



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ADRIANA CAMPANO LUCILHA

**FOTOELETRODOS DE ZnO:**  
MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO EM FOTOELETROCATÁLISE

---

Londrina  
2015



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

Programa de Pós-Graduação em Química  
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA  
UEL/UEPG/UNICENTRO

ADRIANA CAMPANO LUCILHA

**FOTOELETRODOS DE ZnO:**  
MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO EM FOTOELETROCATÁLISE

ADRIANA CAMPANO LUCILHA

**FOTOELETRODOS DE ZnO:**  
MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO EM FOTOELECTROCATÁLISE

Tese apresentada à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutora.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia

Londrina  
2015

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

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

L937f Lucilha, Adriana Campano.

Fotoeletrodos de ZnO : métodos de deposição, caracterização e aplicação em fotoeletrocatalise / Adriana Campano Lucilha. – Londrina, 2015.

184 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall’Antonia.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

Inclui bibliografia.

1. Fotocatálise – Teses. 2. Eletrodeposição – Teses. 3. Materiais nanoestruturados – Teses. 4. Eletroquímica – Teses. I. Dall’Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. IV. Universidade Estadual do Centro-Oeste. V. Título.

CDU 541.13



Dedico este trabalho...

- A Deus, por sempre me iluminar e abençoar em todos os momentos, pelas pessoas que colocou em minha vida e pela minha saúde;
- Aos meus pais, João Carlos e Antonia, exemplos de determinação, amor, luta...pelas muitas vezes que abdicaram de seus planos em favor dos meus e dos meus irmãos e não mediram esforços para o meu crescimento pessoal e profissional;
- Aos meus irmãos, João Ricardo, Alessandra e Carlos Henrique, e sobrinhos Junior, Rafa e Rafael por existirem em minha vida;
- Ao meu eterno namorado Fabrício, pelo amor, dedicação, companheirismo, amizade, apoio, muita paciência e principalmente pela sua vida que torna a minha cada dia mais feliz.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Luiz Henrique pela orientação que possibilitou a realização deste trabalho, mas acima de tudo pelas valiosas discussões, sugestões, conselhos, dedicação, paciência e amizade construída, desde a época da graduação;
- À Professora Dra. Keiko Takashima que muito me ensinou durante a iniciação científica e o mestrado, sempre com muita dedicação e atenção;
- Ao Dr. Paulo Rogério C. da Silva pelas análises, discussões, colaboração e dedicação;
- Aos professores Dr. Marcelo Rodrigues da Silva, Dr. Rômulo A. Ando e Dr. Paulo Sérgio Parreira, e ao técnico Osvaldo Capello, pelas análises realizadas;
- Aos professores do Programa de Doutorado em Química, que contribuíram para a elevação do meu conhecimento;
- Às companheiras de Laboratório e do Doutorado, mas acima de tudo, amigas Renata e Sabrina pelas conversas, momentos de distração e conselhos;
- Aos alunos e estagiários do grupo de pesquisa LEMA, em especial à Vanessa, Jéssica e Eduardo, que muito contribuíram e me ensinaram durante o tempo em que passamos juntos;
- Ao pessoal do grupo de pesquisa LQCN, pelos ótimos momentos dentro do laboratório;
- À Julia, minha amiga, confidente e companheira de todas as horas, e ao Francisco por cada momento de alegria proporcionado;
- Aos meus amigos e compadres Dani e Weslei, pelas conversas e momentos de descontração e, principalmente, pelo Nicolas, o nosso mais valioso presente;
- A toda minha família;
- Aos meus amigos e colegas;
- Às minhas ‘bunitinhas’ Mel, Kate, Nina, Magrela e Faísca, que me ajudaram muito emocionalmente;
- A todas as pessoas que não foram citadas, mas de forma direta ou indireta, tornaram possível e menos complicada minha caminhada;
- À Capes pelo apoio financeiro, desde o mestrado.

Muito Obrigada.

*Não se pode criar a experiência.  
É preciso passar por ela.*

*Albert Camus (1913-1960)*

LUCILHA, Adriana Campano. **Fotoeletrodos de ZnO**: métodos de deposição, caracterização e aplicação em fotoeletrocatalise. 2015. 184 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2015.

## RESUMO

No presente trabalho, foram analisados diferentes métodos de deposição e condições de síntese para o preparo de fotoeletrodos de ZnO, no intuito de inviabilizar a recombinação de seus portadores de carga fotogerados e, assim permitir contínua formação de elétrons e buracos, para reações fotoeletrocatalíticas. Nesse sentido, foram confeccionados, de maneira simples e eficiente, fotoeletrodos de ZnO por casting, produzidos a partir da síntese de combustão, diretamente na superfície do substrato condutor, e por eletrodeposição, para analisar a influência do método de deposição nas propriedades dos eletrodos. Além disso, a investigação da modificação química com cobalto, da modificação superficial com Ag, assim como da temperatura de tratamento térmico final, nas propriedades deste óxido semiconductor, foi realizada para ambas as condições de deposição analisadas. As modificações realizadas foram eficientes para melhorar as propriedades de ZnO puro, e a presença de prata na superfície de ZnO proporcionou ao material, em ambas as condições de deposição analisadas, respostas fotoeletroquímicas e fotoeletrocatalíticas significativamente superiores ao material. Dentre as condições utilizadas para a síntese de ZnO,  $Zn_{1-x}Co_xO$  e Ag-ZnO, o casting foi o método de deposição que possibilitou melhores respostas aos fotoeletrodos preparados.

**Palavras-chave:** Casting. Eletrodeposição. Síntese de combustão.  $Zn_{1-x}Co_xO$ , Ag-ZnO.

LUCILHA, Adriana Campano. **Photoelectrodes of ZnO:** deposition methods, characterization, and application in photoelectrocatalysis. 2015. 184 p. Thesis (Doctor's Degree Thesis) – State University of Londrina, Londrina. 2015.

### ABSTRACT

In this work, different deposition methods and synthesis conditions, to prepare ZnO photoelectrodes, were analysed, with an intention to inhibit the surface photogenerated charge carrier recombination and, in this way, to enable continuous training of electrons and holes, for photoelectrocatalytic reactions. Thus, photoelectrodes based on ZnO for casting were prepared and produced, in a simple and efficient way, with combustion synthesis, directly on the conductive substrate surface, and for electrodeposition to analyze the influence of deposition method on the electrodes properties. Furthermore, a research about the chemical modification with cobalt, the surface modification with Ag, as well as the final temperature of thermal treatment, in the properties of the oxide semiconductor, were realized, for all tested deposition methods. Investigated modifications were effective to improve the properties of pure ZnO. The presence of silver on the surface of ZnO provided the highest photoelectrochemical response and the best photoelectrocatalytic behavior. Amongst the investigated conditions for ZnO,  $Zn_{1-x}Co_xO$  e Ag-ZnO synthesis, the casting one is the most efficient of the deposition techniques.

**Key words:** Casting. Electrodeposition. Combustion synthesis.  $Zn_{1-x}Co_xO$ , Ag-ZnO.

## LISTA DE TABELAS

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

<b>Tabela 1.</b>	Controle dos parâmetros experimentais, percentagem de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tempo de crescimento e temperatura de tratamento térmico, para a eletrodeposição de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .....	35
<b>Tabela 2.</b>	Controle dos parâmetros experimentais, percentagem de $\text{AgNO}_3$ , tempo de crescimento e temperatura de tratamento térmico, para a eletrodeposição de $\text{Ag-ZnO}$ .....	36

### CAPÍTULO I

<b>Tabela I.1.</b>	Parâmetros do refinamento Rietveld para os materiais sintetizados de $\text{ZnO}$ .....	57
<b>Tabela I.2.</b>	Valores da energia de <i>band gap</i> de $\text{ZnO}$ sintetizado por combustão em solução utilizando diferentes combustíveis e temperaturas de tratamento térmico .....	62
<b>Tabela I.3.</b>	Valores da quantidade de material depositado por área; densidade de corrente normalizada pela área ( $1,3 \pm 0,1 \text{ cm}^2$ ) e massa depositada; constante de velocidade de descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), no escuro e sob irradiação UV, normalizados pela área e massa de $\text{ZnO}$ depositada na superfície de ITO .....	69

### CAPÍTULO II

<b>Tabela II.1.</b>	Caracterização das perdas de massa dos géis, das amostras constituídas por diferentes percentagens de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 e 4 %), por análise termogravimétrica (TGA), sob condição isotérmica a 500 e 600 °C, por 2h .....	77
<b>Tabela II.2.</b>	Valores da energia de <i>band gap</i> e da frequência da banda caracterizada por FT-IR, dos materiais sintetizados de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , pela condição 2 .....	86

<b>Tabela II.3.</b> Valores da quantidade de material depositado por área eletroativa dos fotoeletrodos, densidade de corrente e constante de velocidade de descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob irradiação UV, ambas normalizadas pela área e massa depositada na superfície de ITO.....	94
---	----

### CAPÍTULO III

<b>Tabela III.1.</b> Valores da percentagem de Ag, teórica e real (EDX), do pó dos materiais sintetizados de Ag-ZnO, por combustão em solução, pela condição 2 .....	103
<b>Tabela III.2.</b> Valores da energia de <i>band gap</i> dos filmes de Ag-ZnO, preparados por Casting e sintetizados por combustão em solução sob diferentes condições, variando os parâmetros percentagem de Ag e temperatura de tratamento térmico final, por 2 h; quantidade de material depositado por área eletroativa; densidade de corrente e velocidade de descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), sob irradiação UV, normalizados pela área eletroativa e massa depositada na superfície de ITO .....	121

### CAPÍTULO IV

<b>Tabela IV.1.</b> Composição Química das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , com relação ao elemento cobalto, obtidas por eletrodeposição.....	132
<b>Tabela IV.2.</b> Valores da energia de <i>band gap</i> , quantidade de material depositado por área eletroativa dos fotoeletrodos, assim como a razão da densidade de fotocorrente e constante de velocidade de descoloração do azul de metileno e do alaranjado de metila ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob irradiação UV, normalizadas, pela área eletroativa e massa depositada na superfície de FTO.....	145

### CAPÍTULO V

<b>Tabela V.1.</b> Composição Química das amostras de Ag-ZnO, obtidas por eletrodeposição .....	155
---	-----

<b>Tabela V.2.</b> Valores da energia de <i>band gap</i> dos filmes eletrodepositados sob diferentes condições, variando os parâmetros percentagem de AgNO <sub>3</sub> , tempo de deposição e temperatura de tratamento térmico final, por 1h; da quantidade de material depositado por área eletroativa; densidade de corrente e constante de velocidade de descoloração do azul de metileno (10,0 μmol L <sup>-1</sup> ), sob irradiação UV, normalizados pela área eletroativa e massa depositada na superfície de FTO .....	169
--	-----

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

<b>Tabela 3.</b> Respostas obtidas para os diferentes fotoeletrodos preparados, em termos de densidade de corrente e constante de velocidade de descoloração do azul de metileno (10,0 μmol L <sup>-1</sup> ), sob irradiação UV, normalizados pela área eletroativa e massa depositada na superfície do substrato .....	180
--	-----

## LISTA DE FIGURAS

### INTRODUÇÃO

- Figura 1.** Esquema da utilização de ZnO como fotoeletrodo em sistema fotoeletrocatalítico ..... 26

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Figura 2.** Esquema do método de preparo dos fotoeletrodos por *casting* ..... 32
- Figura 3.** Esquema do método de preparo dos fotoeletrodos por *Layer by Layer* ..... 33
- Figura 4.** (a) Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de hexacianoferrato(III) de potássio,  $(K_3[Fe(CN)]_6)$ ,  $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , entre -0,3 V e +0,5 V, variando-se a velocidade de varredura de potencial de 5 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , e (b) relação entre a corrente do pico anódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial, para o cálculo da área eletroativa ..... 44
- Figura 5.** Sistema eletroquímico (a) caixa de irradiação e (b) célula eletrolítica..... 45
- Figura 6.** Espectro de emissão da lâmpada UV e região de absorção dos fotoeletrodos preparados ..... 46
- Figura 7.** Estrutura eletrônica dos corantes (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila. Inserção: respectiva estrutura química ..... 47

### CAPÍTULO I

- Figura I.1.** Análise termogravimétrica (TGA) dos géis, obtidos pela condição de síntese I, constituídos por três diferentes combustíveis, (a) ácido cítrico, (b) glicina e (c) ureia ..... 55
- Figura I.2.** Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas de ZnO utilizando diferentes combustíveis e temperaturas de tratamento térmico (a) ácido cítrico  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b) ácido cítrico  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c) glicina  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , (d) glicina  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , (e) ureia  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e (f) ureia  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Inserção: célula unitária de ZnO..... 56

- Figura I.3.** Espectros Raman em 488 nm das amostras de ZnO sintetizadas utilizando diferentes combustíveis e temperaturas de tratamento térmico (a) ácido cítrico 500 °C, (b) ácido cítrico 600 °C, (c) glicina 500 °C, (d) glicina 600 °C, (e) ureia 500 °C e (f) ureia 600 °C ..... 59
- Figura I.4.** Espectros da função de Tauc das amostras sintetizadas de ZnO utilizando diferentes combustíveis e temperaturas de tratamento térmico (—) ácido cítrico 500 °C, (—) ácido cítrico 600 °C, (—) glicina 500 °C, (—) glicina 600 °C, (—) ureia 500 °C e (—) ureia 600 °C ..... 61
- Figura I.5.** Imagens obtidas por MEV para as amostras de ZnO sintetizadas usando diferentes combustíveis e temperatura de tratamento térmico (a) ácido cítrico 500 °C, (b) ácido cítrico 600 °C, (c) glicina 500 °C, (d) glicina 600 °C, (e) ureia 500 °C e (f) ureia 600 °C ..... 63
- Figura I.6.** Perfil fotoeletroquímico (a) completo e (b) aproximado do fotoeletrodo de ZnO, obtido na presença de glicina e tratado a 500 °C, com pulsos de 5 segundos, com e sem irradiação da luz UV, em célula eletroquímica com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, como eletrólito de suporte,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 65
- Figura I.7.** Variações espectrais na descoloração de azul de metileno (10,0 μmol L<sup>-1</sup>) sob a presença do eletrodo de ZnO sintetizado com glicina e tratado termicamente em 500 °C, (a) no escuro e (b) sob irradiação UV, em função do tempo de reação (—) 0 min, (—) 10 min, (—) 20 min, (—) 40 min, (—) 60 min e (—) 120 min. As medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente sob potencial de + 1,0 V. Inserção: estrutura química do azul de metileno ..... 66
- Figura I.8.** Cinética de descoloração do azul de metileno (10,0 μmol L<sup>-1</sup>) sob condição (a) eletroquímica e (b) fotoeletroquímica, para o eletrodo sintetizado sob diferentes condições: (■) ácido cítrico 500 °C, (●) ácido cítrico 600 °C, (▲) glicina 500 °C, (▼) glicina 600 °C, (◀) ureia 500 °C e (▶) ureia 600 °C; As medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente sob potencial de + 1,0 V ..... 69

## CAPÍTULO II

- Figura II.1.** Análise termogravimétrica (TGA) sob condição isotérmica em 500 °C, por 2 h, dos géis constituídos por (a) 2 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e (b) 4 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e sob condição isotérmica a 600 °C, por 2 h, dos géis constituídos por (c) 2 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e (d) 4 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .... 78
- Figura II.2.** Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , utilizando diferentes percentagens de cobalto e temperaturas de tratamento térmico, por 2 h (a) 2 %, 500 °C; (b) 2 %, 600 °C; (c) 4 %, 500 °C; (d) 4 %, 600 °C, assim como de (e)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  500 °C e 600 °C, por 2 h. Inserção: célula unitária  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ..... 80
- Figura II.3.** Espectros de Espalhamento Raman em 514 nm dos materiais sintetizados utilizando diferentes percentagens de Co e temperaturas de tratamento térmico (a) 2 %, 500 °C; (b) 2 %, 600 °C; (c) 4 %, 500 °C; (d) 4 %, 600 °C e (e)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  500 °C e 600 °C ..... 82
- Figura II.4.** Espectros FT-IR de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  sintetizado utilizando diferentes percentagens de Co e temperaturas de tratamento térmico (—) 2 %, 500 °C; (—) 2 %, 600 °C; (—) 4 %, 500 °C, (—) 4 %, 600°C e (—) ZnO. Inserção: FT-IR do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtido em 500 °C e 600 °C pela SCS..... 83
- Figura II.5.** Espectros da função de Tauc das amostras sintetizadas de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  por combustão em solução, usando glicina como combustível, diferentes percentagens de Co e temperaturas de tratamento térmico (—) 2 %, 500 °C; (—) 2 %, 600 °C; (—) 4 %, 500 °C e (—) 4 %, 600 °C. Inserção: Efeito da concentração de cobalto e da temperatura de tratamento térmico na energia de *band gap* dos materiais sintetizados..... 85
- Figura II.6.** Imagens obtidas por MEV, 12000x, para os materiais de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  obtidos por síntese de combustão em solução (a) 2 %, 500 °C; (b) 2 %, 600 °C; (c) 4 %, 500 °C e (d) 4 %, 600 °C. Inserção (b): aumento de 30000x ..... 87
- Figura II.7.** Relação entre a densidade de fotocorrente e o número de camadas depositadas (1, 3, 5 e 10) por LBL para cada material de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  sintetizado por combustão em solução, utilizando diferentes percentagens de cobalto (2 % e 4 %) e temperaturas de tratamento térmico (500 °C e 600 °C), por 2 h ..... 89

- Figura II.8.** Perfil voltamétrico (a) eletroquímico e fotoeletroquímico completo, dos filmes ITO/Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O, preparados por casting, sintetizados sob diferentes condições (—) 2 %, 500 °C; (—) 2 %, 600 °C; (—) 4 %, 500 °C e (—) 4 %, 600 °C; e (b) com pulsos de 5 segundos com e sem irradiação da luz UV, do filme obtido pela modificação com 2 % de Co e tratado a 600 °C, ITO/Zn<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>O. Inserção: perfil voltamétrico aproximado ..... 91
- Figura II.9.** Cinética de descoloração do azul de metileno (10,0 μmol L<sup>-1</sup>) sob condição fotoeletroquímica para os eletrodos de 5 camadas obtidos por casting (■) ITO/Zn<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>O\_500 °C, (●) ITO/Zn<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>O\_600 °C, (▲) ITO/Zn<sub>0,96</sub>Co<sub>0,04</sub>O\_500 °C e (▼) ITO/Zn<sub>0,96</sub>Co<sub>0,04</sub>O\_600 °C; sob potencial de + 1,0 V. Inserção: Estrutura química do corante azul de metileno ..... 93

### CAPÍTULO III

- Figura III.1.** Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas de Ag-ZnO, por combustão em solução, utilizando diferentes percentagens de AgNO<sub>3</sub>, em termos de concentração molar, e temperaturas de tratamento térmico, por 2 h (a) 2 %, 500 °C; (b) 2 %, 600 °C; (c) 4 %, 500 °C; (d) 4 %, 600 °C; assim como de (e) Ag metálica em 500 °C e 600 °C, por 2 h..... 102
- Figura III.2.** Análise termogravimétrica (TGA) sob condição isotérmica em 500 °C, por 2 h, dos géis constituídos por (a) 2 % de AgNO<sub>3</sub> e (b) 4 % de AgNO<sub>3</sub>, e sob condição isotérmica a 600 °C, por 2 h, dos géis constituídos por (c) 2 % de AgNO<sub>3</sub> e (d) 4 % de AgNO<sub>3</sub>, percentagens em termos de concentração molar ..... 105
- Figura III.3.** Espectros da função de Tauc das amostras sintetizadas de Ag-ZnO por combustão em solução, usando glicina como combustível, diferentes percentagens de AgNO<sub>3</sub> e temperaturas de tratamento térmico (—) 2,85 %, 500 °C; (—) 2,63 %, 600 °C; (—) 5,90 %, 500 °C e (—) 6,24%, 600 °C ..... 107

- Figura III.4.** Imagens obtidas por MEV com aumento de 30000x para os materiais de Ag-ZnO obtidos por síntese de combustão em solução, em meio de diferentes percentagens de AgNO<sub>3</sub> e temperaturas de tratamento térmico (a) 2 %, 500 °C; (b) 2 %, 600 °C; (c) 4 %, 500 °C e (d) 4 %, 600 °C ..... 109
- Figura III.5.** Voltametria cíclica, sob condição eletroquímica, dos filmes de Ag-ZnO preparados por casting, obtidos por combustão em solução, usando glicina como combustível, diferentes percentagens de Ag e temperaturas de tratamento térmico (a) 2,85 %, 500 °C; (b) 2,63 %, 600 °C; (c) 5,90 %, 500 °C e (d) 6,24 %, 600 °C. Deconvolução dos voltamogramas caracterizando os picos de oxidação referentes às reações (—) R2 e (—) R3 ..... 112
- Figura III.6.** Voltametria cíclica, sob irradiação da luz UV, dos filmes de Ag-ZnO preparados por casting, obtidos por combustão em solução, usando glicina como combustível, diferentes percentagens de Ag e temperaturas de tratamento térmico (—) 2,85 %, 500 °C; (—) 2,63 %, 600 °C; (—) 5,90 %, 500 °C e (—) 6,24 %, 600 °C; e (—) para o eletrodo de ITO/ZnO.... 113
- Figura III.7.** Esquema mostrando as reações que ocorrem dentro do sistema fotoeletroquímico, utilizando como fotoeletrodo filmes de Ag-ZnO..... 115
- Figura III.8.** Perfil fotoeletroquímico (a) completo e (b) aproximado do filme ITO/Ag-ZnO, com pulsos de 5 segundos com e sem irradiação da luz UV, para o eletrodo obtido ao utilizar como condição de síntese por combustão, 2,63 % de prata e tratamento térmico a 600 °C, por 2h..... 117
- Figura III.9.** Cinética de descoloração do azul de metileno (10,0 μmol L<sup>-1</sup>) para os eletrodos de ITO/Ag-ZnO preparados por casting, e sintetizados por combustão em solução utilizando diferentes parâmetros, sob condição fotoeletroquímica (■) 2,85 %, 500 °C, (●) 2,63 %, 600 °C, (▲) 5,90 %, 500 °C, (▼) 6,24 %, 600 °C; e eletroquímica (◀) 2,63 %, 600 °C. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente sob potencial de + 1,0 V. Inserção: estrutura química do corante azul de metileno..... 120
- Figura III.10.** Comparação entre as respostas (a) fotoeletroquímica e (b) fotoeletrocatalítica, para a cinética de descoloração de 10,0 μmol L<sup>-1</sup> de azul de metileno, sob + 1,0 V; para os diferentes eletrodos de ZnO, sintetizados por combustão em solução e preparados por casting..... 122

## CAPÍTULO IV

- Figura IV.1.** Difratogramas de raios X dos filmes eletrodepositados de FTO/ $Zn_{1-x}Co_xO$  utilizando diferentes parâmetros de deposição (a) E1 (0 %, 600 s, 400 °C), (b) E2 (2 %, 300 s, 400 °C), (c) E3 (2 %, 600 s, 300 °C), (d) E4 (2 %, 600 s, 400 °C), (e) E5 (2 %, 600 s, 500 °C), (f) E6 (2 %, 900 s, 400 °C) e (g) E7 (4 %, 600 s, 400 °C) ..... 131
- Figura IV.2.** Espectros de Espalhamento Raman em 514 nm dos filmes eletrodepositados de FTO/ $Zn_{1-x}Co_xO$  utilizando diferentes parâmetros de deposição (a) E1 (0 %, 600 s, 400 °C), (b) E2 (2 %, 300 s, 400 °C), (c) E3 (2 %, 600 s, 300 °C), (d) E4 (2 %, 600 s, 400 °C), (e) E5 (2 %, 600 s, 500 °C), (f) E6 (2 %, 900 s, 400 °C) e (g) E7 (4 %, 600 s, 400 °C) ..... 134
- Figura IV.3.** (a) Espectros da função de Tauc para filmes eletrodepositados sob diferentes condições de síntese (—) E1 (0 %, 600 s, 400 °C); (—) E2 (2 %, 300 s, 400 °C); (—) E3 (2 %, 600 s, 300 °C); (—) E4 (2 %, 600 s, 400 °C); (—) E5 (2 %, 600 s, 500 °C); (—) E6 (2 %, 900 s, 400 °C) e (—) E7 (4 %, 600 s, 400 °C). (b) Efeito dos níveis inferiores (-), 0 %, 300 s e 300 °C; intermediários (0), 2 %, 600 s, e 400 °C e superiores (+), 4 %, 900 s e 500 °C para os parâmetros investigados na eletrodeposição de  $Zn_{1-x}Co_xO$  .... 136
- Figura IV.4.** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), 12000x, para os filmes eletrodepositados sob diferentes parâmetros de deposição (a) E1 (0 %, 600 s, 400 °C), (b) E2 (2 %, 300 s, 400 °C), (c) E3 (2 %, 600 s, 300 °C), (d) E4 (2 %, 600 s, 400 °C), (e) E5 (2 %, 600 s, 500 °C), (f) E6 (2 %, 900 s, 400 °C), (g) E7 (4 %, 600 s, 400 °C) e (h) 100% Co, 300 s e 300 °C ..... 139
- Figura IV.5.** Resposta fotoeletroquímica, a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , dos fotoeletrodos eletrodepositados de FTO/ $Zn_{1-x}Co_xO$  obtidos em meio de  $Na_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (a) sob irradiação contínua; (b) com pulsos de 5 segundos com e sem irradiação da luz UV para o fotoeletrodo FTO/  $Zn_{0,9963}Co_{0,0037}O_{400}$  °C eletrodepositado em 600 s, condição E4 ..... 141

**Figura IV.6.** Cinética da descoloração da solução ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) de (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila sob condição fotoeletroquímica para os eletrodos de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  eletrodepositados sob diferentes parâmetros (■) E1 (0 %, 600 s, 400 °C), (●) E2 (2 %, 300 s, 400 °C), (▲) E3 (2 %, 600 s, 300 °C), (▼) E4 (2 %, 600 s, 400 °C), (◄) E5 (2 %, 600 s, 500 °C), (►) E6 (2 %, 900 s, 400 °C) e (◆) E7 (4 %, 600 s, 400 °C); e condição eletroquímica (◆) para o eletrodo obtido na condição E4. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente sob +1,0 V ..... 144

## CAPÍTULO V

**Figura V.1.** Difrátogramas de raios X dos filmes eletrodepositados de ZnO, em meio de Ag, utilizando diferentes parâmetros de deposição (a) E1 (0 %, 600 s, 500 °C), (b) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (c) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (d) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (e) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (f) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (g) E7 (4 %, 600 s, 500 °C) ..... 154

**Figura V.2.** a) Espectros da função de Tauc para filmes de Ag-ZnO eletrodepositados sob diferentes condições de síntese (—) E1 (0 %, 600 s, 500 °C), (—) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (—) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (—) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (—) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (—) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (—) E7 (4 %, 600 s, 500 °C). (b) Efeito dos níveis inferiores (-), 0 %, 300 s e 400 °C; intermediários (0), 2 %, 600 s, e 500 °C e superiores (+), 4 %, 900 s e 600 °C para os parâmetros investigados na eletrodeposição de Ag-ZnO..... 158

**Figura V.3.** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), 12000x, para os filmes de Ag-ZnO eletrodepositados sob diferentes parâmetros de deposição (a) E1 (0 %, 600 s, 500 °C), (b) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (c) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (d) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (e) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (f) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (g) E7 (4 %, 600 s, 500 °C)..... 160

- Figura V.4.** Perfil eletroquímico sem irradiação da luz UV dos fotoeletrodo de Ag-ZnO, obtidos por eletrodeposição sob diferentes parâmetros de deposição (a) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (b) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (c) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (d) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (e) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (f) E7 (4 %, 600 s, 500 °C), em célula eletroquímica com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 164
- Figura V.5.** Perfil fotoeletroquímico, sob irradiação da luz UV, dos fotoeletrodo de Ag-ZnO, obtidos por eletrodeposição sob diferentes parâmetros de deposição (—) E1 (0 %, 600 s, 500 °C), (—) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (—) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (—) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (—) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (—) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (—) E7 (4 %, 600 s, 500 °C), em célula eletroquímica com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 165
- Figura V.6.** Perfil fotoeletroquímico com corte de 5 s da luz UV, (a) completo e (b) aproximado, do fotoeletrodo de Ag-ZnO, obtido pela condição de deposição E4 (2 %, 600 s, 500 °C), em célula eletroquímica com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, como eletrólito de suporte,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 166
- Figura V.7.** Cinética de descoloração do azul de metileno (10,0 μmol L<sup>-1</sup>) sob condição fotoeletroquímica, para os fototeletrodos de Ag-ZnO, obtidos por eletrodeposição sob diferentes parâmetros de deposição (■) E1 (0 %, 600 s, 500 °C), (●) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (▲) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (▼) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (◆) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (▶) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (♦) E7 (4 %, 600 s, 500 °C); As medidas cronoamperométricas foram realizadas em temperatura ambiente sob potencial de + 1,0 V. Inserção: estrutura química do corante azul de metileno ..... 168
- Figura V.8.** Esquema mostrando as reações que ocorrem dentro do sistema fotoeletrocatalítico, utilizando como fotoanodo filmes eletrodepositados de Ag-ZnO ..... 170

- Figura V.9.** Variações espectrais na descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob condição (a) eletroquímica e (b) fotoeletroquímica para o fotoeletrodo E4, obtido pela condição de deposição (2 %, 600 s,  $500^\circ\text{C}$ ), em função do tempo de irradiação (—) 0 min; (—) 10 min; (—) 20 min; (—) 40 min; (—) 60 min; (—) 90 min e (—) 120 min. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente sob potencial de + 1,0 V ..... 172
- Figura V.10.** Comparação entre as respostas (a) fotoeletroquímica e (b) fotoeletrocatalítica, para a cinética de descoloração de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de azul de metileno, sob + 1,0 V; para os diferentes eletrodos de ZnO, obtidos por eletrodeposição ..... 173

**LISTA DE ABREVIATURAS**

VB	Valence Band (banda de valência)
CB	Conduction Band (banda de condução)
ITO	Indium doped Tin Oxide (óxido de estanho dopado com índio)
FTO	Fluorine doped Tin Oxide (óxido de estanho dopado com flúor)
SCS	Solution Combustion Synthesis (síntese de combustão em solução)
LbL	Layer by Layer (camada por camada)
MB	Methylene Blue (azul de metileno)
MO	Methyl Orange (alaranjado de metila)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)
DTG	Derivative Thermogravimetry (Termogravimetria Derivada)
DRX	X-ray diffraction (Difratometria de Raios X)
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X – EDX)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	24
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	29
2.1	<b>Geral</b> .....	29
2.2	<b>Específicos</b> .....	29
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	31
3.1	<b>Materiais</b> .....	31
3.2	<b>Síntese por Combustão em Solução</b> .....	31
3.2.1	<b>Preparo dos fotoeletrodos por casting</b> .....	32
3.2.2	<b>Preparo dos fotoeletrodos por Layer by Layer</b> .....	33
3.3	<b>Fotoeletrodos por eletrodeposição</b> .....	33
3.3.1	<b>Fotoeletrodos de <math>Zn_{1-x}Co_xO</math> (FTO/<math>Zn_{1-x}Co_xO</math>)</b> .....	34
3.3.2	<b>Fotoeletrodos de Ag-ZnO (FTO/Ag-ZnO)</b> .....	35
3.4	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	36
3.4.1	<b>Análise Térmica</b> .....	36
3.4.2	<b>Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X – EDX</b> .....	37
3.4.3	<b>Difratometria de raios X – DRX</b> .....	38
3.4.4	<b>Espalhamento Raman</b> .....	40
3.4.5	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</b> .....	41
3.4.6	<b>Espectroscopia de Refletância Difusa</b> .....	41
3.4.7	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	42
3.4.8	<b>Área eletroativa</b> .....	43
3.4.9	<b>Voltametria Cíclica</b> .....	44
3.5	<b>Medidas Fotoeletrocatalíticas</b> .....	45
3.5.1	<b>Mecanismos de descoloração</b> .....	47
 <b>Capítulo I: Síntese e caracterização de fotoanodos de ZnO com aplicação em fotoeletrocatalise</b> .....		50
<b>I.1</b>	<b>Resumo</b> .....	51
<b>I.2</b>	<b>Introdução</b> .....	52

<b>I.3</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	53
<b>I.3.1</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	53
<b>I.3.2</b>	<b>Estudo fotoeletroquímico</b> .....	64
<b>I.3.3</b>	<b>Estudo fotoeletrocatalítico</b> .....	65
<b>I.4</b>	<b>Conclusões</b> .....	71
<b>I.5</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	72
<b>Capítulo II:</b> <i>Estudo da influência da dopagem com cobalto na resposta fotoeletroquímica e fotoeletrocatalítica de eletrodos de ZnO, obtidos por síntese de combustão</i> .....		
		74
<b>II.1</b>	<b>Resumo</b> .....	75
<b>II.2</b>	<b>Introdução</b> .....	76
<b>II.3</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	77
<b>II.3.1</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	77
<b>II.3.2</b>	<b>Estudo fotoeletroquímico</b> .....	87
<b>II.3.3</b>	<b>Estudo fotoeletrocatalítico</b> .....	92
<b>II.4</b>	<b>Conclusões</b> .....	95
<b>II.5</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	96
<b>Capítulo III:</b> <i>Fotoeletrodos de Ag-ZnO por síntese de combustão: caracterização e aplicação em fotoeletrocatalise</i> .....		
		98
<b>III.1</b>	<b>Resumo</b> .....	99
<b>III.2</b>	<b>Introdução</b> .....	100
<b>III.3</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	101
<b>III.3.1</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	101
<b>III.3.2</b>	<b>Estudo eletroquímico e fotoeletroquímico</b> .....	110
<b>III.3.3</b>	<b>Estudo fotoeletrocatalítico</b> .....	119
<b>III.4</b>	<b>Conclusões</b> .....	124
<b>III.5</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	126
<b>Capítulo IV:</b> <i>Característica estrutural, eletroquímica e fotoeletrocatalítica de <math>Zn_{1-x}Co_xO</math> obtido por eletrodeposição</i> .....		
		127
<b>IV.1</b>	<b>Resumo</b> .....	128
<b>IV.2</b>	<b>Introdução</b> .....	129

<b>IV.3</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	130
<b>IV.3.1</b>	<b>Caracterização dos fotoeletrodos de <math>Zn_{1-x}Co_xO</math></b> .....	130
<b>IV.3.2</b>	<b>Estudo fotoeletroquímico</b> .....	140
<b>IV.3.3</b>	<b>Estudo fotoeletrocatalítico</b> .....	142
<b>IV.4</b>	<b>Conclusões</b> .....	146
<b>IV.5</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	147
<b>Capítulo V:</b>	<i>Estudo da influência da fase Ag na resposta fotoeletroquímica e fotoeletrocatalítica de ZnO obtido por eletrodeposição</i> .....	150
<b>V.1</b>	<b>Resumo</b> .....	151
<b>V.2</b>	<b>Introdução</b> .....	152
<b>V.3</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	153
<b>V.3.1</b>	<b>Caracterização dos fotoeletrodos de Ag-ZnO</b> .....	153
<b>V.3.2</b>	<b>Estudo eletroquímico e fotoeletroquímico</b> .....	161
<b>V.3.3</b>	<b>Estudo fotoeletrocatalítico</b> .....	167
<b>V.4</b>	<b>Conclusões</b> .....	175
<b>V.5</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	176
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	179
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	181

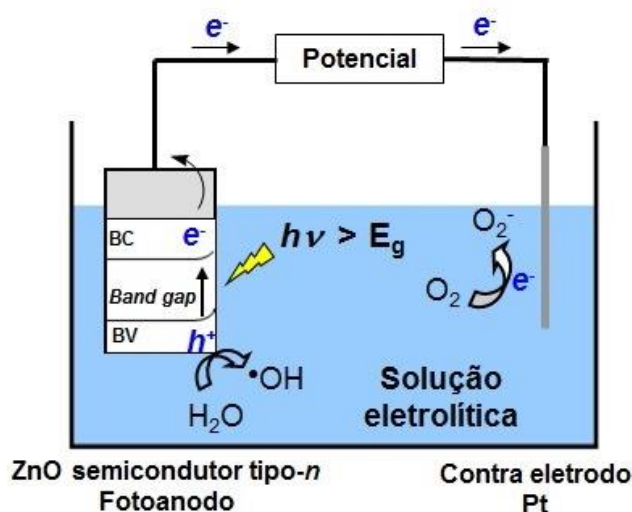
## 1. INTRODUÇÃO

Os óxidos semicondutores têm se mostrado materiais interessantes, tanto para aplicação na remediação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica de contaminantes orgânicos, quanto na aplicação em sistema solar fotovoltaico e na fotoeletrólise da água, entre outras.<sup>1-5</sup> A utilização destes materiais como fotocatalisadores está relacionada à geração de portadores de carga ( $h^+/e^-$ ) pela absorção de fótons ( $h\nu$ ), com energia maior que a de *band gap* deste material, durante a irradiação. Assim, formam-se sítios oxidantes ( $h^+$ ) e redutores ( $e^-$ ) na superfície do óxido, capazes de oxidar compostos orgânicos a compostos inócuos e, simultaneamente, reduzir metais dissolvidos ou outras espécies, presentes no sistema.<sup>6</sup>

Dentre os semicondutores, o óxido de zinco (ZnO) tem sido amplamente utilizado como fotocatalisador por possuir características como estável estrutura hexagonal wurtzita, *band gap* de 3,37 eV, energia de ligação dos excitons de 60 meV, alta mobilidade eletrônica, boa transparência, alta cristalinidade e facilidade em formar estruturas anisotrópicas, o que permite a obtenção de propriedades eletrônicas e ópticas únicas.<sup>7-11</sup> Além disso, o ZnO é um composto caracterizado como não estequiométrico, pois a relação entre o número de átomos não é exatamente a expressa por números inteiros como na fórmula química. Isto porque apresenta excesso de íons positivos que ocupam as posições intersticiais de seu retículo, devendo ser representado pela fórmula geral  $Zn_{1+\delta}O$ .<sup>12</sup> Assim, a neutralidade elétrica do composto é mantida pela presença de elétrons adicionais, os quais estão livres e formam uma banda estreita que pode fornecer elétrons à banda de condução (BC), caracterizando o óxido de zinco como semicondutor do tipo-*n*, em que *n* mostra que os portadores de carga são negativos.<sup>12,13</sup> De acordo com Kumar e Rao,<sup>14</sup> a presença dessas impurezas intrínsecas viabiliza ao ZnO maior mobilidade eletrônica ( $200-300 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e tempo de vida ( $> 10 \text{ s}$ ), quando comparado ao  $TiO_2$ , por exemplo. Isto

permite a diminuição da resistência elétrica, assim como o aumento da eficiência na transferência eletrônica.

