [48]. Nitrato de Fe (III) e óxido de Cu (II) foram dissolvidos em ácido nítrico e desidratados em banho de areia. O pó resultante foi então triturado e calcinado a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h em atmosfera de ar. As constantes de rede encontradas foram $a = 303,3\text{ pm}$ e $c = 1713,6\text{ pm}$, com tamanhos dos cristais de $\sim 20\text{ nm}$ e área superficial específica de $58\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. A E_{bg} foi estimada em $1,32\text{ eV}$, o V_{bp} encontrado foi de $0,16\text{ V}_{\text{SCE}}$. No escuro a delafossita exibiu uma estabilidade química a longo prazo com uma taxa de corrosão de $1,3 \cdot 10^{-8}\text{ mol m}^2\text{ ano}^{-1}$ em KCl 1M. Os íons Ag^+ são ligeiramente fotoeletrodepositado devido a sua baixa adsorção e potencial positivo. Em contraste, Cu^{2+} e Cd^{2+} são eficientemente reduzidos devido à forte adsorção no escuro. A deposição de metal prossegue competitivamente com a redução de água e desacelera-se ao longo do tempo. A melhor evolução fotocatalítica de H_2 ($0,18\text{ ml g}^{-1}\text{ min}^{-1}$) foi obtida em solução contendo Cd^{2+} (30 ppm).

A fotoeletrodeposição de Cd^{2+} foi realizado em suspensão aquosa de CuFeO_2 sintetizada pela técnica sol-gel em que a área de superfície específica é aumentada em função da alta razão superfície/massa [47]. CuFeO_2 foi identificada em sínteses realizadas em temperaturas superiores a $950\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de nitrogênio. O potencial de início da fotocorrente ($0,35\text{ V}_{\text{SCE}}$) é próximo ao V_{bp} ($0,23\text{ V}_{\text{SCE}}$) e a posição da BC ($-0,93\text{ V}_{\text{SCE}}$) é suficientemente negativa para reduzir o Cd^{2+} . A deposição ocorreu em menos de uma hora, acima do qual uma tendência no sentido de saturação foi observada. A fotoeletrodeposição torna-se desfavorecida devido a evolução de hidrogênio, sendo esta a principal razão para a regressão na deposição de Cd^{2+} .

Filmes finos de CuFeO_2 foram depositados sobre substratos de quartzo por processo de sol-gel e calcinados em duas etapas [52]. Os filmes produzidos pelo processo sol-gel foram calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h em ar e depois calcinados entre $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h em atmosfera de N_2 . Padrões de difração de raios-X mostrou que os filmes derivados do processo sol-gel e calcinados em ar apresentaram fases de CuO e CuFe_2O_4 . Quando os filmes foram calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ em N_2 , uma fase adicional de CuFeO_2 foi detectada. A

temperaturas de calcinação acima de 650 ° C em N₂, uma fase única de CuFeO₂ foi encontrada. A composição química dos filmes sintetizados, determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X, estavam perto de sua estequiometria. As características do tipo p dos filmes de CuFeO₂ foram confirmados pelos coeficientes de Hall e Seebeck positivos. As condutividades elétricas para os filmes calcinados a 650 °C e 700 °C foram de 0,28 S cm⁻¹ e 0,36 S cm⁻¹, respectivamente, em N₂, e as concentrações dos portadores de carga de 1,2 × 10¹⁸ cm⁻³ e de 5,3 × 10¹⁸ cm⁻³, respectivamente.

CuFeO₂ nanoestruturada foi sintetizada através de um simples método sol-gel a temperaturas de 650-850 °C sob argônio para uso em ânodos de baterias de Li [53]. Os efeitos da temperatura de processamento sobre o tamanho de partícula e do desempenho eletroquímico foram investigados. O tamanho das partículas apresentou um efeito significativo sobre o desempenho eletroquímico. Os resultados eletroquímicos mostraram que a amostra sintetizada a 650 °C apresenta o melhor desempenho de ciclismo, mantendo uma capacidade específica de 475mAh g⁻¹ para além de 100 ciclos, com uma fadiga de capacidade de menos de 0,33% por ciclo.

O crescimento de filmes finos de CuFeO₂ em substrato de vidro convencional por pulverização catódica de radiofrequência é descrito [46]. A deposição, realizada a temperatura ambiente, levou a uma fase não cristalina com rugosidade muito baixa e de alta densidade. Os filmes apresentaram boa cristalização após tratamento térmico a 450 °C por 4 h em atmosfera inerte. A condutibilidade eléctrica dos filmes foi de 1 mS cm⁻¹. A E_g de transição direta foi estimada em 2 eV.

O primeiro sucesso de crescimento de monocristais de CuFeO₂ por uma técnica de zona flutuante foi descrito por Zhao et. al. [54]. Cristais típicos de 5-8 mm de diâmetro e 10-30 mm de comprimento foram obtidos a partir de Fe₂O₃ e Cu₂O como materiais de partida com razão molar de 1:1. Difração de raios-X revelou boa cristalinidade. Medições de composição, estrutura e densidade de monocristais de CuFeO₂ crescidos sob atmosferas de CO₂, Ar e Ar contendo oxigénio (Ar + 0,5% O₂, Ar + 1% O₂, e Ar + 2% O₂) pelo método de zona flutuante também foram realizadas [41]. O cristal cultivado em Ar + 0,5% O₂ apresentou composição estequiométrica, enquanto atmosferas redutoras e oxidantes resultaram em monocristais de CuFeO₂ não estequiométricos em relação ao oxigênio. Com o

aumento no teor de oxigênio, o eixo a estendeu-se de 3,0311 a 3,0325 Å, e o eixo c foi comprimido de 17,154 a 17,149 Å, enquanto a simetria da estrutura não foi alterada.

Cristais de CuFeO_2 foram sintetizados através de uma rota hidrotermal utilizando propionaldeído como agente redutor [55]. Os cristais de CuFeO_2 obtidos mostraram eficiência promissora na inativação de bacteriófagos Qb, utilizados como modelo para o vírus da gripe. Verificou-se que os cristais sintetizados a 180 °C por 64 h e depositados em forma de filmes sobre substratos de vidro alcançaram uma razão de inativação do fago de cerca de 10^{-8} após 4 h de contato no escuro. CuFeO_2 também apresentou uma boa estabilidade química em condição levemente ácida. O estudo mostrou que CuFeO_2 pode ser usado como um novo material antimicrobiano.

A eletrodeposição foi utilizada para preparar eletrodos de filmes finos de CuFeO_2 para o uso como um fotocátodo em uma célula solar para a fotodissociação da água [56]. Os filmes foram eletrodepositados catodicamente a partir de uma solução de CuNO_3 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, DMSO e KClO_4 sobre substrato de FTO e calcinados a 650 °C por 1 h em Ar. Os filmes resultantes apresentaram E_g de 1,55 eV, V_{fb} de 0,95 V_{RHE} , borda da BV entre -0,4 e 0,5 V_{RHE} com a borda da BC localizado em um potencial mais negativo do que o potencial de redução de água. A produção fotoeletroquímica de hidrogênio em solução de NaOH 1 M foi confirmada por cromatografia gasosa. A eficiência da conversão de fótons incidentes em corrente em função do comprimento de onda de luz incidente confirmou que CuFeO_2 tem a capacidade de utilizar toda a faixa de luz visível para produzir H_2 a partir da fotodissociação da água.

Filmes finos de CuFeO_2 epitaxiais foram sintetizados sobre substratos de Al_2O_3 (0001) por deposição de laser pulsado [57]. A deposição, realizada a 500 °C e 10 Pa, levou a fase epitaxial com baixa rugosidade e alta densidade.

Estudos fotoeletroquímicos detalhados de monocristais de CuFeO_2 foram relatados pela primeira vez por Omeiri et al. [58]. Os monocristais apresentaram boa estabilidade química, E_g de transição direta de 1,63 eV, V_{bp} de 0,54 V_{SCE} , densidade de portadores de carga de $1,60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e a borda da BV localizada em 5,33 eV abaixo vácuo.

CuFeO_2 na forma de pó foi obtida por síntese de combustão em solução utilizando glicina como combustível [59]. O gel foi aquecido a 200 °C para a reação de combustão, sem nenhum tratamento térmico posterior. O pó apresentou morfologia do tipo coral com área superficial estimada por isoterma de BET de 11,38 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Os óxidos semicondutores que sofrem excitação com luz visível, são bastante atraentes para produção de hidrogênio a partir da fotorredução da água. Devido à posição das bandas da delafossita e os resultados que ela tem apresentado, o presente trabalho objetiva a síntese de filmes finos de CuFeO_2 por eletrodeposição pulsada. Este trabalho também avalia os efeitos de diferentes combustíveis na presença e na ausência do Tween 80[®] como surfatante na síntese de CuFeO_2 na forma de pó nanoestruturado por síntese de combustão em solução e as atividades fotocatalíticas dos pós obtidos pela reação de descoloração do azul de metileno.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo a síntese de filmes finos de CuFeO_2 através do método de eletroprecipitação pulsada e de CuFeO_2 na forma de pó nanoestruturado pelo método de síntese de combustão em solução e sua caracterização física e fotocatalítica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os potenciais mais adequados para eletroprecipitação de filmes finos de CuO e Fe_2O_3 .
- Determinar a proporção molar Cu/Fe mais adequada da solução precursora para eletroprecipitação de CuFeO_2 .
- Sintetizar filmes finos de CuFeO_2 por eletroprecipitação a potencial fixo e pulsado.
- Caracterizar os filmes obtidos.
- Sintetizar CuFeO_2 na forma de pó nanoestruturado por SCS utilizando separadamente ácido cítrico, alanina, glicina e uréia como combustíveis na ausência e na presença de Tween 80[®] como surfatante.
- Caracterizar os pós obtidos.
- Avaliar o efeito fotocatalítico de CuFeO_2 sintetizado por SCS com os diferentes combustíveis e o Tween 80[®] na descoloração do azul de metileno sob irradiação solar.

4 SÍNTESE DE CuFeO_2 POR ELETROPRECIPITAÇÃO

Este capítulo descreve a síntese e a caracterização de filmes finos de CuFeO_2 por eletroprecipitação a potencial fixo e pulsado via redução de nitrato para comparação dos dois métodos. Para isto foram eletroprecipitados filmes finos de CuO e de Fe_2O_3 para determinação dos potenciais mais adequados para a precipitação dos metais. A partir destes potenciais foram eletroprecipitados filmes finos de CuFeO_2 em soluções com razão molar Cu/Fe de 1:1 e 3:1 para a determinação da razão molar Cu/Fe mais adequada para eletroprecipitação de CuFeO_2 .

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Para determinação dos potenciais mais adequados para eletroprecipitação de Cu^{2+} e Fe^{3+} foram realizadas voltametrias lineares das soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10 mM (Synth P.A.) + NaNO_3 100 mM (Synth P.A.) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM (Synth P.A.) + NaNO_3 100 mM entre 0 V e -1 V com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} utilizando eletrodos de óxido de estanho dopado com índio (ITO) com área submersa de 1 cm^2 . Os eletrodos foram previamente limpos com detergente neutro, enxaguados com água deionizada, mergulhados em acetona (Biotec 99,5 %) e posteriormente em álcool isopropílico (Biotec 99,5 %), ambos em ebulição, por 5 minutos e colocados em ultrassom por 30 minutos após cada banho. Estas voltametrias, assim como todas as medidas eletroquímicas, foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB 84057, versão 4.9 em uma célula eletroquímica de compartimento único com um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol.L^{-1}) como eletrodo de referência e um fio de platina de 0,5 mm de diâmetro e 2 cm de comprimento como contra eletrodo.

Filmes de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ foram eletroprecipitados catodicamente a partir das soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10 mM + NaNO_3 100 mM e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM + NaNO_3 100 mM, respectivamente, em potenciais próximos aos apresentados pelas voltametrias lineares.

Após determinado os melhores potenciais para eletroprecipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, filmes de delafossita foram eletroprecipitados catodicamente a partir de uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10 mM + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM + NaNO_3 100 mM.

Para a eletroprecipitação em potencial fixo foi aplicado um potencial de -0,9 V por 300 s e para a eletroprecipitação em potencial pulsado foram aplicados pulsos de potenciais de -0,9 V e -0,1 V por 2 segundos durante 300 segundos. Os filmes resultantes foram calcinados em forno tipo mufla (EDGCON 1P) a 600 °C sob condições atmosféricas durante 1h com taxa de aquecimento de 10 ° C / min e resfriados em fluxo de ar.

As análises químicas foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X utilizando um espectrômetro Shimadzu modelo EDX-720 com atmosfera de ar, colimador de 3 mm, com alvo do tubo de raios-X de Rh, tensão de 50 kV e corrente de 200 μ A. Os padrões de difração de raios-X dos filmes resultantes foram realizados utilizando um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 Å), acoplado a um filtro de níquel para eliminação da radiação $\text{CuK}\beta$. A tensão aplicada e a corrente foram de 30 kV e 20 mA, respectivamente, com avanço regular de $0.05^\circ \text{ s}^{-1}$ durante a varredura.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas por um microscópio PHILIPS Quanta 200-FEI com voltagem aplicada de 30 kV. Para garantir a condução elétrica dos filmes uma camada de ouro foi depositada sobre as amostras (cerca de 35 nm). Para avaliação das propriedades ópticas dos filmes o espectro de absorção foi obtido na faixa do UV-Vis (200-800 nm) com um espectrofotômetro Hitachi modelo U-3900 em modo de reflectância difusa.

A quantificação da fotocorrente gerada pelos filmes foi obtida a partir dos dados de voltametria linear realizadas em solução de Na_2SO_4 0,1 M (Synth P. A.) entre os potenciais de -0,5 V e 0,5 V com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} sob incidência de radiação intermitente com intervalos de 5 s empregando uma lâmpada dicróica Philips de 50 W com voltagem aplicada de 12 V. A radiação emitida pela lâmpada apresenta comprimentos de ondas acima de 400 nm e a iluminação dos filmes foi realizada pela parte frontal do substrato contendo o filme depositado, uma vez que a iluminação pela parte posterior do substrato fornece respostas diferentes.