No entanto, como relatado na literatura,<sup>15,16</sup> a eficiência da utilização do pó de ZnO como fotocatalisador pode ser comprometida por fatores como, alta taxa de recombinação dos portadores de carga fotogerados ( $h^+/e^-$ ), diminuindo as reações redox na superfície do semiconductor, agregação e sedimentação das partículas em suspensão durante as reações catalíticas, além de problemas associados com a recuperação do pó do material após o processo catalítico. Nesse sentido, a utilização de ZnO como fotoeletrocatalisador tem sido investigada como uma das opções para minimizar os fatores relatados anteriormente e, assim aumentar a eficiência deste óxido como fotocatalisador.<sup>17-19</sup> O processo denominado como fotoeletrocatalítico se baseia na aplicação de potencial fixo no fotoeletrodo, sob irradiação, o que gera um gradiente de potencial que viabiliza o processo de separação dos portadores de carga fotogerados em sua superfície, Figura 1. Assim, no eletrodo de trabalho (ZnO), também chamado fotoanodo, ocorrem as reações de oxidação, devido à presença apenas dos buracos fotogerados ( $h_{ZnO}^+$ ), enquanto que no contra eletrodo (Pt), ocorrem as reações de redução, devido à presença dos elétrons fotogerados ( $e_{ZnO}^-$ ). Desta forma, a aplicação dos princípios eletroquímicos tem possibilitado melhora na eficiência de processos fotocatalíticos.<sup>20-22</sup>



**Figura 1.** Esquema da utilização de ZnO como fotoeletrodo em sistema fotoeletrocatalítico.

Os eletrodos são resultado da imobilização do material de interesse sob a superfície de substrato condutor (ITO, FTO, Pt e etc), a qual leva à formação de filmes finos. A obtenção de materiais na forma de filmes finos tem se tornado importante sob o aspecto científico e tecnológico, uma vez que apresentam diversas aplicações nos mais diferenciados dispositivos.<sup>23-</sup>

<sup>26</sup> A utilização do fotocatalisador, nessa forma, proporciona algumas vantagens em relação às partículas em suspensão, para a fotocatalise, devido à diminuição da agregação e sedimentação, assim como maior interação com a luz incidente. É interessante mencionar que um dos primeiros trabalhos relatados na literatura sobre a pesquisa de ZnO como fotoeletrodo foi realizado por J. F. Dewald, no ano de 1960, em um estudo sobre a distribuição de carga na interface óxido de zinco e eletrólito.<sup>27</sup>

A escolha do método de deposição é uma das etapas mais importantes para a obtenção de filmes finos. Isto porque, este pode estar diretamente relacionado a respostas importantes do eletrodo preparado, como espessura, quantidade de material depositado, transparência, condutividade, morfologia, tamanho e composição do filme.<sup>28,29</sup> Há uma grande variedade de

técnicas de deposição relatadas na literatura, dentre elas a eletrodeposição<sup>30,31</sup> e o casting.<sup>32</sup> As principais características em comum dessas técnicas, estão na simplicidade e baixo custo da aparelhagem experimental utilizada para a deposição. A eletrodeposição possui como vantagem principal o controle da espessura dos filmes preparados pela carga consumida durante o processo de deposição. Porém, o casting possui como principal interesse a síntese direta do material desejado na superfície do substrato condutor sendo, assim, consistida basicamente pela utilização do reagente precursor final na forma de gel, o qual será usado para “pintar” a superfície do substrato condutor. Dessa forma, esta técnica de deposição possibilita a utilização de diferentes sínteses para o preparo do material.

Com relação à síntese de óxidos semicondutores, a maior parte delas tem sido realizada sob condições desfavoráveis, tanto em termos energéticos, quanto em tempo de duração. Além disso, existe a dificuldade com relação ao tamanho, distribuição e pureza dos materiais produzidos. Nesse sentido, a síntese de combustão em solução (SCS), que utiliza solução precursora do metal e combustível orgânico, tem recebido considerável atenção por ser um método que apresenta características importantes como precursores inócuos ambientalmente, simplicidade e rapidez na produção do material.<sup>33-35</sup> Além disso, a exotermicidade da reação de combustão, bem como a grande liberação de gás durante a síntese, viabiliza a obtenção de materiais altamente cristalinos, finos, porosos e em escala nanométrica,<sup>33</sup> características importantes para a eficiência de reações em superfície. Outro aspecto importante desta síntese é a sua capacidade intrínseca de alterar a composição química de estado sólido do produto ao variar o precursor (sal do metal + combustível).<sup>33</sup>

Além da utilização como fotoeletrodo, outras possibilidades tem sido investigadas no intuito de aumentar a eficiência do ZnO com relação às reações em superfície, dentre elas, a modificação

química e superficial deste óxido semicondutor. A introdução de metais de transição como dopantes tem atraído atenção significativa, especialmente na fotoeletrocatalise, pela possibilidade de alterar a estrutura do óxido semicondutor, modificando suas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas e, assim, possibilitando a obtenção de materiais com propriedades eletroquímicas e catalíticas intensificadas, entre outras. O processo de modificação química do óxido de zinco com metais de transição (M), por exemplo, se baseia na incorporação de  $M^{x+}$  no sistema ZnO, tanto como substituinte de  $Zn^{2+}$  quanto como átomo intersticial,<sup>36,37</sup> devido aos defeitos intrínsecos deste óxido, assim como pelas vacâncias de oxigênio geradas quando aquecido.<sup>12,13</sup> Quando presente na estrutura de ZnO, o metal pode interceptar os elétrons fotogerados por este e, assim impedir a recombinação do par elétron-buraco. Porém, a modificação superficial de ZnO pela presença de metais nobres, também está relacionada a minimização da recombinação dos portadores de carga fotogerados, devido à alta capacidade destes em capturar elétrons.<sup>38,39</sup>

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência dos métodos de deposição para a obtenção de eletrodos de ZnO, assim como o efeito da dopagem química deste óxido com cobalto e o da modificação superficial com a prata, no intuito de melhorar e/ou intensificar suas propriedades como fotoeletrodo.

### 2.2. Específicos

- Investigar a influência de diferentes combustíveis e temperaturas de tratamento térmico para a síntese de ZnO por combustão direta em substrato condutor, em filmes preparados por casting;
- Analisar o efeito da percentagem de cobalto para a dopagem de ZnO, da percentagem de Ag segregada na superfície de ZnO, assim como da temperatura de tratamento térmico final, nas propriedades eletroquímicas e catalíticas de óxido de zinco preparado por casting e eletrodeposição, além da influência do parâmetro tempo de deposição para esta última técnica de preparo;
- Caracterizar termicamente, estruturalmente, opticamente e morfologicamente os materiais obtidos por técnicas como, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difratometria de raios X (DRX), espalhamento Raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de refletância difusa e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- Estudar o comportamento eletroquímico e fotoeletrocatalítico dos filmes preparados, em termos de densidade de fotocorrente e constante de velocidade de descoloração, respectivamente, por voltametria cíclica e cronoamperometria.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais

Os corantes azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ;  $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ ; C. I. 52015), do tipo catiônico e alaranjado de metila ( $C_{14}H_{14}N_3O_3SN$ ;  $327,33 \text{ g mol}^{-1}$ ; C. I. 13025), do tipo aniônico, foram utilizados sem purificação prévia. Os outros reagentes como nitrato de zinco hexahidratado [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Synth, 99,4 %)], nitrato de cobalto hexahidratado [ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Dinâmica, 98,0 %)], nitrato de prata ( $AgNO_3$ , Vetec, 99,8 %), nitrato de sódio ( $NaNO_3$ , Fmaia, 99,0%), sulfato de sódio anidro ( $Na_2SO_4$ , Biotec, 99,0 %), glicina ( $C_2H_5NO_2$ , Vetec, 98,5 - 101,5 %), ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ , Synth, 99,5 %) ureia ( $NH_2CONH_2$ , Nuclear, 99,0 %), hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ , Biotec, 28,0-30,0 %), ácido nítrico ( $HNO_3$ , Biotec, 65,0 %) e polieletrólito aniônico PSS, poli(4-estirenosulfonato de sódio,  $[-CH_2CH(C_6H_4SO_3Na)-]_n$ , Sigma-Aldrich) foram de grau analítico. As soluções foram preparadas usando água ultrapura obtida através do ultrapurificador (Elga modelo USF CE).

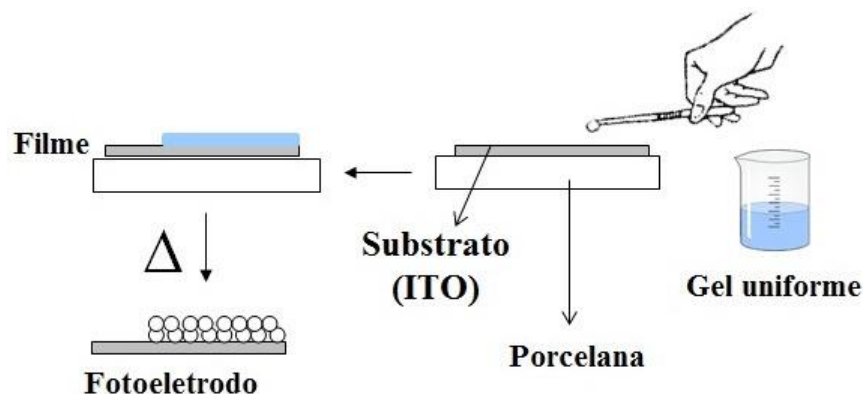
#### 3.2. Síntese por Combustão em Solução

Soluções de igual volume do combustível,  $1,64 \text{ mol L}^{-1}$ , e do oxidante,  $0,76 \text{ mol L}^{-1}$ , foram misturadas e homogeneizadas em agitador magnético (Fisatom 752) à temperatura ambiente.<sup>40</sup> A solução oxidante, precursora de metal, foi constituída da solução de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , para a síntese de ZnO (capítulo I); de uma mistura entre  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , para a síntese de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , em que a percentagem de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  utilizada foi de 2% e 4% em termos de concentração molar (capítulo II); e por uma mistura entre  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $AgNO_3$ , para a síntese de Ag-ZnO, em que a percentagem de  $AgNO_3$  utilizada foi de 2 % e 4 % em termos de concentração molar (capítulo III). Porém, com relação aos oxidantes, para o estudo da síntese

para a síntese de  $Zn_{1-x}Co_xO$  e  $Ag-ZnO$ , capítulo II e III, respectivamente, foi utilizado somente o combustível glicina para a síntese, devido ao fato de em estudo sobre a influência de diferentes combustíveis na síntese de  $ZnO$ ,<sup>41</sup> capítulo I, ter proporcionado melhores respostas ao semiconductor.  $NH_4OH$  e/ou  $HNO_3$  concentrado foram adicionados até que se atingisse pH 7 (Marte MB10). A solução resultante foi deixada em estufa (Brasdonto 5) a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 h para que se obtivesse um gel (condição 1), o qual foi tratado termicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2h, em forno mufla (Marconi MA385) para a obtenção do pó do material (condição 2).

### 3.2.1. Preparo dos fotoeletrodos por casting

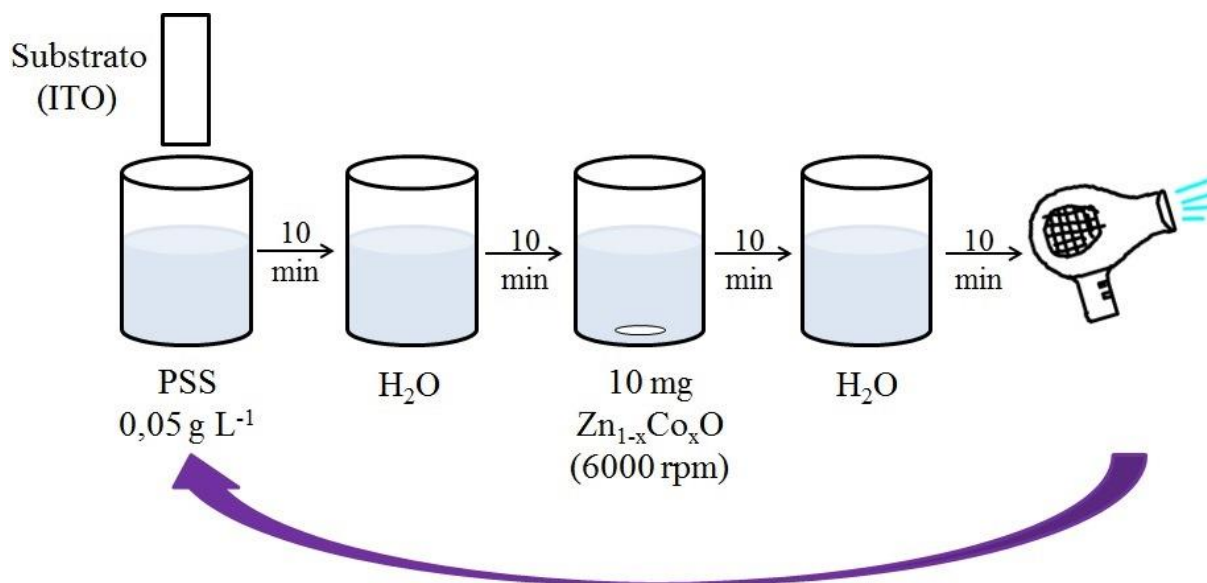
Filmes de 5 camadas do material sintetizado foram preparados por *casting* do gel, condição 1, na superfície de ITO, Figura 2. O tratamento entre camadas foi realizado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , por 10 min, e após as 5 camadas depositadas, os filmes foram submetidos ao tratamento térmico final a  $500$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 h.



**Figura 2.** Esquema do método de preparo dos fotoeletrodos por *casting*.

### 3.2.2. Preparo dos fotoeletrodos por Layer by Layer

Filmes de 1, 3, 5 e 10 camadas foram preparados por *Layer by Layer* (LbL), Figura 3, utilizando os pós obtidos pela condição 2 da síntese de combustão, ITO como substrato, PSS como polieletrólito aniônico e tempo de imersão de 10 min.



**Figura 3.** Esquema do método de preparo dos fotoeletrodos por *Layer by Layer*.

### 3.3. Fotoeletrodos por eletrodeposição

Os filmes foram obtidos por eletrodeposição catódica realizada em célula eletroquímica com 10 mL do eletrólito constituído por 25,0 mmol L<sup>-1</sup> de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ou AgNO<sub>3</sub>, e 0,10 mol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>, em que a percentagem de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ou AgNO<sub>3</sub> utilizada foi de 2% e 4% em termos de concentração molar. A eletrodeposição foi do tipo galvanostática sob aplicação de -1,0 mA cm<sup>-2</sup>, utilizando o potenciostato/galvanostato (MQPG-1) acoplado a três eletrodos, sendo o de referência Ag/AgCl, o contra eletrodo de Pt e o substrato FTO como eletrodo de trabalho.

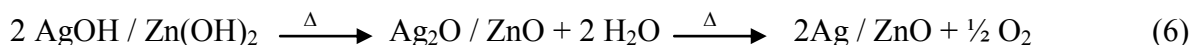


**Tabela 1.** Controle dos parâmetros experimentais, percentagem de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tempo de crescimento e temperatura de tratamento térmico, para a eletrodeposição de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .

<b>Eletrodeposição</b>	<b><math>\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \%</math></b>	<b>Tempo / s</b>	<b>Temperatura / °C</b>
E1	0	600	400
E2	2	300	400
E3	2	600	300
E4	2	600	400
E5	2	600	500
E6	2	900	400
E7	4	600	400

### 3.3.2. Fotoeletrodos de Ag-ZnO (FTO/ Ag-ZnO)

A deposição dos materiais de Ag-ZnO, em meio de nitrato, pode ser descrita pelas três etapas seguintes: (4) redução dos íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e geração de íons hidroxila ( $\text{HO}^-$ ) e (5) precipitação de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  e  $\text{AgOH}$ . O tratamento térmico desses filmes leva à sua desidratação e formação de uma mistura de fases entre o óxido de zinco e a prata metálica, Ag-ZnO (6).



A decomposição térmica de  $\text{Ag}_2\text{O}$  em meio de  $\text{ZnO}$  foi reportada por Ahn *et al.*<sup>42</sup> em seu trabalho sobre a síntese e análise de  $\text{ZnO}$  dopado com Ag, no qual relatam a decomposição térmica de  $\text{Ag}_2\text{O}$  em prata metálica em temperatura acima de 380 °C.

A influência de parâmetros experimentais como percentagem de  $\text{AgNO}_3$  (0 %, 2 % e 4 %), em termos de concentração molar, tempo de deposição (300 s, 600 s e 900s) e temperatura de

tratamento térmico final (400, 500 e 600 °C), por 1 h; na resposta fotoeletrocatalítica de MB, foi avaliada pela combinação entre os valores de seus níveis inferiores (-), 0 %, 300 s e 400 °C, intermediários (0), 2 %, 600 s, e 500 °C e superiores (+), 4 %, 900 s e 600 °C, realizando um conjunto de sete experimentos, E1 (0 %, 600 s, 500 °C), E2 (2 %, 600 s, 400 °C), E3 (2 %, 300 s, 500 °C), E4 (2 %, 600 s, 500 °C), E5 (2 %, 900 s, 500 °C), E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e E7 (4 %, 600 s, 500 °C), Tabela 2.

**Tabela 2.** Controle dos parâmetros experimentais, percentagem de AgNO<sub>3</sub>, tempo de crescimento e temperatura de tratamento térmico, para a eletrodeposição de Ag-ZnO.

Eletrodeposição	AgNO <sub>3</sub> / %	Tempo / s	Temperatura / °C
E1	0	600	500
E2	2	600	400
E3	2	300	500
E4	2	600	500
E5	2	900	500
E6	2	600	600
E7	4	600	500

### 3.4. Caracterização dos materiais

#### 3.4.1. Análise Térmica

Análise térmica abrange um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física específica é medida em função da variação da temperatura controlada e programada,<sup>43</sup> sob atmosfera controlada. Dentre os métodos térmicos utilizados no presente trabalho estão a Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG). Na termogravimetria a variação da massa da amostra é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo. Os instrumentos comerciais modernos para termogravimetria consistem de balança analítica

sensível, forno, sistema de gás de purga (fornece atmosfera inerte ou reativa) e microcomputador/microprocessador para controle do instrumento e para aquisição e apresentação dos dados.<sup>43</sup> Os termogramas podem ser afetados por fatores instrumentais e/ou da amostra, motivos pelos quais alguns cuidados devem ser tomados na realização dos experimentos.<sup>44,45</sup> Conseqüentemente, os métodos termogravimétricos estão limitados a reações de desidratação, decomposição e oxidação.<sup>43</sup> Porém, a Termogravimetria Derivada (DTG) é o arranjo matemático no qual a derivada da variação da massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou tempo, ou seja, a DTG é a derivada primeira da TGA.<sup>43</sup>

As análises térmicas dos géis dos materiais preparados pela síntese de combustão foram realizadas por termogravimetria (TG), utilizando o equipamento Universal V4.5A TA em atmosfera de ar de 25 °C a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, para os géis de ZnO, capítulo I. Porém, para os géis de ZnO resultantes das sínteses em meio de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e AgNO<sub>3</sub>, capítulos II e III, respectivamente, as medidas foram realizadas no equipamento PerkinElmer TGA 4000, em atmosfera de N<sub>2</sub>, com aquecimento de 30 °C até 500 °C (ou 600 °C) a 25 °C min<sup>-1</sup>, condição isotérmica por 2 h e aquecimento de 500 °C (ou 600 °C) até 950 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>. A alumina foi utilizada como substância de referência em todas as análises realizadas.

### **3.4.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X – EDX**

A microanálise é uma das mais importantes técnicas para a análise química de materiais inorgânicos. Esta técnica se caracteriza pela incidência de um feixe de elétrons sobre o material de interesse e, assim os elétrons mais externos dos átomos são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida

em comprimento de onda no espectro de raios X. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes e a sua distribuição na amostra. Na espectroscopia por energia dispersiva, os raios X são distribuídos no espectro por ordem de energia e de número atômico.<sup>43</sup>

A determinação quantitativa da composição das amostras obtidas no presente trabalho foi realizada por espectrometria de energia dispersiva de raios X em 40 keV (Shimadzu EDX-720 Rayny).

### **3.4.3. Difratometria de raios X – DRX**

A difração de raios X consiste na incidência da radiação na amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estão arranados no espaço de maneira periódica, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração da radiação incidente em cristal ocorre somente se a lei de Bragg for satisfeita,  $2d\sin\theta = n\lambda$ , em que  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  o ângulo de incidência dos raios sobre o plano,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $n$  é a ordem de difração.<sup>46</sup> A utilização desta técnica está baseado no fato de o padrão de difração de raios X ser único para cada substância cristalina. Assim, se for encontrada a concordância exata entre o padrão da amostra desconhecida e o da amostra conhecida, pode ser atribuída a identidade química da amostra desconhecida.<sup>43</sup>

O método de refinamento Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico, permitindo, assim, extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. O padrão difratométrico de um material

crystalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área, são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal.<sup>46</sup> O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, dentre os quais, os da estrutura cristalina, os do perfil das reflexões e os da intensidade. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma observado. A diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural.<sup>46</sup>

As medidas de difração de raios X, realizadas no presentetrabalho, foram obtidas em 40 kV e 30 mA, utilizando o equipamento da PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD, com fonte de radiação Cu-K $\alpha$ . Os ajustes nos difratogramas das amostras, quando necessários, foram realizados pelo refinamento Rietveld, usando o software GSAS-EXPGUI. A qualidade dos refinamentos foi aferida utilizando dois parâmetros de controle o  $\chi^2$  e o  $R_p$ , Equações 7 e 8, respectivamente, os quais são testes estatísticos que mostram quão próximo os parâmetros cristalinos calculados estão do real.

$$\chi^2 = \sum_i w_{oi} (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (7)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}} \quad (8)$$

Em que,  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  é a intensidade medida no *i-ésimo* ponto e  $y_{ci}$  é a intensidade calculada (teórica) no *i-ésimo* ponto. Os índices “o” e “c” indicam observado e calculado, respectivamente.

### 3.4.4. Espalhamento Raman

Os espectros Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com fonte laser de radiação monocromática no visível ou no infravermelho próximo. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido em certo ângulo (frequentemente 90°) com espectrômetro apropriado. As intensidades das linhas Raman são quando muito, 0,001% da intensidade da fonte. Deste modo, o espalhamento Raman é obtido a partir de alterações vibracionais, associadas com a absorção no infravermelho. Assim, a diferença de comprimento de onda entre a radiação visível incidente e a espalhada corresponde a comprimentos de onda na região do infravermelho médio.<sup>43</sup> A técnica Raman é frequentemente superior ao infravermelho para investigação de sistemas inorgânicos, pois as energias vibracionais da ligação metal-ligante estão geralmente na região de 100 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , difícil de ser estudada experimentalmente. Estas vibrações são frequentemente ativas no Raman e as frequências facilmente observadas. Estudos de Raman são fontes de informação potencialmente úteis para composição, estrutura e estabilidade de compostos.<sup>47</sup>

Neste trabalho, os modos vibracionais dos materiais foram obtidos pelos espectros de espalhamento Raman no espectrômetro Renishaw 3000, acoplado ao microscópio Leica (lentes objetivas Olympus 50 x). A excitação em 488 nm (256 scans) foi obtida através de um laser de Nd/YAG, para as amostras de ZnO puro e em 514 nm (30 scans) para as amostras de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . Utilizou-se a resolução espectral de 2  $\text{cm}^{-1}$  e fonte do laser de Ar + Melles Griot.

### 3.4.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica analítica muito importante para a determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares. A região mais amplamente utilizada para a análise e identificação de materiais é a do infravermelho médio, entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . Esta técnica está baseada nas vibrações dos átomos em uma molécula, obtida pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência (energia) ou comprimento de onda. A frequência ou comprimento de onda de absorção de uma radiação depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos na estrutura do composto.<sup>43</sup>

As vibrações moleculares das amostras preparadas foram obtidas pelo espectrômetro infravermelho, FT-IR/NIR Frontier, de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , por meio de pastilhas preparadas com  $0,10\text{ mg}$  da amostra e  $200\text{ mg}$  de KBr.

### 3.4.6. Espectroscopia de Refletância Difusa

A técnica de espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis é baseada no fato de a refletância em um dado comprimento de onda ser definida como a fração de energia que um objeto emite ao ser irradiado por uma fonte de luz. O restante da energia pode ser absorvido (sendo convertida em calor) ou passar através do objeto. Esta refletância ainda pode se dar de forma especular (como em um espelho, onde a luz é reemitida em um ângulo igual ao da luz incidente) ou difusa, em que a luz é reemitida em várias direções. Deste modo, o espectro de refletância é definido como o valor de refletância que um material apresenta em cada

comprimento de onda. Para garantir que tanto a iluminação quanto a refletância ocorram de forma difusa, os espectrofotômetros são equipados com uma esfera de integração, que consiste de uma esfera cuja a superfície interna é altamente refletora (geralmente revestida com BaSO<sub>4</sub> ou MgO). Esta esfera possui uma abertura para o posicionamento da amostra, uma para entrada de luz e outra para detecção e posicionamento das lentes para a correção da refletância especular.<sup>43</sup> Os valores para a energia de *band gap* dos materiais obtidos foram calculados a partir dos espectros UV-Vis de refletância difusa utilizando o método proposto por Wood e Tauc, o qual considera que a energia de *band gap* está associada com a absorvância e com a energia dos fótons,  $\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^n$ , em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton incidente,  $C$  é a constante para a transição e  $n$  é a constante associada ao tipo de transição eletrônica. O óxido de zinco apresenta transição direta, ou seja, sem acoplamento com fônon, com valor de  $n$  igual  $\frac{1}{2}$ .<sup>48,49</sup>

Assim, a determinação da energia de lacuna ( $E_g$ ), tanto dos pós (obtidos pela condição 2) quanto dos filmes eletrodepositados, definida como *gap* de energia, foi calculada para os materiais em estudo, usando-se o espectro de refletância UV-Vis Shimadzu UV-3101 PC.

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

As informações sobre superfícies com considerável resolução são obtidas por técnicas como microscopia eletrônica. A partir desta técnica a superfície da amostra sólida é varrida, com feixe de elétrons finamente focalizado ou com sonda apropriada. Esse processo é repetido até a área desejada da superfície ter sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido sobre a superfície (direção-z) e armazenado em computador, no qual é convertido em imagem.<sup>43</sup>

Vários tipos de sinais são produzidos pela superfície neste processo, incluindo os elétrons espalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de raios X e fótons de várias energias. Os sinais de maior interesse para formação da imagem são os elétrons secundários e os espalhados. À medida que o feixe de elétrons primários varre a amostra, os sinais sofrem alterações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os espalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

Neste trabalho, a morfologia, a aglomeração e a distribuição de partículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, (Philips FEI Quanta 200).

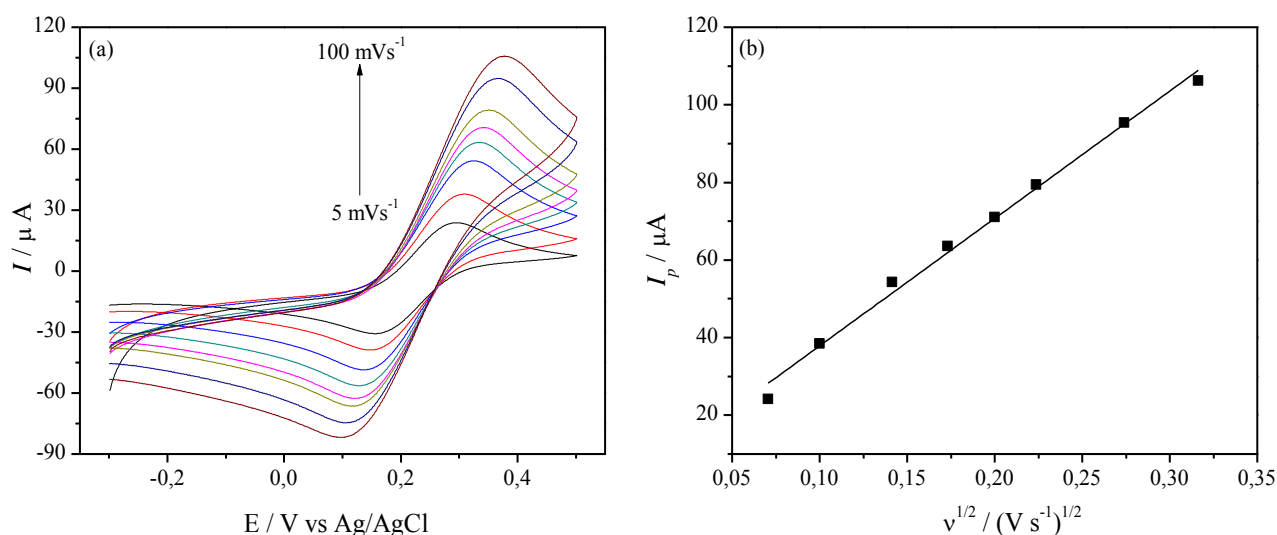
### 3.4.8. Área eletroativa

A medida da área eletroativa dos eletrodos preparados foi realizada empregando-se a equação de Randles-Sevcik.<sup>50</sup> Desta forma, foram realizadas medidas por voltametria cíclica em presença de hexacianoferrato(III) de potássio ( $K_3[Fe(CN)]_6$ )  $6,6 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, variando-se a velocidade de varredura de potencial em 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s<sup>-1</sup>. A Equação (9) representa a equação de Randles-Sevcik utilizada.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad (9)$$

Em que,  $I_p$  é a corrente de pico anódico,  $A$  é a área eletroativa (cm<sup>2</sup>),  $D$  o coeficiente de difusão do ânion hexacianoferrato(III) ( $[Fe(CN)]_6$ )<sup>3-</sup> em solução ( $6,20 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação redox (1),  $v$  é a velocidade de varredura de potencial (V s<sup>-1</sup>) e  $C$  a concentração de hexacianoferrato de potássio em solução (mol cm<sup>-3</sup>). Ao fazer a substituição dos

valores na Equação acima é possível verificar uma dependência linear entre os valores da corrente de pico anódica ( $I_p$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial ( $v^{1/2}$ ), e, assim, determinar a área eletroativa do eletrodo em estudo pelo valor do coeficiente angular da reta. A Figura 4 representa os voltamogramas cíclicos (a) e a correlação linear (b) obtidos ao utilizar um dos eletrodos de ZnO preparados no trabalho, mas todos os outros eletrodos apresentaram o mesmo comportamento.



**Figura 4.** (a) Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de hexacianoferrato(III) de potássio,  $(K_3[Fe(CN)_6])$ ,  $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , entre  $-0,3 \text{ V}$  e  $+0,5 \text{ V}$ , variando-se a velocidade de varredura de potencial de 5 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , e (b) relação entre a corrente do pico anódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial, para o cálculo da área eletroativa.

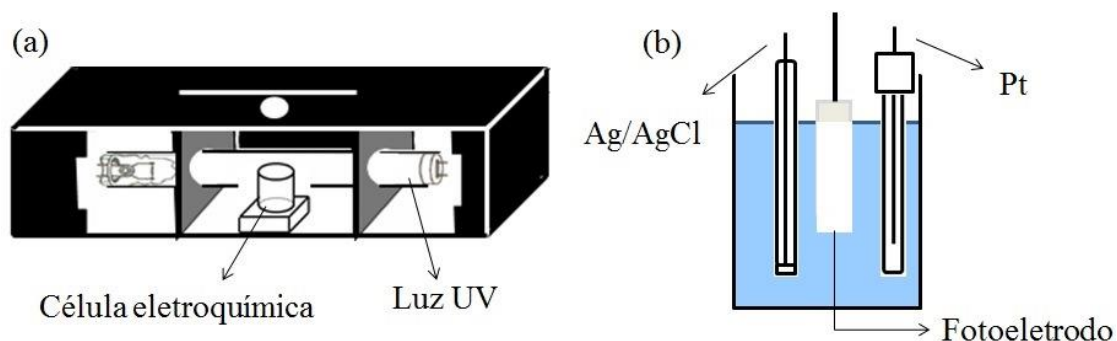
### 3.4.9. Voltametria Cíclica

As medidas eletroquímicas foram realizadas, na presença e na ausência de luz UV, por voltametria cíclica a  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ , através do potenciostato/galvanostato AUTOLAB (128N) acoplado a três eletrodos, sendo o de referência Ag/AgCl, o contra eletrodo de Pt e os filmes

preparados como eletrodos de trabalho. A célula eletrolítica utilizada foi de quartzo, com eletrólito suporte constituído de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 3.5. Medidas Fotoeletrocatalíticas

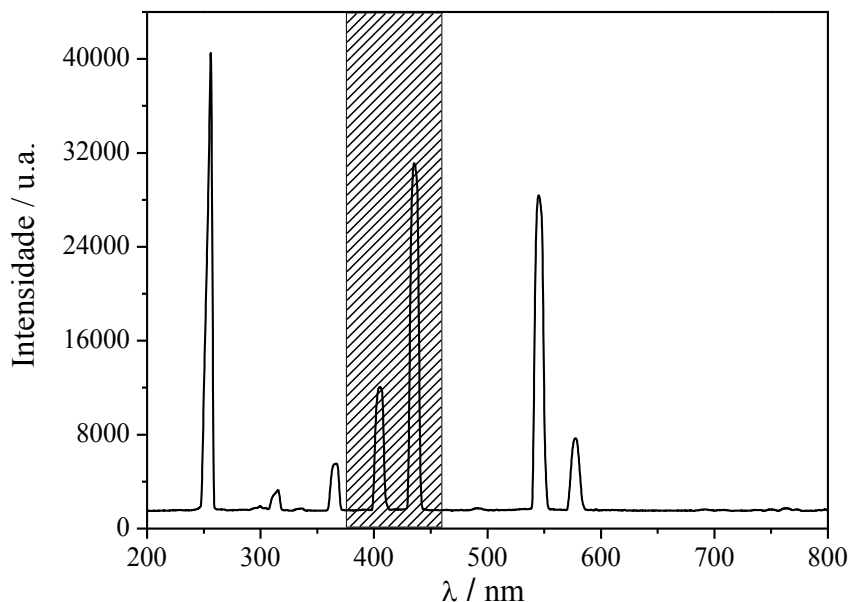
As irradiações foram realizadas no interior de uma caixa ( $13 \times 14 \times 7 \text{ cm}^3$ ), Figura 5 (a), forrada internamente com papel alumínio, usando-se como fonte de irradiação UV lâmpada de vapor de Hg de 15 W, posicionada horizontalmente a 2 cm da célula eletrolítica, Figura 5 (b).