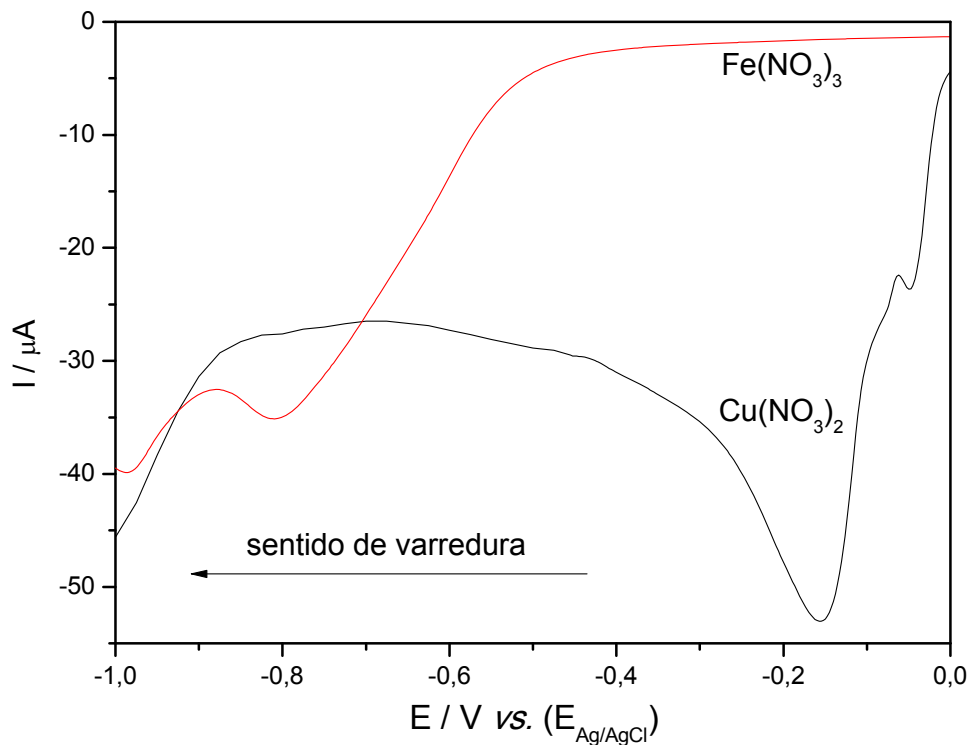
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sob potenciais negativos, a presença de nitrato às soluções provoca o aumento de pH da solução na superfície do substrato devido a sua redução a nitrito com formação de íons hidroxila de acordo com a reação 1 [60].



Este aumento de pH provoca a reação de precipitação dos cátions metálicos na superfície do substrato sob a forma de filmes finos de seus respectivos óxi-hidróxidos, desde que estes sejam insolúveis em solução aquosa. Para determinação dos potenciais mais adequados para redução do nitrato e consequente eletroprecipitação de Cu^{2+} e Fe^{3+} , foram realizadas voltametrias lineares das soluções contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10 mM + NaNO_3 100 mM e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM + NaNO_3 100 mM com eletrodo de ITO, mostradas na figura 12.

Figura 12 – Voltametrias lineares com eletrodo de ITO das soluções contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10 mM + NaNO_3 100 mM e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM + NaNO_3 100 mM.

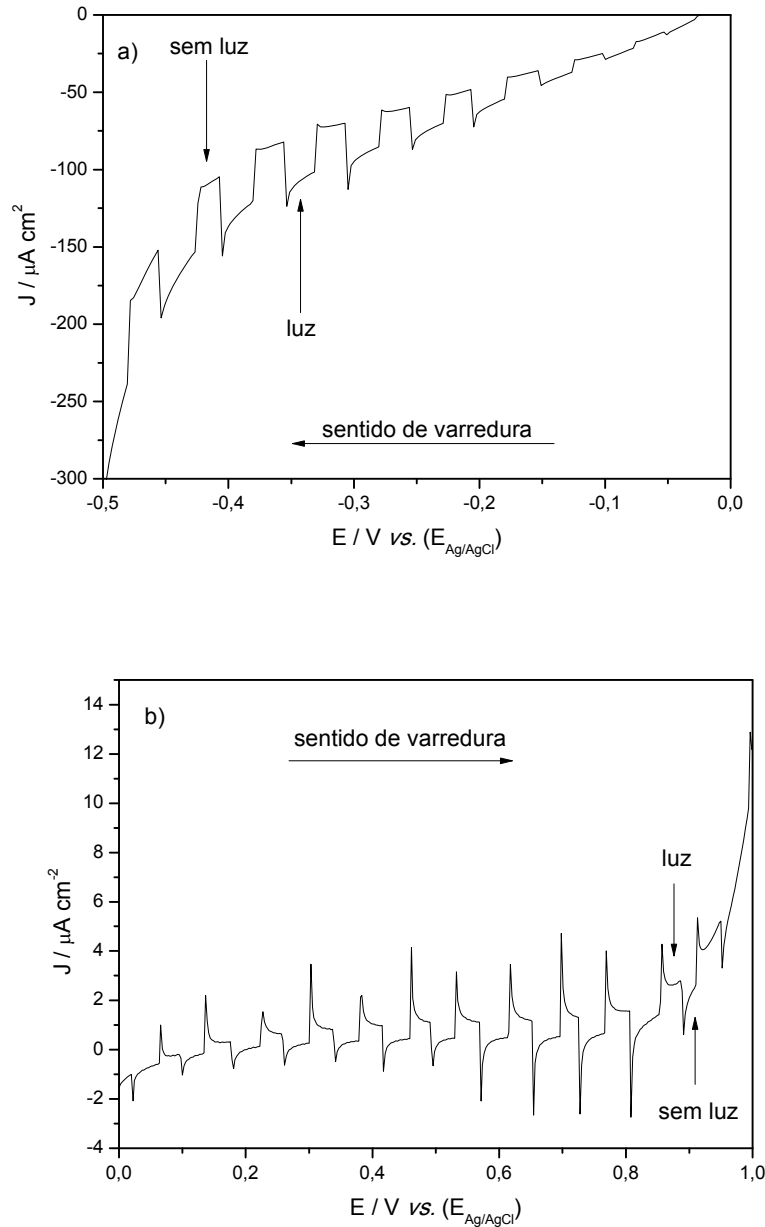


Os picos observados nas voltametrias correspondem à redução do nitrato, com exceção de um pequeno pico em -0,05 V na presença de Cu^{2+} . Na presença de Cu^{2+} o pico de redução é observado em -0,15 V enquanto na presença de Fe^{3+} o pico aparece em -0,75 V. Esta diferença no potencial de redução do nitrato nas duas soluções deve-se à influência dos diferentes cátions metálicos em solução [61]. O pico em -0,05 V na presença de Cu^{2+} corresponde à redução do Cu^{2+} a Cu^+ , sendo o Cu^+ eletroprecipitado como CuOH antes mesmo da redução do nitrato, devido à sua baixa solubilidade em água.

A partir dos valores destes picos de redução determinou-se os valores de -0,1 V, -0,2 V e -0,3 V para a realização da eletroprecipitação dos filmes de Cu(OH)_2 e de -0,7 V, -0,8 V e -0,9 V para a realização da eletroprecipitação dos filmes de Fe(OH)_3 por eletroprecipitação potenciostática, para determinação dos potenciais mais adequados para eletroprecipitação dos filmes pela posterior medida de suas fotocorrentes.

Para a desidratação dos filmes e formação dos óxidos cristalinos, os filmes foram calcinados a 600 °C por 1 h e resfriados sob fluxo de ar. A figura 13 mostra as voltametrias lineares dos filmes com as maiores fotocorrentes obtidas sob irradiação intermitente em Na_2SO_4 0,1M, as quais apresentam a diferença entre a corrente na ausência de irradiação e a fotocorrente em uma mesma varredura [62].

Figura 13 – Voltametrias lineares dos filmes de a) CuO eletroprecipitado a -0,1 V e b) Fe₂O₃ a -0,9 V calcinados a 600 °C sob irradiação intermitente em Na₂SO₄ 0,1M.



O filme de Cu₂O apresenta um aumento na corrente no sentido negativo, ou seja, aumento da corrente catódica, em potenciais abaixo de 0 V na presença de irradiação, apresentando característica inerente aos semicondutores do tipo-p. Por outro lado, o filme de Fe₂O₃ apresenta um aumento na corrente no sentido positivo, ou seja, aumento da corrente anódica, em potenciais positivos na presença de irradiação, apresentando característica semicondutora do tipo-n. Os

valores das fotocorrentes em -0,49 V para os filmes de Cu₂O e em 0,8 V para os filmes de Fe₂O₃ eletroprecipitados nos diferentes potenciais são dados na tabela 1.

Tabela 1 – Fotocorrentes dos filmes de CuO em -0,49 V e de Fe₂O₃ em 0,8 V calcinados a 600 °C.

Filme	Fotocorrente / μA	Filme	Fotocorrente / μA
CuO (-0,1 V)	90	Fe ₂ O ₃ (-0,7 V)	3
CuO (-0,2 V)	50	Fe ₂ O ₃ (-0,8 V)	2
CuO (-0,3 V)	40	Fe ₂ O ₃ (-0,9 V)	9

O filme de CuO eletroprecipitado a -0,1 V apresentou a maior fotocorrente, enquanto para o Fe₂O₃ a maior fotocorrente foi obtida pelo filme depositado a -0,9 V. Portanto, estes foram os valores de potenciais determinados para a eletroprecipitação simultânea de Cu²⁺ e Fe³⁺ para a síntese de filmes finos de CuFeO₂ pela aplicação de potencial pulsado. Para efeito de comparação a eletroprecipitação também foi realizada pela aplicação de potencial fixo de -0,9 V.

Pelo fato do produto de solubilidade do Cu(OH)₂ ($K_{ps} = 4,8 \cdot 10^{-20}$) ser cerca de 20 ordens de grandeza maior que a do Fe(OH)₃ ($K_{ps} = 2 \cdot 10^{-39}$) as eletroprecipitações foram realizadas em soluções contendo razões molares de Cu²⁺/Fe³⁺ de 1:1 e 3:1. Os filmes resultantes foram analisados por EDX após o tratamento térmico para determinação da razão atômica Cu/Fe realmente eletroprecipitadas. A tabela 2 apresenta as proporções atômicas de Cu e Fe e as razões Cu/Fe nos filmes calcinados e eletroprecipitados a partir das duas soluções em potencial fixo e pulsado.

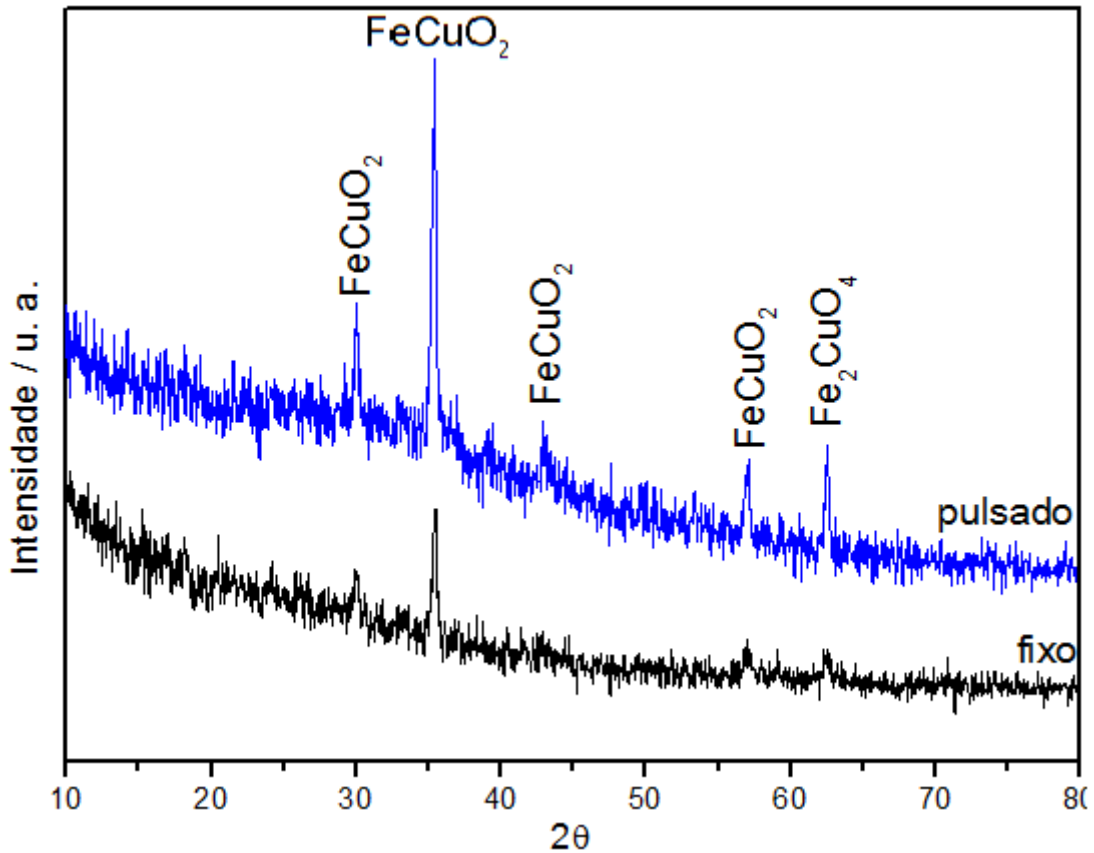
Tabela 2 – Proporções atômicas de Cu e Fe e razões Cu/Fe nos filmes calcinados a 600 °C.

Filme	Cu / %	Fe / %	Razão Cu/Fe
Pulsado 1:1	6,881	8,638	0,80
Pulsado 3:1	9,830	4,711	2,09
Fixo 1:1	8,773	8,709	1,01
Fixo 3:1	25,559	9,993	2,56

Os dados de EDX mostram que as razões Cu/Fe nos filmes eletroprecipitados a potencial fixo apresentaram-se maiores que nos filmes eletroprecipitados a potencial pulsado, ou seja, em potencial fixo houve uma maior eletroprecipitação de Cu. Esta maior quantidade de Cu já era esperado, uma vez que o potencial de $-0,9\text{ V}$ é muito mais negativo que o valor necessário para a eletrodeposição do Cu^{2+} . Os filmes eletroprecipitados em solução de 1:1 apresentou razão Cu/Fe próxima a da solução e da ideal para a síntese de CuFeO_2 , ou seja, de 1:1. Isto indica que a diferença de solubilidade dos óxi-hidróxidos não foi determinante na velocidade de eletroprecipitação dos cátions. Os filmes sintetizados em solução de 3:1 apresentou uma deficiência de Cu em relação à composição da solução a partir da qual foram sintetizadas, podendo estar associado à maior solubilidade do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em relação ao $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Portanto os testes procederam-se apenas para os filmes eletroprecipitados nas soluções contendo a razão Cu/Fe de 1:1.

A figura 14 mostra os difratogramas dos filmes obtidos por potencial fixo e pulsado. Os dois filmes apresentaram difratogramas parecidos e mostram que para a temperatura na qual eles foram calcinados os filmes são formados por dois compostos. Além dos picos relacionados à fase CuFeO_2 , (JCPDS 034-0425) os difratogramas apresentaram um pico relacionado ao CuFe_2O_4 (JCPDS 074-1953), indicando que a temperatura de calcinação não foi suficiente para a completa formação da CuFeO_2 . No entanto o filme eletroprecipitado por potencial pulsado apresentou maiores intensidades dos picos que as do filme eletroprecipitado por potencial fixo, sugerindo uma maior cristalinidade.