**Figura 5.** Sistema eletroquímico (a) caixa de irradiação e (b) célula eletrolítica.

O espectro de emissão da lâmpada UV utilizada, com irradiância correspondente a  $40 \mu\text{W cm}^{-2}$  (Instrutherm MRU-201), assim como a região de absorção para todos os fotoeletrodos preparados podem ser visualizados na Figura 6.

A cronoamperometria foi utilizada para descoloração do substrato ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob potencial de + 1,0 V, com a retirada de alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados (0; 10; 20; 40; 60; 90 e 120 min) e imediatamente analisadas por espectroscopia UV-Vis (Ocean Optics USB4000). A descoloração foi analisada pela medida da absorvância da solução eletrolítica no comprimento máximo, 664 nm – azul de metileno e 465 nm - alaranjado de metila.



**Figura 6.** Espectro de emissão da lâmpada UV e região de absorção dos fotoeletrodos preparados.

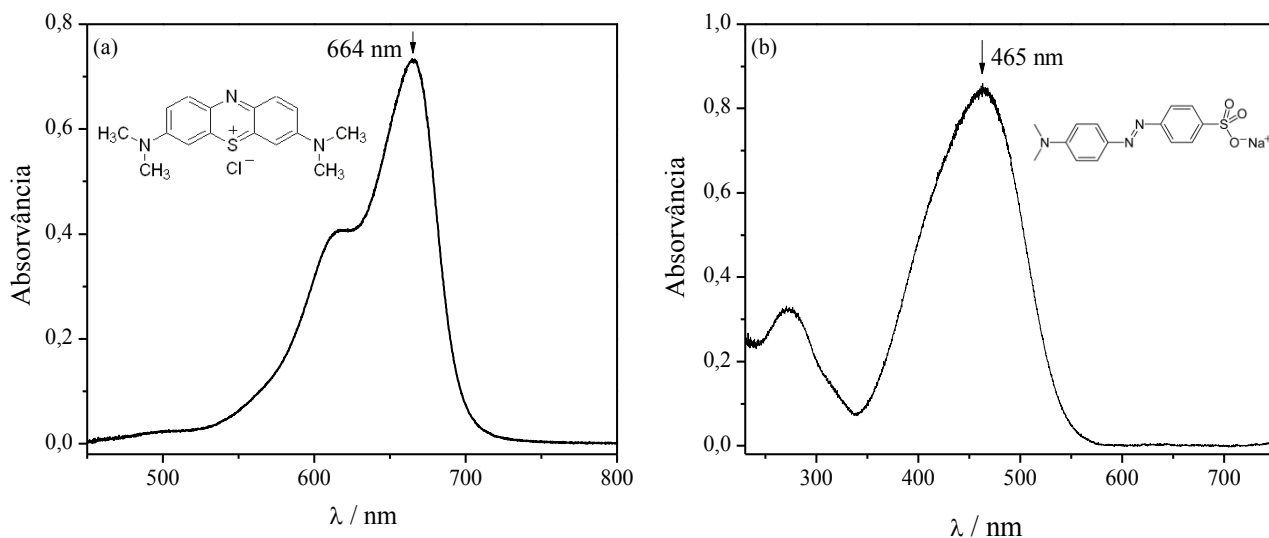
As constantes de velocidade de descoloração,  $k_{obs}$ , foram determinadas graficamente a partir da inclinação da reta entre o logaritmo natural da absorvância do corante analisado em função do tempo de irradiação sob condição de pseudo-primeira ordem,<sup>51</sup> ou seja, mantendo-se a concentração do semiconductor muito maior que a do corante, segundo a Equação (10).

$$\ln[A]_t = -k_{obs}t + \ln[A]_0 \quad (10)$$

Nesta equação,  $[A]_t$  representa a absorvância ou concentração do corante no tempo  $t$  e  $[A]_0$ , no tempo zero.

O espectro eletrônico do corante azul de metileno está relacionado à excitação dos elétrons  $\pi$  da molécula, presentes nos anéis aromáticos, ocorrendo a transição  $\pi \longrightarrow \pi^*$ . Já o alaranjado de metila possui como grupo cromóforo a ligação azo ( $-N=N-$ ), presente entre dois anéis aromáticos. Assim, este corante apresenta transição eletrônica do tipo  $n \longrightarrow \pi^*$ . Os corantes azul de metileno

e alaranjado de metila apresentam estrutura química e espectro eletrônico simples, Figura 7 (a) e (b), respectivamente, e, por isso, foram utilizados neste trabalho apenas como moléculas modelo para verificar a aplicabilidade dos fotoeletrodos obtidos.



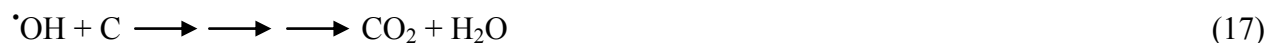
**Figura 7.** Estrutura eletrônica dos corantes (a) azul de metileno (b) alaranjado de metila. Inserção: respectiva estrutura química.

### 3.5.1. Mecanismos de descoloração

O mecanismo para a descoloração do azul de metileno e do alaranjado de metila está relacionado com a geração de elétrons e buracos na superfície do semicondutor (ZnO), pela absorção de fóton com energia maior que a de *band gap* do óxido, reação (11), como mencionado anteriormente, e a consequente geração de radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). A formação deste radical altamente reativo pode acontecer tanto pelos buracos ( $h_{BV}^+$ ), reação (12), quanto pelos elétrons foto gerados ( $e_{BC}^-$ ), por sucessivas reações (13) - (16).<sup>6,52</sup>



O radical hidroxila gerado é capaz de oxidar o corante (C) através da abstração de hidrogênio, dando início às reações radiculares de degradação oxidativa, o que leva à mineralização total do composto orgânico,<sup>52</sup> reação (17).



Outro mecanismo para degradação dos corantes investigados é pela sensibilização deste composto orgânico pela luz UV.<sup>52</sup> A irradiação pode provocar a excitação de elétrons da molécula levando a mesma a um estado excitado, reação (18). Esta molécula excitada reage com a superfície do óxido semiconductor injetando elétrons na mesma, o que leva à formação de radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e a conseqüente reação de descoloração.

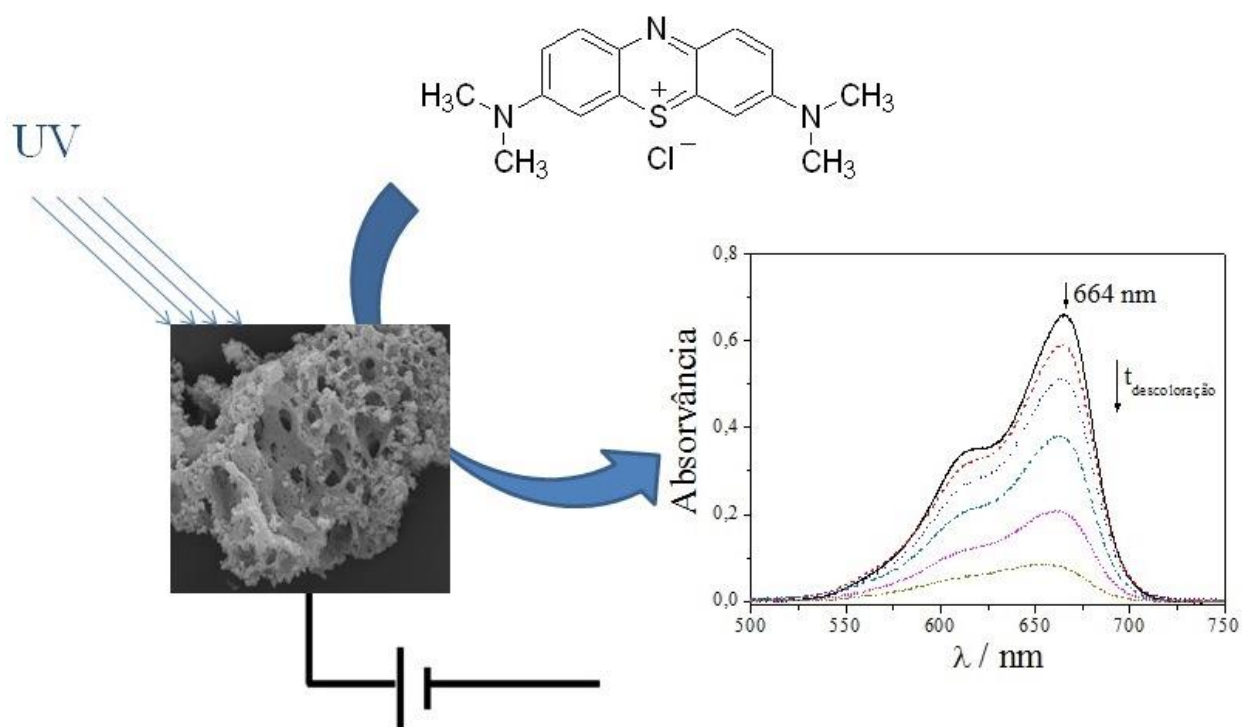


No processo de descoloração, os dois mecanismos de reação podem ocorrer de forma simultânea. É interessante ressaltar que no presente trabalho, a técnica utilizada para acompanhar a aplicabilidade dos eletrodos preparados como fotoeletrocatalisadores foi a espectroscopia UV-Vis. Nesse sentido, apenas o processo de descoloração da solução, ocasionada pelo ataque dos radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) gerados na interface eletrodo/solução, foi investigada.

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos. Nos três primeiros capítulos foram relatados os estudos para eletrodos preparados por *casting*, por combustão direta na superfície do substrato condutor. Deste modo, no capítulo I, foi realizada uma investigação sobre a influência de diferentes combustíveis e da temperatura de tratamento térmico final, para a síntese de ZnO. Já nos capítulos II e III, estudou-se a modificação química de ZnO com cobalto,  $Zn_{1-x}Co_xO$ , e superficial com a prata, Ag-ZnO, respectivamente, assim como o efeito do tratamento térmico final. Além disso, nos dois últimos capítulos, capítulo IV e V, também foram descritos os trabalhos sobre a influência da modificação química de ZnO com cobalto, e superficial com a prata, respectivamente, mas para fotoeletrodos preparados por eletrodeposição, sob diferentes parâmetros de deposição. A eletrodeposição foi utilizada nestes capítulos para comparação com os eletrodos preparados por casting, no intuito de investigar a influência do método de deposição nas respostas fotoeletroquímicas e fotoeletrocatalíticas dos eletrodos preparados.

# Capítulo I

## *Síntese e caracterização de fotoanodos de ZnO com aplicação em fotoeletrocatalise*



## I.1. Resumo

No presente trabalho, foram confeccionados, de maneira simples e eficiente, fotoeletrodos baseados em ZnO produzidos a partir de síntese de combustão, diretamente na superfície de óxido de índio dopado com estanho (ITO), na presença de diferentes combustíveis: ácido cítrico, glicina e ureia, submetidos a tratamento térmico em 500 e 600 °C, por 2h. Os filmes foram caracterizados por análise termogravimétrica, difratometria de raios X, espalhamento Raman, espectroscopia de refletância difusa, microscopia eletrônica de varredura e medidas eletroquímicas, na presença e ausência de luz. O poder redutor de cada combustível investigado, bem como baixas temperaturas de tratamento térmico foram determinantes para a área superficial disponível dos materiais de ZnO formados. A completa conversão a óxido de zinco em baixas temperaturas de calcinação, bem como o tamanho das partículas foram imprescindíveis para a eficiência fotoeletrocatalítica. O fotoeletrodo obtido ao utilizar a glicina como combustível da síntese e tratado a 500 °C, por 2 h, apresentou melhor resposta em relação a fotocorrente ( $1,03 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ) e aos parâmetros cinéticos ( $2,29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ) para a fotoeletrocatalise do corante azul de metileno, sob irradiação UV.

**Palavras-chave:** Casting, síntese de combustão em solução, fotocorrente, azul de metileno.

## I.2. Introdução

Os óxidos semicondutores têm se mostrado materiais interessantes para aplicações em diversas linhas de pesquisa.<sup>1-4</sup> Dentre os semicondutores, o óxido de zinco (ZnO) tem sido amplamente utilizado como fotocatalisador por possuir estrutura estável, alta mobilidade eletrônica, boa transparência e propriedades físicas excelentes para aplicações ópticas e eletrônicas.<sup>5-8</sup> A síntese de ZnO por combustão em solução tem sido bastante investigada no intuito de obtenção de pó cristalino fino, poroso, homogêneo, sem aglomeração e em escala nanométrica, dentre outros.<sup>5</sup> Potti e Srivastava<sup>6</sup> investigaram a síntese de ZnO por combustão em solução utilizando diferentes combustíveis, sendo que o ácido oxálico foi o que proporcionou melhor fotocatalisador para a degradação e descoloração de azo corante Orange G. Deorsola e Vallauri<sup>7</sup> analisaram a influência do tipo de combustível na síntese de ZnO e a glicina foi o que proporcionou materiais de ZnO com melhores características. Hwang e Wu<sup>8</sup> utilizaram a glicina como combustível no preparo de nanomateriais de ZnO, por síntese de combustão em solução, e verificaram que a relação molar combustível/oxidante interfere na reação de combustão e conseqüentemente nas características do produto. Ahmada *et al.*<sup>9</sup> estudaram o efeito da proporção de glicina na atividade fotocatalítica de ZnO e a relação molar 1,70 de combustível (glicina) e oxidante (nitrato de zinco), (F/O=1,70), foi a que proporcionou melhor atividade fotocatalítica às partículas de ZnO. A necessidade por fotoeletrodos de ZnO tem gerado uma intensa investigação no desenvolvimento de novos materiais,<sup>10-13</sup> no intuito de melhorar e/ou intensificar suas propriedades eletroquímicas e fotocatalíticas.<sup>14,15</sup> Assim, este trabalho teve como objetivo analisar a influência de combustíveis orgânicos e da temperatura de tratamento térmico na síntese de ZnO por combustão em solução, direto na superfície de ITO, e estudar suas propriedades como fotoanodo para aplicar na fotoeletrocatalise do corante azul de metileno.

### I.3. Resultados e Discussão

#### I.3.1. Caracterização dos materiais

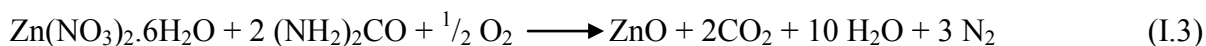
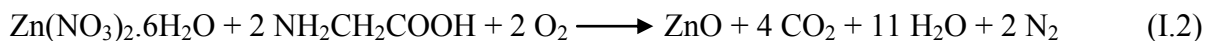
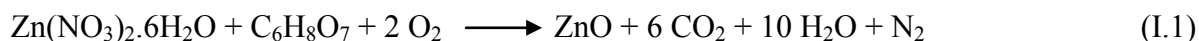
As análises termogravimétricas (TGA) dos géis, obtidos pela condição de síntese I, contendo três diferentes combustíveis – ácido cítrico ( $m_{\text{amostra}}$  26,2 mg), glicina ( $m_{\text{amostra}}$  25,1 mg) e ureia ( $m_{\text{amostra}}$  39,0 mg) - mostraram que a decomposição foi significativamente dependente do tipo de combustível utilizado na síntese, Figura I.1. A formação de ZnO a partir do ácido cítrico foi distinguida por cinco principais perdas de massa, Figura I.1 (a). A primeira, entre 30 e 150 °C (4,90 %), corresponde à perda de água, relativa à umidade do gel e à água de hidratação presentes no gel. A segunda, entre 150 e 240 °C (41,8 %), ao processo de combustão. A terceira, entre 240 e 275 °C (20,5 %), e a quarta, entre 400 e 480 °C (16,4 %), correspondem à perda gradual de resíduos orgânicos remanescentes da combustão. Finalmente, a quinta, entre 480 e 552 °C (9,58 %), foi atribuída à pirólise total. A massa residual observada de ZnO foi de 6,93%.

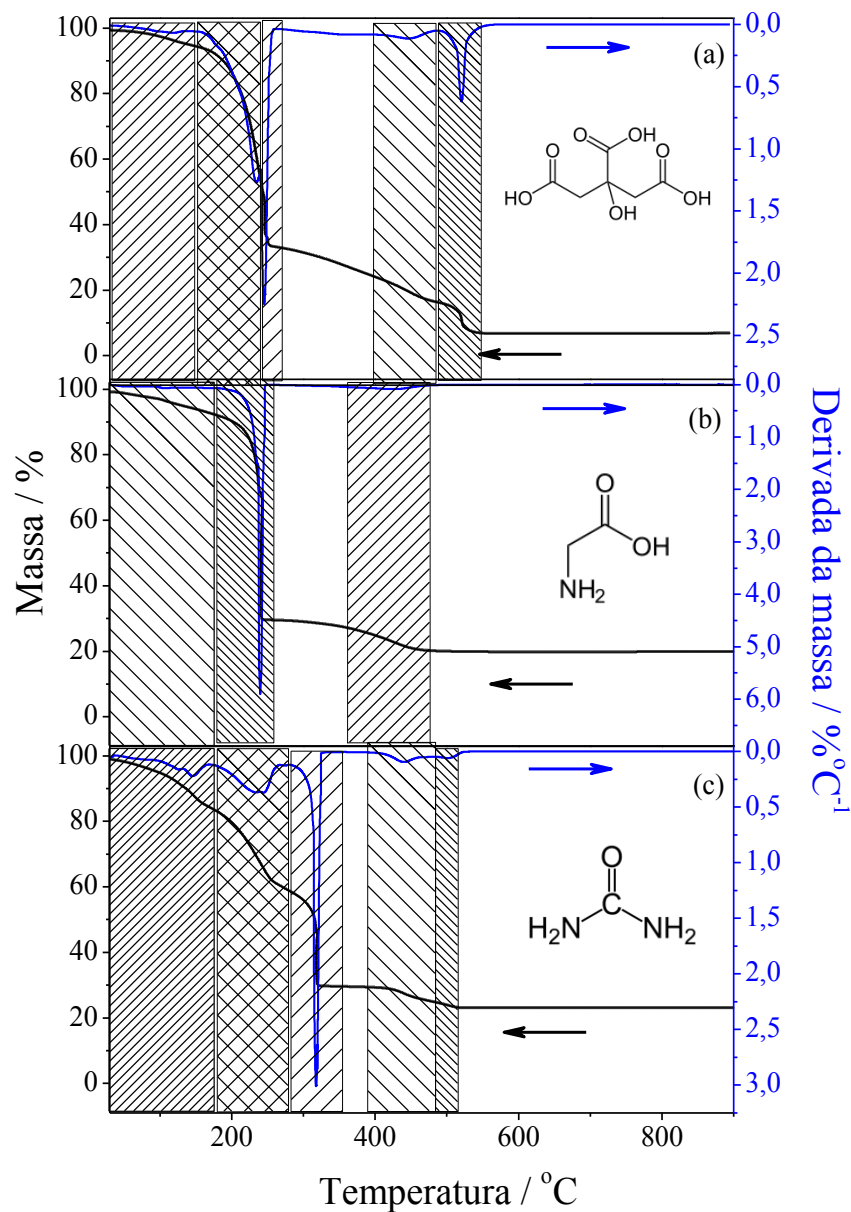
Ao utilizar a glicina como combustível, Figura I.1 (b), a reação foi caracterizada por três etapas de perda de massa, sendo a primeira (4,93 %) relativa à perda de água. A segunda (65,6 %), definida pela reação de combustão, em 240 °C, e a terceira (9,40 %), caracterizada pela pirólise total, com produto residual de ZnO (20,1 %).

Ao utilizar como combustível a ureia, o termograma também foi caracterizado por cinco perdas características de massa, Figura I.1 (c). A primeira (14,9 %) foi relacionada à perda de água presente na amostra, pela fusão do material precursor e do combustível (ureia; 133 °C), iniciando a combustão, o que caracteriza a segunda perda de massa (39,6 %). A terceira (14,9 %) e a quarta (4,11 %) definem-se pela perda gradual de resíduos orgânicos remanescentes da combustão. A quinta (2,49 %), pela pirólise total, com produto residual de ZnO (23,3 %).

As percentagens residuais obtidas estão de acordo com os valores esperados, 6,92 % (ácido cítrico), 19,2 % (glicina) e 22,2 % (ureia), considerando a quantidade em massa de combustível utilizada em cada síntese e a razão entre elas, assim como com a massa de cada amostra utilizada para a realização das medidas.

A formação de ZnO ocorre em menor temperatura ao utilizar o combustível glicina (476 °C), quando comparado ao ácido cítrico (552 °C) e ureia (525 °C), Figura I.1 Este comportamento pode ser explicado pelo valor do calor de combustão do ácido cítrico (10,2 kJ g<sup>-1</sup>), da glicina (13,0 kJ g<sup>-1</sup>) e da ureia (10,5 kJ g<sup>-1</sup>),<sup>9,16</sup> assim como pela quantidade de cada combustível por mol de nitrato de zinco. Assim, a quantidade de calor gerado ao utilizar como combustível o ácido cítrico foi a maior, seguido pela glicina e ureia. A maior quantidade de combustível torna a reação altamente explosiva e não auto-propagante, o que inviabiliza o término da cinética da reação e, conseqüentemente, afeta a formação de produtos pela considerável quantidade de subprodutos orgânicos formados.<sup>5</sup> Após a formação de ZnO, com o aumento da temperatura não foi identificado qualquer variação de massa nas amostras até 1000 °C, isto indica que a combustão foi completa e não houve reação de estado sólido nas amostras com aquecimento adicional. A reação por combustão em solução é caracterizada como um processo redox, em que o precursor da mistura, ou seja, o nitrato do metal atua como agente oxidante e o combustível orgânico como agente redutor.<sup>5</sup> A síntese de ZnO, utilizando-se os combustíveis ácido cítrico, glicina e ureia, pode ser representada pelas reações (I.1), (I.2) e (I.3), respectivamente.

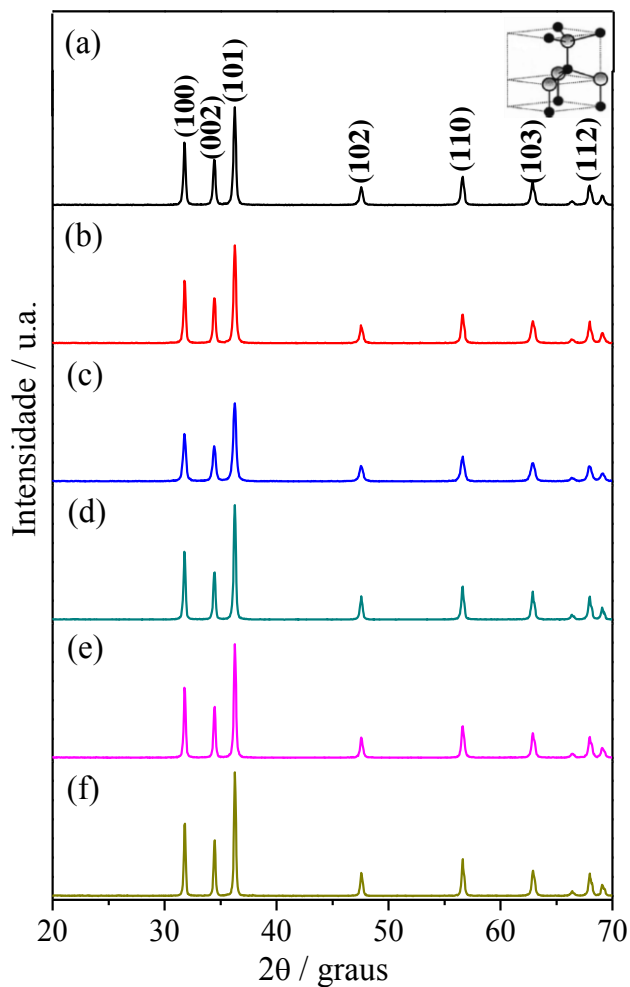




**Figura I.1.** Análise termogravimétrica (TGA) dos géis, obtidos pela condição de síntese I, constituídos por três diferentes combustíveis, (a) ácido cítrico, (b) glicina e (c) ureia.

As amostras resultantes da síntese utilizando diferentes combustíveis (ácido cítrico, glicina e ureia) e temperaturas de tratamento térmico (500 e 600 °C) apresentaram praticamente o mesmo padrão de difração de raios X, Figura I.2, o qual indicou boa cristalinidade, com picos intensos e

definidos, possibilitando o refinamento Rietveld das estruturas cristalinas, a partir de um padrão de ZnO (ICSD 67454 ou PDF 01-079-2205).



**Figura I.2.** Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas de ZnO utilizando diferentes combustíveis e temperaturas de tratamento térmico (a) ácido cítrico 500 °C, (b) ácido cítrico 600 °C, (c) glicina 500 °C, (d) glicina 600 °C, (e) ureia 500 °C e (f) ureia 600 °C. Inserção: célula unitária de ZnO.

A presença de impurezas nas amostras, pela combustão incompleta, não afeta os difratogramas, pois considera-se que estas não estejam na sua forma cristalina. A partir desses

resultados, foi verificado que os materiais obtidos são predominantemente de cristais de ZnO de estrutura Wurtzita, com os parâmetros de refinamento  $\chi^2 = 1,66$ ;  $R_p = 8,56\%$ . Estes tipos de cristais são caracterizados por picos em  $2\theta$   $31,7^\circ$  (100);  $34,4^\circ$  (002);  $36,3^\circ$  (101);  $47,5^\circ$  (102);  $56,6^\circ$  (110);  $62,8^\circ$  (103);  $66,3^\circ$  (200);  $67,9^\circ$  (112) e  $68,9^\circ$  (201);<sup>7,8</sup> os quais pertencem ao sistema hexagonal  $P6_3mc$  (186), classe cristalográfica  $6mm$  (ref. Code 01-079-2205), com parâmetros de rede médio  $a = b = 3,2506 \text{ \AA}$  e  $c = 5,2065 \text{ \AA}$ , e volume da célula unitária  $47,643 \text{ \AA}^3$ , Tabela I.1. Devido aos baixos valores obtidos para  $\chi^2$  e  $R_p$ , pode-se dizer que os parâmetros cristalinos obtidos pelo refinamento estão bem próximos do real.

**Tabela I.1** – Parâmetros do refinamento Rietveld para os materiais sintetizados de ZnO.

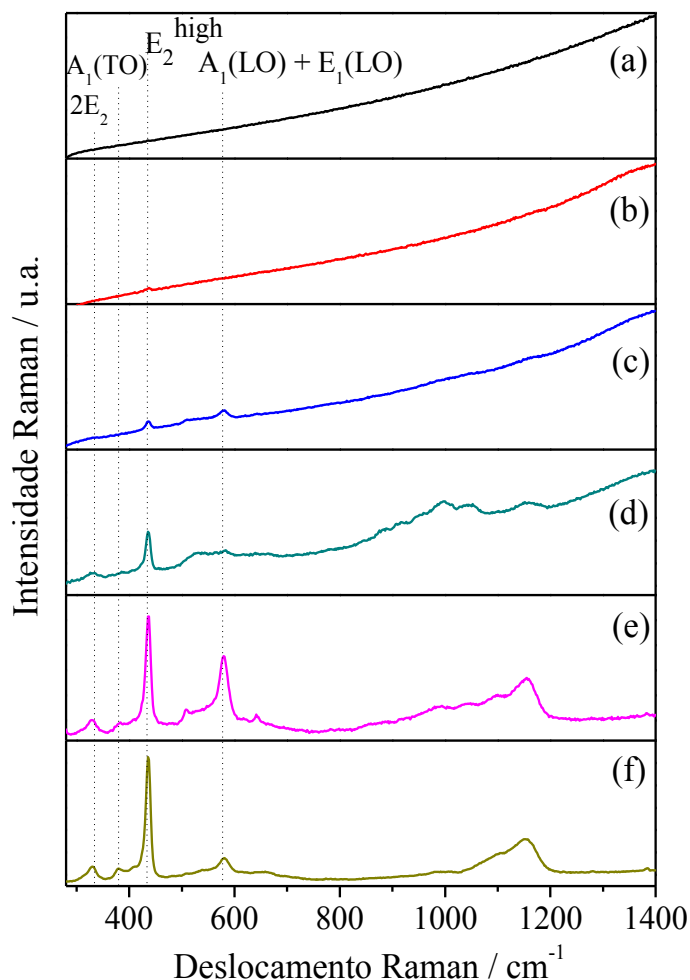
Amostra (combustível / temperatura)	Parâmetros de rede / $\text{\AA}$				Volume da célula unitária / $\text{\AA}^3$	$\chi^2$	$R_p$ %
	a = b	c	$\alpha$	$\gamma$			
Ácido cítrico_500 °C	3,2519	5,2087	90	120	47,701	1,76	9,18
Ácido cítrico_600 °C	3,2507	5,2070	90	120	47,650	1,56	8,85
Glicina_500 °C	3,2508	5,2075	90	120	47,659	1,41	7,21
Glicina_600 °C	3,2505	5,2061	90	120	47,636	1,88	9,80
Ureia_500 °C	3,2498	5,2051	90	120	47,608	1,69	8,37
Ureia_600 °C	3,2497	5,2045	90	120	47,600	1,65	7,96

A partir dos valores dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária dos materiais sintetizados, obtidos pelo refinamento Rietveld, Tabela I.1, foi possível verificar o efeito sobre as propriedades cristalinas de ZnO, tanto da temperatura de tratamento térmico, quanto do combustível utilizado na síntese. O aumento da temperatura de tratamento térmico ocasionou a diminuição do volume da célula unitária devido à sinterização do material. Porém, com relação

aos combustíveis utilizados, foi possível verificar uma diminuição do volume da célula unitária ao utilizar ácido cítrico, glicina e ureia, respectivamente. Isto pode ser justificado pela presença de nitrogênio na molécula, o qual aumenta o poder redutor do combustível e a quantidade de gases gerados termicamente,<sup>5</sup> viabilizando a diminuição da célula unitária do material formado.

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica eficaz para investigar alterações nos modos vibracionais e na cristalização de compostos obtidos em diferentes condições de síntese.<sup>17</sup> A estrutura Wurtzita de ZnO pertence ao grupo espacial  $C_{6v}^4$ , com duas fórmulas unitárias por célula primitiva, em que todos os átomos ocupam sítios  $C_{3v}$ ,<sup>1</sup> Figura I.2 (inserção). Os fônons ópticos previstos pela teoria de grupos, no centro da zona de Brillouin, para esta estrutura são  $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ . Destes,  $A_1$  e  $E_1$  são polares e apresentam diferentes frequências dos modos transversal (TO) e longitudinal (LO) ópticos. Os fônons  $E_2$  são apolares e possuem dois números de onda,  $E_2$  (high) e  $E_2$  (low), associados ao movimento de oxigênio e zinco na subrede, respectivamente. Os modos  $B_1$  são inativos na espectroscopia Raman.<sup>18-21</sup>

Os espectros de espalhamento Raman das amostras de ZnO sintetizadas utilizando diferentes combustíveis e temperaturas de tratamento térmico são mostrados na Figura I.3. A partir deles, foi possível verificar que ao utilizar ácido cítrico e tratamento térmico por 2 h, a 500 °C, Figura I.3 (a), não foi suficiente para a completa formação de ZnO, pois não há banda característica. Isto pode ser justificado por meio da análise termogravimétrica, a qual indicou que a formação de ZnO, ao utilizar o combustível ácido cítrico, ocorre somente em 552 °C, Figura I.1. Por outro lado, nos materiais tratados por 2 h, a 600 °C, Figura I.3 (b), foi possível verificar a vibração característica da estrutura wurtzita de ZnO em  $436 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo  $E_2^{\text{high}}$ , associado ao movimento de oxigênio.



**Figura I.3.** Espectros Raman em 488 nm das amostras de ZnO sintetizadas utilizando diferentes combustíveis e temperaturas de tratamento térmico (a) ácido cítrico 500 °C, (b) ácido cítrico 600 °C, (c) glicina 500 °C, (d) glicina 600 °C, (e) ureia 500 °C e (f) ureia 600 °C.

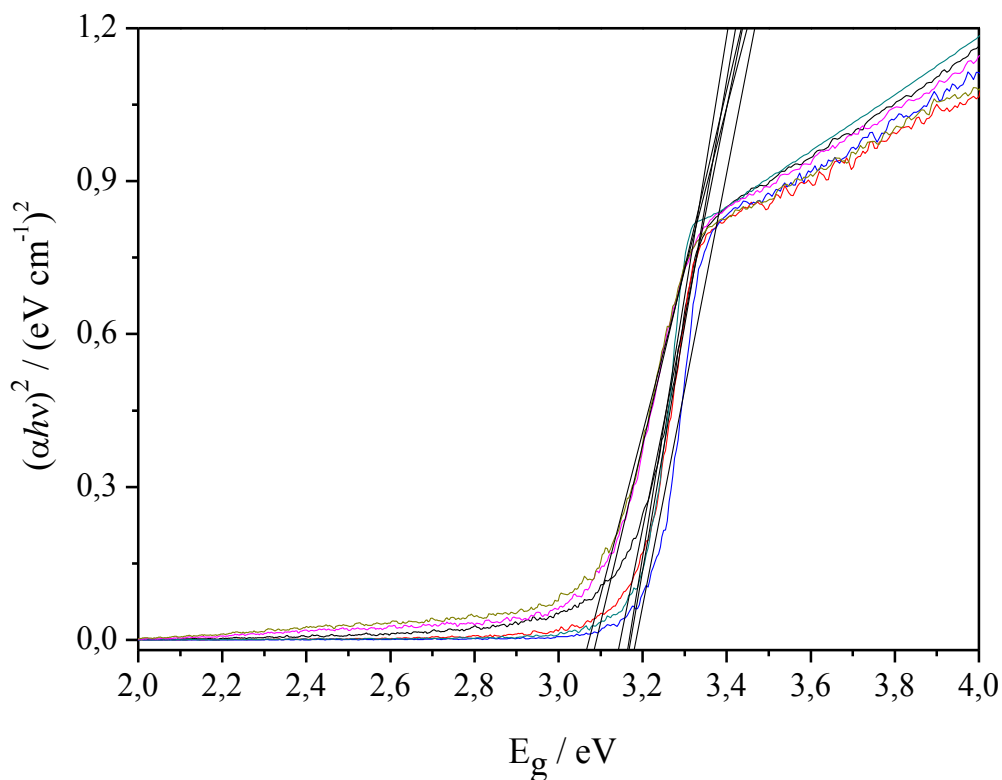
Com relação ao combustível glicina, os espectros resultantes dos tratamentos térmicos por 2 h a 500 e 600 °C, Figuras I.3 (c) e (d), respectivamente, indicaram duas bandas. A primeira, em  $437\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao modo  $E_2^{\text{high}}$  e a segunda, em  $579\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo  $A_1(\text{LO})$ .

Os espectros de espalhamento Raman das amostras sintetizadas por 2 h a 500 e 600 °C, usando como combustível a ureia, Figuras I.3 (e) e (f), respectivamente, apresentaram os modos de vibração  $2 E_2$  em  $331\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1(\text{TO})$  em  $380\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_2(\text{high})$  em  $437\text{ cm}^{-1}$  e em torno de 580

$\text{cm}^{-1}$  que corresponde à região dos modos  $A_1$  (LO) em  $574 \text{ cm}^{-1}$  e  $E_1$  (LO) em  $583 \text{ cm}^{-1}$ . Além disso, para as amostras sintetizadas com esse combustível, foi possível observar uma banda larga na região de  $850 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  atribuída aos modos multi-fônons de ZnO.

A partir da análise dos espectros, foi possível verificar aumento na intensidade das bandas de ZnO, com a elevação da temperatura de tratamento térmico. Isto indica que temperaturas mais elevadas aumentam a pureza do material. Além disso, foi possível observar que, ao utilizar os combustíveis ácido cítrico, glicina e ureia, respectivamente, as bandas características de ZnO ficam mais evidentes devido à diminuição da fluorescência resultante da queima incompleta do material orgânico. Como mencionado anteriormente, isto pode ser justificado pelo aumento do poder redutor desses combustíveis (poder redutor, ureia > glicina > ácido cítrico).

Os valores para a energia de *band gap* dos materiais obtidos foram calculados a partir dos espectros UV-Vis de refletância difusa, Figura I.4, utilizando o método proposto por Wood e Tauc.<sup>22,23</sup> Os valores para a energia de *band gap* dos materiais sintetizados neste estudo não apresentaram variação significativa ao se utilizar ácido cítrico e glicina como combustíveis da síntese. No entanto, ao usar a ureia, a região de absorção dos materiais se deslocou para comprimentos de ondas maiores, ou seja, a energia de *band gap* diminuiu. Este comportamento está relacionado ao grau da cristalinidade, às alterações na dimensão do cristalito e às impurezas presentes no material, fatores anteriormente observados pelos difratogramas de raios X e espectros de espalhamento Raman.<sup>24</sup> O óxido sintetizado na presença de glicina a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , mostrou maior valor de energia de *band gap* ( $3,18 \text{ eV}$ ), Tabela I.2, sendo este menor que o de ZnO bulk ( $3,37 \text{ eV}$ ).



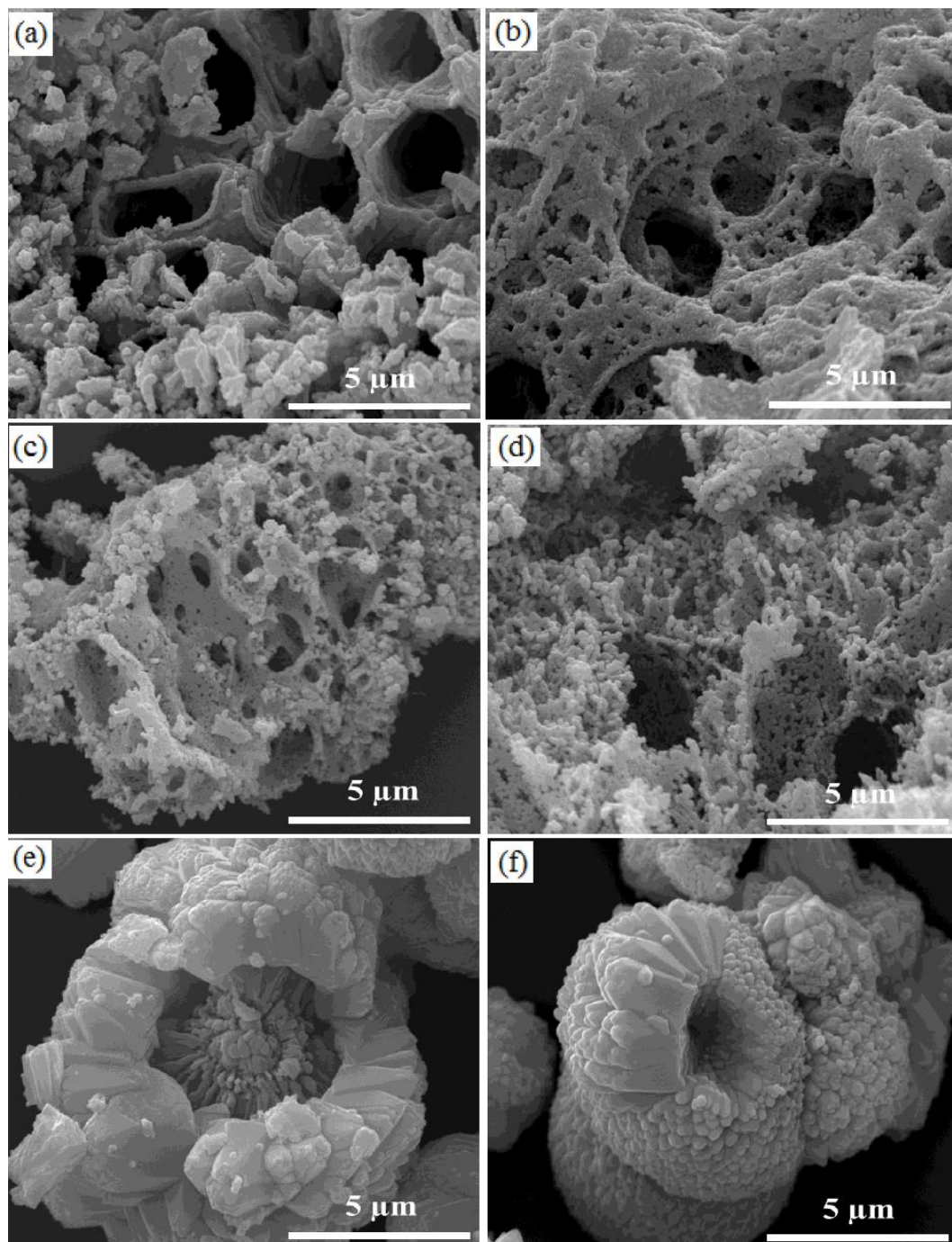
**Figura I.4.** Espectros da função de Tauc das amostras sintetizadas de ZnO utilizando diferentes combustíveis e temperaturas de tratamento térmico (—) ácido cítrico 500 °C, (—) ácido cítrico 600 °C, (—) glicina 500 °C, (—) glicina 600 °C, (—) ureia 500 °C e (—) ureia 600 °C.

É interessante mencionar, que o maior valor da energia de *band gap* obtido neste estudo, é ainda menor que o obtido por Ahmad *et al.*<sup>9</sup> de 3,248 eV, no efeito da proporção de glicina na atividade fotocatalítica de ZnO. Uma vez que a mesma proporção de combustível/oxidante (1:1) foi usada, e mostrou valor de energia de *band gap* de 3,26 eV. A presença de impurezas, ou seja, de subprodutos gerados pela queima incompleta da amostra, não afeta a energia de *band gap* dos materiais de ZnO formados.

**Tabela I.2.** Valores da energia de *band gap* de ZnO sintetizado por combustão em solução utilizando diferentes combustíveis e temperaturas de tratamento térmico.

<b>Combustível</b>	<b>T / °C</b>	<b>Eg / eV</b>
Ácido Cítrico	500	3,14
	600	3,17
Glicina	500	3,18
	600	3,16
Ureia	500	3,09
	600	3,08

As imagens obtidas por MEV, com aumentos de 20000x, mostraram alterações tanto na morfologia, quanto na aglomeração das partículas de ZnO, ao variar os combustíveis utilizados na síntese (ácido cítrico, glicina e ureia), Figura I.5. Ao alterar a temperatura de tratamento térmico (500 ou 600 °C), foi possível observar uma aglomeração resultante da fusão dos cristalitos em temperaturas mais elevadas. Além disso, com a utilização dessa técnica, foi possível estimar o tamanho médio das partículas esféricas obtidas, verificando-se que as menores partículas foram sintetizadas, respectivamente, utilizando-se glicina (< 220 nm), ácido cítrico (220 – 236 nm) e ureia (916 – 1100 nm). Dentre as sínteses, a realizada com glicina e tratamento térmico por 2 h, a 500 °C, foi a que resultou em partículas de ZnO de menor tamanho, o que sugere disponibilidade maior de sítios para reações em superfície.<sup>25</sup>

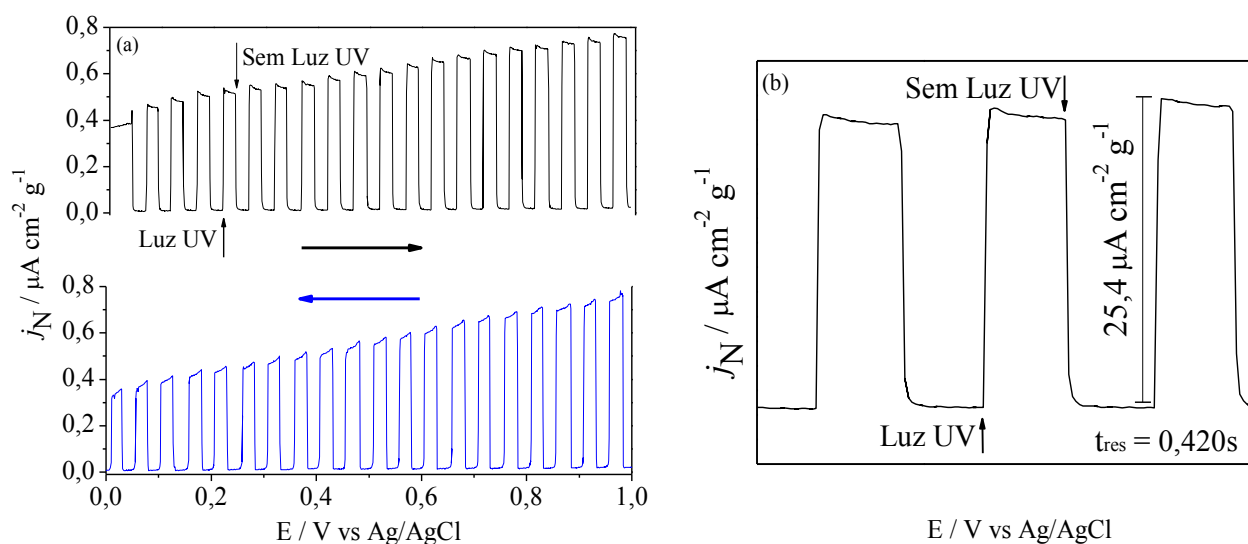


**Figura I.5.** Imagens obtidas por MEV para as amostras de ZnO sintetizadas usando diferentes combustíveis e temperatura de tratamento térmico (a) ácido cítrico 500 °C, (b) ácido cítrico 600 °C, (c) glicina 500 °C, (d) glicina 600 °C, (e) ureia 500 °C e (f) ureia 600 °C.

### I.3.2. Estudo fotoeletroquímico

As propriedades fotoeletroquímicas dos eletrodos foram obtidas em compartimento eletroquímico com solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Como a massa de ZnO depositada varia com o processo, a densidade de corrente foi normalizada pela massa depositada na superfície do substrato (ITO),  $j_N$ . Durante a voltametria cíclica linear, o eletrodo foi irradiado por 5 s e a luz foi interrompida por 5 s, Figura I.6. No escuro, foi observado o menor valor de densidade de corrente (menor que  $10^{-4} \mu\text{A cm}^{-2}$ ), para todos os eletrodos. No entanto, sob irradiação UV a densidade de corrente aumenta, atingindo valor de  $1,03 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$  para os eletrodos obtidos usando a glicina como combustível e calcinação a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , a melhor resposta observada. Além disso, o menor valor observado para a fotocorrente (em  $+1,0 \text{ V}$ ) sob irradiação UV, foi verificado para os filmes obtidos utilizando a ureia como combustível ( $0,0507 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ), Tabela I.3. Na Figura I.6, os voltamogramas mostram apenas o fotoeletrodo ITO/ZnO obtido usando a glicina como combustível e tratamento térmico em  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . O comportamento observado foi o mesmo para todos os fotoeletrodos obtidos.

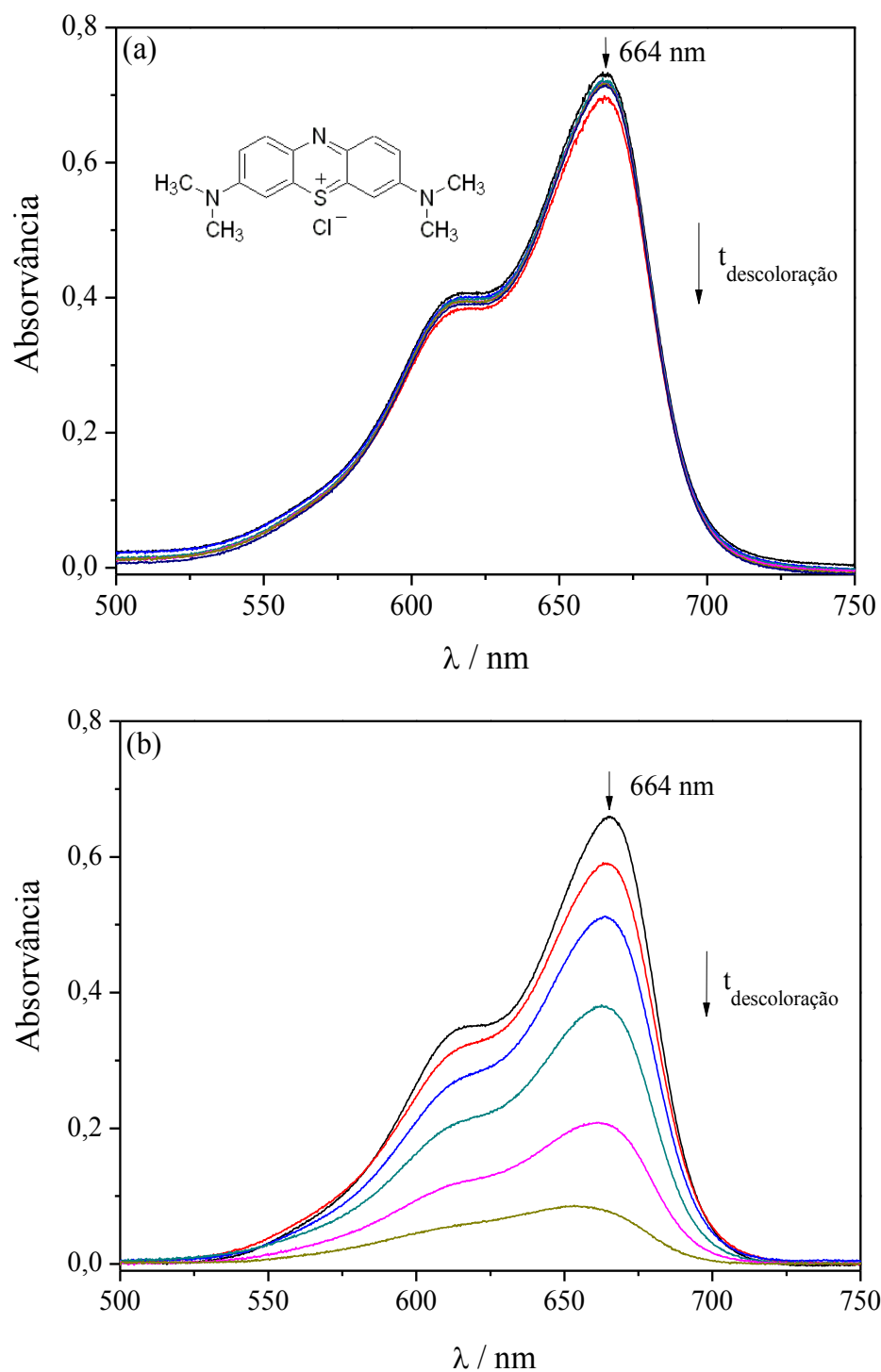
A partir do perfil voltamétrico foi possível perceber o aumento na fotocorrente com o aumento do potencial, característico de semicondutores do tipo-*n*. Assim como, foi observado, para todos os eletrodos, tempo de resposta curto de cerca de  $0,420 \text{ s}$ , durante o corte de luz. Isto sugere que os filmes possuem excelentes propriedades de transporte dos portadores de carga. Além disso, imediatamente após a irradiação UV, a densidade de corrente possui um decaimento negligenciável. Isto indica a alta estabilidade desses fotoeletrodos com relação ao processo de recombinação dos portadores de carga ( $h^+/e^-$ ).<sup>14,26-28</sup>



**Figura I.6.** Perfil fotoeletroquímico (a) completo e (b) aproximado do fotoeletrodo de ZnO, obtido na presença de glicina e tratado a 500 °C, com pulsos de 5 segundos, com e sem irradiação da luz UV, em célula eletroquímica com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, como eletrólito de suporte,  $v = 5$  mV s<sup>-1</sup>.

### I.3.3. Estudo fotoeletrocatalítico

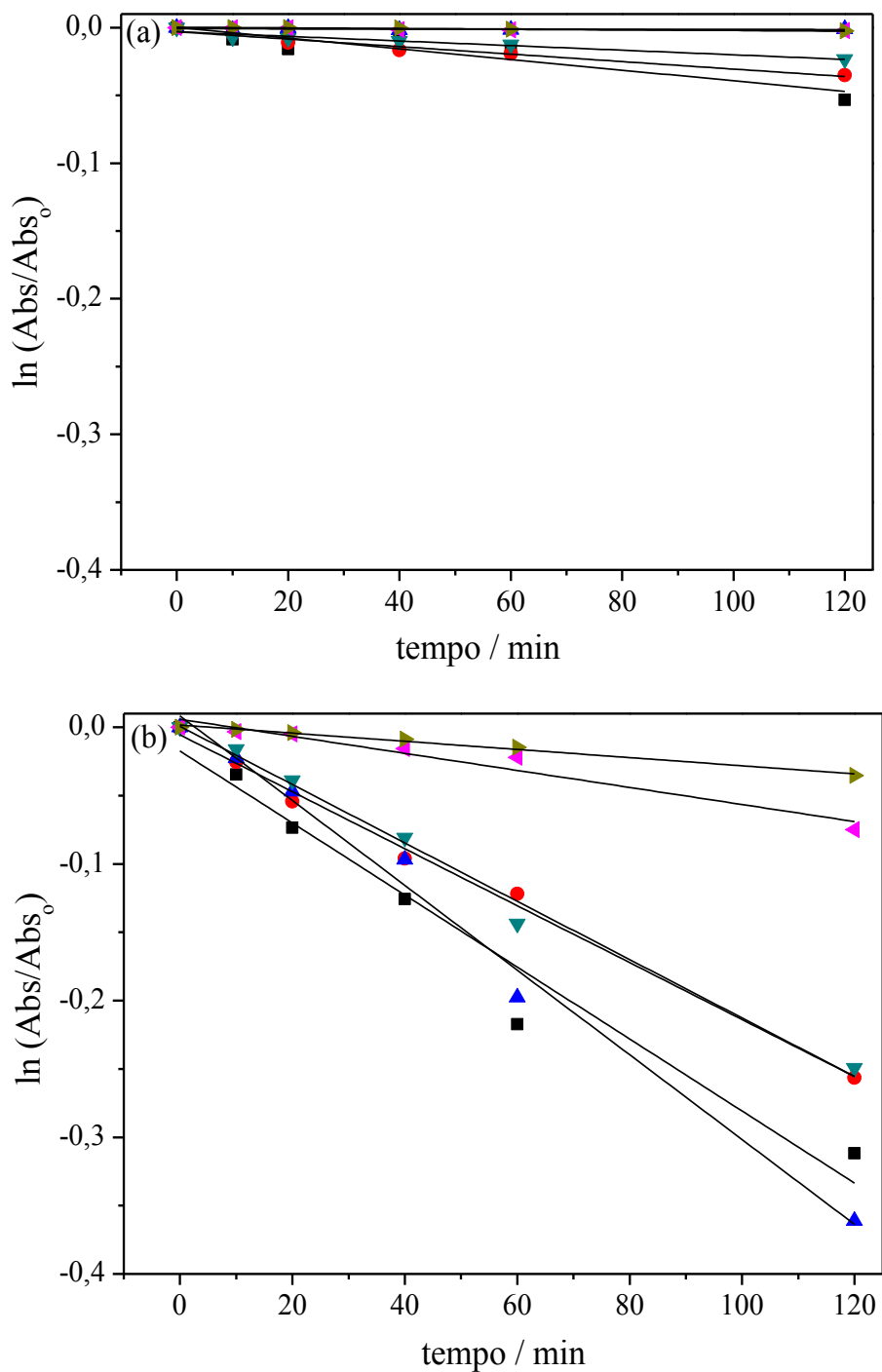
O aumento da intensidade da fotocorrente resulta do movimento de elétrons ( $e^-$ ) para o cátodo, sob potencial aplicado. Deste modo, diminui-se a velocidade de recombinação dos portadores de carga ( $h^+/e^-$ ) na superfície do semiconductor, o que aumenta a eficiência fotocatalítica. Isto justifica os resultados para a descoloração de 2 mL de azul de metileno 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , inserção Figura I.7 (a), por cronoamperometria realizada no escuro, Figura I.7 (a), e sob irradiação UV contínua, Figura I.7 (b), sob aplicação de + 1,0 V. Os espectros de absorção da descoloração do azul de metileno (10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), utilizando-se este fotoeletrodo, confirmam que a descoloração é mais eficiente sob irradiação UV que aquela realizada na ausência de luz UV (apenas descoloração eletroquímica), Figura I.7.



**Figura I.7.** Variações espectrais na descoloração de azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob a presença do eletrodo de ZnO sintetizado com glicina e tratado termicamente em  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , (a) no escuro e (b) sob irradiação UV, em função do tempo de reação (—) 0 min, (—) 10 min, (—) 20 min, (—) 40 min, (—) 60 min e (—) 120 min. As medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente sob potencial de  $+1,0 \text{ V}$ . Inserção: estrutura química do azul de metileno.

A descoloração foi comprovada pela diminuição da absorvância máxima em 664 nm, verificada por espectroscopia UV-Vis. Todas as descolorações seguiram lei cinética de pseudo-primeira ordem<sup>29</sup> e a constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) foi calculada e normalizada pela área e massa de ZnO depositada, Figura I.8 e Tabela I.3. A partir desta Figura foi possível observar o aumento da capacidade fotoeletrocatalítica de ZnO sintetizado com Glicina e tratado termicamente em 500 °C por 2h, Tabela I.3, em termos da constante de velocidade e também pela percentagem de descoloração, sob irradiação (90,1 %) e na ausência de luz UV (2,70 %). Os resultados estão de acordo com os valores de fotocorrente obtidos para este eletrodo.

Os melhores resultados fotoeletroquímicos e fotoeletrocatalíticos foram obtidos quando a glicina foi usada como combustível durante a síntese, seguido pelo ácido cítrico e a ureia, assim como, em menor temperatura de tratamento térmico (500 °C). Isto pode ser explicado pelo tamanho relativo das partículas obtidas usando diferentes combustíveis, bem como ao processo de sinterização das amostras com o aumento da temperatura de tratamento térmico (600 °C). Estes fatores estão diretamente relacionados com a área superficial disponível dos materiais sintetizados e, conseqüentemente, com os valores de densidade de corrente ( $j_N$ ) e atividade catalítica ( $k_{obs}$ ).



**Figura I.8.** Cinética de descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob condição (a) eletroquímica e (b) fotoeletroquímica, para o eletrodo sintetizado sob diferentes condições: (■) ácido cítrico  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , (●) ácido cítrico  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , (▲) glicina  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , (▼) glicina  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , (◄) ureia  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e (►) ureia  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ; As medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente sob potencial de  $+1,0 \text{ V}$ .

**Tabela I.3.** Valores da quantidade de material depositado por área; densidade de corrente normalizada pela área ( $1,3 \pm 0,1 \text{ cm}^2$ ) e massa depositada; constante de velocidade de descoloração do azul de metileno ( $10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ), no escuro e sob irradiação UV, normalizados pela área e massa de ZnO depositada na superfície de ITO.

Combustível	T / °C	$m_{\text{dep}} \text{Area}_{\text{dep}}^{-1} /$ $\text{g cm}^{-2}$	$j_N / \mu\text{A}$ $\text{cm}^{-2} \text{g}^{-1}$	$k_{\text{obs}} / 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$	
				Com luz UV	Sem Luz
Ácido Cítrico	500	0,44	0,859	1,95	0,395
	600	0,52	0,294	1,54	0,276
Glicina	500	0,44	1,03	2,29	0,005
	600	0,67	0,286	1,58	0,170
Ureia	500	5,16	0,0507	0,495	0,018
	600	6,16	0,0521	0,213	0,022

A partir da Tabela I.3 é possível observar a diferença significativa entre os valores obtidos para os materiais de ZnO bulk depositados por área do substrato (ITO), usando diferentes combustíveis. Isto está relacionado ao método de preparação dos filmes por casting, e conseqüentemente à qualidade do gel sintetizado. Como o gel mais homogêneo foi obtido ao utilizar a ureia como combustível maior quantidade do material bulk aderido ao substrato era esperada.

Sapkal *et al.*<sup>30</sup> verificaram que os fotoeletrodos de ZnO, obtidos por *spray pyrolysis*, degradou 38,68 % do azul de metileno durante 180 min de reação. Esta percentagem é muito menor que a observada neste trabalho (90,1 %). Chatchaia *et al.*<sup>31</sup> relataram a eficiente descoloração fotoeletrocatalítica (80 %) quando comparado ao processo fotocatalítico (30 %), durante 120 min, usando o fotoeletrodo baseado em  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ .

O resultado satisfatório encontrado para a aplicação dos materiais sintetizados na descoloração fotocatalítica do azul de metileno, pode ser atribuído às diferentes características que esta síntese oferece aos materiais.<sup>5</sup> No caso, diferentes morfologias e tamanhos de partículas podem viabilizar sítios ativos para a adsorção e, assim, promover melhor descoloração. Hariharan *et al.*<sup>32</sup> descreveram que a utilização de partículas menores aumenta a eficiência catalítica devido ao aumento da área superficial, assim como altera as propriedades de superfície. Assim, a diminuição do tamanho das partículas pode afetar a atividade fotocatalítica do ZnO.

A partir da comparação entre os valores de  $k_{obs}$  e os resultados obtidos pela refletância difusa, foi possível perceber que, embora a energia de *band gap* do ZnO sintetizado tenha diminuído ao utilizar os combustíveis glicina, ácido cítrico e ureia, respectivamente, o correspondente aumento na eficiência fotocatalítica não foi observado. As imagens obtidas por MEV mostraram que as menores partículas de ZnO foram obtidas ao se utilizar os combustíveis glicina, ácido cítrico e ureia, respectivamente, e que a elevação da temperatura de tratamento térmico de 500 °C para 600 °C, ocasionou o aumento no tamanho das partículas de ZnO sintetizadas. O comportamento observado proporcionou a diminuição da área superficial do fotocatalisador, disponível para adsorção do substrato e absorção de luz e, conseqüentemente a capacidade fotocatalítica do material. De acordo com os resultados, o fotoeletrodo obtido usando glicina como combustível e tratamento térmico em 500 °C apresentou melhor eficiência fotoeletrocatalítica para a descoloração do azul de metileno. Assim, a partir dos resultados se infere que o parâmetro tamanho das partículas, ou seja, área superficial disponível foi determinante para a eficiência fotoeletrocatalítica dos materiais obtidos por combustão em solução em diferentes combustíveis e temperaturas de síntese.

## **I.4. Conclusões**

Fotoeletródos de ZnO foram satisfatoriamente obtidos por um método simples e eficiente de combustão em solução, possibilitando a investigação da influência do tipo de combustível e da temperatura de tratamento térmico na eficiência fotoeletrocatalítica desse material. As condições de síntese analisadas afetam o calor liberado no processo de combustão e a sinterização dos materiais e, assim suas propriedades estruturais, ópticas e morfológicas, bem como as superficiais, nas quais os processos eletroquímicos e catalíticos ocorrem. O parâmetro área superficial foi o determinante para a eficiência dos fotoeletródos obtidos para a descoloração do azul de metileno. Assim, o eletrodo obtido pelo uso do combustível glicina, e tratado termicamente a 500 °C por 2h, foi o que proporcionou melhores respostas de densidade de corrente e melhor comportamento fotoeletrocatalítico, devido à formação de partículas do semicondutor de menor tamanho.

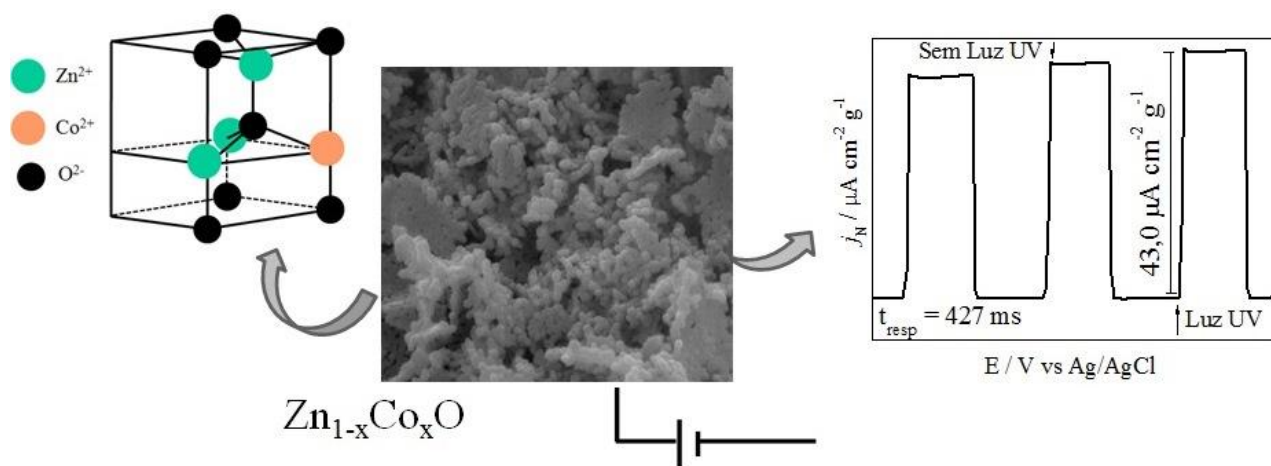
## I.5. Referências Bibliográficas

1. Zhang, G.; Finefrock, S.; Liang, D.; Yadav, G. G.; Yang, H.; Fang, H.; Wu, Y.; *Nanoscale* **2011**, *3*, 2430.
2. Chen, H. M.; Chen, C. K.; Liu, R-S.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wilkinson, D. P.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5654.
3. Osterloh, F. E.; *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2294.
4. Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446.
5. Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1984.
6. Potti, P. R.; Srivastava, V. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 7948.
7. Deorsola, F. A.; Vallauri, D.; *J Mater Sci* **2011**, *46*, 781.
8. Hwang, C-C.; Wu, T-Y.; *Mater. Sci. Eng., B* **2004**, *111*, 197.
9. Ahmad, M.; Hong, Z.; Ahmed, E.; Khalid, N. R.; ElhissiA.; Ahmad, W.; *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 3007.
10. Chen, H.; Li, W.; Hou, Q.; Liu, H.; Zhu, L.; *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9459.
11. Tang, J.; Zheng, J-J.; Yu, Y-T.; Chen, L.; Zhang, N.; Tian, Z.; *Electrochim. Acta* **2012**, *83*, 247.
12. Wu, G.; Shen, Y.; Wu, Q.; Gu, F.; Cao, M.; Wang, L.; *J. Alloys Compd.* **2013**, *551*, 176.
13. Xu, L.; Chen, Q.; Xu, D.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11560.
14. Hsu, C-H.; Chen, D-H.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 15538.
15. Fitch, A.; Strandwitz, N. C.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2008.
16. Hwang, C-C.; Wu, T-Y.; Wan, J.; Tsai, J-S.; *Mater. Sci. Eng., B* **2004**, *111*, 49.

17. Gouadec, G.; Colomban, P.; *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53*, 1.
18. Damen, T. C.; Porto, S. P. S.; Tell, B.; *Phys. Rev.* **1966**, *142*, 570.
19. Koyano, M.; QuocBao, P.; ThanhBinh, L.; HongHa, L.; NgocLong, N.; Katayama, S.; *Phys. Stat. Sol.* **2002**, *193*, 125.
20. Fazio, E.; Patanè, S.; Scibilia, S.; Mezzasalma, A. M.; Mondio, G.; Neri, F.; Trusso, S.; *Curr. Appl. Phys.* **2013**, *13*, 710.
21. Singh, V. P.; Das, D.; Rath, C.; *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 682.
22. Choppali, U.; Garman, B. P.; *J. Lumin.* **2008**, *128*, 1641.
23. Xue, S. W.; Zu, X. T.; Zhou, W. L.; Deng, H. X.; Xiang, X.; Zhang, L.; Deng, H.; *J. Alloys Compd.* **2008**, *448*, 21.
24. Weng, M-H.; Pan, C-T; Yang, R-Y; Huang, C-C; *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 3077.
25. Wang, H.; Xie, C.; Zhang, W.; Cai, S.; Yang, Z.; Gui, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141*, 645.
26. Xiao, F.; Wang, F.; Fu, X.; Zheng, Y.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2868.
27. Hsu, C-H.; Chen, D-H.; *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 593.
28. Sun, K.; Jing, Y.; Li, C.; Zhang, X.; Aguinaldo, R.; Kargar, A.; Madsen, K.; Banu, K.; Zhou, Y.; Bando, Y.; Liu, Z.; Wang, D.; *Nanoscale* **2012**, *4*, 1515.
29. Atkins, P.; de Paula, J.; *Physical Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed.; Oxford: Oxford, 2006.
30. Sapkal, R. T.; Shinde, S. S.; Waghmode, T. R.; Govindwar, S. P.; Rajpure, K. Y.; Bhosale, C. H.; *J. Photochem. Photobiol., B* **2012**, *110*, 15.
31. Chatchaia, P.; Nosakab, A. Y.; Nosakab, Y.; *Electrochim. Acta* **2013**, *94*, 314.
32. Hariharan, C.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *304*, 55.

## Capítulo II

*Estudo da influência da dopagem com cobalto na resposta fotoeletroquímica e fotoeletrocatalítica de eletrodos de ZnO, obtido por síntese de combustão*



## II.1. Resumo

O preparo de fotoeletrodos de óxido de zinco modificado com cobalto foi realizado por casting, pela síntese de combustão do material diretamente na superfície do substrato condutor (ITO), utilizando a glicina como combustível. Assim, foi realizado o estudo da influência de diferentes percentagens de modificação, 2% e 4%, bem como da temperatura de tratamento térmico final 500 °C e 600 °C, por 2 h, nas propriedades fotoeletroquímicas e fotoeletrocatalíticas dos eletrodos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . As caracterizações estruturais e morfológicas dos materiais obtidos foram realizadas por análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difratometria de raios X (DRX), espalhamento Raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de refletância difusa e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O fotoeletrodo de ZnO modificado com 2% de cobalto e tratado a 600 °C, por 2h,  $Zn_{0,98}Co_{0,02}O_{600}$  °C, foi o que apresentou maior capacidade fotoeletroquímica ( $132,3 \mu A \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ), assim como fotoeletrocatalítica para a descoloração de azul de metileno ( $9,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ). O parâmetro área superficial disponível das partículas sintetizadas foi determinante para a eficiência eletroquímica e catalítica dos fotoeletrodos obtidos.

**Palavras chave:**  $Zn_{1-x}Co_xO$ , casting, dopagem, fotoeletrocatalise, azul de metileno.

## II.2. Introdução

A introdução de metais de transição como dopantes na estrutura do ZnO, tem atraído atenção significativa pela possibilidade de alterar a estrutura do óxido semicondutor e, assim, modificá-las as propriedades ópticas, magnéticas, morfológicas, eletrônicas e catalíticas.<sup>1,2</sup> A síntese por combustão em solução (SCS) tem recebido considerável atenção por sua eficiência tanto em gastos energéticos quanto em tempo de duração.<sup>3,4</sup> Este trabalho utiliza a glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) como combustível da síntese, pois em estudo anterior desenvolvido pelo grupo, investigando a influência de três combustíveis orgânicos ácido cítrico, glicina e ureia na síntese de ZnO por SCS,<sup>5</sup> capítulo I, ela proporcionou partículas de ZnO de menor tamanho e, conseqüentemente, melhores repostas fotoeletrocatalíticas para a descoloração de azul de metileno. Ekambaram *et al.*<sup>6</sup> estudaram o efeito de diferentes metais de transição para a modificação de ZnO, obtido por combustão em solução e verificaram ser o Cobalto o melhor candidato. Rasouli e Moeen<sup>7</sup> estudaram o efeito de diferentes proporções dos combustíveis ácido cítrico e glicina nas propriedades do ZnO dopado com Cobalto, obtido por síntese de combustão em solução. Elilarassi e Chandrasekaran<sup>8</sup> estudaram a influência da dopagem com Cobalto nas propriedades estruturais, ópticas e magnéticas das nanopartículas de ZnO sintetizadas por combustão em solução, utilizando a glicina como combustível. Assim, este trabalho teve como objetivo preparar fotoeletrodos de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  pela síntese de combustão direta em substrato condutor, e investigar a influência de diferentes percentagens de Co e temperaturas de tratamento térmico sobre a resposta fotoeletroquímica dos eletrodos obtidos, assim como averiguar a eficiência fotoeletrocatalítica destes eletrodos, preparados por casting, para a descoloração do azul de metileno.