Figura 14 – Difratomogramas de raios-x dos filmes eletroprecipitados a potencial fixo e pulsado calcinados a 600 °C.

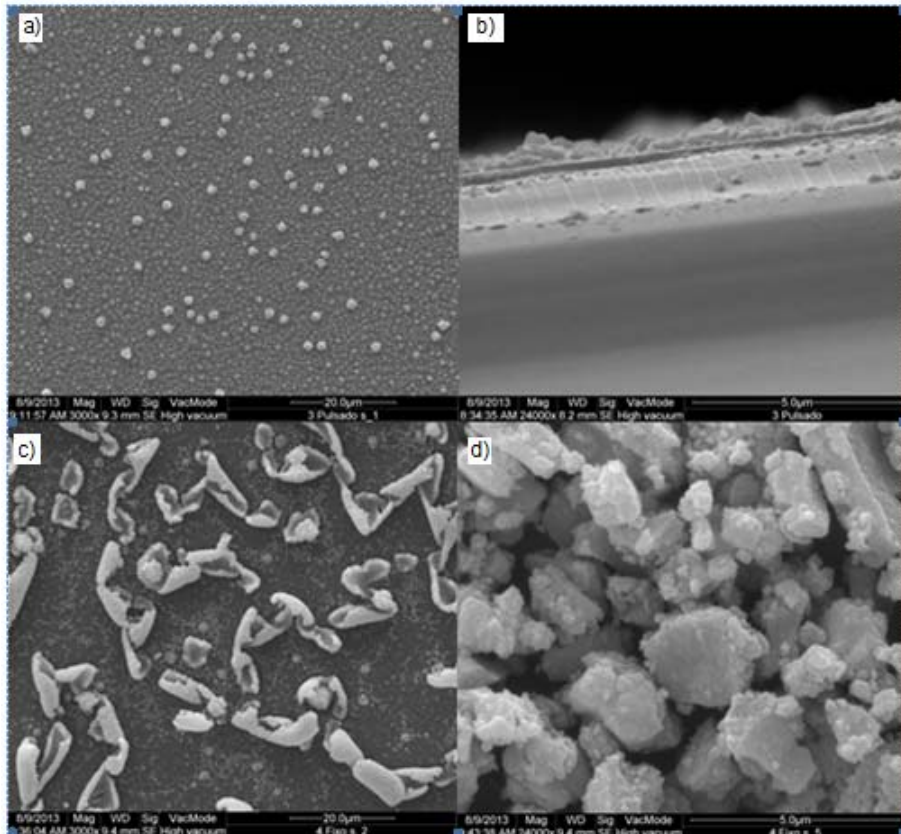


A figura 15 mostra as imagens de MEV da superfície dos filmes eletroprecipitados em potencial fixo e pulsado e a seção transversal do filme eletroprecipitados em potencial pulsado. O filme obtido a potencial pulsado apresenta partículas esféricas de aproximadamente 200 nm de diâmetro, com alguns espaços não cobertos entre elas, formando uma camada homogeneamente distribuída com algumas aglomerações dessas partículas iniciando a formação de uma nova camada. A imagem da seção transversal mostra que o filme apresenta uma espessura média de aproximadamente 300 nm, mais que o dobro da maior espessura dos filmes obtidos por Choi sobre substratos de FTO por eletroprecipitação, que alcançaram apenas 130 nm devido à baixa condutividade dos filmes [56]. Este valor é da ordem da região de carga espacial, que varia entre 10 nm e 1 µm. Isto permite que o campo elétrico de junção atravessasse toda a extensão do filme, aumentando a eficiência da separação dos pares elétrons/buracos [63].

O filme eletroprecipitado a potencial fixo apresentou uma morfologia bastante diferente. Ao ser calcinado o filme sofreu fissuras e os pedaços enrolaram-

se se desprendendo do substrato. Isto expôs a superfície posterior do filme diminuindo o seu contato com o substrato. A espessura do filme, estimada a partir dos pedaços do filme desprendidos do substrato, é de aproximadamente 940 nm.

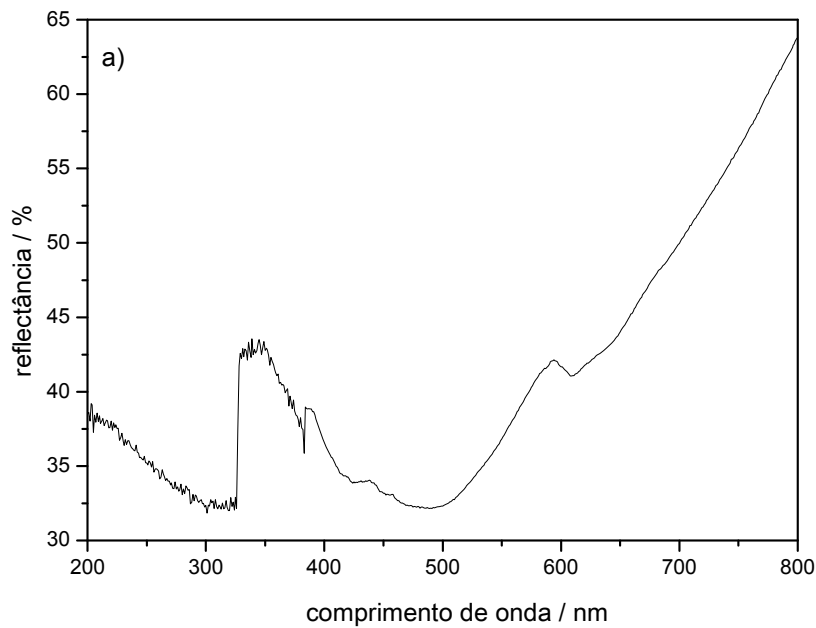
Figura 15 – Imagens de MEV dos filmes: a) superfície e b) seção transversal do filme obtido a potencial pulsado e c) e d) superfície do filme obtido a potencial fixo calcinados a 600 °C.

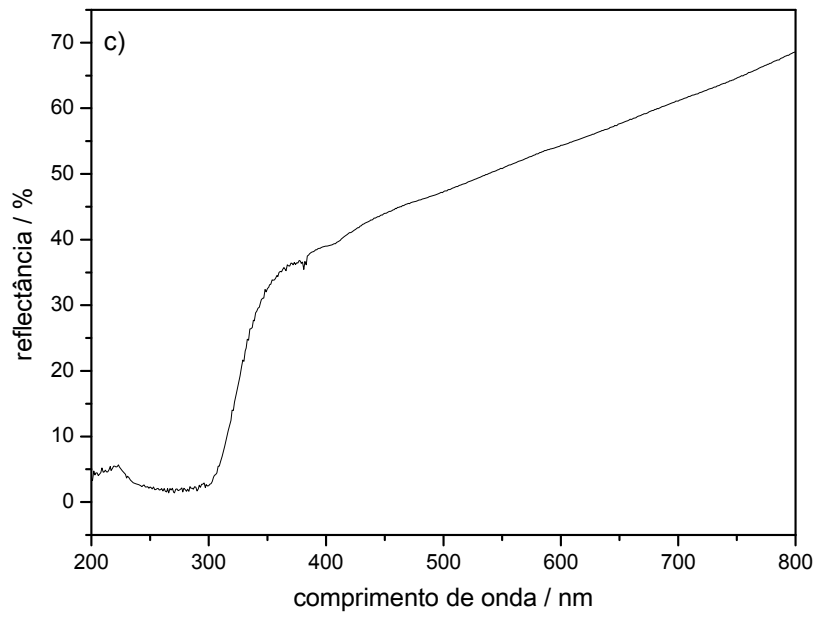
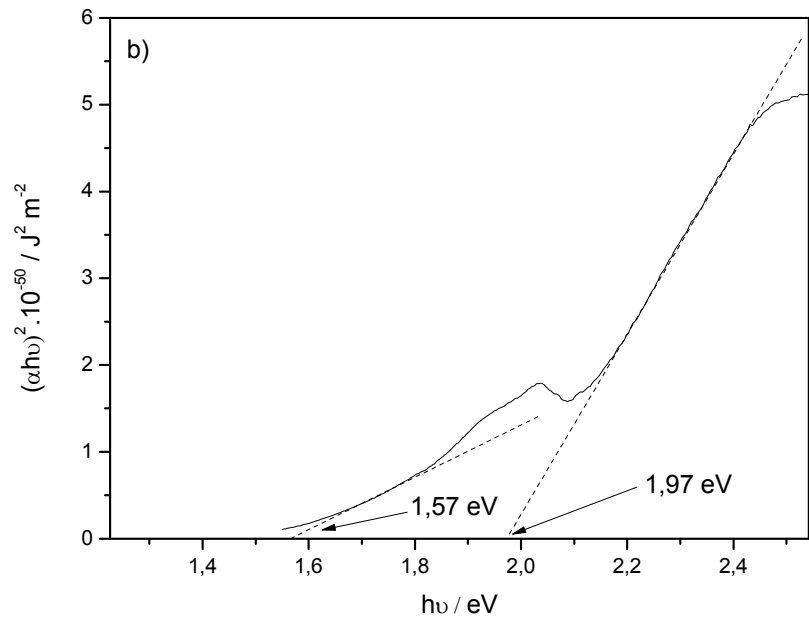


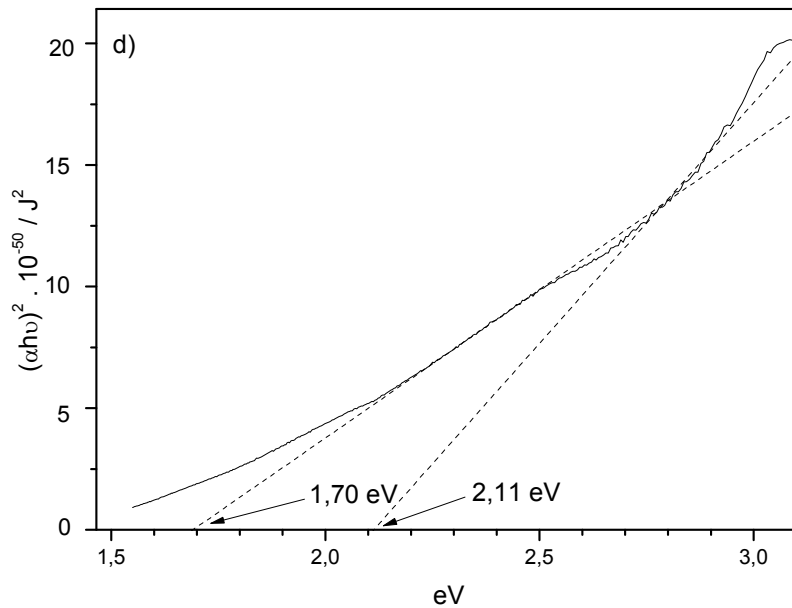
Os espectros de reflectância difusa dos filmes são mostrados na figura 16. Também é mostrada a determinação das E_{bg} dos filmes obtidas pelo coeficiente de absorção expresso pela função de Kubelka-Munk a partir dos espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS. Considerando a natureza direta da transição da E_{bg} seu valor pode ser avaliado com boa aproximação pelo gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ e a extrapolação da faixa linear próxima à borda de absorção ao eixo da energia da radiação. Os gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ para os filmes apresentam duas faixas com comportamentos lineares relacionadas às E_{bg} dos filmes. Para o filme eletroprecipitado a potencial pulsado a extrapolação dessas faixas ao eixo da energia da radiação fornecem os valores de 1,57 e 1,97 eV, correspondentes à CuFeO_2 e CuFe_2O_4 , respectivamente. Para o filme

eletroprecipitado a potencial fixo os valores encontrados são de 1,70 e 2,11 eV, correspondentes à CuFeO_2 e CuFe_2O_4 , respectivamente. Estes valores estão de acordo com as fases apresentadas pelos difratogramas e com os resultados encontrados na literatura que são de 1,32 a 2,0 eV para CuFeO_2 [46, 48] e de 1,9 a 2,4 eV para CuFe_2O_4 [64, 65].

Figura 16 – Espectros de reflectância difusa UV-VIS e avaliação das E_{bg} dos filmes obtidos a potencial pulsado (a e b) e fixo (c e d) calcinados a 600 °C.







A figura 17 mostra as voltametrias lineares dos filmes obtidas sob irradiação intermitente. Como esperado as correntes apresentaram um aumento no sentido negativo, ou seja, aumento da corrente catódica, na presença de irradiação apresentando características de fotocátodo, uma característica inerente à semicondutores do tipo-p. O filme eletroprecipitado por potencial pulsado apresentou uma diferença entre as correntes na ausência e na presença de radiação em -0,45 V de 36 μA , 4 vezes maior que a diferença entre as correntes do filme eletroprecipitado por potencial fixo, que é de 9 μA .

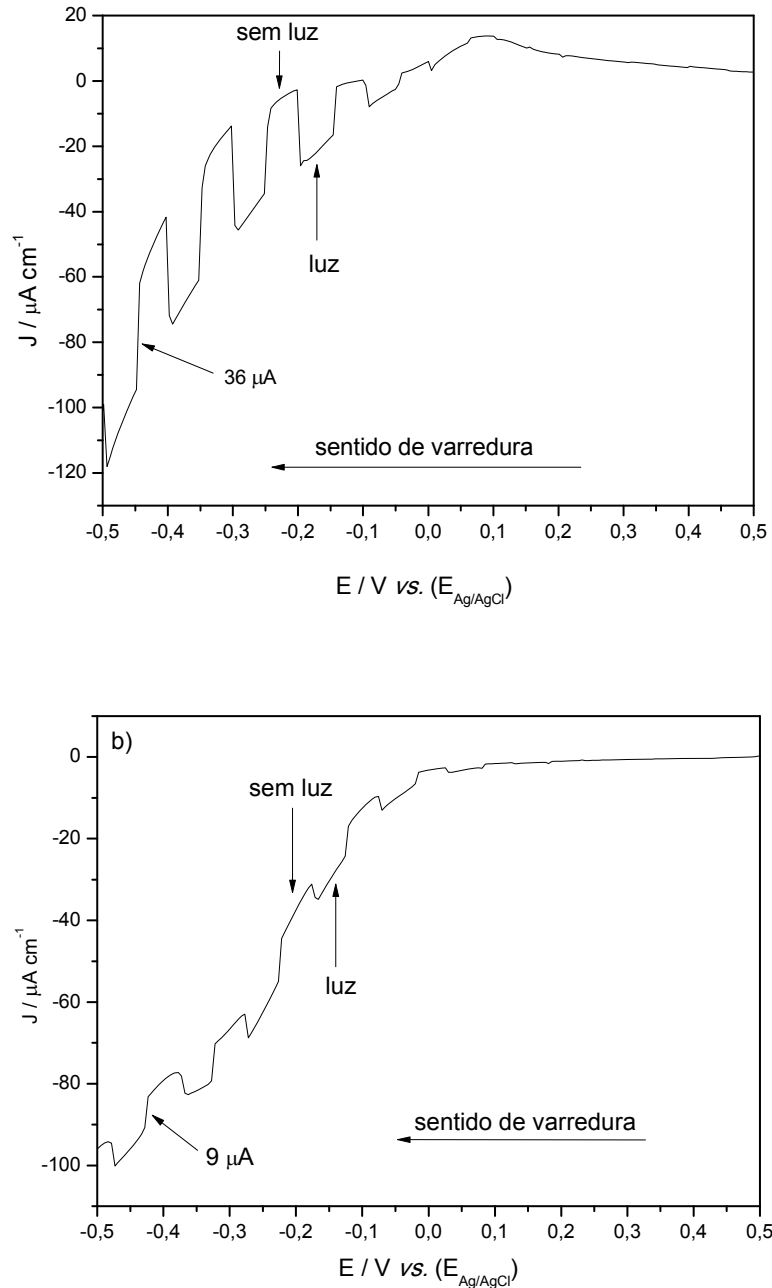
A energia das bordas das BV e BC na escala de energia absoluta podem ser determinadas pelas seguintes relações:

$$E_{bv} = -(V_{bp} + 4,5) - \Delta E_f$$

$$E_{bc} = E_{bv} + E_{bg}$$

em que E_{bv} e E_{bc} são as energias das bordas das bandas de valência e de condução, V_{bp} o potencial de banda plana em relação ao ENH e ΔE_f a diferença entre E_F e o E_{bv} .