## II.3. Resultados e Discussão

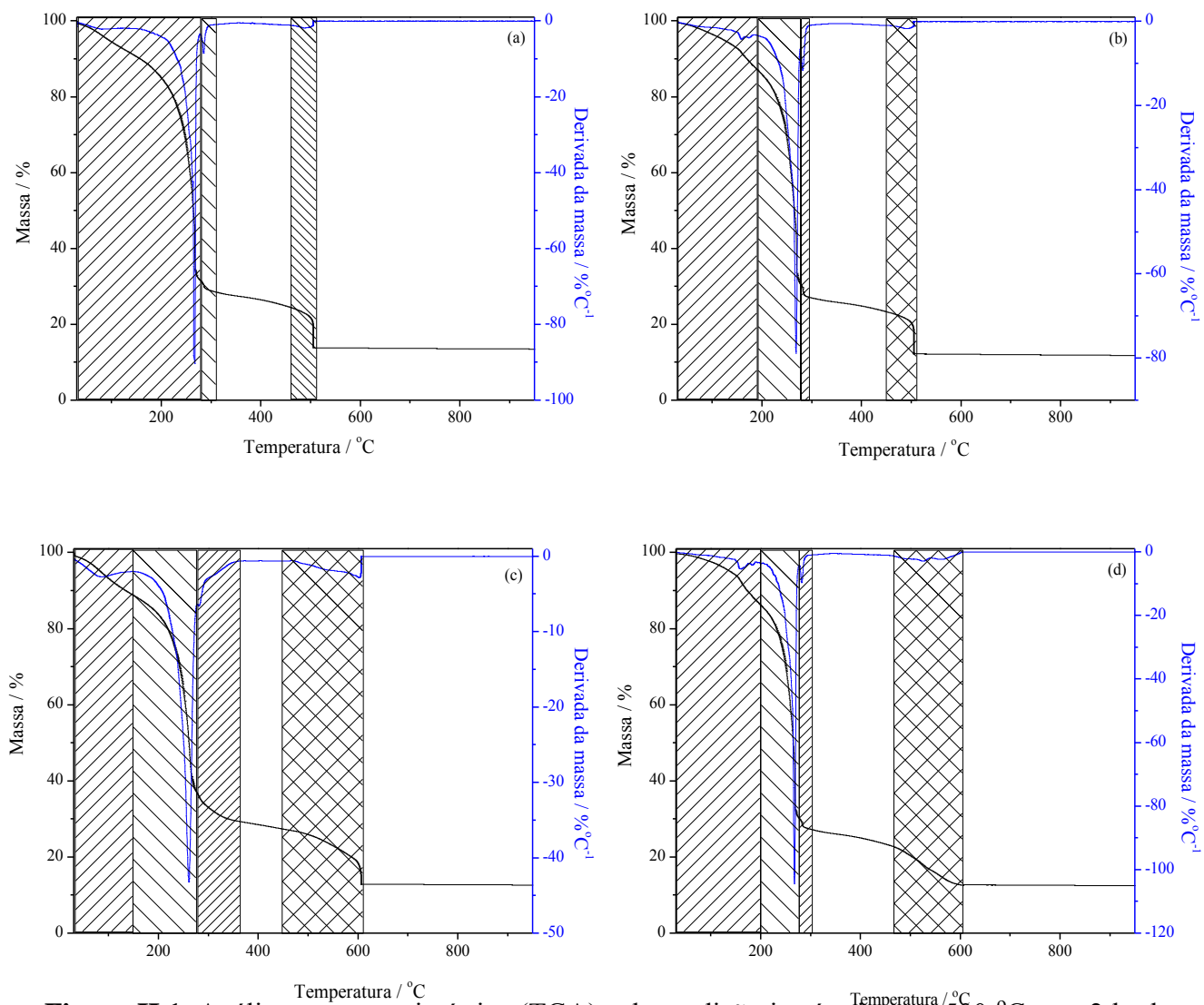
### II.3.1. Caracterização dos materiais

Os termogramas foram registrados em condição equivalente à de síntese das amostras, ou seja, aquecimento de 30 °C até 500 °C (ou 600 °C) a 25 °C min<sup>-1</sup>, condição isotérmica por 2 h e aquecimento de 500 °C (ou 600 °C) até 950 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>. As análises termogravimétricas (TG) dos géis, contendo diferentes percentagens de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O - 2 % (m<sub>amostra</sub> 17,8 mg) e 4 % (m<sub>amostra</sub> 18,9 mg), mostraram que a temperatura de formação do óxido é independente da percentagem de cobalto utilizada na síntese, Tabela II.1. A formação do óxido nas condições de síntese utilizadas foi definida por três perdas de massa, para a amostra com 2 % de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tratada sob condição isotérmica a 500 °C, por 2 h, Figura II.1 (a).

**Tabela II.1** – Caracterização das perdas de massa dos géis das amostras constituídas por diferentes percentagens de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (2 e 4 %), por análise termogravimétrica (TGA), sob condição isotérmica a 500 e 600 °C, por 2h.

Amostras (gel)	Caracterização das perdas de massa				
	H <sub>2</sub> O e precursores	Combustão	Resíduos orgânicos	Pirólise total	Massa residual
2 % de Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O; 500 °C, 2 h	-----	30 – 280 °C (68,4 %)	280 – 303 °C (2,70 %)	460 – 506 °C (15,2 %)	13,7 %
4 % de Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O; 500 °C, 2h	30 – 190 °C (12,6 %)	190 – 280 °C (56,7 %)	280 – 297 °C (3,30 %)	450 – 506 °C (15,1 %)	12,3 %
2 % de Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O; 600 °C, 2 h	30 – 150 °C (11,4 %)	150 – 280 °C (51,8 %)	280 – 362 °C (6,90 %)	450 – 607 °C (16,5 %)	13,4 %
4 % de Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O; 600 °C, 2 h	30 – 200 °C (13,5 %)	200 – 278 °C (56,0 %)	278 – 301 °C (2,70 %)	470 – 602 °C (14,6 %)	13,2 %

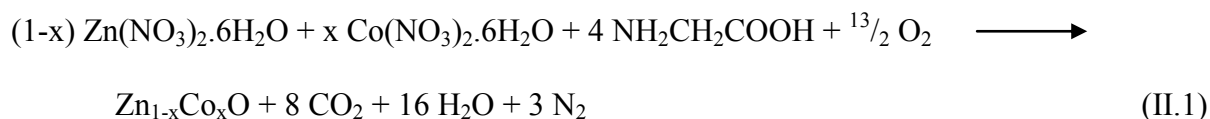
Já as outras amostras apresentaram quatro perdas de massa, tanto para a constituída por 4 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e tratada a 500 °C, por 2 h, Figura II.1 (b), quanto para as tratadas sob condição isotérmica a 600 °C, por 2 h, Figura II.1 (c) e (d). A partir da condição isotérmica, não foi identificada variação de massa até 950 °C. Isto indica que a combustão foi completa e não houve reação de estado sólido ou transição de fase nas amostras com aquecimento adicional.



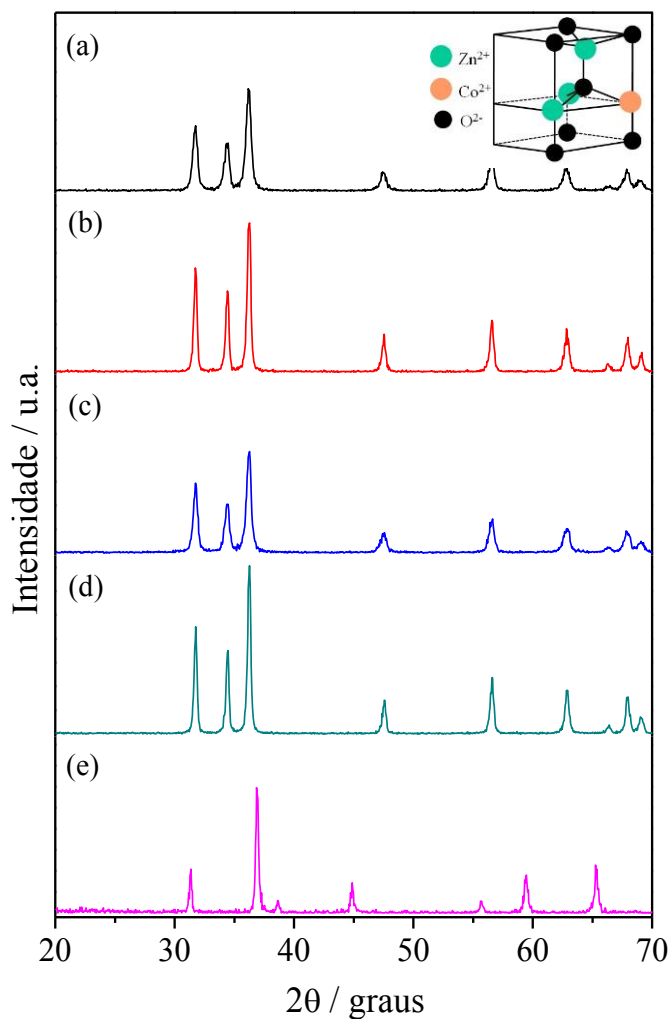
**Figura II.1.** Análise termogravimétrica (TGA) sob condição isotérmica em 500 °C, por 2 h, dos géis constituídos por (a) 2 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e (b) 4 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e sob condição isotérmica a 600 °C, por 2 h, dos géis constituídos por (c) 2 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e (d) 4 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Análises por Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas para indicar os elementos químicos presentes e sua quantidade no material. Os EDX das amostras de ZnO modificado com cobalto, resultantes do tratamento térmico em 500 e 600 °C por 2 h, condição de síntese 2, confirmaram tanto a presença apenas dos metais zinco e cobalto, quanto a percentagem desejada de cobalto para a dopagem, 2,06 % e 4,18 % em 500 °C, e 2,07 % e 4,02 % em 600 °C.

Os difratogramas das amostras resultantes da síntese, condição 2, Figura II.2 (a)-(d), mostraram apenas os picos característicos da estrutura Wurtzita de ZnO (sistema hexagonal P6<sub>3</sub>mc (186)), definidos em 2θ 31,7° (100); 34,4° (002); 36,2° (101); 47,5° (102); 56,6° (110); 62,8° (103); 66,3° (200); 67,9° (112) e 68,9° (201); ref. Code 01-079-2205, não sendo identificado nenhum pico relativo a óxidos de cobalto (CoO ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Estas observações indicam que ocorreu a modificação de ZnO e que os íons Co<sup>2+</sup> estão ocupando os sítios de Zn<sup>2+</sup> da rede ao invés de interstícios, inserção Figura II.2. Isto é possível, considerando que o raio iônico de Co<sup>2+</sup> (0,56 Å) é semelhante ao de Zn<sup>2+</sup> (0,60 Å)<sup>9</sup> e, portanto, a substituição de Zn<sup>2+</sup> por Co<sup>2+</sup> não deve causar mudança significativa nas constantes de rede.<sup>10,11</sup> Além disso, foi possível verificar aumento na intensidade dos picos, tanto nos materiais com 2 % de cobalto quanto nos com 4 %, ao aumentar a temperatura de tratamento térmico. Isto indica um aumento na cristalinidade dos materiais. Sendo assim, o composto obtido apresenta fórmula molecular correspondente a Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O, em que a síntese pode ser representada pela Equação II.1.



Ao realizar a análise por DRX de uma amostra teste com solução precursora de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , glicina como combustível e tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 h, para a síntese de combustão, observou-se a formação do espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  caracterizado por picos em  $2\theta$   $31,2^\circ$  (220);  $36,9^\circ$  (311);  $38,6^\circ$  (222);  $44,8^\circ$  (400);  $55,7^\circ$  (422);  $59,3^\circ$  (511) e  $65,3^\circ$  (440), Figura II.2 (e).<sup>12</sup> Os difratogramas obtidos foram idênticos para as duas temperaturas analisadas.

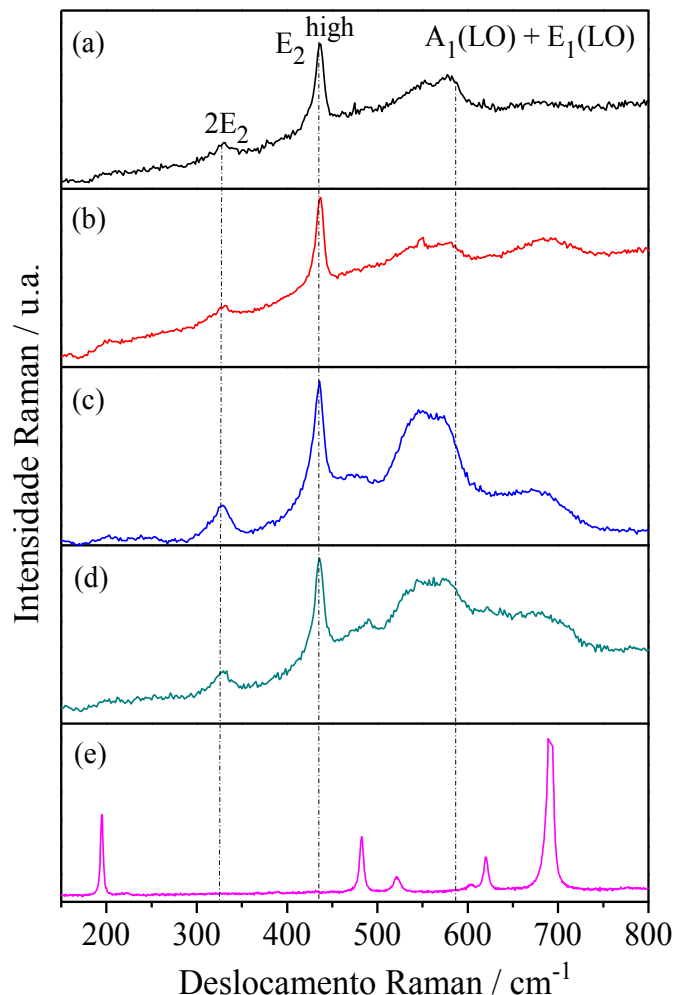


**Figura II.2.** Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , utilizando diferentes percentagens de cobalto e temperaturas de tratamento térmico, por 2 h (a) 2 %,  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) 2 %,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c) 4 %,  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d) 4 %,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , assim como de (e)  $\text{Co}_3\text{O}_4$   $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 h. Inserção: célula unitária  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .

Os espectros de espalhamento Raman do pó de  $Zn_{1-x}Co_xO$  modificado com 2% e 4% de Co e tratado a 500 °C e 600 °C, Figura II.3 (a-d), mostram a presença apenas dos modos característicos da estrutura Wurtzita de ZnO em  $327\text{ cm}^{-1}$  ( $2E_2$ ) e  $437\text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{\text{high}}$ ).<sup>13</sup> Isto indica que a modificação com Co não altera a estrutura de ZnO, o que pode ser justificado pela semelhança tanto entre o raio iônico quanto entre a massa atômica dos íons  $Zn^{2+}$  (65,4 u) e  $Co^{2+}$  (58,9 u).

A partir desses espectros, foi possível observar deslocamento da banda característica do modo vibracional  $E_2^{\text{high}}$ , relacionado ao movimento de oxigênio na sub-rede, para regiões de baixa frequência, ao aumentar a percentagem de  $Co^{2+}$  de 2% ( $437,4\text{ cm}^{-1}$ ) para 4% ( $435,7\text{ cm}^{-1}$ ). Esse deslocamento observado para o fônon pode estar relacionado a fatores como deficiência de oxigênio, excesso de cátions ou impurezas no material.<sup>10</sup> Os espectros Raman também indicaram uma banda na região entre  $546\text{ cm}^{-1}$  e  $583\text{ cm}^{-1}$ , a qual se torna mais intensa com o aumento da percentagem de Co. Essa banda larga compreende os modos  $A_1$  (LO), em  $574,0\text{ cm}^{-1}$ , e  $E_1$  (LO), em  $583,0\text{ cm}^{-1}$ , da estrutura Wurtzita de ZnO e estão relacionados a defeitos da estrutura de ZnO como vacâncias de oxigênio e  $Zn^{2+}$  intersticial.<sup>14</sup> Como o raio iônico e a massa atômica do  $Co^{2+}$  é um pouco menor que o do  $Zn^{2+}$ , com a dopagem, a quantidade de vacâncias de oxigênio e de  $Zn^{2+}$  intersticial aumenta, o que viabiliza a ampliação dos respectivos modos vibracionais.<sup>14</sup>

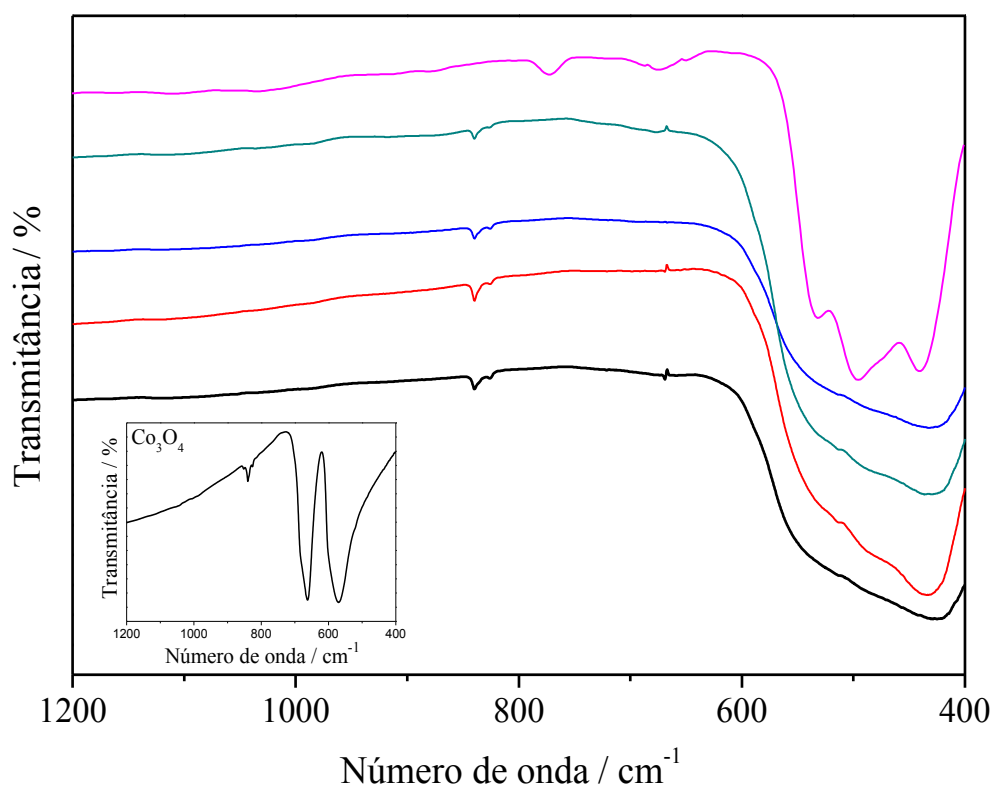
As bandas características do espinélio de  $Co_3O_4$ , obtido pela síntese a 500 °C e 600 °C, em  $192\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ ),  $485\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $519\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ ),  $618\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ ) e  $690\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ), Figura II.3 (e), não foram observadas nos espectros das amostras modificadas.<sup>12</sup>



**Figura II.3.** Espectros de Espalhamento Raman em 514 nm dos materiais sintetizados utilizando diferentes percentagens de Co e temperaturas de tratamento térmico (a) 2%, 500 °C; (b) 2%, 600 °C; (c) 4%, 500 °C; (d) 4%, 600 °C e (e)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  500 °C e 600 °C.

O espectro FT-IR do óxido de zinco é caracterizado por uma banda em  $498\text{ cm}^{-1}$ , com dois ombros localizados em  $530\text{ cm}^{-1}$  e  $439\text{ cm}^{-1}$ , Figura II.4, caracterizada pelo estiramento da ligação Zn–O.<sup>15</sup> Porém, os espectros FT-IR das amostras resultantes da síntese de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  modificado com diferentes percentagens de Co, 2% e 4%, e tratado em diferentes temperaturas, 500°C e 600°C, por 2 h, Figura II.4, apresentaram uma banda larga na região de  $430\text{ cm}^{-1}$ , caracterizada como sendo do ZnO modificado com cobalto. É interessante mencionar que o aumento da percentagem de cobalto desloca a banda característica de ZnO para região de menor

número de onda, Tabela II.2, não sendo este efeito tão pronunciado como o verificado por Elilarassi e Chandrasekaran.<sup>8</sup> Já o aumento da temperatura de tratamento térmico desloca a banda característica de ZnO para região de maior número de onda, Tabela II.2. Bandas características de óxidos de cobalto, CoO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, não foram identificadas nos espectros FT-IR dos materiais obtidos. A obtenção do espinélio Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pela síntese de combustão em solução, usando como precursor Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, glicina como combustível e temperaturas de tratamento térmico de 500°C e 600°C, inserção Figura II.4, foi também confirmada por FT-IR por meio de duas bandas características em 570 cm<sup>-1</sup> e 661 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao estiramento da ligação Co-O dos íons Co<sup>3+</sup> nos sítios octaédricos e dos íons Co<sup>2+</sup> nos sítios tetraédricos, respectivamente.<sup>16,17</sup>

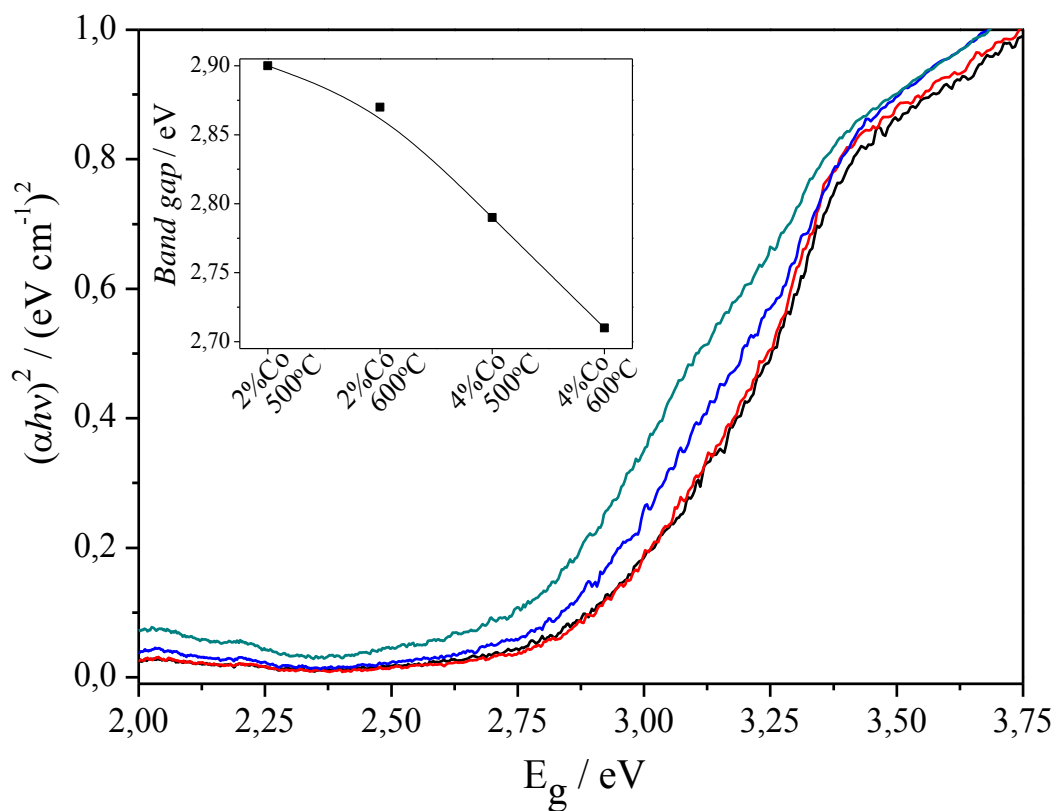


**Figura II.4.** Espectros FT-IR de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O sintetizado utilizando diferentes percentagens de Co e temperaturas de tratamento térmico (—) 2 %, 500 °C; (—) 2 %, 600 °C; (—) 4 %, 500 °C, (—) 4 %, 600 °C e (—) ZnO. Inserção: FT-IR do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtido em 500 °C e 600 °C pela SCS.

Os valores para a energia de *band gap*<sup>18,19</sup> dos materiais obtidos foram calculados a partir dos espectros UV-Vis de refletância difusa, utilizando o método proposto por Wood e Tauc. Os espectros de refletância para as amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$  mostraram que o aumento tanto da percentagem do metal quanto da temperatura de tratamento térmico desloca o espectro para regiões de comprimentos de ondas maiores, ou seja, a energia de *band gap* diminui, Figura II.5, Tabela II.2. O deslocamento da energia de *band gap* com o aumento da temperatura de tratamento térmico está relacionado à cristalinidade do material,<sup>20</sup> como verificado nos difratogramas de raios X. Porém, o deslocamento com o aumento da percentagem de Co, quando comparado ao ZnO puro, pode ser atribuído à incorporação de  $Co^{2+}$  na estrutura de ZnO. Xu *et al.*<sup>21</sup> e C. B. Fitzgerald *et al.*<sup>22</sup> estudaram esse deslocamento para regiões de maior comprimento de onda e atribuíram às interações *sp-d* entre os elétrons da banda de valência de ZnO e os elétrons *d* dos cátions  $Co^{2+}$ . Qiu, Li e Li propõem que essa interação se torna mais forte com o aumento da concentração de dopante.<sup>23</sup>

A partir dos valores da Tabela II.2, é possível verificar que os materiais de ZnO modificados com Co possuem energia de *band gap* menor que o ZnO puro (3,18 eV), obtido pela SCS utilizando a glicina como combustível e tratamento térmico de 500 °C por 2 h, melhor resultado obtido pelo grupo em estudo anterior sobre a influência de diferentes combustíveis na síntese de ZnO por combustão em solução.<sup>5</sup> Os valores de  $E_g$  para os materiais de  $Zn_{1-x}Co_xO$  sintetizados também apresentaram menores valores que os obtidos por Elilarassi e Chandrasekaran,<sup>8</sup> para 2 % e 4 %, em trabalho sobre a investigação do efeito do aumento da percentagem de Co na dopagem de ZnO, obtido por combustão em solução e também utilizando a glicina como combustível, por Bhargava *et al.*<sup>24</sup> em seu estudo sobre o efeito da concentração de cobalto na dopagem de ZnO e,

por K.T. R. Reddy *et al.*<sup>25</sup> em seu estudo sobre a influência da dopagem com Co nas propriedades dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  preparados por *spray pirólise*.

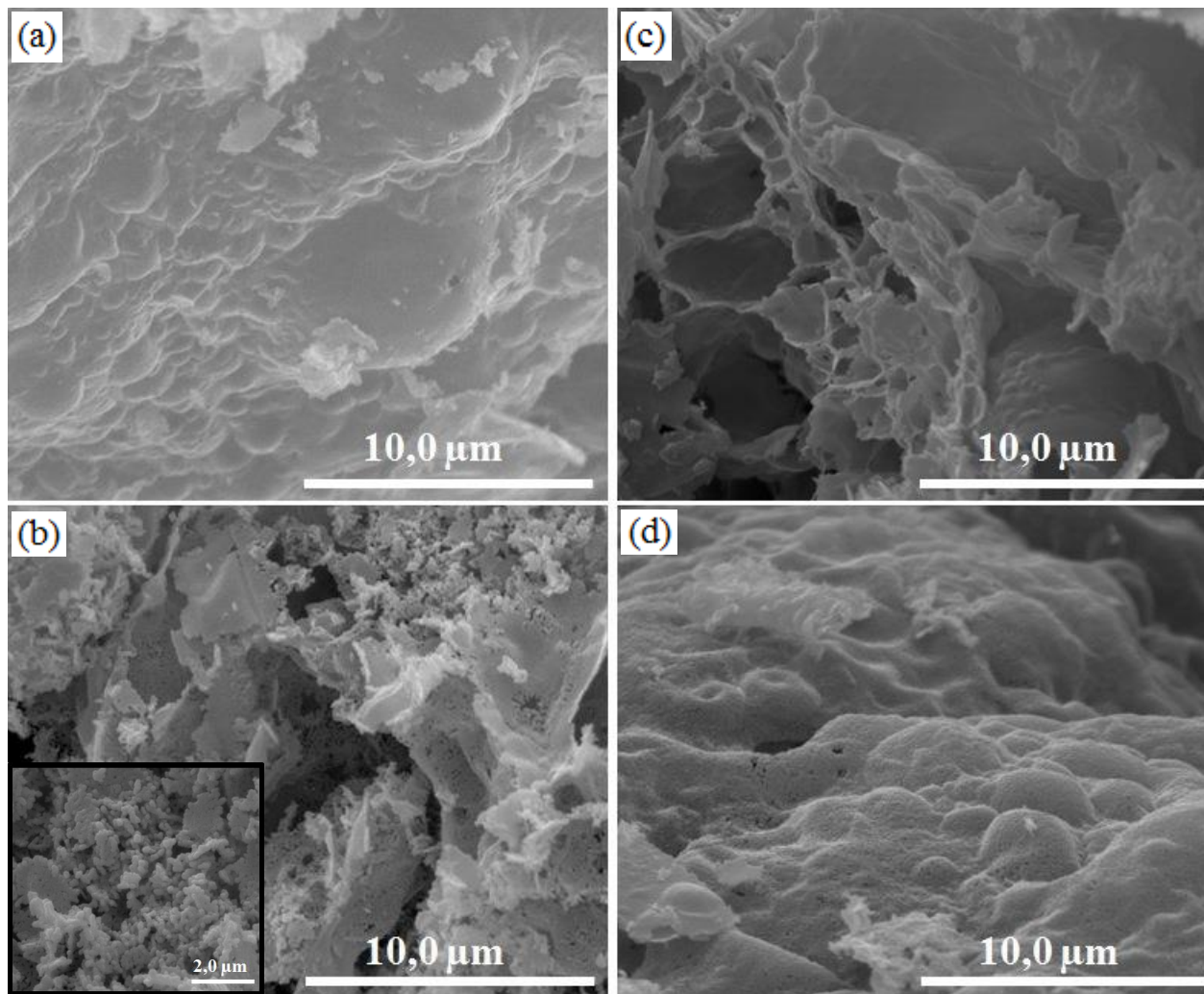


**Figura II.5.** Espectros da função de Tauc das amostras sintetizadas de  $Zn_{1-x}Co_xO$  por combustão em solução, usando glicina como combustível, diferentes percentagens de Co e temperaturas de tratamento térmico (—) 2 %, 500 °C; (—) 2 %, 600 °C; (—) 4 %, 500 °C e (—) 4 %, 600 °C. Inserção: Efeito da concentração de cobalto e da temperatura de tratamento térmico na energia de *band gap* dos materiais sintetizados.

**Tabela II.2.** Valores da energia de *band gap* e da frequência da banda caracterizada por FT-IR, dos materiais sintetizados de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , pela condição 2.

Amostra	$E_g /$ eV	Número de onda / $cm^{-1}$
ZnO_500 °C	3,18	439
Zn <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub> O_500 °C	2,90	428
Zn <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub> O_600 °C	2,87	432
Zn <sub>0,96</sub> Co <sub>0,04</sub> O_500 °C	2,79	425
Zn <sub>0,96</sub> Co <sub>0,04</sub> O_600 °C	2,71	430

As micrografias (12000x) dos pós de  $Zn_{1-x}Co_xO$  preparados pela condição de síntese 2, Figura II.6, mostraram alterações na morfologia e organização estrutural das partículas ao variar a percentagem de Co (2 e 4 %) e a temperatura de tratamento térmico (500 e 600 °C). A partir das imagens obtidas foi possível observar que tanto o aumento da temperatura quanto a diminuição da percentagem de dopagem proporcionam partículas de menor tamanho. Somente a condição 2 % de Co e 600 °C para a modificação de ZnO resultou em partículas esféricas em menor escala de tamanho, variando de 110 a 167 nm, verificadas com o aumento de 30000x, Figura II.6 (b), inserção. É interessante comentar que o tamanho relativo observado para este material de ZnO modificado com cobalto ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ) apresenta valor menor que o observado em trabalho anterior para as partículas de ZnO sintetizadas por combustão em solução utilizando a glicina como combustível (220 nm).<sup>5</sup> Os resultados obtidos por MEV são importantes, pois informações sobre a morfologia, grau de aglomeração e tamanho relativo das partículas do material sintetizado são imprescindíveis para o entendimento de seu comportamento eletroquímico e catalítico.<sup>26</sup>

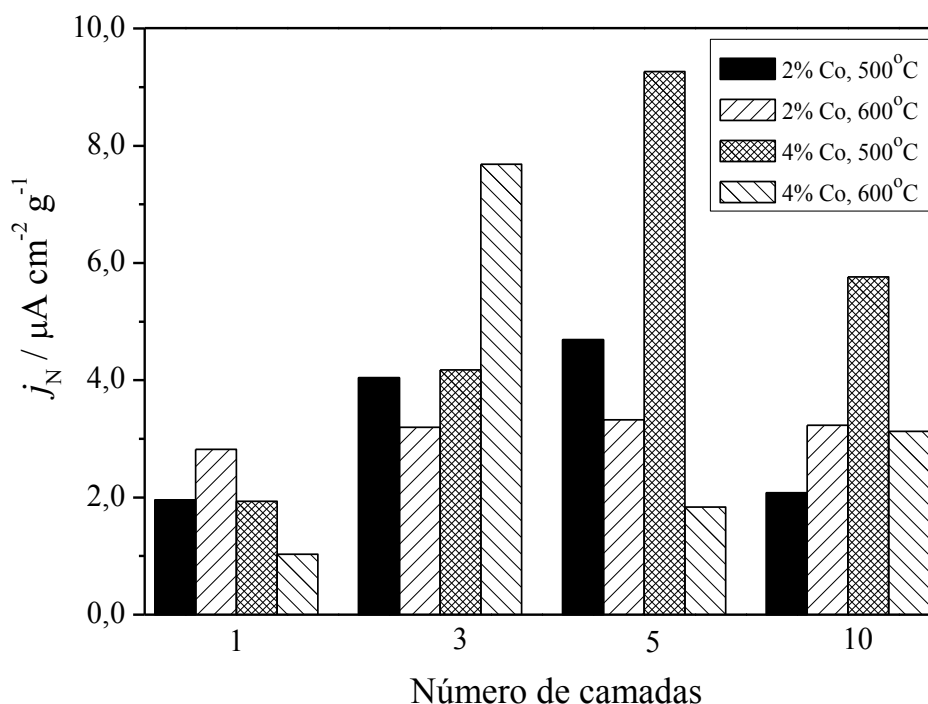


**Figura II.6.** Imagens obtidas por MEV, 12000x, para os materiais de  $Zn_{1-x}Co_xO$  obtidos por síntese de combustão em solução (a) 2 %, 500 °C; (b) 2 %, 600 °C; (c) 4 %, 500 °C e (d) 4 %, 600 °C. Inserção (b): aumento de 30000x.

### II.3.2. Estudo fotoeletroquímico

Em estudo anterior desenvolvido pelo grupo sobre fotoeletrodos de ZnO obtidos por casting, foram preparados fotoeletrodos constituídos por 5 camadas depositadas do material. A fim de verificar se 5 camadas é a condição que proporciona melhores respostas ao eletrodo de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , foi realizado um estudo sobre o efeito do número de camadas depositadas na resposta

fotoeletroquímica dos materiais de  $Zn_{1-x}Co_xO$  sintetizados por combustão em solução, com diferentes percentagens de Co (2 % e 4 %) e temperaturas de tratamento térmico (500 °C e 600 °C), utilizando-se como combustível a glicina, pelo preparo de filmes de 1, 3, 5 e 10 camadas, utilizando o método de *Layer by Layer* (LbL), com PSS como polieletrólito aniônico, Figura 3 página 10. Esta técnica foi escolhida para este estudo, em específico, por proporcionar maior controle na deposição camada por camada, principalmente quando estas são em números elevados. Os resultados obtidos por voltametria cíclica ( $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ ) para os fotoeletrodos preparados possibilitaram o cálculo dos valores da densidade de corrente normalizada pela massa depositada na superfície do substrato ( $j_N$ ). A partir destes valores, foi possível verificar uma tendência nos resultados para eletrodos de 5 camadas, assim como o melhor resultado fotoeletroquímico ao utilizar o eletrodo constituído por 5 camadas ( $9,27 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ), Figura II.7. Estes resultados podem ser justificados, pois considera-se que maior número de camadas depositadas dificultam a passagem e, conseqüentemente, a absorção de luz, necessária para a geração de pares elétrons/buraco ( $e^-/h^+$ ). Porém, um menor número de camadas depositadas viabiliza o processo de recombinação dos portadores de carga, diminuindo a resposta em termos de densidade de fotocorrente ( $j_N$ ). Em seu estudo sobre o efeito da espessura dos filmes de ZnO, obtidos por sol-gel, L. Cui *et al.*<sup>27</sup> verificaram uma condição intermediária ótima para a obtenção de filmes com alta qualidade, uniformes e com bom desempenho de luminescência.