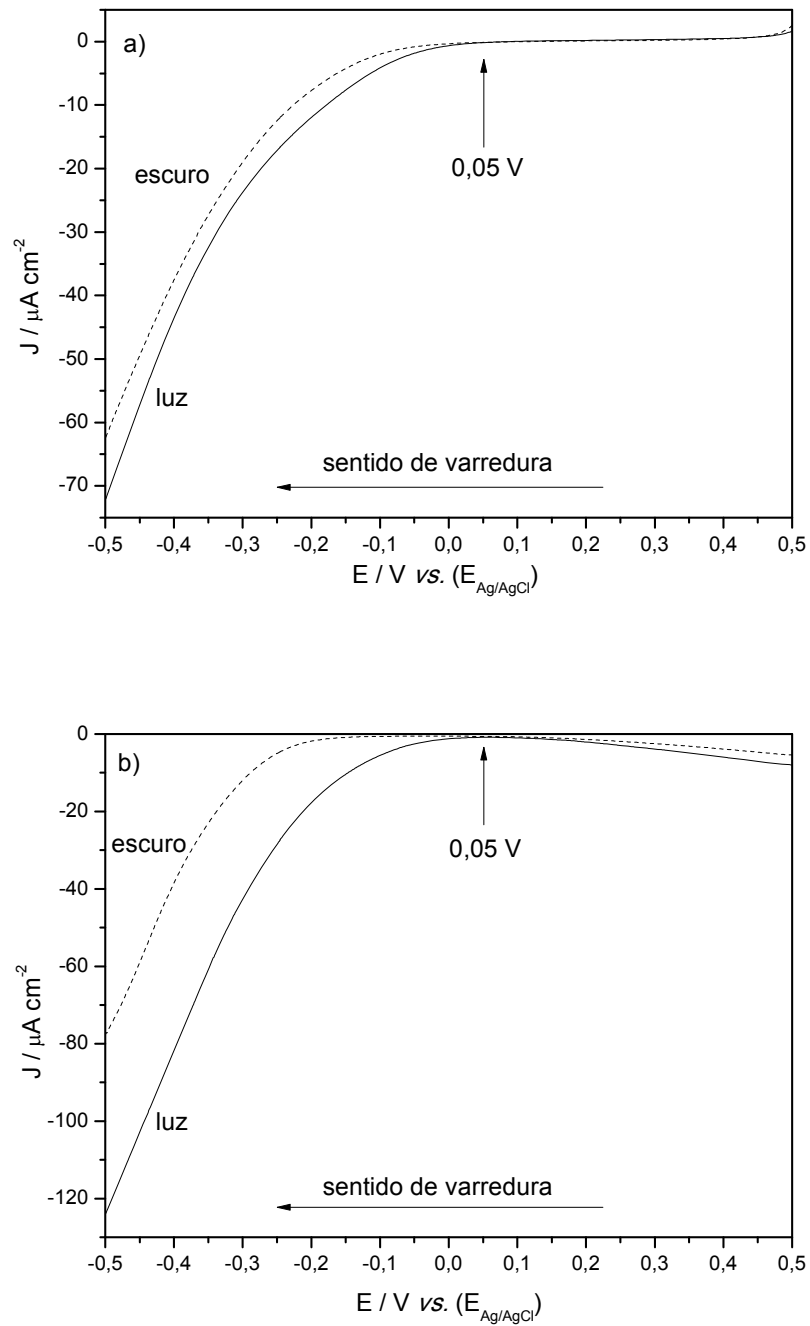
Figura 17 – Voltametrias lineares dos filmes eletroprecipitados a potencial a) pulsado e b) fixo calcinados a 600 °C sob irradiação intermitente em Na_2SO_4 0,1M.



Quando a interface entre um semiconductor do tipo p e o eletrólito é irradiada ocorre um aumento de corrente para valores de potenciais menores que o V_{bp} . O potencial no qual se inicia este aumento de corrente é tomado como o V_{bp} . A figura 18 mostra as correntes na luz e no escuro e a determinação dos V_{bp} dos

filmes. Os valores obtidos foram de 0,05 V vs. Ag/AgCl para os dois filmes e 0,26 V vs. ENH.

Figura 18 – Correntes na luz e no escuro para os filmes eletroprecipitados a potencial a) fixo e b) pulsado calcinados a 600 °C.



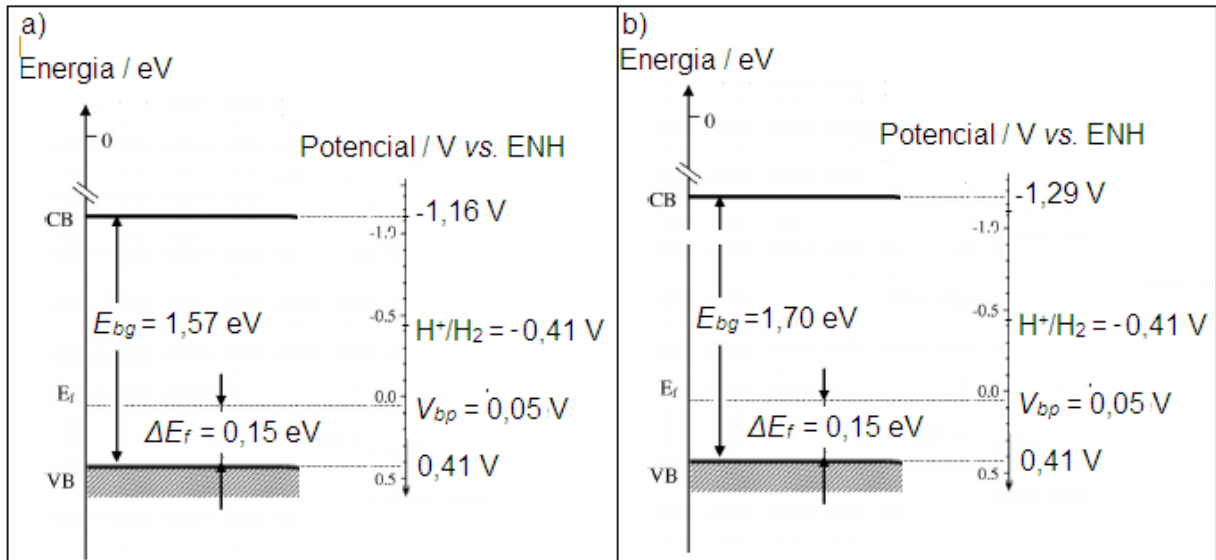
O valor de ΔE_f pode ser obtido a partir de medidas termoelétricas. O coeficiente angular de um gráfico de S , coeficiente Seebeck, em função da temperatura fornece o valor de ΔE_f conforme a equação:

$$S = \frac{k \Delta E_f}{e k T}$$

em que S é o coeficiente de Seebeck, k a constante de Boltzmann, ΔE_f a diferença de energia entre a E_f e E_{BV} , T a temperatura e e a carga do elétron.

O valor de ΔE_f para a delafossita encontrado na literatura é de 0,15 eV [48, 58]. Portanto os valores de E_{bv} e E_{bc} para o filme eletroprecipitado a potencial pulsado são -4,91 eV e -3,34 eV, respectivamente, e seus potenciais eletroquímicos são 0,41 V e -1,16 V vs. ENH, e para o filme eletroprecipitado a potencial fixo são -4,91 eV e -3,21 eV, respectivamente, e seus potenciais eletroquímicos são 0,41 V e -1,29 V vs. ENH. Os diagramas de energia das bandas são mostrados na figura 19.

Figura 19 - Diagramas de energia das bandas dos filmes eletroprecipitados em potencial a) pulsado e b) fixo calcinados a 600 °C.



O potencial de redução do par H^+/H_2 em pH 7 é -0,41 V vs. ENH. Este potencial é menos negativo que os potenciais das BC dos filmes, portanto, os elétrons fotoexcitados para a BC possuem energia suficiente para a redução do H^+ a H_2 . Por outro lado os potenciais das BV dos filmes apresentam potenciais menos

positivos que o potencial de redução do par O_2/H_2O em pH 7, que é de 0,81 V vs. ENH. Isto significa que as BV dos filmes não podem receber os elétrons da oxidação da água e, portanto, os filmes não são termodinamicamente capazes de produzir hidrogênio a partir da fotorredução da água sem auxílio externo. Para que isto possa ocorrer um agente redutor com potencial de redução entre -0,41 V e 0,41 V vs. deve ser adicionado à solução ou os filmes podem ser acoplados a outros semicondutores com E_{bv} menores que o potencial de redução do oxigênio.

Como esperado, o filme obtido em potencial pulsado apresentou vantagens estruturais e elétricas em relação ao filme obtido em potencial fixo. A técnica de eletrodeposição pulsada é muito influenciada por parâmetros elétricos gerados pelas trocas de cargas entre o eletrodo e o eletrólito e pela carga e descarga da dupla camada elétrica. Isto produz mudanças significativas na forma de nucleação e crescimento dos cristais, comparativamente com aqueles obtidos a partir de eletrodeposição com corrente contínua [66,67]. Durante o processo de eletrodeposição pulsada ocorre uma alta velocidade de nucleação e um lento crescimento dos cristais existentes, levando à formação de filmes com menores defeitos estruturais e maior cristalinidade. Este aumento na nucleação pode estar relacionado ao fato da corrente gerada melhorar a distribuição da corrente, pois a cada novo pulso as regiões de maior e menor densidade de corrente ao longo da superfície do substrato são alteradas iniciando novos núcleos de crescimento.

4.3 CONCLUSÃO

Ambas as eletroprecipitações pulsada e potencioestática apresentaram-se eficazes para a síntese eletroquímica de filmes finos de $CuFeO_2$ via redução de nitrato. Os potenciais mais adequados para eletroprecipitação de Cu e Fe foram -0,1 V e -0,9 V, respectivamente, e melhor razão molar Cu^{2+}/Fe^{3+} mais adequada na solução precursora foi de 1:1, indicando que a diferença na solubilidade dos óxi-hidróxidos não foi determinante na eletroprecipitação dos cátions.

O filme obtido por eletroprecipitação pulsada apresentou-se mais cristalino e homogêneo que o filme obtido por eletroprecipitação a potencial fixo, no entanto, os filmes apresentaram fases de $CuFeO_2$ e $CuFe_2O_4$. Os filmes apresentaram transição direta entre as BV e BC, com E_{bg} correspondente à $CuFeO_2$

de 1,70 eV e 1,52 eV para os filmes eletroprecipitados a potencial fixo e pulsado, respectivamente.

O filme obtido por eletroprecipitação pulsada apresentou fotocorrente (36 μA) 4 vezes maior que o filme eletroprecipitado a potencial fixo (9 μA). Os potenciais eletroquímicos das BV e BC foram de -0,3 e 1,4, respectivamente, para o filme eletrodepositado a potencial fixo e de -0,27 e 1,25 para o filme eletrodepositado a potencial pulsado, indicando que a fotoredução da água pelos filmes necessita de auxílio externo.

5 SÍNTESE DE CuFeO_2 POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

Este capítulo descreve a síntese e a caracterização de CuFeO_2 na forma de pó nanoestruturado obtida por SCS. Primeiramente foram realizadas três sínteses por SCS utilizando ácido cítrico como combustível e uma por síntese em estado sólido para a avaliação da temperatura e da proporção molar combustível/oxidante mais adequadas para as sínteses. Oito novas sínteses foram realizadas utilizando ácido cítrico, alanina, glicina e uréia como combustível na presença e na ausência de Tween 80[®] como surfatante. Por fim, as atividades fotocatalíticas dos pós obtidos foram avaliados pela reação de descoloração do azul de metileno.

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi utilizado separadamente o ácido cítrico, a alanina, a glicina e a uréia como combustíveis e o Tween 80[®] como surfatante. Em todas as sínteses a proporção molar de Cu/Fe utilizada foi de 1:1 e as proporções molares de combustível/metais são referidas à quantidade total de íons Cu^{2+} e Fe^{3+} .

Primeiramente foram realizadas três sínteses utilizando-se apenas o ácido cítrico como combustível: uma síntese em uma proporção molar de combustível/metais de 1:1, uma síntese em uma proporção molar de 2:1, ambas calcinadas a 600 °C, e uma síntese em uma proporção molar de 1:1 calcinada a 1000 °C. Para a obtenção das amostras com proporção de 1:1 foram dissolvidos em água para obtenção de 50 ml de solução 0,302 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Synth P.A.), 0,505 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth P.A.) e 0,480 g de ácido cítrico (Synth P.A.). Para a obtenção das amostras com proporção de 2:1 foram dissolvidos em água 0,302 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,505 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 0,960 g de ácido cítrico. Em seguida, o pH das soluções foi ajustado para 7,00 com a adição de NH_4OH (Synth P.A.). As soluções obtidas foram evaporadas a 80 °C em estufa (Brasdonato modelo 5) por 20 h. Após a evaporação as amostras apresentaram-se na forma de gel, as quais foram calcinadas durante 1 h em mufla (EDGCON 1P) nas temperaturas mencionadas com uma taxa de aquecimento de 10 °C / min, sob condições atmosféricas.

Para efeito de comparação uma síntese em estado sólido (SES) foi realizada. Para esta síntese 0,302 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 0,505 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram misturados, macerados e calcinados durante 1 h em mufla (EDGCON 1P) a 600 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C / min, sob condições atmosféricas.

Novas sínteses foram realizadas utilizando-se separadamente o ácido cítrico, a alanina, a glicina e a uréia como combustíveis na ausência e na presença de Tween 80[®] como surfatante, totalizando 8 novas sínteses. As sínteses foram realizadas em uma proporção molar de combustível/metais de 1:1, com a dissolução em água para obtenção de 50 ml de solução das mesmas massas dos precursores de Cu e de Fe já citadas e de 0,480 g de ácido cítrico (Synth P.A.), 0,223 g de alanina (Sigma-Aldrich 98%), 0,188 g de glicina (Vetec 98,5 %) e 0,150 g de uréia (Nuclear P.A.) nas suas respectivas soluções. Nas soluções preparadas para a avaliação do surfatante ainda foram adicionadas 0,131 g de Tween 80[®] (Acrós Organics P.A.). Em seguida, o pH das soluções foi ajustado para 7,00 com a adição de NH_4OH . As soluções obtidas foram evaporadas a 80 °C em estufa (Brasdonto modelo 5) por 20 h e os géis obtidos foram calcinados durante 1 h em mufla (EDGCON 1P) a 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C / min, sob condições atmosféricas.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analizador termogravimétrico Perkin Elmer modelo TGA 4000 com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de N_2 acoplado a um espectrômetro FT-IR/NIR Perkin Elmer modelo Spectrum Frontier. Os padrões de difração de raios-X das amostras após calcinação foram realizados utilizando um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD, com radiação CuK_α (1.5418 Å), acoplado a um filtro de níquel para eliminação da radiação CuK_β . A tensão aplicada e a corrente foram de 30 kV e 20 mA, respectivamente. A faixa de varredura foi de 10° a 80°, com avanço regular de 0.05° s^{-1} .

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas por um microscópio PHILIPS Quanta 200-FEI com voltagem aplicada de 30 kV. As amostras foram dispersas em fita de carbono seguida por deposição de um filme fino de ouro (cerca de 35 nm) para garantir a condução elétrica das amostras.

As atividades fotocatalíticas das amostras após a calcinação foram avaliadas pela descoloração de solução de azul de metileno. Como fonte de

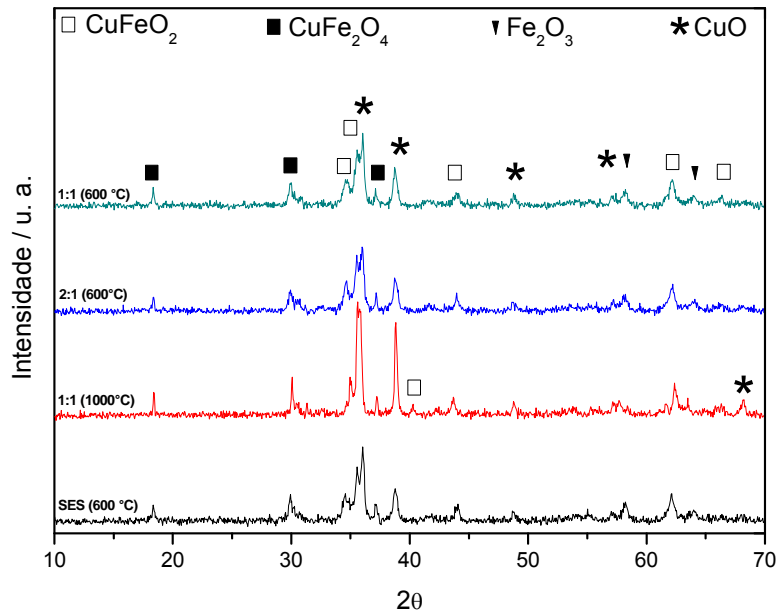
irradiação foi usado a luz solar ($\lambda > 420\text{nm}$). Inicialmente, 20 mg de cada amostra foram adicionadas a 50 ml de solução de azul de metileno $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ (C. I. 52015) em frascos tipo Scott de 50 ml envoltos por folha de alumínio e colocados em ultrassom durante 30 min. Alíquotas de 1,5 ml das soluções foram recolhidas em intervalos de 30 min com o auxílio de uma seringa de plástico, transferidas para tubos de ensaio e centrifugadas durante 3 min a 2000 rpm. A descoloração da solução de azul de metileno foi realizada pela medição da absorvância em 664 nm durante a irradiação. A absorvância foi medida utilizando-se um espectrofotômetro UV-VIS Ocean Optics modelo USB 4000.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a SCS a máxima energia libera é alcançada quando a razão estequiométrica combustível/oxidante é próxima da unidade. Esta síntese também é afetada pelo tipo de combustível e pelas temperaturas de ignição e de calcinação. Portanto, para encontrar uma condição ótima de reação para a síntese da delafossita, as temperaturas de calcinação de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e as proporções molares de combustível/oxidante de 1:1 e 2:1 foram realizadas, utilizando-se ácido cítrico como combustível.

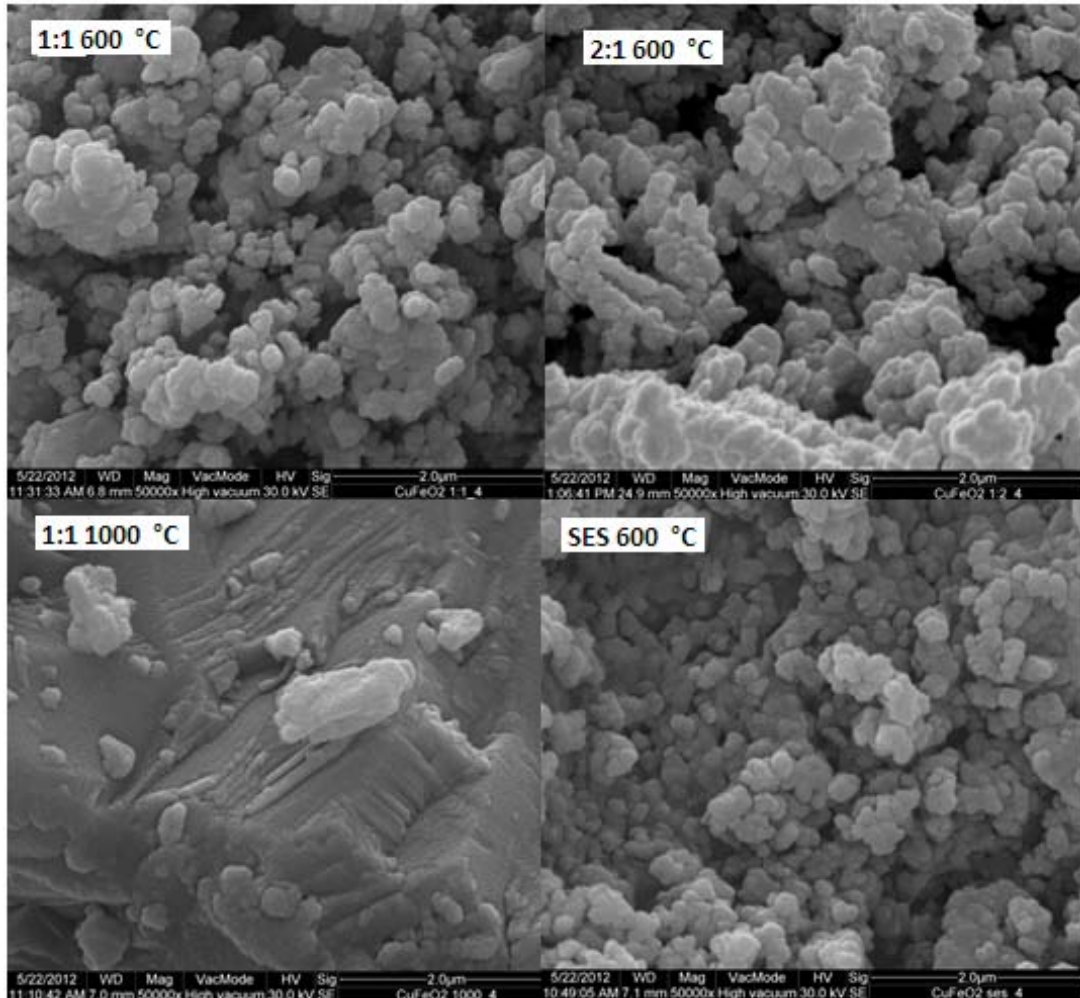
A figura 20 mostra os difratogramas dos pós de delafossita obtidos pelas diferentes sínteses. Apesar de serem observadas algumas diferenças entre os difratogramas as amostras apresentam composições semelhantes, com a amostra calcinada a 1000° C apresentando a intensidade dos picos maior que para as outras amostras. Os picos indexados nos difratogramas sugerem que as amostras são compostas por CuFe_2O_4 , CuFeO_2 , CuO (JCPDS 089-5896) e Fe_2O_3 (JCPDS 089-2810), indicando que a temperatura de calcinação não foi suficiente para a completa reação do CuFe_2O_4 com CuO para formar CuFeO_2 .

Figura 20 – Difratomogramas de raios-x dos pós obtidos com ácido cítrico após tratamento térmico.



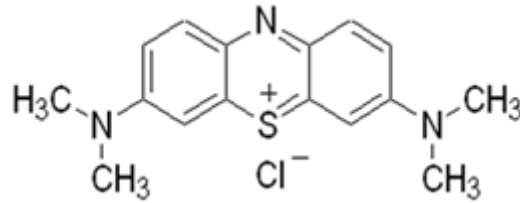
As imagens obtidas por MEV, com ampliação de 50000x, são mostradas na figura 21. Todas as amostras calcinadas a 600 °C apresentaram o mesmo aspecto morfológico com partículas irregulares formadas por esferas sinterizadas distribuídas em toda a área investigada. Neste caso, há basicamente uma distribuição dimensional não uniforme das partículas, com tamanhos variando de 100 nm a cerca de 500 nm. A amostra calcinada a 1000 °C apresentou partículas com superfície predominantemente plana com algumas partículas menores de formas arredondadas fundidas em sua superfície. Esta morfologia deve ser atribuída à maior temperatura de síntese que permitiu a fusão das partículas menores e a sua incorporação na estrutura cristalina das partículas maiores já formadas, aumentando o tamanho das partículas.

Figura 21 – Micrografias eletrônicas de varredura dos pós obtidos com ácido cítrico após tratamento térmico.



As atividades fotocatalíticas das amostras foram avaliadas pela reação de descoloração do azul de metileno em solução aquosa sob irradiação de luz visível, cuja fórmula estrutural é mostrada na figura 22. A irradiação com energia acima da E_{bg} das amostras promove os elétrons da banda de valência para a banda de condução aumentando a quantidade de portadores de carga. A migração de buracos para a superfície dos grãos da delafossita oxida a água na interface solução/eletrodo em radicais $\text{OH}\cdot$, desempenhando um papel fundamental na descoloração do azul de metileno, especificamente devido ao ataque sobre os grupos metilas ligados aos nitrogênios do azul de metileno [68]. Portanto, o avanço da reação de descoloração do azul de metileno foi monitorado pela diminuição da absorção óptica da solução em 665 nm, região de máxima absorção molecular.

Figura 22 – Fórmula estrutural do azul de metileno.



A Figura 23 mostra os espectros de absorção UV-Vis da solução de azul de metileno durante a descoloração fotocatalisada pela amostra calcinada a 1000 °C sob irradiação solar e a Figura 24 mostra a diminuição da concentração de azul de metileno, corrigida pela absorção de uma solução sem fotocatalisador, em função do tempo de reação, para todas as fotodegradações. Todas as amostras apresentaram-se eletroativas diminuindo a concentração de azul de metileno após 150 min. O perfil de decaimento das curvas sugere que as reações de descoloração do azul de metileno ocorrem de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem. Portanto, a constante de velocidade observada (k_{obs}) da reação pode ser obtida pela seguinte equação [69]:

$$\ln \frac{Abs_t}{Abs_o} = -k_{obs}t$$

em que Abs_o e Abs_t correspondem à absorção da solução de azul de metileno antes e após a reação, respectivamente, e t o tempo de reação. As constantes de velocidade observadas e as porcentagens de degradação estão resumidas na tabela 3.

Figura 23 – Espectros de absorção óptica UV-VIS da solução de azul de metileno durante a descoloração fotocatalisada pela amostra calcinada a 1000 °C.

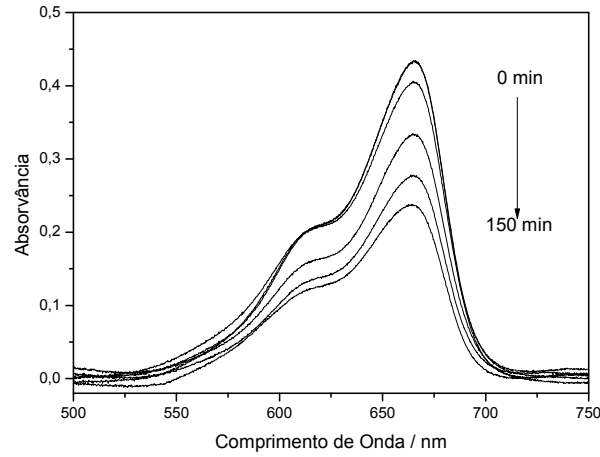


Figura 24 – Diminuição da concentração de azul de metileno durante a descoloração fotocatalisada pelos pós obtidos com ácido cítrico após tratamento térmico.

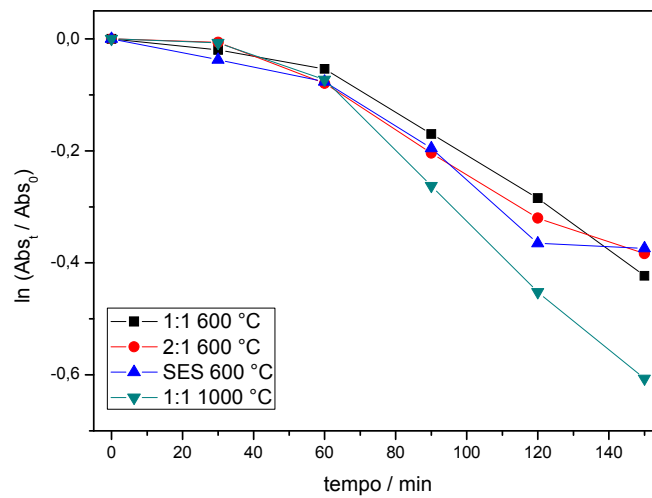


Tabela 3 - Constantes de velocidade observadas e porcentagens de descoloração em 150 min para os pós obtidos com ácido cítrico após tratamento térmico.

Síntese	$k_{obs}/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	Descoloração % em 150 min
1:1 a 600°C	2,88	34,40
2:1 a 600°C	2,84	31,47
1:1 a 1000°C	4,30	45,45
SES a 600°C	2,80	31,29

Ambas as amostras calcinadas a 600°C apresentaram praticamente a mesma atividade fotocatalítica enquanto a amostra calcinada a 1000°C apresentou atividade fotocatalítica aproximadamente 50 % maior que as outras. Este resultado deve-se à formação de domínios cristalinos maiores nos grãos formados à 1000 °C e conseqüente diminuição de defeitos estruturais. Esta característica diminui a resistividade das partículas e a frequência de recombinação dos pares elétrons-buracos. Isto aumenta as chances destes alcançarem a superfície das partículas, permitindo a oxidação da água a radicais hidroxila e, conseqüentemente, a descoloração do azul de metileno.