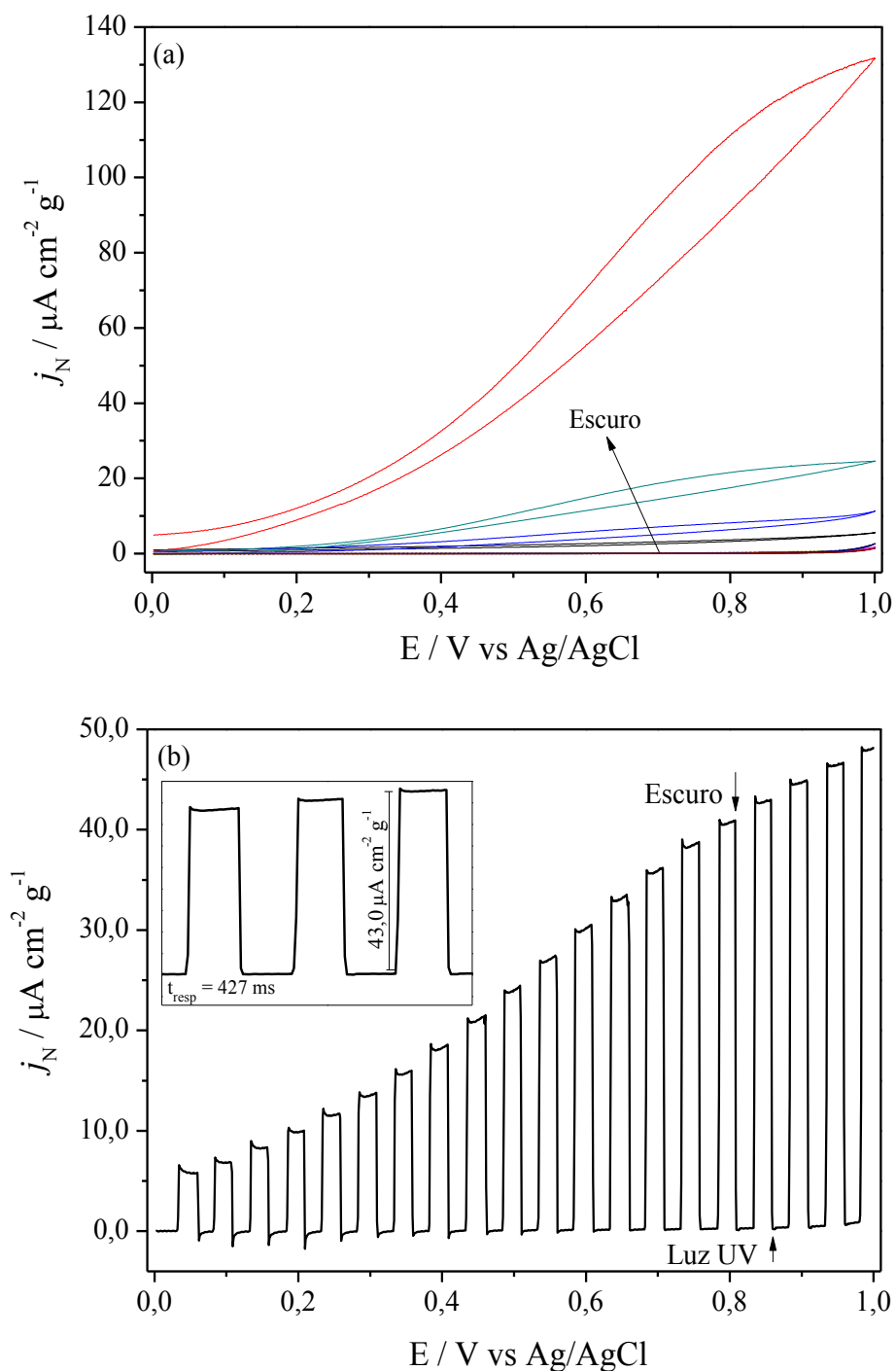


**Figura II.7.** Relação entre a densidade de fotocorrente e o número de camadas depositadas (1, 3, 5 e 10) por LbL para cada material de  $Zn_{1-x}Co_xO$  sintetizado por combustão em solução, utilizando diferentes percentagens de cobalto (2 % e 4 %) e temperaturas de tratamento térmico (500 °C e 600 °C), por 2 h.

Deste modo, eletrodos de 5 camadas de  $Zn_{1-x}Co_xO$  foram preparados por casting, e suas propriedades fotoeletroquímicas foram obtidas por voltametria cíclica linear, em célula eletroquímica com solução 0,10 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Como a massa do material depositado varia com o processo de deposição, a densidade de corrente foi normalizada pela massa depositada na superfície do ITO,  $j_N$ . A partir do estudo do perfil voltamétrico completo, sob condição eletroquímica e fotoeletroquímica, para os filmes preparados por casting, Figura II.8 (a), é possível verificar a fotoatividade dos filmes preparados, pois a resposta em termos de densidade de corrente, para todos os filmes sob condição eletroquímica, é negligenciável quando comparada às obtidas em condição fotoeletroquímica. A maior densidade de corrente obtida, 132,3 μA cm<sup>-2</sup>

$\text{g}^{-1}$ , foi verificada para o filme de ZnO dopado com 2 % de Co e tratado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2h, Tabela II.3, condição que proporcionou aos materiais partículas em menor escala de tamanho, como verificado por MEV. A eficiência da dopagem de ZnO com cobalto em termos de resposta fotoeletroquímica, pôde ser comprovada pela comparação com os filmes de ZnO, obtido em trabalho anterior pela mesma condição de síntese (combustão em solução, utilizado a glicina como combustível) e método de deposição (casting). A modificação química de ZnO com Co proporcionou um aumento de cerca de 5x em termos de densidade de corrente ao eletrodo, relacionada com a área eletroativa e massa depositada, quando comparado ao ZnO puro ( $25,15\ \mu\text{A cm}^{-2}\ \text{g}^{-1}$ ). O melhor valor de  $j_N$  obtido no presente trabalho, também foi maior que o melhor resultado obtido por W. Long *et al.*,<sup>28</sup>  $6,19\ \mu\text{A cm}^{-2}$  com 1 % de Co, em seu estudo sobre o efeito da dopagem com Cobalto nas características eletroquímicas do varistor de Al-ZnO, assim como para os filmes relatados por Jaramillo *et al.*,<sup>29</sup>  $\text{Zn}_{0,956}\text{Co}_{0,044}\text{O}$  ( $55\ \mu\text{A cm}^{-2}$ ), preparados por deposição eletroquímica.

Da voltametria realizada com pulsos de 5 segundos com irradiação UV e 5 s sem irradiação UV, foi possível perceber o aumento da fotocorrente com a elevação do potencial, característico de semicondutores do tipo-*n*, tal como o ZnO. Assim como, o aumento da fotocorrente, quando os eletrodos foram expostos à radiação UV, e decaimento da corrente, na ausência de luz, com tempo de resposta curto de 0,427 segundos, Figura II.8 (b). Isto sugere que os filmes possuem excelentes propriedades de transporte dos portadores de carga. Além disso, é possível verificar ótima estabilidade, inserção Figura II.8 (b), com recombinação desconsiderável dos portadores de carga ao permanecerem sob os 5 segundos de irradiação UV. A eficiência fotoeletroativa dos materiais obtidos também foi comprovada por este estudo, pois experimentos realizados na ausência de luz UV não apresentaram resposta significativa.



**Figura II.8.** Perfil voltamétrico (a) eletroquímico e fotoeletroquímico completo, dos filmes ITO/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , preparados por casting, sintetizados sob diferentes condições (—) 2 %, 500 °C; (—) 2 %, 600 °C; (—) 4 %, 500 °C e (—) 4 %, 600 °C; e (b) com pulsos de 5 segundos com e sem irradiação da luz UV, do filme obtido pela modificação com 2 % de Co e tratado a 600 °C, ITO/ $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$ . Inserção: perfil voltamétrico aproximado.

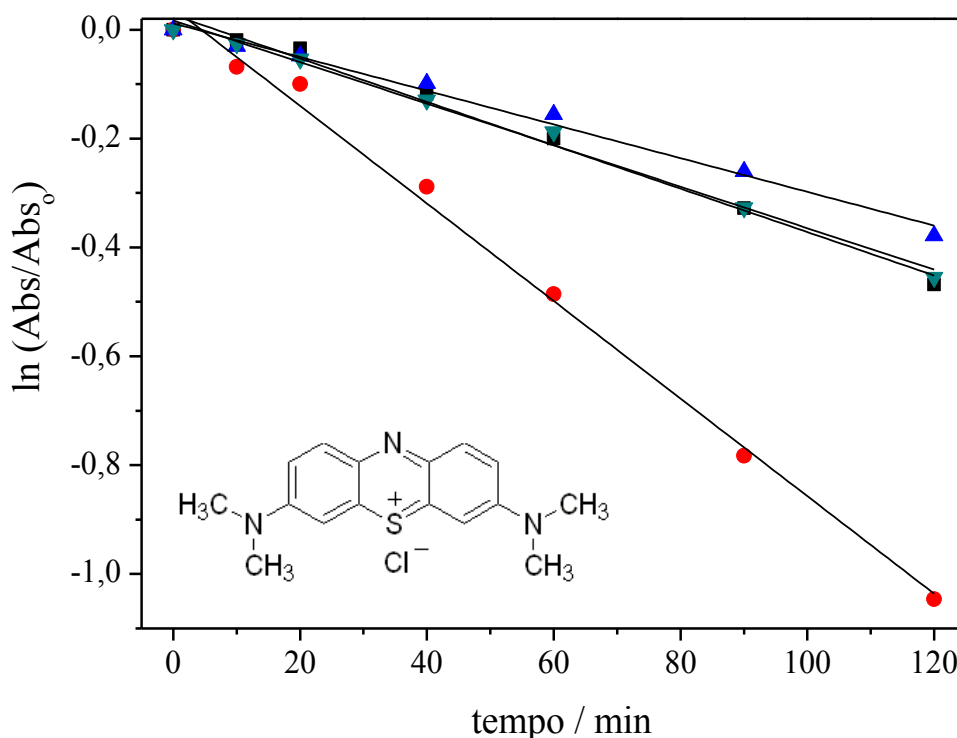
Os voltamogramas da Figura II.8 (b) foram obtidos ao utilizar o fotoeletrodo de ITO/Zn<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>O\_600 °C, com 5 camadas preparados por casting, mas todos os eletrodos apresentaram o mesmo comportamento.

### II.3.3. Estudo fotoeletrocatalítico

A aplicabilidade dos fotoeletrodos obtidos foi verificada para a descoloração de azul de metileno (10,0 μmol L<sup>-1</sup>), em 664 nm, realizada por cronoamperometria sob + 1,0 V e irradiação UV contínua. Todas as descolorações seguiram lei cinética de pseudo-primeira ordem,<sup>30</sup> Figura II.9, e os valores de  $k_{obs}$  foram normalizados pela área eletroativa do eletrodo e massa do material depositada, Tabela II.3. Por meio da Tabela II.3, pode-se verificar que a melhor eficiência fotoeletrocatalítica, foi obtida com o material de ZnO modificado com 2 % de Cobalto e tratado termicamente a 600 °C, por 2h ITO/Zn<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>O,  $9,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ . Este resultado pode ser justificado pelo fato de somente esta condição de síntese ter proporcionado material nanoparticulado, como verificado anteriormente pela microscopia eletrônica de varredura, inserção Figura II.6 (b) e, conseqüentemente, com maior área superficial disponível.

A eficiência da dopagem de ZnO com Co, em termos de resposta fotoeletrocatalítica, pode ser comprovada quando analisamos os filme de 5 camadas preparados por casting, usando SCS e glicina como combustível. O melhor resultado em termos de  $k_{obs}$ , relacionado pela área eletroativa e massa depositada no substrato, para a fotoeletrocatalise do azul de metileno (MB) foi de  $5,55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$  ao se utilizar como fotoeletrodo ITO/ZnO\_500 °C, enquanto que melhor valor para  $k_{obs}$  de  $9,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$  foi verificado, neste trabalho, para o ITO/Zn<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>O\_600 °C. Os resultados aqui obtidos para os filmes de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O também mostraram melhor resultado para a descoloração de azul de metileno quando comparado à

eficiência fotocatalítica do  $\text{BiVO}_4$ , outro semicondutor do tipo- $n$ , sintetizado em trabalho anterior, pelo grupo, por combustão em solução,<sup>31</sup> também utilizando a glicina como combustível da síntese,  $6,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Os filmes de  $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$  preparados, tanto por LbL e casting, também apresentaram melhor eficiência para a fotoeletrocatalise de azul de metileno quando comparado aos filmes de  $\text{TiO}_2$  ( $2,53 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) e  $\text{TiO}_2$  modificado com  $\text{Cu}^{2+}$  ( $2,54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) preparados por M. Zhang *et al.*<sup>32</sup> utilizando o método de *spin coating*.



**Figura II.9.** Cinética de descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob condição fotoeletroquímica para os eletrodos de 5 camadas obtidos por casting (■) ITO/ $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$ \_500 °C, (●) ITO/ $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$ \_600 °C, (▲) ITO/ $\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$ \_500 °C e (▼) ITO/ $\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$ \_600 °C; sob potencial de + 1,0 V. Inserção: Estrutura química do corante azul de metileno.

**Tabela II.3.** Valores da quantidade de material depositado por área eletroativa dos fotoeletrodos, densidade de corrente e constante de velocidade de descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob irradiação UV, ambas normalizadas pela área e massa depositada na superfície de ITO.

<b>Fotoeletrodo</b>	$m_{\text{dep}} A_{\text{eletroativa}}^{-1} /$ <b><math>\text{g cm}^{-2}</math></b>	$j_{\text{N}} / \mu\text{A}$ <b><math>\text{cm}^{-2} \text{g}^{-1}</math></b>	$k_{\text{obs}} / 10^{-3}$ <b><math>\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}</math></b>
ITO/ $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$ _500 °C	2,00	5,58	3,95
ITO/ $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$ _600 °C	1,35	132,3	9,05
ITO/ $\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$ _500 °C	2,06	11,6	3,11
ITO/ $\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$ _600 °C	3,61	24,6	3,79

O interesse principal da modificação de óxidos por metais de transição está na capacidade destes em alterar indiretamente os processos de transferência interfacial de carga, intensificando ou melhorando as propriedades ópticas, eletrônicas e catalíticas do semiconductor. Este objetivo foi alcançado neste trabalho, pois propriedades como energia de *band gap*, tamanho das nanopartículas e resposta fotoeletrocatalítica para os materiais de ZnO dopado com Cobalto foram melhores que as de ZnO puro, utilizando a mesma condição de síntese. O número de camadas depositadas mostrou influência significativa na resposta fotoeletroquímicas dos eletrodos preparados.

## II.4. Conclusões

A síntese de fotoeletrodos de ZnO modificado com cobalto,  $Zn_{1-x}Co_xO$ , sob diferentes percentagens de cobalto e temperaturas de tratamento térmico foi realizada com êxito por combustão em solução, utilizando a glicina como combustível, como comprovado pelas técnicas de DRX, espalhamento Raman e FT-IR. A investigação da influência do número de camadas depositadas na resposta fotoeletroquímica dos eletrodos preparados por LbL indicou maior eficiência para os filmes de 5 camadas. Dentre as condições investigadas para a síntese e modificação de ZnO, para os eletrodos de 5 camadas preparados por casting, a realizada com 2% de Co e tratado termicamente a 600 °C, por 2h (ITO/ $Zn_{0,98}Co_{0,02}O_{600^\circ C}$ ), foi a que proporcionou melhor resposta tanto fotoeletroquímica ( $132,3 \mu A \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ), quanto fotoeletrocatalítica para a descoloração do azul de metileno ( $9,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ), justificado por somente esta condição ter proporcionado menor tamanho de partículas aos materiais. A eficiência fotoeletroativa dos materiais obtidos foi comprovada, pois experimentos realizados na ausência de luz UV não apresentaram resposta significativa. O parâmetro área superficial disponível foi o determinante para a eficiência dos fotoeletrodos preparados.

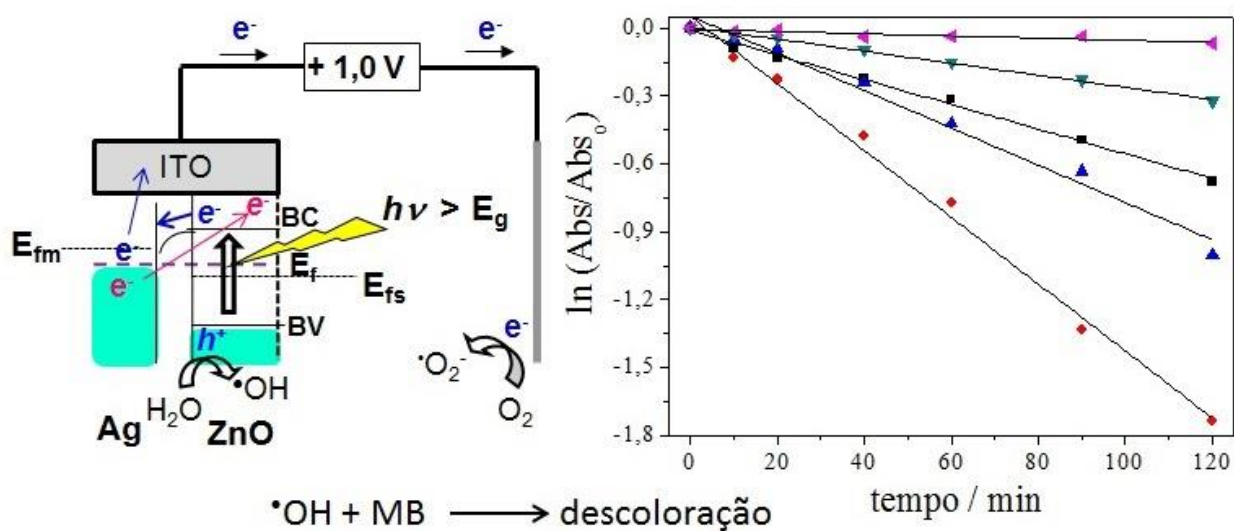
## II.5. Referências Bibliográficas

1. Jakani, M.; Campet, G., Claverie, J.; Fichou, D.; Pouliquen, J.; Kossanyi, J.; *J. Solid State Chem.* **1985**, *56*, 269.
2. Shet, S.; Ahn, K-S.; Nuggehalli, R.; Yan, Y.; Turner, J.; Al-Jassim, M.; *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5983.
3. Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1984.
4. Patil, K. C.; Aruna, S. T.; Mimani, T.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 507.
5. Lucilha, A. C.; Afonso, R.; Silva, P. R. C.; Lepre, L. F., Ando, R. A.; Dall'Antonia, L. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2014**, *25*, 1091.
6. Ekambaram, S.; Iikubo, Y.; Kudo, A.; *J. Alloys Compd*, **2007**, *433*, 237.
7. Rasouli, S.; Moeen, S. J.; *J. Alloys Compd*, **2011**, *509*, 1915.
8. Elilarassi, R., Chandrasekaran, G.; *Mater. Sci. Semicond. Process* **2011**, *14*, 179.
9. Lide, D. R.; Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
10. Heiba, Z. K.; Arda, L.; *J. Mol. Struct.* **2012**, *1022*, 167.
11. Li, B.; Chen, Z.; Boafu, F. E.; Shen, H.; Luo, J.; *J Sol-Gel Sci Technol.* **2013**, *66*, 163.
12. Alvarez, A.; Ivanova, S.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A.; *Appl. Catal., A* **2012**, *431–432*, 9.
13. Samuel M, S; Koshy, J.; Chandran, A.; George, K. C.; *Indian J. Pure Appl. Phys* **2010**, *48*, 703.
14. Pal, B.; Dhara, S.; Giri, P. K.; *NANO: Brief Reports and Reviews* **2012**, *7*, 1250028.
15. Lucilha, A. C.; Bonancea, C. E.; Barreto, W. J.; Takashima, K.; *Spectrochimica Acta Part A* **2010**, *75*, 389.
16. Li, S.; Bi, H.; Cui, B.; Zhang, F.; Du, Y.; Jiang, X.; Yang, C.; Yu, Q.; Zhu, Y.; *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 7420.

17. Lv, L.; Su, Y.; Liu, X.; Zheng, H.; Wang, X., *J. Alloys Compd* **2013**, 553, 163.
18. Choppali, U.; Gorman, B. P.; *J. Lumin.* **2008**, 128, 1641.
19. Xue, S. W.; Zu, X. T.; Zhou, W. L.; Deng, H. X.; Xiang, X.; Zhang, L.; Deng, H.; *J. Alloys Compd* **2008**, 448, 21.
20. Weng, M-H.; Pan, C-T.; Yang, R-Y.; Huang, C-C.; *Ceram. Int.* **2011**, 37, 3077.
21. Xu, C.; Cao, L.; Su, G.; Liu, W.; Qu, X.; Yu, Y.; *J. Alloys Compd* **2010**, 497, 373.
22. Fitzgerald, C. B.; Venkatesan, M.; Lunney, J. G.; Dorneles, L. S.; Coey, J. M. D.; *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 247, 493.
23. Qiu, X.; Li, L.; Li, G.; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 114103.
24. Bhargava, R.; Sharma, P. K.; Dutta, R. K.; Kumar, S.; Pandey, A. C.; Kumar, N.; *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 120, 393.
25. Reddy, K.T. R.; Supriya, V.; Murata, Y.; Sugiyama, M.; *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 231, 149.
26. Wang, H.; Xie, C.; Zhang, W.; Cai, S.; Yang, Z.; Gui, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 141, 645.
27. Cui, L.; Wang, G-G.; Zhang, H-Y.; Sun, R.; Kuang, X-P.; Han, J-C.; *Ceram. Int.* 2013, 39, 3261.
28. Long, W.; Hu, J.; Liu, J.; He, J.; *Mater. Lett.* **2010**, 64, 1081.
29. Jaramillo, T. F.; Baeck, S-H.; Kleiman-Shwarsctein, A.; Choi, K-S.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W.; *J. Comb. Chem.* **2005**, 7, 264.
30. Atkins, P.; de Paula, J.; *Physical Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed., Oxford: Oxford, **2006**.
31. Afonso, R.; Serafim, J. A.; Lucilha, A. C.; Silva, M. R.; Lepre, L. F.; Ando, R. A.; Dall'Antonia, L. H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 726.
32. Zhang, M.; Yuan, S.; Wang, Z.; Zhao, Y.; Shi, L.; *Appl. Catal., B* **2013**, 134–135, 185.

## Capítulo III

### *Fotoeletrodos de Ag-ZnO por síntese de combustão: caracterização e aplicação em fotoeletrocatalise*



### III.1. Resumo

Fotoeletrodos de Ag-ZnO foram preparados por casting, por síntese de combustão do material direto na superfície do substrato condutor (ITO), e o estudo da influência da percentagem do metal e da temperatura de tratamento térmico final nas propriedades do óxido semiconductor foi realizado, assim como da sua eficiência como fotoeletrodo para aplicação fotoeletrocatalítica. A caracterização estrutural, térmica, óptica e morfológica dos materiais foi realizada por difratometria de raios X (DRX), energia dispersiva de raios X (EDX), termogravimetria, espectroscopia de refletância difusa e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Assim como, suas propriedades eletroquímicas e fotoeletrocatalíticas, obtidas por voltametria cíclica e cronoamperometria, respectivamente. A introdução de prata na superfície de ZnO resultou em um aumento significativo na densidade de fotocorrente dos materiais ( $161,6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ), para a condição com 2,63 % de Ag e tratado a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , quando comparados aos filmes de ZnO puro obtido pelo mesmo método de preparo ( $25,15 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ), bem como melhor resposta fotoeletrocatalítica para a descoloração do azul de metileno,  $15,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , contra  $5,55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$  para o ZnO.

**Palavras chave:** óxido de zinco, casting, fotocorrente, azul de metileno.

### III.2. Introdução

O óxido de zinco, semicondutor do tipo Wurtzita, tem sido amplamente utilizado como fotocatalisador por possuir *band gap* de 3,37 eV, energia de ligação dos excitons de 60 meV, alta mobilidade eletrônica, boa transparência e propriedades físicas excelentes para aplicações ópticas e eletrônicas.<sup>1-3</sup> No entanto, o ZnO, assim como outros fotocatalisadores, enfrenta um grande problema para aplicação em reações catalíticas, como, por exemplo, o da alta taxa de recombinação de seus portadores de carga foto gerados ( $h^+/e^-$ ).<sup>4</sup> Vários métodos têm sido propostos no intuito de minimizar essa recombinação no ZnO e, assim, melhorar a eficiência catalítica deste óxido, dentre eles a presença de metais, como a prata, em sua superfície<sup>5,6</sup> e a sua imobilização para utilização como fotoeletrodo.<sup>7-9</sup> A síntese por combustão de óxidos semicondutores tem recebido considerável atenção no intuito de obtenção de pó cristalino fino, poroso, homogêneo, sem aglomeração e em escala nanométrica, dentre outros.<sup>10,11</sup> Zhang *et al.*<sup>12</sup> estudaram a síntese de nanocompósitos de Ag/ZnO por síntese de combustão e sua atividade fotocatalítica sob irradiação UV e Visível. Karunakaran *et al.*<sup>13</sup> investigaram a síntese por combustão de ZnO e Ag-ZnO e sua atividade bactericida e fotocatalítica. Cai *et al.*<sup>14</sup> relataram o aumento da atividade fotocatalítica das estruturas de Ag/ZnO obtidas por combustão em solução usando a glicose como combustível. Desta forma, este trabalho teve como objetivo investigar a influência dos parâmetros de síntese, como percentagem de prata e temperatura de tratamento térmico, para a obtenção de fotoanodos de Ag-ZnO por combustão direta na superfície do substrato condutor (ITO/Ag-ZnO), assim como verificar o efeito conjunto da presença de Ag e da aplicação de potencial na resposta fotoeletroquímica e fotocatalítica de ZnO, para a fotoeletrocatalise do azul de metileno.

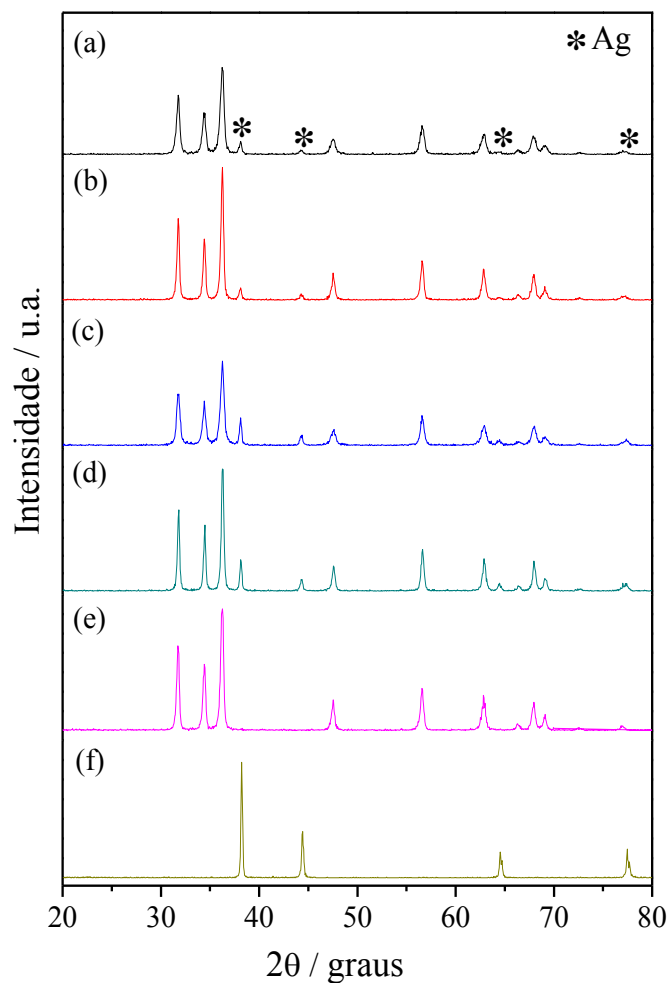
### III.3. Resultados e Discussão

#### III.3.1. Caracterização dos materiais

As amostras resultantes da síntese por combustão em solução de ZnO em meio de diferentes percentagens de AgNO<sub>3</sub>, 2 % e 4 %, em termos de concentração molar, e tratadas termicamente em diferentes temperaturas, 500 °C e 600 °C, por 2 h, apresentaram praticamente o mesmo difratograma de raios X, Figura III.1 (a)-(d), caracterizado pela boa cristalinidade com picos intensos e definidos. A partir destes difratogramas, foi verificado que os materiais obtidos apresentam os picos característicos de cristais de ZnO (sistema hexagonal P6<sub>3</sub>mc (186)), definidos em 2θ 31,7° (100); 34,4° (002); 36,2° (101); 47,5° (102); 56,6° (110); 62,8° (103); 66,3° (200); 67,9° (112); 68,9° (201) e 77,1° (202), ref. Code 01-079-2205, Figura III.1 (e). Além disso, também foi possível caracterizar os picos da fase cúbica de face centrada da Ag metálica, em 2θ 38,2° (111); 44,3° (200); 64,6° (220) e 77,6° (311), JCPDS No. 04-783, Figura III.1 (f). Assim, esta técnica de caracterização permitiu o conhecimento da existência de uma mistura de fases no produto, ou seja, a fase Ag metálica misturada com a fase ZnO. A mistura de fases observada para essa síntese pode ser justificada pela diferença considerável entre os raios iônicos de Zn<sup>2+</sup> (0,60 Å) e de Ag<sup>+</sup> (1,00 Å).<sup>15</sup> Isto faz com que na síntese em meio de ZnO, a prata preferencialmente segregue na superfície deste ao ser incorporada na estrutura do óxido.

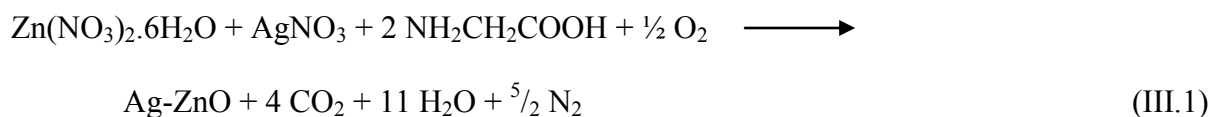
A partir da análise dos difratogramas, também foi possível verificar aumento na intensidade dos picos, ao aumentar a temperatura de tratamento térmico. O que indica um aumento na cristalinidade dos materiais com o aumento da temperatura de síntese. Assim como, também foi possível verificar o aumento na intensidade dos picos característicos de Ag, ao aumentar a percentagem de AgNO<sub>3</sub>, de 2 % para 4%, na solução precursora de metal, o que pode ser justificado pelo aumento da massa do metal na superfície de ZnO.

O difratograma de raios X característico da fase cúbica de face centrada da Ag metálica, Figura III.1 (e), foi o obtido para a amostra resultante da síntese teste com solução precursora constituída apenas de  $\text{AgNO}_3$ , glicina como combustível e tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 h. Os difratogramas obtidos foram idênticos para as duas temperaturas analisadas.



**Figura III.1.** Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas de Ag-ZnO, por combustão em solução, utilizando diferentes percentagens de  $\text{AgNO}_3$ , em termos de concentração molar, e temperaturas de tratamento térmico, por 2 h (a) 2 %,  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) 2 %,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c) 4 %,  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d) 4 %,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; assim como de (e) Ag metálica em  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 h.

Espectros de energia dispersiva de raios X (EDX) foram registrados para indicar os elementos químicos presentes e sua quantidade no material. Os EDX das amostras de ZnO em meio de Ag, resultantes do tratamento térmico em 500 e 600 °C por 2 h, condição de síntese 2, confirmaram a presença apenas dos metais Zn e Ag, com a percentagem de Ag de 2,85 % e 5,90 % em 500 °C, e 2,63 % e 6,24 % em 600 °C, Tabela III.1. As percentagens verificadas para o metal Ag nas amostras, estão próximas às dos cálculos teóricos realizados pela reação de combustão, Equação (III.1). A partir dos quais era esperado percentagens de Ag de 3,26 % e 6,43 %, quando utilizado, respectivamente, 2 % e 4 % de AgNO<sub>3</sub>, em termos de concentração molar.



**Tabela III.1.** Valores da percentagem de Ag, teórica e real (EDX), do pó dos materiais sintetizados de Ag-ZnO, por combustão em solução, pela condição 2.

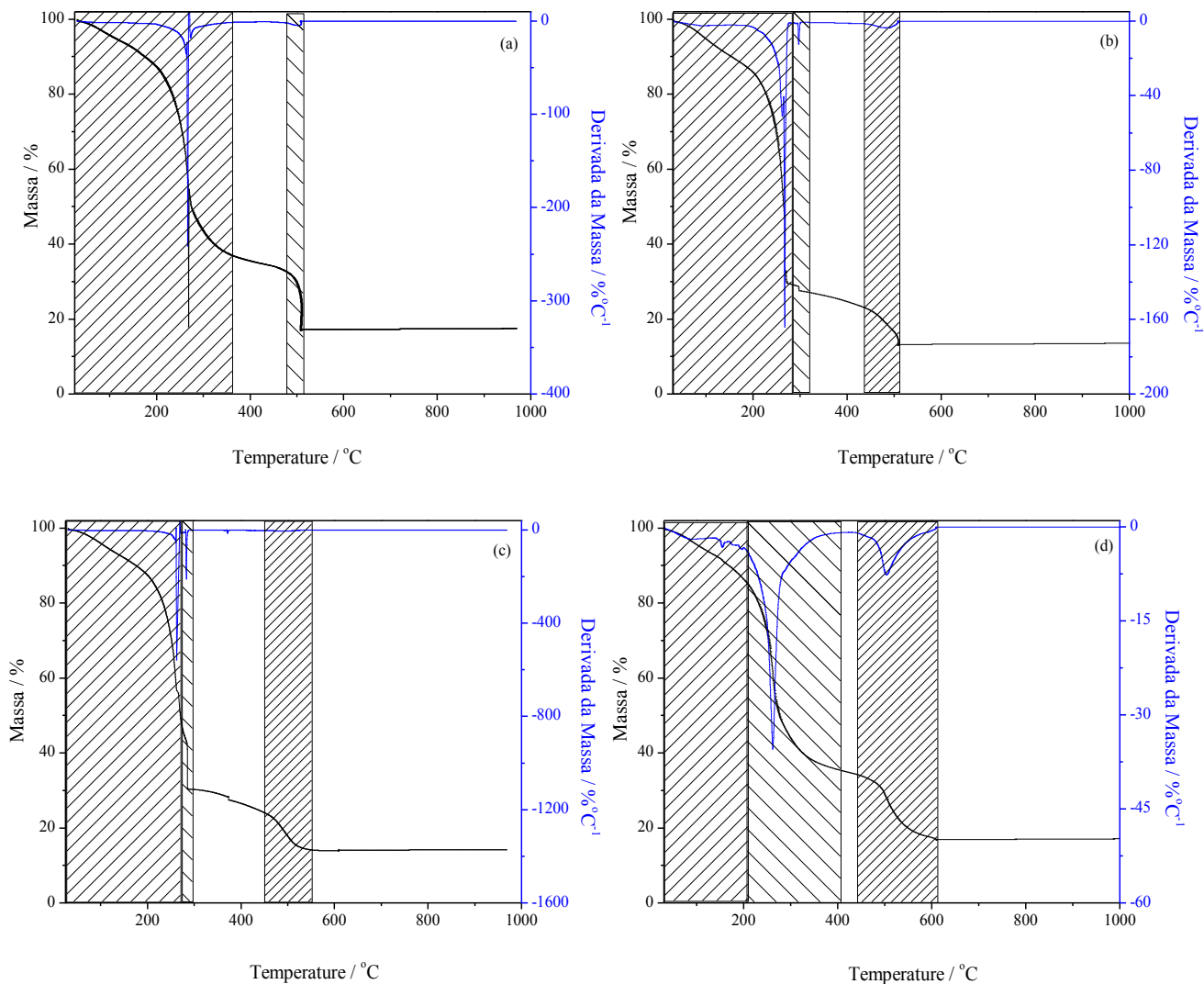
Amostra	Percentagem de Ag / %	
	Teórica	EDX
2% AgNO <sub>3</sub>	500 °C	2,85
	600 °C	2,63
4% AgNO <sub>3</sub>	500 °C	5,90
	600 °C	6,24

As análises termogravimétricas (TGA) dos géis, contendo diferentes percentagens de Ag, condição de síntese 1, mostraram que a temperatura de formação do óxido é independente da percentagem de Ag utilizada na síntese, Figura III.2. Os termogramas foram registrados em

condição equivalente à de síntese das amostras, ou seja, aquecimento de 30 °C até 500 °C (ou 600 °C) a 25 °C min<sup>-1</sup>, condição isotérmica por 2h e aquecimento de 500 °C (ou 600 °C) até 950 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>. A formação do óxido na condição 2,85% Ag \_500 °C ( $m_{amostra}$  24,70 mg), Figura III.2 (a), foi caracterizada por duas perdas de massa. A primeira, entre 30 e 350 °C (63,2 %), em 267 °C, temperatura na qual a velocidade de perda de massa foi máxima, foi caracterizada pelo processo altamente explosivo da síntese. A segunda perda, entre 480 e 510 °C (19,3 %), foi definida pela pirólise total, com produto residual de 17,5 %. Já a formação do óxido para o gel constituído por 5,90% Ag e tratado isotermicamente a 500 °C, por 2 h ( $m_{amostra}$  24,10 mg), Figura III.2 (b), foi caracterizada por três perdas de massa. A primeira, entre 30 e 280 °C (70,4 %), foi definida pela combustão da amostra, também em 267 °C. A segunda, entre 280 e 320 °C (2,10 %), pela queima de resíduos orgânicos e a terceira, entre 440 e 506 °C (13,3 %), pela pirólise total, com produto residual de 14,2 %.