Para avaliar o efeito de diferentes combustíveis e a presença do surfatante Tween 80[®] na síntese de combustão em solução foram realizadas sínteses com ácido cítrico, alanina, glicina e uréia como combustíveis na ausência e na presença de Tween 80[®], cuja estrutura é mostrada na Figura 25. Devido ao fato da síntese inicial realizada a 1000 °C apresentar melhor efeito catalítico esta foi a temperatura escolhida para as novas sínteses. A Tabela 4 mostra as propriedades dos combustíveis utilizados na SCS.

Figura 25 – Fórmula estrutural do surfatante Tween 80[®].

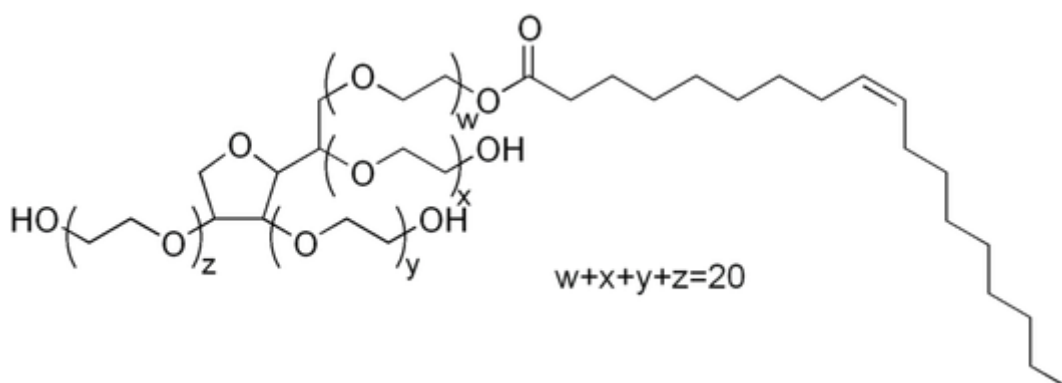
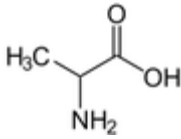
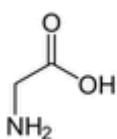
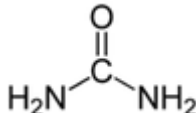
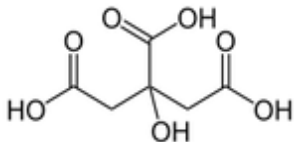
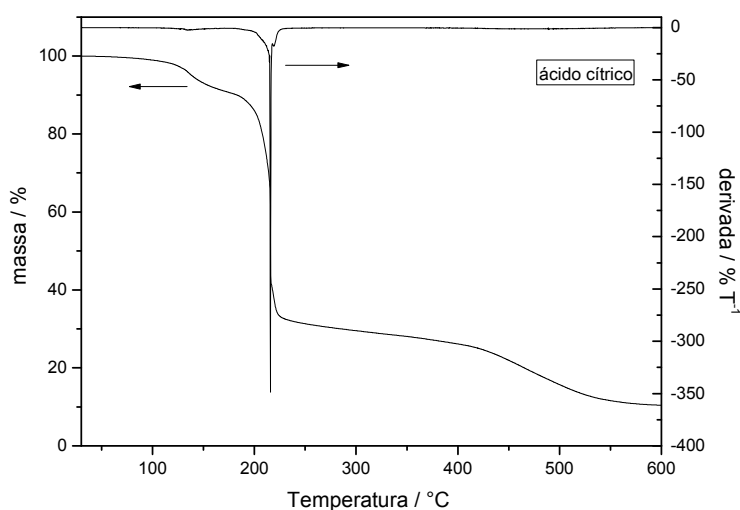


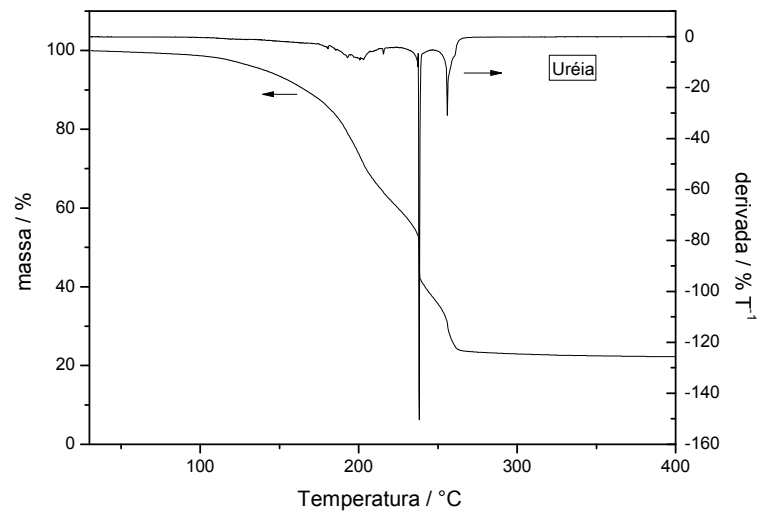
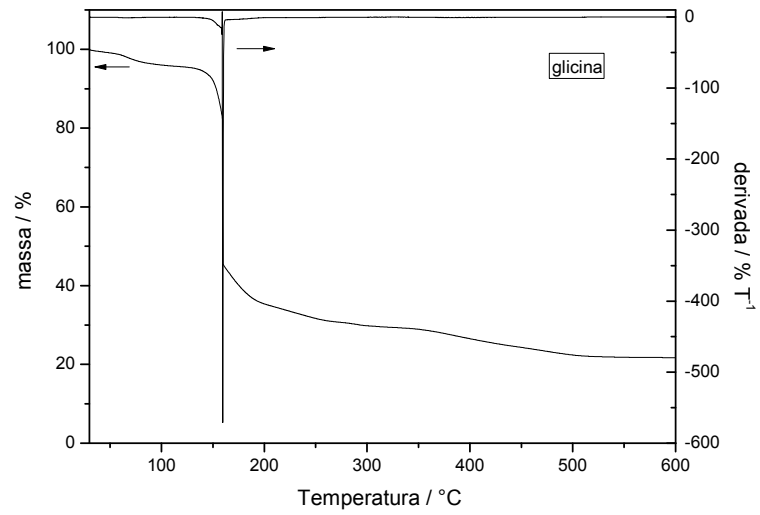
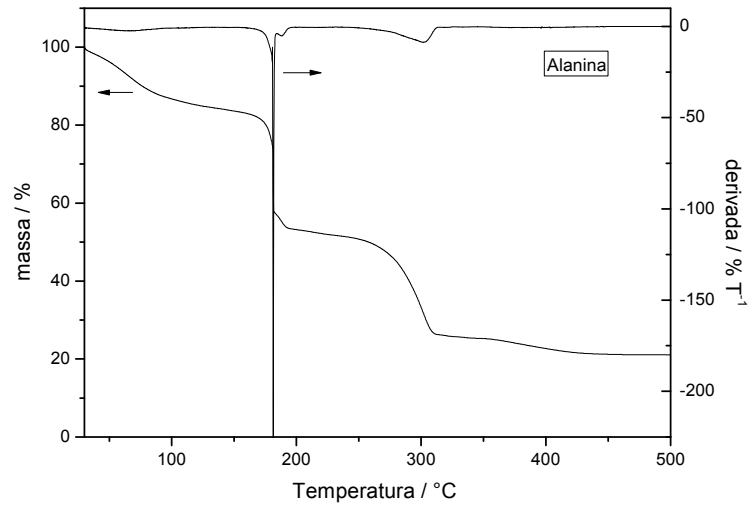
Tabela 4 – Propriedades dos combustíveis utilizados na SCS.

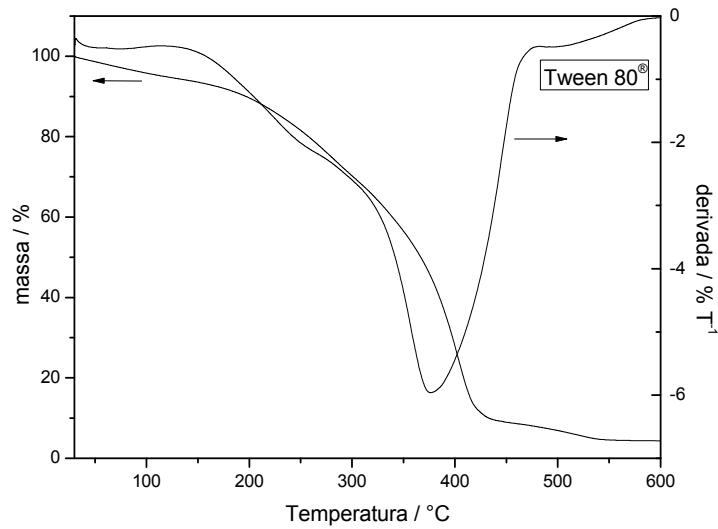
Propriedades	Combustíveis			
	Alanina	Glicina	Uréia	Ácido cítrico
Fórmula estrutural				
Massa molar / g mol ⁻¹	89	75	60	192
Calor de combustão / kJ g ⁻¹	18,2	13,0	10,5	10,2
Temperatura de decomposição / °C	314	233	135	175

Para a obtenção dos detalhes da síntese de combustão em solução foram realizadas as análises termogravimétricas (TGA) das amostras, que oferecem informações muito úteis para as sínteses térmicas em geral. As curvas TGA do Tween 80[®] e dos géis contendo a mistura dos precursores de Cu e Fe em proporção estequiométrica e os diferentes combustíveis, são mostrados na Figura 26.

Figura 26 – Curvas TGA dos géis contendo a mistura dos precursores de Cu e Fe em proporção estequiométrica e a) ácido cítrico, b) alanina, c) glicina e d) uréia e a curva TGA de e) Tween 80[®] puro.







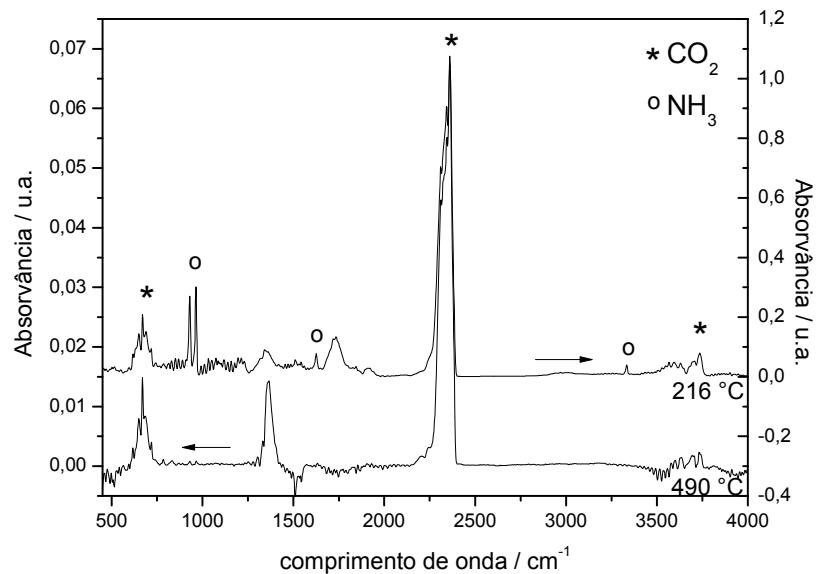
As amostras contendo ácido cítrico, glicina e uréia apresentaram três eventos de degradação térmica, enquanto a amostra contendo alanina apresentou quatro eventos. A porcentagem destas perdas e as faixas de temperaturas nas quais elas ocorreram estão relacionadas na tabela 5.

Tabela 5 - Porcentagem das perdas de massa e as faixas de temperaturas para os géis contendo os precursores de Cu e Fe e os combustíveis.

Combustível	Perda de massa / %			
	Faixa de temperatura / °C			
Ácido cítrico	9,26	61,94	18,23	-
	80-170	170-320	320-600	-
Alanina	15,32	30,79	27,15	5,06
	30-130	130-200	240-330	330-460
Glicina	3,08	63,91	7,69	-
	50-100	120-250	310-550	-
Uréia	37,24	26,32	11,86	-
	80-220	220-250	250-265	-

Os espectros FT-IR dos gases liberados durante o aquecimento das amostras indicam que os três eventos térmicos das amostras contendo glicina e ácido cítrico podem ser atribuídas, respectivamente, à perda de água presente no gel, à combustão dos combustíveis e consequente decomposição dos nitratos e à eliminação de carbono residual dos combustíveis presentes na matriz. Dois destes espectros para a amostra contendo ácido cítrico obtidos nas temperaturas de 216 e 490 °C são mostrados na Figura 27. O espectro obtido em 216 °C apresenta bandas correspondentes ao CO₂ devido à combustão do ácido cítrico e de bandas correspondentes à NH₃ devido à decomposição dos nitratos em atmosfera redutora. O espectro obtido em 490 °C apresenta apenas bandas correspondentes ao CO₂ devido à eliminação de carbono residual e com menor intensidade.

Figura 27 – Espectros FT-IR dos gases liberados em 216 e 490 °C da amostra contendo ácido cítrico.



No caso da uréia não foi possível distinguir o início da perda de massa devido à reação de combustão da perda de massa relativo à eliminação da água, pois a uréia apresenta uma temperatura de decomposição de apenas 135 °C. Os espectros FT-IR dos gases liberados durante as duas primeiras perdas de massa apresentam bandas correspondentes ao CO₂, liberado devido à combustão do combustível, e à NH₃, devido à decomposição dos nitratos em atmosfera redutora. As temperaturas em que ocorrem estas duas perdas de massa são próximas e se

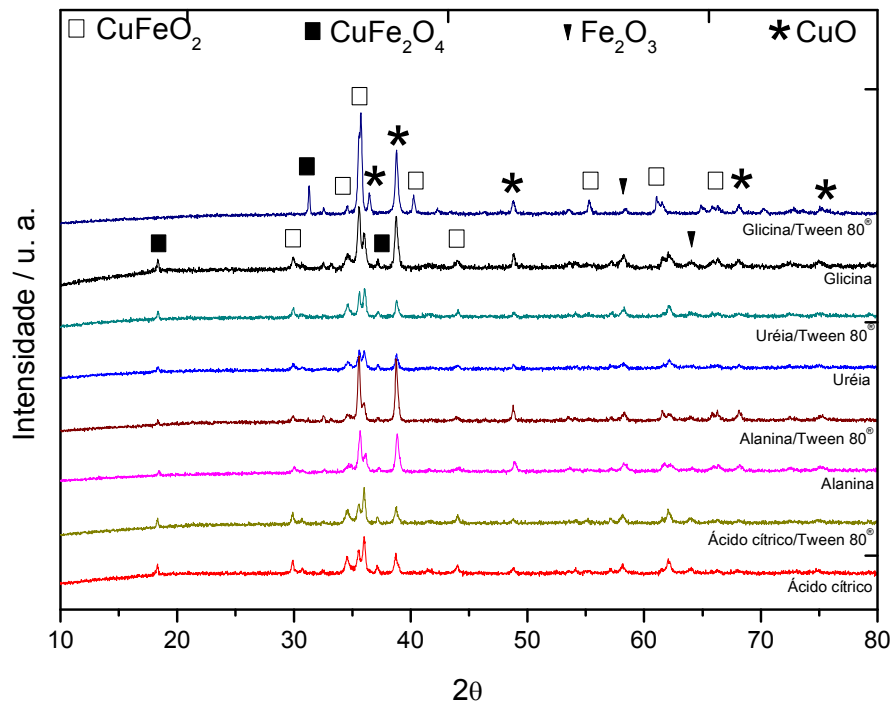
estendem por uma faixa de temperatura relativamente grande, de 80 a 250 °C indicando que a reação de combustão da uréia é mais lenta que a reação de combustão dos demais combustíveis. A terceira perda de massa apresenta bandas correspondentes apenas ao CO₂, indicando a eliminação de carbono residual.

As quatro perdas de massa apresentadas pela amostra contendo alanina correspondem à perda de água, decomposição do nitrato, combustão dos combustíveis e eliminação de carbono residual, respectivamente. As reações de decomposição do nitrato e de combustão da alanina apresentaram perdas de massa em etapas distintas, pois a alanina apresenta temperatura de combustão de 314 °C e os nitratos de cobre e de ferro apresentam temperaturas de decomposição abaixo de 170 °C. Nas amostras contendo glicina, ácido cítrico e uréia esses eventos ocorreram em apenas uma etapa devido à menor diferença entre essas temperaturas.

A porcentagem de massa residual ao final do aquecimento para as amostras contendo alanina, glicina e uréia ficaram em torno de 20 % enquanto a massa residual para a amostra contendo ácido cítrico ficou em torno de 12 %. Esta diferença entre as massas residuais deve-se à maior massa molar do ácido cítrico em relação às massas molares dos demais combustíveis, conforme mostrado na Tabela 4. Como a razão combustível/metal foi preparada em termos molares, a massa de ácido cítrico adicionada foi maior que para os outros combustíveis. Em todas as amostras a massa permaneceu constante em temperaturas acima de 600 °C indicando que temperaturas acima deste valor são suficientes para a completa reação de combustão.

A figura 28 mostra os difratogramas dos pós obtidos após tratamento térmico com os diferentes combustíveis na ausência e na presença de Tween 80[®]. As amostras apresentaram composições semelhantes, sendo que apenas a amostra sintetizada com glicina e Tween 80[®] apresentou alguns picos diferentes dos demais difratogramas. Os picos indexados nos difratogramas sugerem que as amostras são compostas por CuFe₂O₄, CuFeO₂, CuO e Fe₂O₃, indicando que o tempo de calcinação ou a atmosfera oxidante não foram adequadas para a completa reação do CuFe₂O₄ com CuO para formar CuFeO₂, uma vez que a temperatura de calcinação foi alta o suficiente.

Figura 28 – Difratomogramas de raios-x dos pós obtidos com os diferentes combustíveis na ausência e na presença de Tween 80[®] calcinados a 1000 °C.



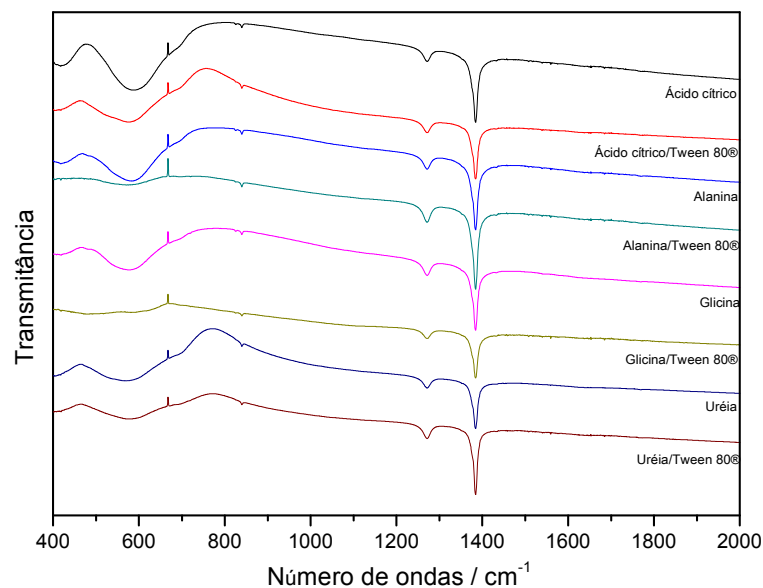
As amostras sintetizadas com glicina, glicina e Tween 80[®], alanina e alanina e Tween 80[®] apresentaram uma inversão na intensidade dos picos principais relativos à CuFeO_2 e CuO em relação à outras amostras, pois apresentaram o pico mais intenso relativo ao pico principal do CuFeO_2 em 35,5°, indicando que nestas amostras a reação do CuFe_2O_4 com CuO formando CuFeO_2 foi mais efetiva. As amostras sintetizadas com glicina, glicina e Tween 80[®] e alanina e Tween 80[®] apresentaram as intensidades dos picos e, conseqüente, cristalinidade significativamente maiores que das outras amostras. Estes resultados podem estar relacionados ao fato da alanina e a glicina apresentarem maiores calores de combustão (18,2 kJ g⁻¹ e 13,0 kJ g⁻¹, respectivamente) que a uréia e o ácido cítrico (10,5 kJ g⁻¹ e 10,2 kJ g⁻¹, respectivamente).

Apesar do calor de combustão da glicina ser menor que da alanina, as intensidades dos picos das amostras sintetizadas com glicina foram maiores que os das amostras sintetizadas com alanina. Como mostrado pelas curvas TGA, as reações de combustão da glicina e de decomposição dos nitratos ocorreram em uma mesma etapa, o que não ocorreu com a amostra contendo alanina. Portanto, a

contribuição das energias liberadas por estas duas reações em uma mesma etapa justifica as diferenças nas intensidades picos. As menores intensidades dos picos das amostras contendo uréia podem estar associadas ao fato da menor velocidade de reação de combustão da uréia, verificada pela faixa de 80 a 250 °C, em relação aos outros combustíveis. Com exceção das amostras contendo ácido cítrico, a presença de Tween 80[®] nas sínteses aumentou a intensidade dos picos em relação às sínteses na ausência do surfatante. Isto pode ser explicado pelo fato de que, durante a reação de combustão, o Tween 80[®] também sofre combustão entre 350 e 450 °C liberando ainda mais energia, contribuindo para a cristalização dos óxidos.

Os espectros FT-IR das amostras, representados na figura 29, apresentam duas bandas centrados em 420 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹ que correspondem às vibrações de estiramento Cu-O da delafossita [70] e às vibrações de estiramento Cu-O do CuO [71], respectivamente, e um pico em 1200 cm⁻¹ que corresponde às vibrações de estiramento Fe-O nos sítios octaédricos distorcidos da delafossita [70]. Os espectros mostram claramente a presença de um pico intenso em 1350 cm⁻¹ devido aos nitratos que não se decompõem.

Figura 29 – Espectros FT-IR dos pós obtidos com os diferentes combustíveis na ausência e na presença de Tween 80[®] calcinados a 1000 °C.



As amostras obtidas com e sem o Tween 80[®] provocaram diminuição da absorção da solução após 120 min. A Figura 30 mostra a diminuição

da concentração de azul de metileno, corrigida pela absorção de uma solução sem fotocatalisador, em função do tempo de reação. As constantes de velocidade observadas e as porcentagens de degradação estão resumidas na tabela 6.

Figura 30 – Diminuição da concentração de azul de metileno durante a descoloração fotocatalisada pelos pós obtidos com os diferentes combustíveis na ausência e na presença de Tween 80[®] calcinados a 1000 °C.

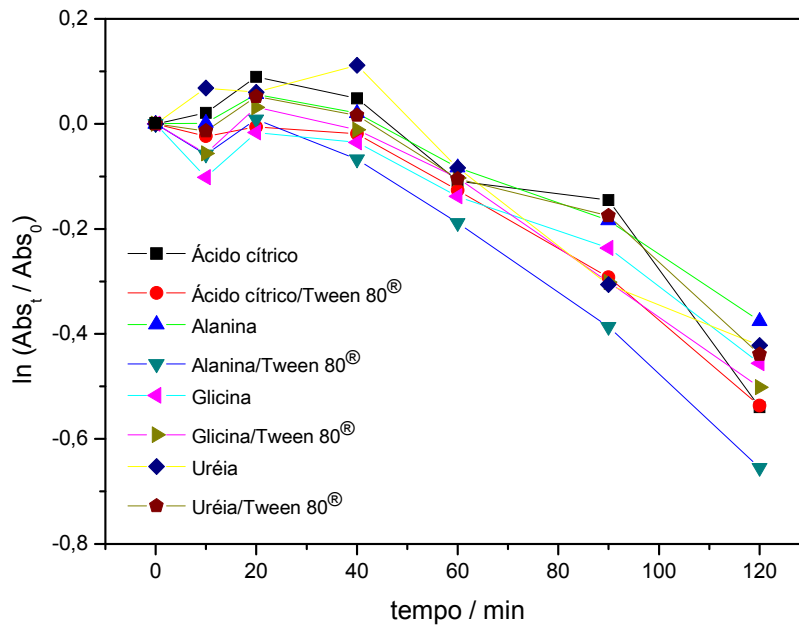


Tabela 6 - Constantes de velocidade observadas e porcentagens de descoloração em 150 min para os pós sintetizados com os diferentes combustíveis.

Combustível/surfatante	$k_{obs}/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	Descoloração em 150 min
Ácido cítrico	4,2	41,7%
Ácido cítrico/Tween 80 [®]	4,3	41,5%
Alanina	3,2	31,3%
Alanina/Tween 80 [®]	5,3	48,1%
Glicina	3,4	36,6%
Glicina/Tween 80 [®]	4,1	39,4%
Uréia	3,2	34,4%
Uréia/Tween 80 [®]	3,5	35,5%

As amostras sintetizadas na presença do Tween 80[®] apresentaram maiores atividades fotocatalíticas que as amostras sintetizadas sem o surfatante, tendência apresentada também pelos difratogramas quanto à cristalinidade. A presença do surfatante na síntese proporciona melhorias na atividade fotocatalítica, pois a concentração do surfatante utilizada foi de 2 mM, bem maior que a concentração micelar crítica que é de 0,012 mM. Isto provoca a formação de micelas na solução e no gel formado após o período na estufa, que permanecem até o momento da calcinação. Durante a calcinação o surfatante entra em combustão e os espaços antes ocupados pelas micelas ficam vazios proporcionando maior porosidade e contato do fotocatalisador com o azul de metileno na solução [72].

O processo de fotocatalise é influenciado por diversas características, principalmente pela cristalinidade do fotocatalisador e pela sua área superficial. Uma maior cristalinidade diminui as chances de recombinação dos pares elétrons/buracos fotogerados no interior do fotocatalisador aumentando as suas chances de alcançarem a superfície e prosseguirem com a fotocatalise. Além disso, uma maior área superficial permite que mais moléculas sejam adsorvidas pelo fotocatalisador diminuindo o processo de recombinação dos pares elétrons/buracos fotogerados na superfície devido ao maior consumo destes na fotocatalise.

A amostra obtida pela alanina na presença do surfatante apresentou a maior atividade fotocatalítica, enquanto a amostra sintetizada apenas com a alanina apresentou a menor atividade fotocatalítica entre todos os combustíveis utilizados. O efeito na atividade fotocatalítica das amostras devido a presença do Tween 80[®] na síntese foi maior para a amostra obtida com alanina, seguida pelas amostras com glicina, uréia e ácido cítrico. Esta ordem pode ser explicada pela maior interação das moléculas do Tween 80[®] com o ácido cítrico, seguido pela uréia, glicina e alanina. Esta interação devido às ligações de hidrogênio envolvendo os átomos de oxigênio e grupos hidroxilas do Tween 80[®] com os grupos aminos e carboxílicos dos combustíveis pode diminuir a complexação dos íons metálicos pelos combustíveis e aglomerar essas moléculas em torno das micelas formadas pelo surfatante, tornando a reação de combustão menos homogênea e influenciando na morfologia dos pós.

5.3 CONCLUSÃO

As amostras sintetizadas por SCS e SES apresentaram em suas composições CuFeO_2 , CuFe_2O_4 , CuO e Fe_2O_3 , indicando que o tempo de calcinação ou a atmosfera oxidante não foram suficientes para a completa reação do CuFe_2O_4 com CuO para formar CuFeO_2 . Ambas as amostras sintetizadas por SCS com razão molar de ácido cítrico/metais de 1:1 e 2:1 e a amostra sintetizada por SES calcinadas a 600°C apresentaram praticamente a mesma atividade fotocatalítica enquanto a amostra sintetizada por SCS com razão molar de ácido cítrico/metais de 1:1 calcinada a 1000°C apresentou atividade fotocatalítica aproximadamente 50 % maior que as outras, devido à sua maior cristalinidade.

As amostras sintetizadas com glicina, glicina e Tween 80[®] e alanina e Tween 80[®] apresentaram cristalinidade significativamente maiores que as outras amostras, podendo estar relacionado ao maior calor de combustão destes combustíveis.

A presença de Tween 80[®] aumentou a atividade fotocatalítica das amostras sem o surfatante, tendência apresentada também pelos difratogramas. A amostra obtida pela alanina na presença do surfatante apresentou a maior atividade fotocatalítica, enquanto a amostra sintetizada apenas com a alanina apresentou a menor atividade fotocatalítica entre todos os combustíveis utilizados, devido à menor interação entre a alanina e o surfatante durante a síntese.

CONCLUSÕES

Ambas as eletroprecipitações pulsada e potenciostática apresentaram-se eficazes para a síntese eletroquímica de filmes finos de CuFeO_2 via redução de nitrato. A razão Cu/Fe mais adequada na solução precursora de 1:1, indica que a diferença na solubilidade dos óxi-hidróxidos não foi determinante na eletroprecipitação simultânea dos cátions. A presença das fases de CuFeO_2 e CuFe_2O_4 evidenciam a necessidade de aumento de temperatura ou tempo de calcinação. Os filmes apresentaram E_{bg} correspondente à CuFeO_2 de 1,70 eV e 1,57 eV para os filmes eletroprecipitados a potencial fixo e pulsado, respectivamente. Valor baixo suficiente para o aproveitamento da energia recebida do sol na faixa do visível. O valor 4 vezes maior da fotocorrente, a maior cristalinidade e homogeneidade obtidas pelo filme sintetizado a potencial pulsado mostra a eficácia desta técnica para a produção de filmes finos de óxidos mistos por eletroprecipitação.