Os géis das amostras tratados isotermicamente a 600 °C, por 2h, Figura III.2 (c) e (d), foram caracterizados por três processos de perda de massa. Para o gel constituído por 2,63 % Ag \_600 °C ( $m_{amostra}$  24,97 mg), Figura III.2 (c), a primeira perda, entre 30 e 270 °C (54,2 %), foi determinada pelo processo de combustão da amostra, em 263 °C. A segunda, entre 270 e 295 °C (15,8 %), pela perda gradual de resíduos orgânicos remanescentes da combustão, e a terceira, entre 440 e 555 °C (16,3 %), pela pirólise total, com produto residual de 13,7 %. Já a amostra obtida pela condição 6,24% Ag\_600 °C ( $m_{amostra}$  25,50 mg), Figura III.2 (d), também foi caracterizada por três principais perdas de massa, no entanto, a primeira, entre 30 e 203 °C (13,6 %), foi definida pela perda de água, relativa à umidade do gel e à água de hidratação, assim como pela fusão dos materiais precursores da síntese. A segunda, entre 203 e 403 °C (50,5 %), pelo processo de combustão em 261 °C, região na qual a velocidade de perda de massa da amostra

pela temperatura foi a maior. Já a terceira perda, entre 440 e 610 °C (18,6 %), foi caracterizada pela pirólise total com produto residual de 17,3 %.

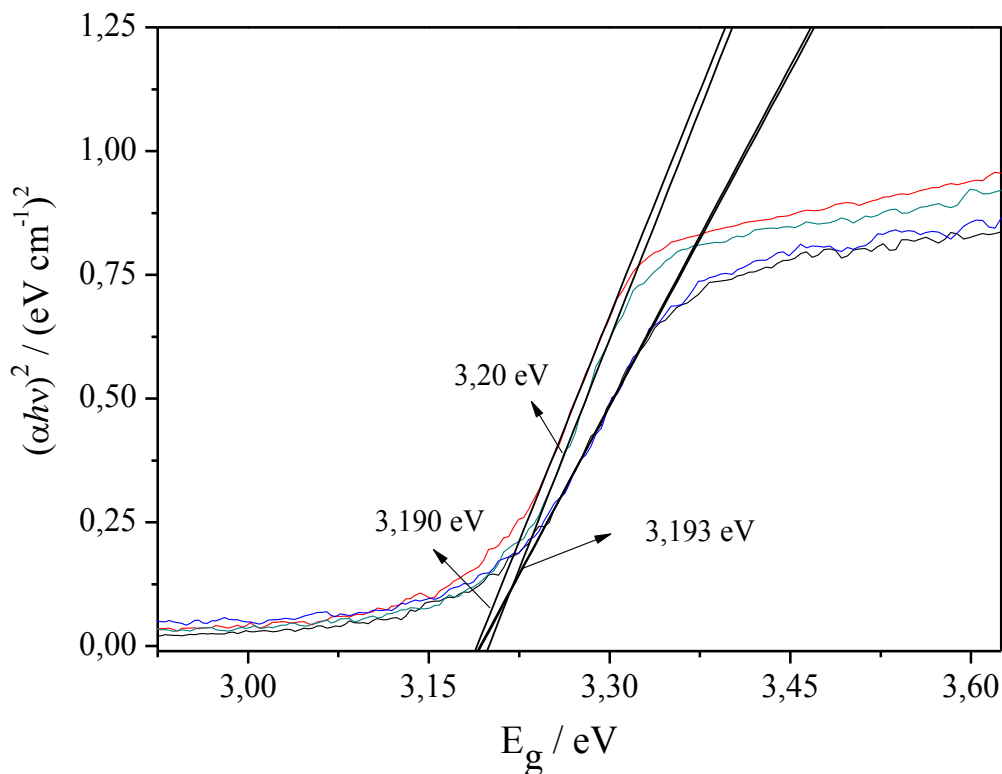


**Figura III.2.** Análise termogravimétrica (TGA) sob condição isotérmica em 500 °C, por 2 h, dos géis constituídos por (a) 2 % de AgNO<sub>3</sub> e (b) 4 % de AgNO<sub>3</sub>, e sob condição isotérmica a 600 °C, por 2 h, dos géis constituídos por (c) 2 % de AgNO<sub>3</sub> e (d) 4 % de AgNO<sub>3</sub>, percentagens em termos de concentração molar.

A síntese realizada ao se utilizar 2,63 % Ag e 600 °C, foi a única que proporcionou a formação de Ag-ZnO em temperatura menor, 555 °C, que a utilizada para a condição isotérmica

por 2 h, não sendo identificadas alterações de massa na amostra tanto sob a condição isotérmica quanto com aquecimento adicional. Sendo que, para as outras sínteses, não foram mais identificadas perdas de massa nas amostras em temperaturas superior à da condição isotérmica utilizada. A massa das amostras não variou com aquecimento adicional até 950 °C. Isto indica que não ocorreram reações em estado sólido ou transições de fase nos materiais obtidos.

Os valores para a energia de *band gap*<sup>16,17</sup> dos materiais obtidos foram calculados a partir dos espectros UV-Vis de refletância difusa, utilizando o método proposto por Wood e Tauc, Figura III.3. Os espectros de refletância para as amostras de Ag-ZnO mostraram que o aumento tanto da percentagem do metal na amostra quanto da temperatura de tratamento térmico final, não altera significativamente a energia de *band gap* do material. A condição de síntese com 6,24% de Ag e tratamento térmico a 600 °C, por 2 h, foi a que proporcionou maior deslocamento do espectro para regiões de comprimentos de ondas menores, ou seja, maior energia de *band gap* ao material, Tabela III.2. No entanto, a condição de síntese com 2,63 % de Ag e tratamento térmico a 600 °C, por 2h, foi a que apresentou menor valor de energia de *band gap*, 3,190 eV. É interessante observar que as amostras de Ag-ZnO que foram tratadas termicamente a 500 °C não apresentaram alteração na energia de *band gap* com aumento da percentagem de Ag na solução precursora de metal na síntese. Georgekutty *et al.*<sup>18</sup>, em seu estudo sobre a síntese, propriedade e mecanismo do fotocatalisador Ag-ZnO, também relataram que a presença da prata não promove uma redução significativa na energia de *band gap* do ZnO. A maior energia de *band gap* observada no presente trabalho (3,20 eV) é menor que a obtida por Rajan *et al.*<sup>19</sup> em seu estudo sobre filmes finos de ZnO dopado com Ag, preparado pelo método sol-gel.

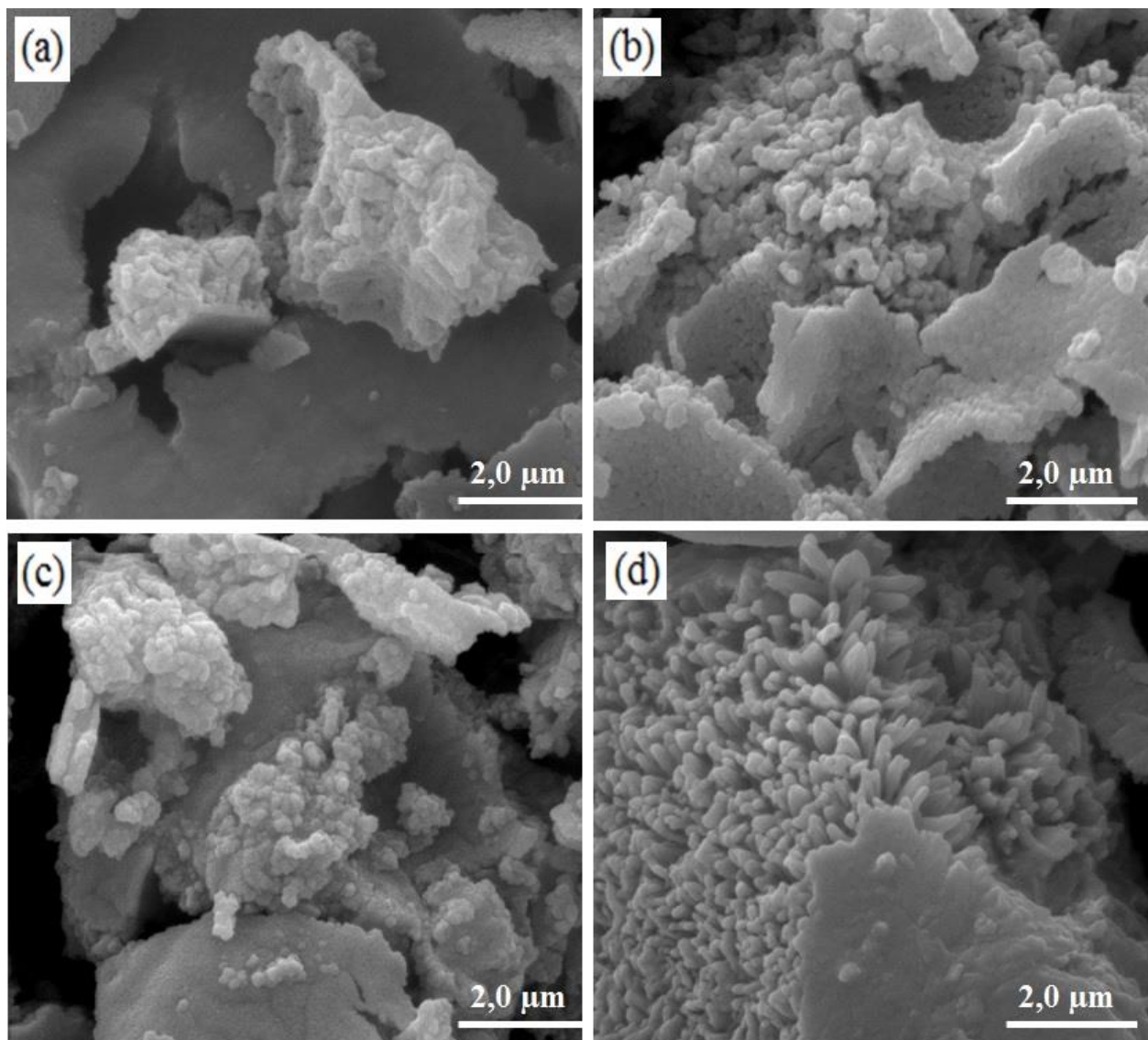


**Figura III.3.** Espectros da função de Tauc das amostras sintetizadas de Ag-ZnO por combustão em solução, usando glicina como combustível, diferentes percentagens de  $\text{AgNO}_3$  e temperaturas de tratamento térmico (—) 2,85 %, 500 °C; (—) 2,63 %, 600 °C; (—) 5,90 %, 500 °C e (—) 6,24 %, 600 °C.

As imagens dos materiais obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com aumentos de 30000x, mostraram que os parâmetros investigados para a síntese, como percentagem de  $\text{AgNO}_3$  presente, de 2 % e 4 %, em termos de concentração molar, e temperatura de tratamento térmico final na amostra de 500 °C e 600 °C, por 2h, propiciaram alterações tanto na morfologia, quanto na organização estrutural das partículas de Ag-ZnO, sintetizadas por combustão em solução, utilizando a glicina como combustível, e solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{AgNO}_3$ , como precursora de metal, Figura III.4. A partir das imagens é possível verificar que em

menor temperatura de tratamento térmico (500 °C), Figura III.4 (a) e (c), há a formação de estruturas mais aglomeradas, em que a maioria da superfície é lisa. Diferentemente para os materiais obtidos a 600 °C, em que partículas com superfície completamente lisa foram menos observadas para a condição com 6,24 % de Ag, Figura III.4 (d), e não identificadas para a condição com 2,63 %, Figura III.4 (b). Nos materiais obtidos pela condição com 2,63 % de Ag e 600 °C, foi possível constatar tanto a obtenção de nanopartículas esféricas, com tamanho médio de 227 nm, quanto de uma superfície nanoparticulada, mas ainda assim com aspecto sinterizado. O tamanho das partículas de Ag-ZnO obtidas no presente trabalho está muito próximo daquele das partículas relatadas por Zhang *et al.*<sup>12</sup> e Karunakaran *et al.*<sup>13</sup> em seus trabalhos sobre a síntese de Ag-ZnO por combustão, utilizando a glicina e o ácido cítrico como combustíveis, respectivamente.

Os resultados observados para o material sintetizado em meio de 2,63 % de Ag e tratado termicamente a 600 °C, podem ser justificados a partir das análises dos termogramas, as quais indicaram que nesta condição de síntese, o material foi completamente obtido em 555 °C, ou seja, em temperatura menor que a condição isotérmica, 600 °C. Isto indica que a permanência de Ag-ZnO em condição isotérmica, assim como o aquecimento adicional favoreceram o tratamento do material, quando comparado às outras condições. É interessante mencionar que a obtenção de materiais nanoparticulados é importante, pois podem viabilizar maior número de sítios ativos disponíveis para reações em superfície.<sup>20</sup>



**Figura III.4.** Imagens obtidas por MEV com aumento de 30000x para os materiais de Ag-ZnO obtidos por síntese de combustão em solução, em meio de diferentes percentagens de AgNO<sub>3</sub> e temperaturas de tratamento térmico (a) 2 %, 500 °C; (b) 2 %, 600 °C; (c) 4 %, 500 °C e (d) 4 %, 600 °C.

### III.3.2. Estudo eletroquímico e fotoeletroquímico

O estudo do comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico dos eletrodos de ITO/Ag-ZnO, preparados por casting, com os materiais sintetizados por combustão em solução, utilizando diferentes parâmetros de síntese, como percentagem de prata e temperatura de tratamento térmico, foram realizados por voltametria cíclica, a  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ , em célula eletroquímica com solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A densidade de corrente dos eletrodos,  $j_N$ , foi normalizada pela respectiva massa do material depositada na superfície do substrato (ITO), isto porque foi verificado que a massa depositada varia para cada filme preparado.

A partir do estudo dos voltamogramas obtidos sem irradiação UV, Figura III.5, foi possível perceber, durante a varredura anódica, picos de oxidação de Ag segregada na superfície de ZnO, no intervalo entre 0,3 V e 0,5 V. Como relatado na literatura,<sup>21-23</sup> essa região de potencial engloba três mecanismos de oxidação, relacionados à formação de  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  (1º pico),  $\text{Ag}_2\text{O}$  (2º pico) e  $\text{AgO}$  (3º pico), reações 1 (R1), 2 (R2) e 3 (R3), respectivamente.



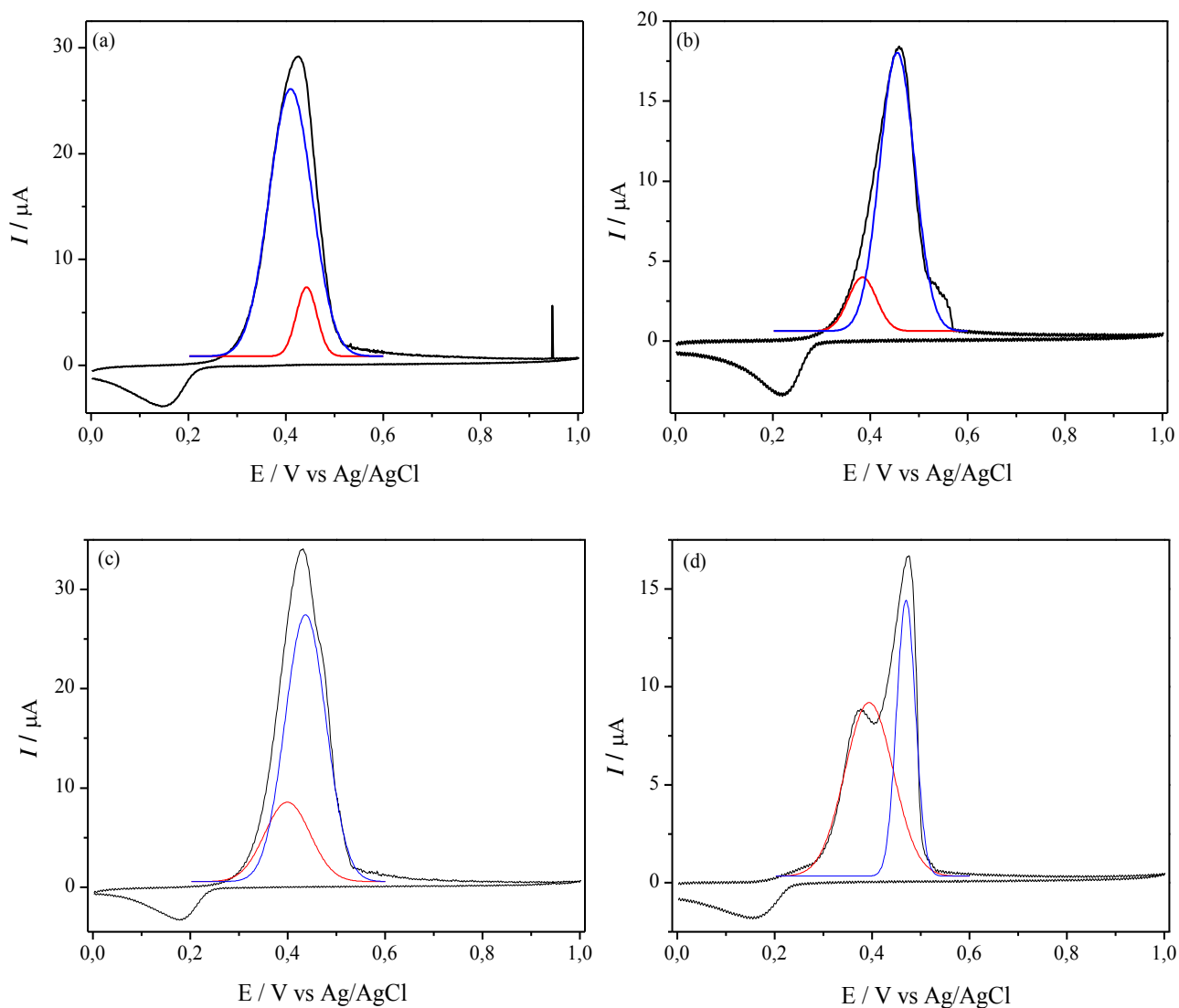
O pico referente à reação 1 (R1), está relacionado com a eletrodissolução de Ag para  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ , através da reação com  $\text{HO}^-$ , o qual está presente na célula eletroquímica pela redução da água no contra eletrodo (cátodo),  $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{HO}^- + \text{H}_2$ , no entanto, este pico é imperceptível neste sistema. Hsieh *et al.*<sup>21</sup> também relataram essa observação em seu trabalho sobre a síntese de nanopartículas de Ag em papel de carbono para catálise eletroquímica, e

atribuíram a menor dissolução de Ag na superfície do carbono. O segundo pico anódico, referente à reação 2 (R2), ocorre devido a eletroformação de multicamadas de Ag<sub>2</sub>O no eletrodo. Já o terceiro pico anódico, ocorre devido à eletro-oxidação de Ag<sub>2</sub>O para AgO, de acordo com a reação 3 (R3). No entanto, é interessante mencionar que a eletro-oxidação direta de Ag para AgO, reação 4 (R4) também pode ocorrer no mesmo intervalo de potencial, como relatado por Hsieh et al.<sup>21</sup> e Kasmaee e Gobal.<sup>23</sup>

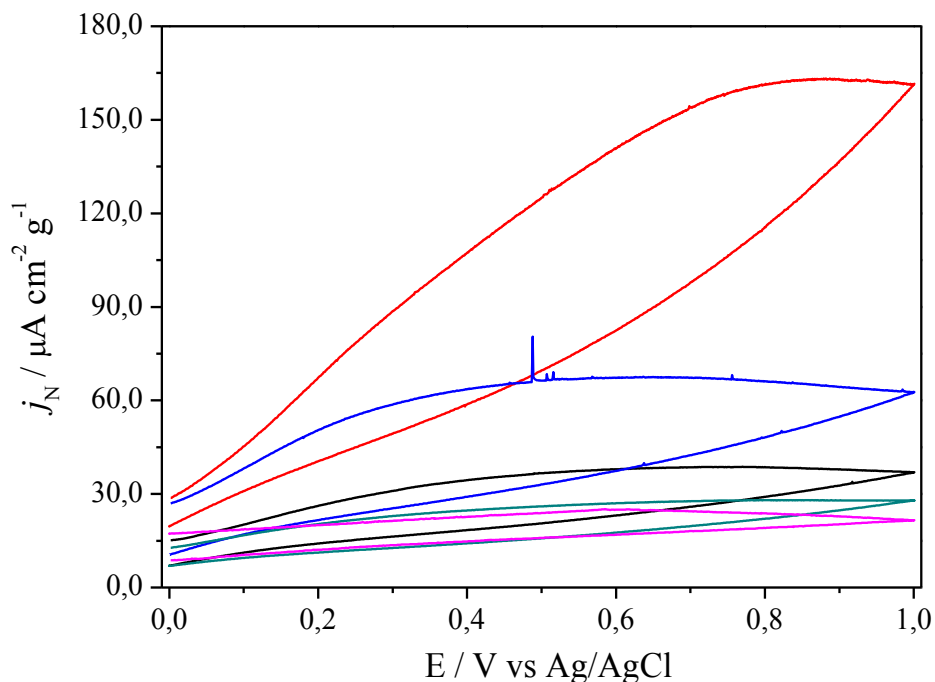


A partir da análise da deconvolução dos voltamogramas obtidos, sem irradiação da luz UV, Figura III.5, foi possível caracterizar os processos de oxidação, representados pelas reações R2 e R3, para todos os eletrodos preparados.

Os voltamogramas obtidos na ausência de irradiação UV, também apresentaram picos durante a varredura catódica, os quais estão relacionados ao processo de redução de Ag<sub>2</sub>O ou AgO a Ag. Além disso, é interessante mencionar que o voltamograma obtido para o fotoeletrodo de ZnO, sintetizado por combustão, utilizando a glicina como combustível e tratamento térmico a 500 °C, por 2h, e preparado por casting, não indicou qualquer processo de oxidação ou redução.



**Figura III.5.** Voltametria cíclica, sob condição eletroquímica, dos filmes de Ag-ZnO preparados por casting, obtidos por combustão em solução, usando glicina como combustível, diferentes percentagens de Ag e temperaturas de tratamento térmico (a) 2,85 %, 500 °C; (b) 2,63 %, 600 °C; (c) 5,90 %, 500 °C e (d) 6,24 %, 600 °C. Deconvolução dos voltamogramas caracterizando os picos de oxidação referentes às reações (—) R2 e (—) R3.



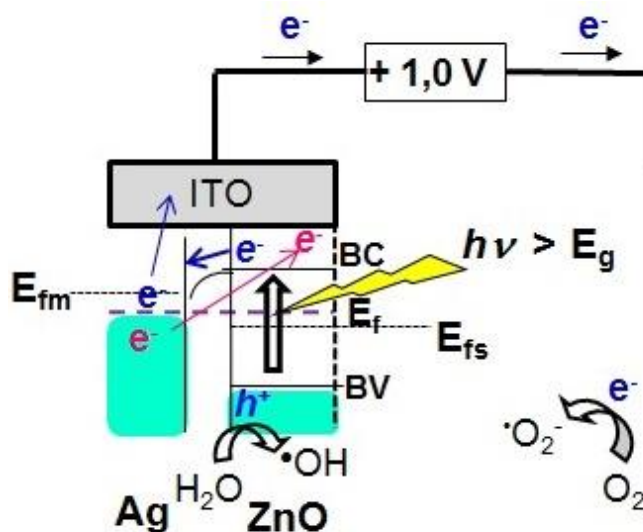
**Figura III.6.** Voltametria cíclica, sob irradiação da luz UV, dos filmes de Ag-ZnO preparados por casting, obtidos por combustão em solução, usando glicina como combustível, diferentes percentagens de Ag e temperaturas de tratamento térmico (—) 2,85 %, 500 °C; (—) 2,63 %, 600 °C; (—) 5,90 %, 500 °C e (—) 6,24 %, 600 °C; e (—) para o eletrodo de ITO/ZnO.

Ao analisar os voltamogramas obtidos sob irradiação contínua da luz UV, Figura III.6, não foi identificado qualquer pico de oxidação da prata presente na superfície de ZnO, sob esta condição. Além disso, é interessante mencionar o aumento considerável na resposta fotoeletroquímica dos eletrodos de ZnO, instrumentalizado pela presença de Ag. Isto porque, a melhor resposta ao eletrodo de ZnO obtido em estudo anterior, sobre a influência de diferentes combustíveis e da temperatura de tratamento térmico na síntese de ZnO, foi cerca de 6,4x menor que a melhor resposta ao ZnO em presença de Ag.

As observações obtidas para o estudo eletroquímico e fotoeletroquímico dos eletrodos de Ag-ZnO, podem ser justificadas pelo efeito da presença de Ag segregada na superfície de ZnO, o

qual porém, foi relatado na literatura,<sup>24,25</sup> sendo necessária uma discussão sobre a estrutura das bandas do material formado, Ag-ZnO. Quando a prata entra em contato com as partículas de ZnO, ocorre a migração de elétrons do metal para a banda de condução do semicondutor, Equação (III.2), no intuito de equilibrar a energia do nível de Fermi ( $E_f$ ). Isso ocorre devido ao fato de a energia do nível de Fermi do metal ( $E_{fm}$ ) ser maior que a do semicondutor ( $E_{fs}$ ). Quando o sistema é irradiado com energia maior que a energia de *band gap* do ZnO, ocorre a absorção do fóton ( $h\nu$ ), por este material, e a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução ( $e_{BC}^-$ ), deixando quantidade equivalente de buracos na banda de valência ( $h_{BV}^+$ ), Equação (III.3). Como a energia da banda de condução (BC) do ZnO é maior que a energia do nível de Fermi do material ( $E_f$ ), os elétrons foto gerados ( $e_{BC}^-$ ) podem ser capturados pela prata, Equação (III.4). Isto promove a transferência interfacial de carga entre o metal (Ag) e o semicondutor (ZnO), viabilizando a separação dos portadores de carga foto gerados ( $h_{BV}^+ / e_{BC}^-$ ) pelo ZnO e, assim aumentando a eficiência fotocatalítica do semicondutor. Além disso, o processo de separação de cargas, neste estudo, é intensificado pela aplicação de potencial fixo sob irradiação UV, gerando um gradiente de potencial capaz de fazer com que os elétrons ( $e_{BC}^-$ ) presentes na superfície do eletrodo de trabalho/ânodo (FTO/Ag-ZnO) migrem para a superfície do contra eletrodo/cátodo (Pt), reduzindo o oxigênio ao íon radical superóxido, Equação (III.5), deixando apenas os buracos foto gerados ( $h_{BV}^+$ ) na superfície do fotoeletrodo, os quais viabilizam a formação dos radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), Equação (III.6). Todo o processo fotoeletroquímico pode ser melhor visualizado e interpretado pela análise da Figura III.7.

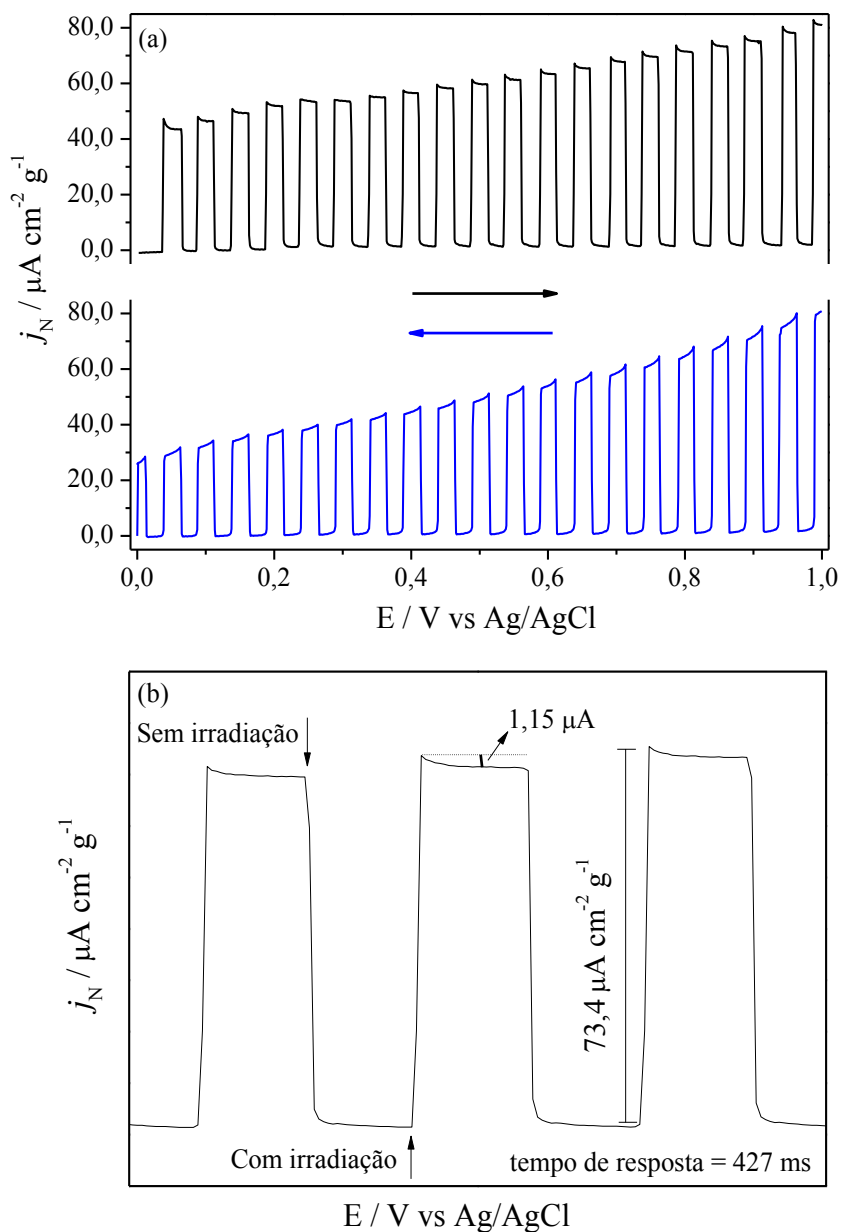




**Figura III.7.** Esquema mostrando as reações que ocorrem dentro do sistema fotoeletroquímico, utilizando como fotoeletrodo filmes de Ag-ZnO.

Estes estudos possibilitam o entendimento e justificativas sobre as observações feitas a partir dos estudos voltamétricos realizados sob irradiação contínua da luz UV, tais como não ter sido verificados picos de oxidação referentes à prata, assim como ao aumento na densidade de corrente devido à presença do metal. Quando o sistema não é irradiado, não ocorre a excitação de ZnO e assim apenas os elétrons da oxidação de Ag estão presentes no sistema. No entanto, sob irradiação UV ocorre a absorção de fótons pelo ZnO e a fotogeração de quantidade significativa de elétrons, processo que se sobressai dentro do sistema. A presença da prata na superfície de ZnO é importante ao processo, pois inviabiliza a recombinação dos portadores de carga ( $h_{BV}^+$ / $e_{BC}^-$ ).

Os voltamogramas obtidos sob irradiação UV contínua, Figura III.6, também mostraram um aumento na densidade de corrente com o aumento de potencial, característico de semicondutores do tipo-*n*. Sendo que, o maior valor de densidade de corrente de  $161,6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , foi obtido para o eletrodo com 2,63 % de Ag e tratado a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 h, Figura III.6 e Tabela III.2, o que pode estar relacionado com a morfologia dos materiais obtidos nesta condição, como verificado por MEV, Figura III.4 (b). Quanto menor o tamanho da partícula e menos sinterizado o material estiver, maior é a sua área superficial disponível para as reações em superfície, como eletroquímicas e catalíticas. É interessante mencionar que o valor da densidade de corrente ( $j_N$ ) obtido, no presente trabalho, para os filmes de ITO/Ag-ZnO, é cerca de 6,4 e 1,2 vezes maior que para os filmes de ITO/ZnO<sup>26</sup> ( $25,15 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ) e ITO/Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O ( $132,3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ), respectivamente, normalizados pela área eletroativa e massa depositada no substrato. Eletrodos estes preparados em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo, por casting com a síntese do material realizada diretamente na superfície do substrato condutor (ITO), por combustão em solução utilizando a glicina como combustível. Isto indica o grande sinergismo que ocorre entre a presença de Ag na superfície de ZnO e a aplicação de potencial fixo, para inviabilizar a recombinação dos portadores de carga ( $h^+/e^-$ ). Os valores de fotocorrente relatados no presente trabalho são ainda maiores que o relatado por Han *et al.*<sup>27</sup> em seu estudo sobre heteroestruturas em flores de Ag/ZnO.



**Figura III.8.** Perfil fotoeletroquímico (a) completo e (b) aproximado do filme ITO/Ag-ZnO, com pulsos de 5 segundos com e sem irradiação da luz UV, para o eletrodo obtido ao utilizar como condição de síntese por combustão, 2,63 % de prata e tratamento térmico a 600 °C, por 2h.

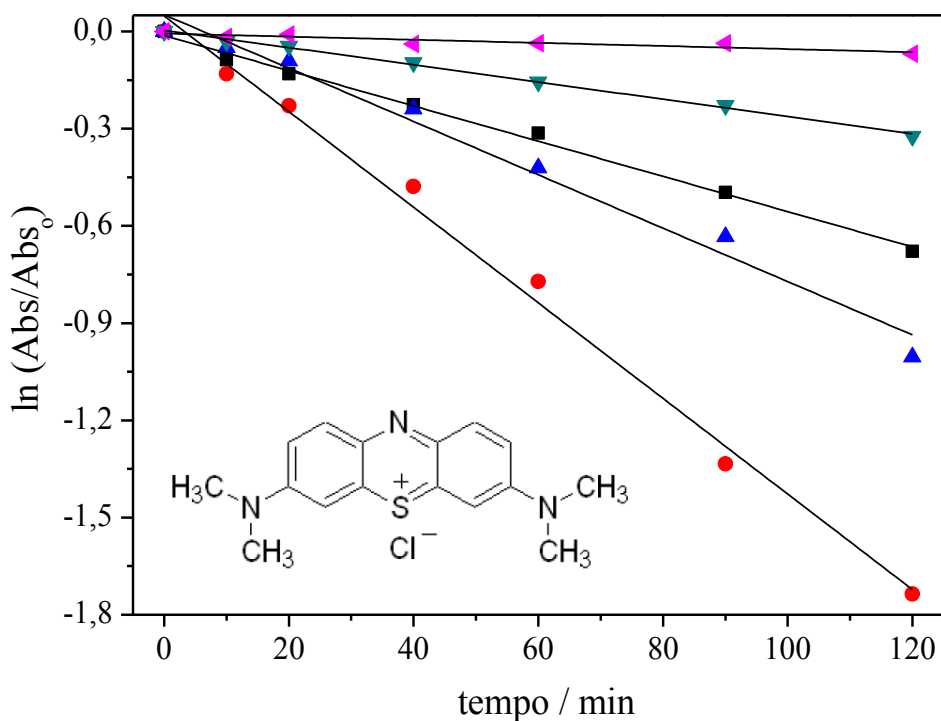
A voltametria cíclica também foi a técnica utilizada para o estudo do comportamento dos eletrodos sob irradiação da luz UV durante 5 s com e sem irradiação da luz UV por 5 s, Figura

III.8 (a). A partir deste estudo foi possível comprovar a interação entre os eletrodos e a luz UV, pois sob irradiação a densidade de corrente ( $j_N$ ) aumenta atingindo o valor de  $82,9 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , enquanto que no escuro o valor de  $j_N$  é negligenciável, comprovando, assim, a fotoatividade dos eletrodos preparados. Além disso, também foi possível constatar o curto tempo de resposta desses eletrodos, ficando na ordem de  $0,427 \text{ s}$ . No entanto, a partir deste estudo e pela análise aproximada dos voltamogramas no período em que o eletrodo permanece sob irradiação UV, Figura III.8 (b), foi possível perceber uma diminuição mínima de aproximadamente  $1,15 \mu\text{A}$  na corrente no começo, seguido por uma estabilidade. Esta diminuição pode ser justificada pela recombinação mínima dos portadores de carga fotogerados ( $h_{\text{BV}}^+ / e_{\text{BC}}^-$ ), até a completa estabilização entre o processo de geração dos portadores, a drenagem dos elétrons pela Ag e a separação pelo potencial aplicado. Os resultados dos voltamogramas da Figura III.8, foram obtidos ao utilizar como fotoeletrodo o filme preparado por casting e obtido pela condição com 2 % de Ag e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , mas todos os filmes apresentaram o mesmo comportamento. É interessante mencionar que para o estudo das voltametrias com corte de 5 s de luz, as três condições de síntese por combustão, investigadas para o preparo de fotoeletrodos, por casting, de ZnO (capítulo I),  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  (capítulo II) e Ag-ZnO (presente trabalho), exibiram praticamente o mesmo tempo de resposta,  $0,42 \text{ s}$ . No entanto, o salto de corrente foi diferente para cada fotoeletrodo analisado,  $16,1 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , ZnO;  $43,0 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , e  $73,4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$  Ag-ZnO. Isto indica melhor resposta ao utilizar como fotoeletrodo o Ag-ZnO.