A presença das fases de CuFeO_2 , CuFe_2O_4 , CuO e Fe_2O_3 nas amostras sintetizadas por SCS a 1000 °C indicam que o tempo de calcinação ou a atmosfera oxidante não foram suficientes para a completa reação do CuFe_2O_4 com CuO para formar CuFeO_2 . A presença de Tween 80[®] nas sínteses aumentou a cristalinidade e as atividades fotocatalíticas em quase todas as amostras devido à sua contribuição no calor liberado durante a reação de combustão. A presença de Tween 80[®] apresentou a menor interação na síntese com alanina, uma vez que a amostra obtida pela alanina sem o surfatante apresentou a menor atividade fotocatalítica entre todos os combustíveis utilizados e a amostra na presença do surfatante apresentou a maior atividade fotocatalítica.

REFERÊNCIAS

1. MURADOV, N. Z.; VEZIROGLU, T. N. "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbon-neutral technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p. 6804–6839, 2008.
2. WANG, D.; CZERNIK, S.; MONTANE, D.; MANN, M.; CHORNET, E. Biomass to Hydrogen via Fast Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of the Pyrolysis Oil or Its Fractions. **Ind.Eng. Chem. Res**, v. 36, p. 1507-1518, 1997.
3. SATO, S.; LIN, S.; SUZUKI, Y.; HATANO, H. Hydrogen production from heavy oil in the process of calcium hydroxide. **Fuel**, v. 82, p. 561-567, 2003.
4. DAMEN, K.; TROOST, M.; FAAIJ, A.; TURKENBURG, W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. **Prog. Energy Combust. Sci**, v. 32, p. 215-246, 2006.
5. COMOS, C. C.; STARR, F.; TZIMAS, E.; PETEVES, S. Innovative concepts for hydrogen production processes based on coal gasification with CO₂ capture, International. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 33, p. 1286-1294, 2008.
6. GUO, L. J.; ZHAO, L.; JING, D. W.; LU, Y. J.; YANG, H. H.; BAI, B. F.; ZHANG, X. M.; MA, L. J.; WU, X. M. Solar hydrogen production and its development in China **Energy**, v. 34, p. 1073-1090, 2009.
7. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.
8. MAO, S. S.; CHEN, X. Selected nanotechnologies for renewable energy applications. **Int. J. Energy Res**, v. 31, p. 619-636, 2007.
9. LI, Y.; ZHANG, J. Z. Hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting based on nanomaterials. **Laser Photonic ReV**, v. 4, p. 517-528, 2010.
10. MINGGU, L. J.; DAUD, W. R. W.; KASSIM, M. B. An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5233-5244, 2010.
11. ALEXANDER, B. D.; KULESZA, P. J.; RUTKOWSKA, I.; SOLARSKA, R.; AUGUSTYNSKI, J. Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production. **J. Mater. Chem**, v. 18, p. 2298-, 2008.
12. WOODHOUSE, M.; PARKINSON, B. A. Combinatorial Approach for the Identification and Optimization of Oxide Semiconductors for Efficient Solar Photoelectrolysis. **Chem. Soc. Rev.** v. 38, p. 197–210, 2009.
13. SERPONE, N.; EMELINE, A. V. Semiconductor Photocatalysis: Past, Present, and Future Outlook. **J. Phys. Chem. Lett**, v. 3, p. 673–677, 2012

14. RAJESHWAR, K. Solar Energy Conversion and Environmental Remediation Using Inorganic Semiconductor-Liquid Interface: The Road Traveled and the Way Forward. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 2, p. 1301–1309, 2012.
15. NOZIK, A. J. p–n Photoelectrolysis Cells. **Appl. Phys. Lett.**, v. 29, p. 150–153, 1976.
16. KHASELEV, O.; TURNER, J. A. Electrochemical Stability of p-GaInP₂ in Aqueous Electrolytes toward Photoelectrochemical Water Splitting. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, p. 3335–3339, 1998.
17. PETER, L. M. Dynamic Aspects of Semiconductor Photoelectrochemistry. **Chem. Rev.**, v. 90, p. 753–769, 1990.
18. JOSHI, U. A.; MAGGARD, P. A. CuNb₃O₈: A p-Type Semiconducting Metal Oxide Photoelectrode. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 3, p. 1577–1581, 2012.
19. PROKOPALO, O. I. Conductivity and anomalous polarization in ceramic ferroelectrics with perovskite structure. **Ferroelectrics**, v. 14, p. 683–685. 1976.
20. YOUNSI, M.; AIDER, A.; BOUGUELIA, A.; TRARI, M. Visible light-induced hydrogen over CuFeO₂ via S₂O₃²⁻ oxidation. **Solar Energy**, v.78, p. 574–580, 2005.
21. REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 547 p.
22. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1996. 673 p.
23. BARD, A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. **J. Photochem**, v. 10, p. 59-75, 1979.
24. Xu, Y.; SCHOONEN, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. **American Mineralogist**, v. 85, p. 543-556, 2000.
25. LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 735-758, 1995.
26. OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. San Diego: Academic Press, 1991. 704 p.
27. RODRIGUEZ, J.A.; GOODMAN, D.W. Surface Science Studies of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Systems. **J. Phys. Chem.**, v. 95, p. 4196-4206, 1991.
28. PASA, A. A.; MUNFORD, M. L. **Encyclopedia of Chemical Processing**. New York: Dekker Encyclopedias, 2006. 832 p.

29. KEMELL, M.; RITALA, M.; LESKELÄ, M. Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells. **Crit. Rev. Solid State**, v. 30, p. 1-31, 2005.
30. DELATORRE, R. G. **Transistor de Base metálica tipo-p Electrodepositado**. 2007. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
31. SILVA, R. C. **Ligas amorfas de CoP eletrodepositadas: propriedades magnéticas e morfológicas**. 2004. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
32. MUNFORD, M. L.; SARTORELLI, M. L.; SELIGMAN, L.; PASA, A. A. Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, p. 274–279, 2002.
33. ALLONGUE, P.; SOUTEYRAND, E.; Metal electrodeposition on semiconductors: Part I. Comparison with glassy carbon in the case of platinum deposition. **J. Electroanal. Chem.**, v. 286, p. 217 - 237, 1990.
34. PALOMAR-PARDAVE, M.; MIRANDA-HERNANDEZ, M.; GONZALEZ, I. et al. Detailed Characterization of the Potentiostatic Current Transient with 2D-2D and 2D-3D Nucleation Transition. **Surface Science**, v. 399, p. 80-95, 1998.
35. PATIL, K. X.; ARUNA, S. T.; MINAMI, T. Combustion synthesis: an update. **Current Opinion Solid State Materials Science**, v. 6, p. 507-512, 2002.
36. BANSAL, N. P.; ZHONG, Z. Combustion synthesis of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-x} and La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-x} nanopowder for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Powder Sources**, v. 158, p. 148-153, 2006.
37. MIMANI, T.; ANURADHA, T.V.; RANGANATHAN, S.; PATIL, K.C. Combustion Synthesis Of Nanostructured Barium Titanate. **Scripta Mater**. v.44, p. 2237–2241, 2001.
38. KAUS, I.; DAHL, P. I.; MASTIN, J.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M.-A. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline YSZ Powder by Smoldering Combustion Synthesis. **Journal of Nanomaterials**, v. 2006, p. 1-7, 2006.
39. HWANG, C.-C.; TSAI, J.-S.; HUANG, T.-H.; PENG, C.-H.; CHEN, S.-Y. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder – influence of oxygen balance value. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 382-389, 2005.
40. GUO, R. S.; WEI, Q.T.; LI, H.L.; WANG, F.H. Synthesis and properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ cathode by gel combustion. **Materials Letters**, v. 60, p. 261-265, 2006.
41. ZHAO, T. R. Study of the oxidation and reduction kinetics of copper iron oxide in the cu-fe-o system. **Materials Research Bulletin**, v. 32, p. 1377-1393, 1997.
42. MARQUARDT, M. A.; ASHMORE, N. A.; CANN D. P. Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure. **Thin Solid Films**, v. 496, p. 146-156, 2006.

43. SOLLER, W.; THOMPSON, A. The crystal structure of cuprous ferrite. **J. Phys. Rev.**, v. 47, p. 644, 1935.
44. PABST, A. Notes on the structure of delafossita. **Am. Mineral**, v. 31, p. 539, 1946.
45. KAWAZOE, H.; YASUKAWA, M.; HYODO, H.; KURITA, M.; YANAGI, H.; HOSONO, H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 . **Nature**, v.389, p. 939, 1997.
46. BARNABÉ, A.; MUGNIER, E.; PRESMANES, L.; TAILHADES P. Preparation of delafossite CuFeO_2 thin films by rf-sputtering on conventional glass substrate. **Materials Letters**, v. 60, p. 3468–3470, 2006.
47. BASSAID, S.; CHAIB, M.; OMEIRI, S.; BOUGUELIA, C. A.; TRARIC, M. Photocatalytic reduction of cadmium over CuFeO_2 synthesized by sol–gel. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 201, p. 62-68, 2009.
48. OMEIRI, S.; GABE`S, Y.; BOUGUELIA, A.; TRARI, M. Photoelectrochemical characterization of the delafossite CuFeO_2 : Application to removal of divalent metals ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 614, p. 31–40, 2008.
49. MUGNIER, E.; BARNABE, A.; TAILHADES, P. Synthesis and characterization of $\text{CuFeO}_{2+\alpha}$ delafossite powders. **Solid State Ionics** v. 177, p. 607–612, 2006.
50. ZHAO, T. R. X-ray diffraction study of copper iron oxide [CuFeO_2] under pressures up to 10 GPa. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 2, p. 151-157, 1997.
51. SUKESHINI, A. M.; KOBAYASHI, H.; TABUCHI, M.; KAGEYAMA, H. Physicochemical characterization of CuFeO and lithium intercalation. **Solid State Ionics**, v. 128, p. 33-41, 2000.
52. CHEN, H. Y.; WU, J. H. Characterization and optoelectronic properties of sol–gel derived CuFeO_2 thin films. **Thin Solid Films** v. 520, p. 5029–5035, 2012
53. LU, L.; WANG, J. Z.; ZHU, X. B.; GAO, X. W.; LIU, H. K. High capacity and high rate capability of nanostructured CuFeO_2 anode materials for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 7025–7029, 2011.
54. ZHAO, T. R.; HASEGAWA, M.; KOIKE, M.; TAKEI H. Crystal growth of CuFeO_2 by the floating-zone method. **Journal of Crystal Growth**, v. 148, p. 189-192, 1995.
55. QIU, X.; LIU, M.; SUNADA, K.; MIYAUCHI, M.; HASHIMOTO, K. A facile one-step hydrothermal synthesis of rhombohedral CuFeO_2 crystals with antivirus property. **Chem. Commun**, v. 48, p. 7365–7367, 2012
56. READ, C. G.; PARK, Y.; CHOI, K. S. Electrochemical Synthesis of p-Type CuFeO_2 Electrodes for Use in a Photoelectrochemical Cell. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 3, p. 1872–1876, 2012.

57. LIU, J.; ZWANG, X.; YAN, B. W.; LI, H.; LIU, J. M. Epitaxial growth of delafossite CuFeO₂ thin films by pulse laser deposition. **Physica B**, v. 407, p. 2412–2415, 2012.
58. OMEIRI, S.; BELLAL, B.; BOUGUELIA, A.; BESSEKHOUD, Y.; TRARI, M. Electrochemical and photoelectrochemical characterization of CuFeO₂ single crystal. **J. Solid State Electrochem**, v. 13, p. 1395–1401, 2009.
59. CHIUN, T. W.; HUANG, P. S. Preparation of delafossite CuFeO₂ coral-like powder using a self-combustion glycine nitrate process. **Ceramics International**, v.39, s. 1 p. 575-578, 2012.
60. JAYASHREE, R. S.; KAMATH, P. V. Nickel hydroxide electrodeposition from nickel nitrate solutions: mechanistic studies. **Journal of Power Sources**, v. 93, p. 273-278, 2001.
61. BROWNSON, J. R. S.; LÉVY-CLÉMENT, C. Electrodeposition of alfa and beta-cobalt hydroxide thin films via dilute nitrate solution reduction. **Physica Status Solidi (b)**, v. 9, p. 1785-1791, 2008.
62. MCSHANE C. M.; CHOI K. S. Photocurrent Enhancement of n-Type Cu₂O Electrodes Achieved by Controlling Dendritic Branching Growth. **J. Am. Chem. Soc.** v. 131, p. 2561-2569, 2009.
63. KROL, R. V.; GRRÄTZEL, M. **Photoelectrochemical Hydrogen Production**. Nova York: Springer, 2012 321 p.
64. YUDHISTIA, R.; TJAHAJANTO, R. T.; SABARUDIN, A. Fabrication of Oxide Ceramic MgFe₂O₄ Using Iron Oxide Isolated from Lapindo Mud as a Raw Material. **J. Pure App. Chem. Res.**, v. 2, p. 103-109, 2013.
65. REITZ, C.; SUCHOMSKI, C.; HAETGE, J.; et al. Soft-Templating Synthesis of Mesoporous Magnetic CuFe₂O₄ Thin Films with Ordered 3D Honeycomb Structure and Partially Inverted Nanocrystalline Spinel Domains. **Chem. Commun.**, v. 48, p. 4471 – 4473, 2012.
66. BICELLI, L. P.; BOZZINI, B.; MELE, C.; D'URZO, L. J. A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3 p. 356, 2008.
67. Cunha, M. T.; Johann, J.; FURUMURA P. L. G. C.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo da Eletrodeposição de Cobre em Meio Alcalino com uso de Corrente Pulsada. **Rev. Virtual Quim.**, v. x, p. x, no prelo, 2014.
68. BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; BALDISSARELLI, V. Z.; GEREMIAS, R.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. **J. Hazard. Mater**, v. 237, p.55-62, 2012.
69. ZHOU, Y.; VUILLE, K. A.; HEEL, B.; PROBST, R.; KONTIC, G.; PATZKE, R. An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate. **Applied Catalysis A: General**, v.375, p.140–148, 2010.

70. RISTIC, M.; HANNOYER, B.; POPOVIC, S.; MUSIC, S.; BAJRAKTARAJ, N. Ferritization of copper ions in the Cu-Fe-O system. **Materials Science and Engineering: B**, v.77, p. 73-82, 2000.
71. PHIWDANGA, K.; SUPHANKIJA, S.; MEKPRASARTA, W.; PECHARAPAA, W. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different. **Precursors Energy Procedia**, v. 34, p. 740–745, 2013.
72. PRABHU, Y. T.; RAO, K. V.; KUMAR, V. S. S. Surfactant- Assisted Combustion Method for the Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanocrystalline Powders. **Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.**, v. 18, p. 1-11, 2013.