### III.3.3. Estudo fotoeletrocatalítico

A diminuição da recombinação dos portadores de carga ( $h^+/e^-$ ) na superfície do fotoeletrodo, verificada anteriormente, é o principal fator de contribuição para o aumento de sua eficiência fotocatalítica. Dois fatores são responsáveis por inviabilizar esta recombinação na superfície de ZnO, a presença de Ag e a aplicação de potencial. Isto também pôde ser comprovado neste trabalho, a partir do estudo do comportamento fotoeletrocatalítico dos eletrodos de Ag-ZnO preparados por casting, para a descoloração de 10 mL de azul de metileno (MB),  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ , inserção Figura III.9, por cronoamperometria realizada sob irradiação UV contínua, em + 1,0 V. As descolorações foram comprovadas pela diminuição da absorvância máxima em 664 nm, sendo que todas seguiram a lei cinética de pseudo-primeira ordem<sup>28</sup> e a constante de velocidade observada ( $k_{\text{obs}}$ ) foi calculada e normalizada pela área eletroativa e massa do material depositada na superfície do substrato, Figura III.9 e Tabela III.2.

A partir do estudo cinético foi possível confirmar que a condição de síntese de ZnO, por combustão, com 2,63 % de Ag e tratado termicamente a 600 °C, além de ter proporcionado melhor resposta eletroquímica, foi também o que proporcionou melhor resposta fotoeletrocatalítica ao eletrodo,  $15,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ . O que pode ser justificado pela morfologia dos materiais obtidos nesta condição, assim como por seu aspecto menos sinterizado.



**Figura III.9.** Cinética de descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) para os eletrodos de ITO/Ag-ZnO preparados por casting, e sintetizados por combustão em solução utilizando diferentes parâmetros, sob condição fotoeletroquímica (■) 2,85 %, 500 °C, (●) 2,63 %, 600 °C, (▲) 5,90 %, 500 °C, (▼) 6,24 %, 600 °C; e eletroquímica (◆) 2,63 %, 600 °C. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente sob potencial de + 1,0 V. Inserção: estrutura química do corante azul de metileno.

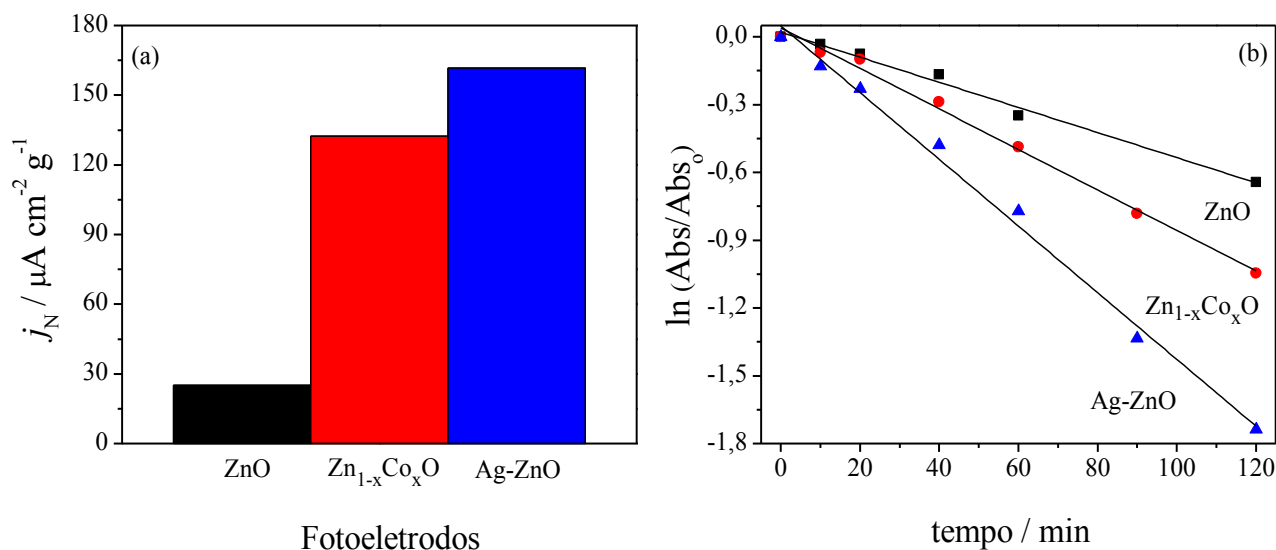
O efeito significativo da luz sobre a resposta catalítica pode ser comprovado, pois ao utilizar este mesmo eletrodo, mas sob condição eletrocatalítica, o valor da constante de velocidade foi de  $0,47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , ou seja, cerca de 32 vezes menor quando comparado à condição fotoeletroquímica. Além disso, a importância da prata na eficiência catalítica de ZnO foi comprovada, pois em estudo anterior realizado pelo grupo com o fotoeletrodo de ZnO, obtido por combustão, utilizando a glicina como combustível, o valor de  $k_{\text{obs}}$  foi de  $5,55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ,

ou seja, quase 3 vezes menor que para o fotoeletrodo preparado sob a mesma condição, mas com Ag segregada em sua superfície.

**Tabela III.2.** Valores da energia de *band gap* dos filmes de Ag-ZnO, preparados por Casting e sintetizados por combustão em solução sob diferentes condições, variando os parâmetros percentagem de Ag e temperatura de tratamento térmico final, por 2h; quantidade de material depositado por área eletroativa; densidade de corrente e velocidade de descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), sob irradiação UV, normalizados pela área eletroativa e massa depositada na superfície de ITO.

Fotoeletrodo	$E_g / \text{eV}$	$\frac{m_{\text{dep}}}{A_{\text{eletroativa}} \cdot g \text{ cm}^{-2}}^{-1}$	$j_N / \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$	$k_{\text{obs}} / 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$
ITO/Ag(2,85%)-ZnO_500 °C	3,193	5,080	37,01	5,467
ITO/Ag(2,63%)-ZnO_600 °C	3,190	4,042	161,6	15,04
ITO/Ag(5,90%)-ZnO_500 °C	3,193	2,707	62,73	8,237
ITO/Ag(6,24%)-ZnO_600 °C	3,200	7,149	27,96	2,721

O aumento na eficiência catalítica de ZnO pela prata, também pode ser comprovada, pelos resultados obtidos para os filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , também preparados por casting e sintetizados por combustão em solução,  $9,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , capítulo II. A diferença na resposta tanto fotoeletroquímica quanto fotoeletrocatalítica, para a descoloração do azul de metileno, para o fotoeletrodo de Ag-ZnO, quando comparado aos eletrodos de ZnO e  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , preparados pelo mesmo método, pode ser melhor visualizada pela Figura III.10 (a) e (b), respectivamente.



**Figura III.10.** Comparação entre as respostas (a) fotoeletroquímica e (b) fotoeletrocatalítica, para a cinética de descoloração de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de azul de metileno, sob  $+1,0 \text{ V}$ ; para os diferentes eletrodos de ZnO, sintetizados por combustão em solução e preparados por casting.

Isto indica que para o fotoeletrodo ITO/Ag-ZnO, a diminuição da recombinação dos portadores de carga é maior, o que viabiliza maior quantidade de buracos ( $h^+$ ) e elétrons ( $e^-$ ) livres no sistema, para as reações catalíticas e eletroquímicas. Os eletrodos obtidos neste trabalho, ITO/Ag-ZnO, também apresentaram melhor eficiência fotoeletrocatalítica para a descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), que os eletrodos de FTO/Ag-TiO<sub>2</sub> obtidos por Zhang *et al.*,<sup>29</sup> e em menor tempo de reação. Sahu *et al.*<sup>30</sup> também relataram o aumento da atividade fotocatalítica de ZnO quando em presença de Ag, para a descoloração de azul de metileno.

A descoloração do azul de metileno ocorre devido à geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) pelos buracos fotogerados ( $h^+$ ), devido a excitação do semicondutor, na superfície do eletrodo, Equação III.6. Estes radicais são agentes oxidantes extremamente fortes ( $+2,8 \text{ V}$ ), capazes de

oxidar compostos orgânicos, no caso o azul de metileno (MB), Equação (III.7), promovendo a sua total mineralização para compostos inócuos.<sup>31,32</sup>



É importante ressaltar que o azul de metileno foi utilizado neste trabalho, apenas para verificar a resposta catalítica dos eletrodos preparados, considerando a estrutura química e espectro eletrônico simples desse substrato.

Ainda com relação ao estudo fotoeletrocatalítico, a partir do estudo da interação entre a prata e o óxido de zinco, Figura III.7, foi possível verificar que os portadores de carga gerados pelo ZnO, são os responsáveis pelas reações que viabilizam a descoloração do MB. Isso pôde ser comprovado, pois na fotoeletrocatalise realizada para o melhor eletrodo (2,63 % Ag e 600 °C), em condição eletroquímica, na ausência de luz, e sob o potencial de oxidação da prata, + 0,43 V, a constante de velocidade obtida foi na ordem de  $0,08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Isto confirma que mesmo a oxidação da prata presente no material ter proporcionado uma densidade de corrente considerável, os elétrons gerados não atuam no processo descoloração de MB.

### III.4. Conclusões

Fotoeletródos de Ag-ZnO foram preparados com êxito por casting, pela síntese de combustão direta na superfície do substrato condutor, permitindo a investigação sobre a influência da percentagem de metal, assim como da temperatura de tratamento térmico final nas propriedades do óxido semiconductor. As análises por difração de raios X (DRX) confirmaram a obtenção de uma mistura de fases entre o ZnO, estrutura hexagonal, e Ag, estrutura cúbica. As imagens dos materiais indicaram que a condição 2,63 % de Ag e 600 °C de tratamento, foi a que proporcionou menor tamanho de partícula ao material. Consequentemente, o eletrodo preparado por esta condição foi o que proporcionou melhor resposta tanto fotoeletroquímica ( $161,6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ) quanto fotoeletrocatalítica ( $15,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ) para a descoloração do azul de metileno. O aumento significativo da eficiência eletroquímica ( $j_N$ ) e fotoeletrocatalítica ( $k_{\text{obs}}$ ) para os eletrodos de Ag-ZnO, é atribuído também ao sinergismo entre a capacidade de armazenamento de elétrons pela Ag e a aplicação de potencial fixo, inviabilizando significativamente a recombinação dos portadores de carga fotogerados pelo ZnO ao absorver luz.

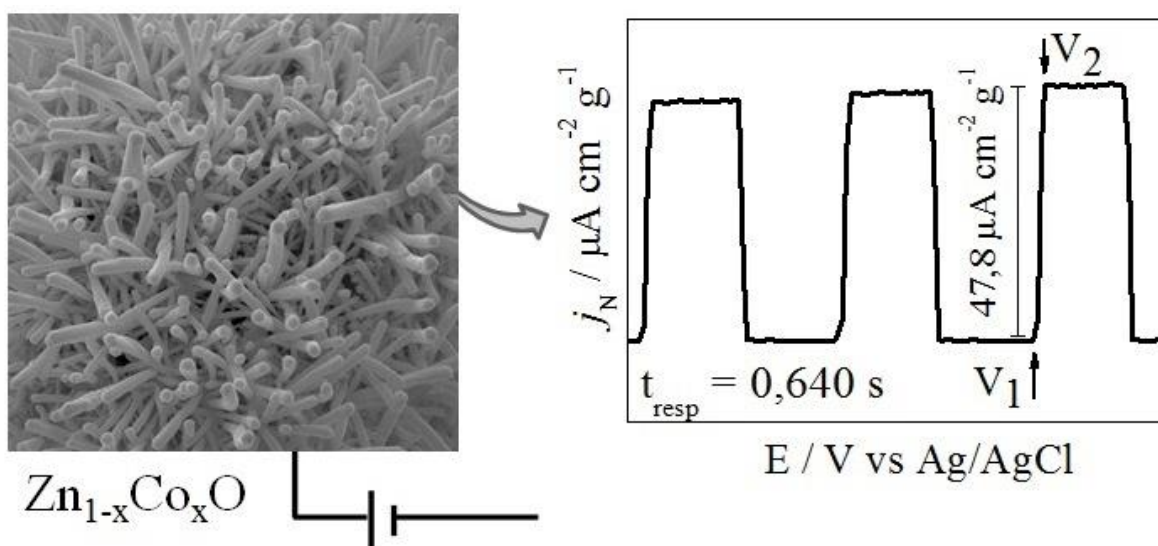
### III.5. Referências Bibliográficas

1. Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikovet, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. -J.; Morkoç, H.; *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 041301.
2. Ali, M.; Winterer, M.; *Chem. Mater.* **2010**, 22, 85.
3. Fang, Y.; Wang, Y.; Wan, Y.; Wang, Z.; Sha, J.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 12469.
4. Serpone, N.; Emeline, A.V.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 673.
5. Gu, C.; Cheng, C.; Huang, H.; Wong, T.; Wang, N.; Zhang, T-Y.; *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 3278.
6. Lin, D.; Wu, H.; Zhang, R.; Pan, W.; *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3479.
7. Daghrir, R.; Drogui, P.; Robert, D.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, 238, 41.
8. Sapkal, R.T.; Shinde, S.S.; Mahadik, M.A.; Mohite, V.S.; Waghmode, T.R., Govindwar, S.P.; Rajpure, K.Y.; Bhosale, C.H.; *J. Photochem. Photobiol., B* **2012**, 114, 102.
9. Ansari, S. A.; Khan, M. M.; Lee, J.; Cho, M. H.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 1602.
10. Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1984.
11. Patil, K. C.; Aruna, S. T.; Mimani T.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 507.
12. Zhang, D.; Pu, X.; Li, H.; Yu, Y. M.; Shim, J. J.; Cai, P.; Kim, S. I.; Seo, H. J. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 61, 321.
13. Karunakaran, C.; Rajeswari, V.; Gomathisankar, P.; *Superlattices Microstruct.* 2011, 50, 234.
14. Cai, Y.; Fan, H.; Xu, M.; Li, Q; *Colloids Surf., A* **2013**, 436, 787.
15. Lide, D. R.; Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
16. Choppali, U.; Garman, B. P.; *J. Lumin.* **2008**, 128, 1641.
17. Xue, S. W.; Zu, X. T.; Zhou, W. L.; Deng, H. X.; Xiang, X.; Zhang, L.; Deng, H.; *J. Alloys Compd.* **2008**, 448, 21.

18. Georgekutty, R.; Seery, M. K.; Pillai, S. C.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13563.
19. Rajan, A.; Yadav, H. K.; Gupta, V.; Tomar, M.; *J Mater Sci* **2013**, *48*, 7994.
20. Wang, H.; Xie, C.; Zhang, W.; Cai, S.; Yang, Z.; Gui, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141*, 645.
21. Hsieh, C-T.; Pan, C.; Chen, W-Y.; *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6055.
22. Sanli, A. E.; Kayacan, I.; Uysal, B. Z.; Aksu, M. L.; *J. Power Sources* 195 (2010) 2604.
23. Kasmaee, L. M.; Gobal, F.; *J. Power Sources* **2012**, *195*, 165.
24. Liu, H. R.; Shao, G. X.; Zhao, J. F.; Zhang, Z. X.; Zhang, Y.; Liang, J.; Liu, X. G.; Jia, H. S.; Xu, B. S.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16182.
25. Zheng, Y.; Chen, C.; Zhan, Y.; Lin, X.; Zheng, Q.; Wei, K.; Zhu, J.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10773.
26. Lucilha, A. C.; Afonso, R.; Silva, P. R. C.; Lepre, L. F., Ando, R. A.; Dall'Antonia, L. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2014**, *25*, 1091.
27. Han, Z.; Ren, L.; Cui, Z.; Chen, C.; Pan, H.; Chen, J.; *Appl. Catal., B* **2012**, *126*, 298.
28. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed., Oxford: Oxford, 2006.
29. Zhang, H.; Wang, G.; Chen, D.; Lv, X.; Li, J.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6543.
30. Sahu, R. K.; Ganguly, K.; Mishra, T.; Mishra, M.; Ningthoujam, R.S.; Roy, S.K.; Pathak, L.C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *366*, 8.
31. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671.
32. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D.T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69

## Capítulo IV

*Caracterização estrutural, eletroquímica e fotoeletrocatalítica de  $Zn_{1-x}Co_xO$  obtido por eletrodeposição*



## IV.1. Resumo

A modificação de óxido de zinco com cobalto, assim como o estudo da influência de parâmetros experimentais para a deposição e obtenção de filmes finos têm sido realizados no intuito de melhorar e/ou intensificar as propriedades superficiais do material e, conseqüentemente, sua resposta eletroquímica e catalítica, entre outras. Neste sentido, foram analisados, para a eletrodeposição de FTO/ $Zn_{1-x}Co_xO$ , o efeito da adição de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 0 %, 2% e 4%, em termos de concentração molar, do tempo de deposição, 300 s, 600 s e 900 s, e da temperatura de tratamento final, 300 °C, 400 °C e 500 °C, por 1 h. As caracterizações estruturais e morfológicas dos filmes foram realizadas por Difractometria de raios X (DRX), Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDX), Espalhamento Raman, Espectroscopia de Refletância Difusa e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O fotoeletrodo eletrodepositado em meio de 2% de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , em concentração molar, em 600 s e tratado termicamente a 400 °C,  $Zn_{0,9963}Co_{0,0037}O$ , mostrou ótima capacidade fotoeletroquímica  $78,0 \mu A \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$  ( $j_N / A_{ativa} m_{dep}$ ), assim como melhor eficiência fotoeletrocatalítica ( $k_{obs} / A_{eletroativa} m_{dep}$ ) para a descoloração tanto do azul de metileno,  $6,71 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , quanto do alaranjado de metila,  $5,74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ . A obtenção de fios do material em escala nanométrica foi determinante para a eficiência do fotoeletrodo.

**Palavras chave:** ZnO, dopagem, fotoeletrocatalise, azul de metilo, alaranjado de metila.

## IV.2. Introdução

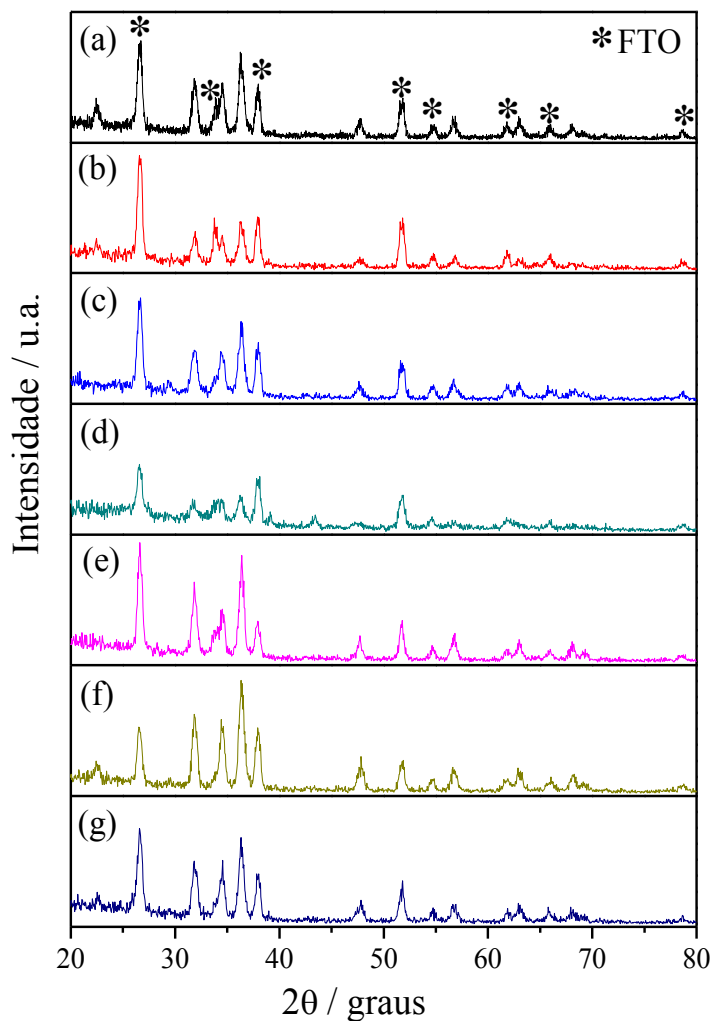
O óxido de zinco é caracterizado como um composto não estequiométrico,  $Z_{1+\delta}O$ , devido ao excesso de íons positivos que ocupam as posições intersticiais em seu retículo.<sup>1,2</sup> A presença de defeito em sua estrutura possibilita sua modificação química com metais, o que pode viabilizar a obtenção de materiais com propriedades eletroquímicas e catalíticas intensificadas, entre outras.<sup>3,4</sup> O processo de dopagem de óxido de zinco com cobalto, por exemplo, se baseia na possibilidade de incorporação de  $Co^{2+}$  no sistema ZnO, tanto como substituinte de  $Zn^{2+}$  quanto como átomo intersticial.<sup>5-7</sup> A escolha do método de deposição é uma das etapas mais importantes para a obtenção de filmes finos, pois características importantes, como espessura, quantidade de material depositado, transparência, condutividade, morfologia e tamanho, podem estar diretamente relacionadas às respostas do eletrodo.<sup>8,9</sup> Assim, dentre os métodos de preparo de filmes finos, a eletrodeposição pode ser uma técnica muito eficaz para o preparo de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , por possibilitar o controle da espessura dos filmes variando-se a carga consumida durante o processo de deposição.<sup>10,11</sup> Manouni *et al.*<sup>12</sup> estudaram o efeito do tratamento térmico em filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  preparados por eletrodeposição, com a concentração de cobalto variando de 1 % a 17 %. Li *et al.*<sup>13</sup> observaram a formação de anéis hexagonais de ZnO dopado com Cobalto, obtidos por eletrodeposição. Zia *et al.*<sup>14</sup> investigaram o efeito do cobalto nas propriedades físicas de ZnO obtido por eletrodeposição. Desse modo, este trabalho teve como objetivo investigar a influência dos parâmetros percentagem de cobalto, tempo de deposição e temperatura de tratamento térmico final, para o preparo de fotoeletrodos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  por eletrodeposição, assim como caracterizar suas propriedades ópticas, morfológicas, estruturais e eletroquímicas para aplicação no estudo fotoeletrocatalítico dos corantes azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO).

### IV.3. Resultados e Discussão

#### IV.3.1. Caracterização dos fotoeletrodos de $Zn_{1-x}Co_xO$

Os difratogramas das amostras resultantes das sínteses, Figura IV.1 (a)-(g), mostraram apenas os picos característicos da estrutura Wurtzita de ZnO (sistema hexagonal  $P6_3mc$  (186)), definidos em  $2\theta$   $31,7^\circ$  (100);  $34,4^\circ$  (002);  $36,2^\circ$  (101);  $47,5^\circ$  (102);  $56,6^\circ$  (110);  $62,8^\circ$  (103);  $66,3^\circ$  (200);  $67,9^\circ$  (112) e  $68,9^\circ$  (201); ref. Code 01-079-2205, não sendo identificado nenhum pico relativo a óxidos de cobalto (CoO ou  $Co_3O_4$ ). Estas observações indicam que a modificação de ZnO com cobalto foi satisfatória e que os íons  $Co^{2+}$  estão ocupando os sítios de  $Zn^{2+}$  da rede ao invés de interstícios. Isto é possível, considerando que o raio iônico de  $Co^{2+}$  (0,56 Å) é semelhante ao de  $Zn^{2+}$  (0,60 Å)<sup>15</sup> e, portanto, a substituição de  $Zn^{2+}$  por  $Co^{2+}$  não deve causar mudança significativa nas constantes de rede.<sup>16,17</sup> Sendo assim, os filmes obtidos apresentam fórmula molecular correspondente a  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Além disso, foi possível verificar que o aumento dos parâmetros tempo de deposição (300 s, 600 s e 900 s) e temperatura de tratamento térmico final, por 1h (300 °C, 400 °C e 500 °C), para a eletrodeposição dos filmes, torna os picos mais intensos. Isto pode ser justificado pela maior quantidade em massa depositada de material e ao aumento de sua cristalinidade, respectivamente. No entanto, esse comportamento não foi o observado apenas para o filme E4, obtido na condição 2 % de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 600 s e 400 °C, Figura IV.1 (d). Tal comportamento é um indicativo de que esta condição viabilizou a formação de cristalitos em menor escala de tamanho.



**Figura IV.1.** Difratomogramas de raios X dos filmes eletrodepositados de FTO/ $Zn_{1-x}Co_xO$  utilizando diferentes parâmetros de deposição (a) E1 (0 %, 600 s, 400 °C), (b) E2 (2 %, 300 s, 400 °C), (c) E3 (2 %, 600 s, 300 °C), (d) E4 (2 %, 600 s, 400 °C), (e) E5 (2 %, 600 s, 500 °C), (f) E6 (2 %, 900 s, 400 °C) e (g) E7 (4 %, 600 s, 400 °C).

Ao realizar a análise por difração de raios X de um filme eletrodepositado na condição com 100% de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 300 s de deposição e tratamento térmico a 300 °C, por 1h, foi possível observar picos em  $2\theta$  31,3° (220); 36,9° (311); 44,8° (400); 55,7° (422); 59,4° (511) e 65,3° (440), os quais são característicos do espinélio  $Co_3O_4$ .<sup>18</sup> A partir da análise por DRX do substrato de

óxido de estanho dopado com flúor,  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (FTO), foi possível caracterizar os picos em  $2\theta$   $26,5^\circ$ ;  $33,8^\circ$ ;  $37,9^\circ$ ;  $51,6^\circ$ ;  $54,6^\circ$ ;  $61,7^\circ$ ;  $65,7^\circ$  e  $78,7^\circ$ , Figura IV.1, \*.

A quantidade dos elementos Zinco e Cobalto presentes nos filmes foi obtida pela análise dos espectros de energia dispersiva de raios X (EDX), das eletrodeposições realizadas em meio de  $25,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , em que a percentagem de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilizada para a dopagem foi de 2 % e 4 %, em termos de concentração molar. Este estudo foi realizado para filmes eletrodepositados, sob os mesmos parâmetros tempo (600 s) e temperatura ( $400^\circ\text{C}$ ). Os EDX dos filmes preparados em meio de 2 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  indicaram apenas a presença dos metais Zn e Co, em que a percentagem de Co encontrada foi de 0,37 %. Porém, o filme preparado em meio de solução com 4 % de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  apresentou percentagem de Co de 0,95 %, Tabela IV.1.

**Tabela IV.1.** Composição Química das amostras de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , com relação ao elemento cobalto, obtidas por eletrodeposição.

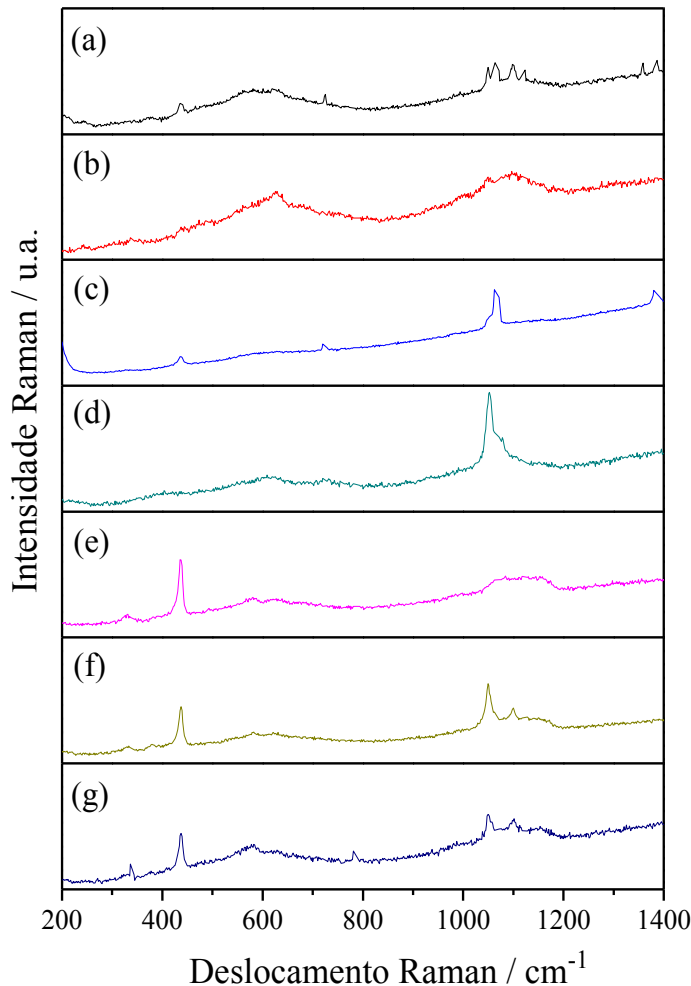
Amostra	Percentagem de Co / %	
	Esperado	Observado (EDX)
2% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,81	0,37
4% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,62	0,95

Os menores valores obtidos para a percentagem de Co, verificados por EDX, com relação aos valores esperados teoricamente, podem ser justificados pela diferença entre os produtos de solubilidade ( $K_{ps}$ ) dos hidróxidos formados na superfície do eletrodo, Equação (2), página 11. Ao analisar estes valores,  $K_{ps}[\text{Zn}(\text{OH})_2]=3,0 \times 10^{-17}$  e  $K_{ps}[\text{Co}(\text{OH})_2]=5,92 \times 10^{-15}$ ,<sup>15</sup> é possível verificar que o  $K_{ps}$  para o  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  é cerca de 200x menor que o de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Isto indica que é

esperada maior precipitação de  $\text{Zn(OH)}_2$ , com relação ao  $\text{Co(OH)}_2$ , e, conseqüentemente, maior percentagem do elemento zinco no filme. Ao dobrar a percentagem de  $\text{Co(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para 4%, em termos de concentração molar, foi observada percentagem de Co ainda menor que a esperada (3,62 %) nos filmes eletrodepositados, 0,95 %, mas, ainda assim, cerca de 2,5x maior que quando utilizado 2 % de  $\text{Co(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,37 %. Isto pode ser justificado pela maior percentagem do cátion  $\text{Co}^{2+}$  em solução, e assim, maior precipitação de  $\text{Co(OH)}_2$ .

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica eficaz para investigar alterações nos modos vibracionais e na cristalização de compostos obtidos em diferentes condições de síntese,<sup>19</sup> assim como, para comprovar modificações químicas em compostos.<sup>20-22</sup> Os espectros Raman para os filmes eletrodepositados de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , obtidos utilizando diferentes parâmetros de deposição, como percentagem do metal dopante, tempo de crescimento e temperatura de tratamento térmico final, são mostrados na Figura IV.2. A análise dos espectros mostrou a presença apenas dos modos característicos da estrutura Wurtzita de ZnO, o que indica que a eletrodeposição de  $\text{Zn(OH)}_2$ , em meio de  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , viabilizou a modificação de ZnO com Co, pois não há alteração nos modos vibracionais para a estrutura de ZnO, como observado pela difratometria de raios X. Isto acontece pela semelhança tanto entre o raio iônico quanto entre a massa atômica dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  (65,4 u) e  $\text{Co}^{2+}$  (58,9 u).<sup>23</sup>

A investigação da influência dos diferentes parâmetros de deposição indicou que com o aumento da percentagem de Co 0 % (E1), 2 % (E4) e 4 % (E7), Figura IV.2 (a), (d) e (g), respectivamente, há um aumento na intensidade tanto da banda em  $437 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_2$  (high), associado ao movimento de oxigênio na sub-rede, quanto da banda larga, que compreende os modos  $A_1$  (LO), em  $574 \text{ cm}^{-1}$ , e  $E_1$  (LO), em  $583 \text{ cm}^{-1}$ , da estrutura Wurtzita de óxido de zinco, relacionados a defeitos da estrutura de ZnO como vacâncias de oxigênio e  $\text{Zn}^{2+}$  intersticial.<sup>24</sup>

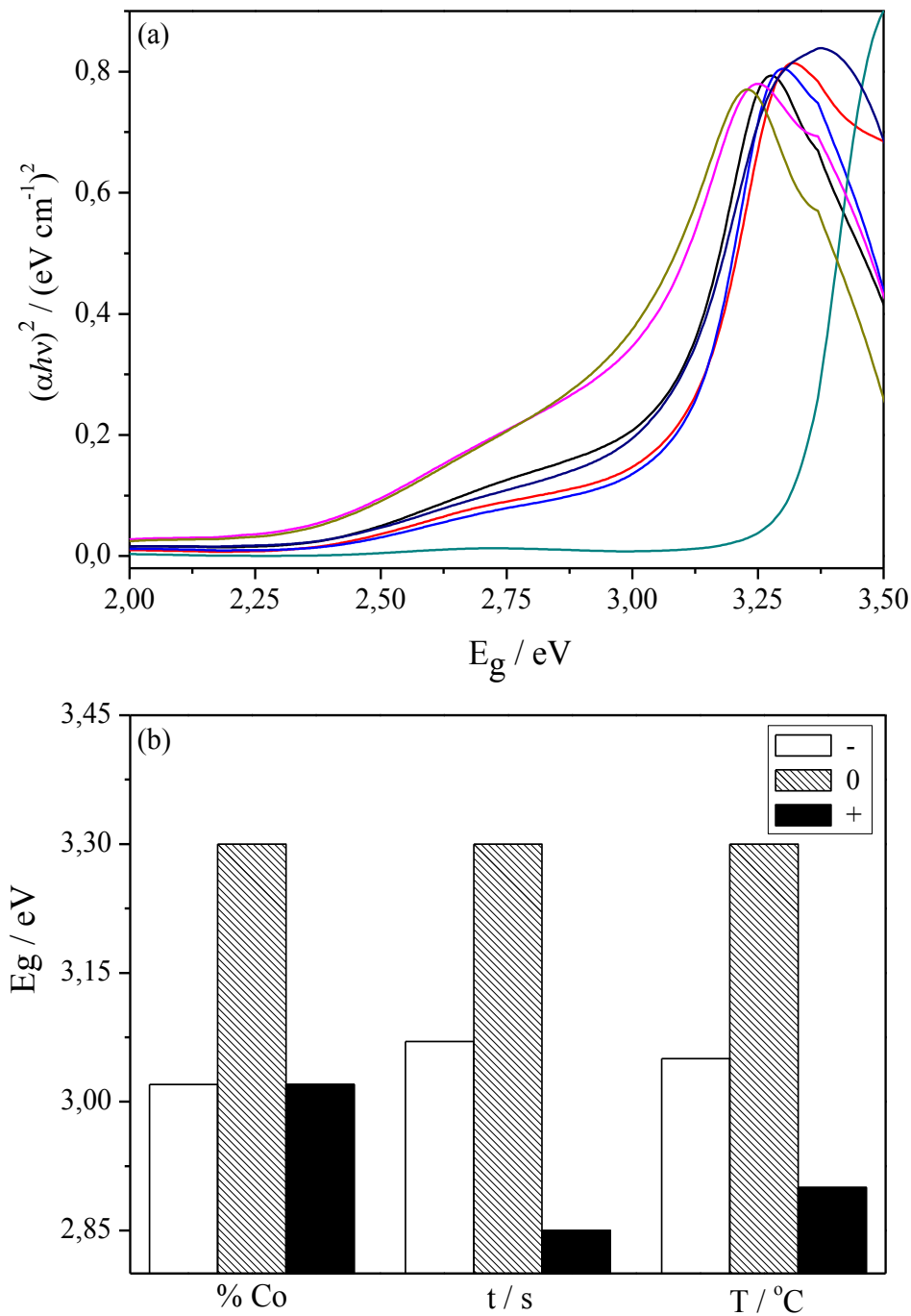


**Figura IV.2.** Espectros de Espalhamento Raman em 514 nm dos filmes eletrodepositados de FTO/ $Zn_{1-x}Co_xO$  utilizando diferentes parâmetros de deposição (a) E1 (0 %, 600 s, 400 °C), (b) E2 (2 %, 300 s, 400 °C), (c) E3 (2 %, 600 s, 300 °C), (d) E4 (2 %, 600 s, 400 °C), (e) E5 (2 %, 600 s, 500 °C), (f) E6 (2 %, 900 s, 400 °C) e (g) E7 (4 %, 600 s, 400 °C).

Outrossim, foi possível verificar um aumento na intensidade da banda larga entre 850-1200  $cm^{-1}$ , atribuída aos modos multifônons de ZnO, correspondente ao segundo harmônico do modo  $A_1$  (LO),<sup>24</sup> observações estas relacionadas ao aumento de Co na estrutura de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Porém, o aumento, tanto do tempo de deposição 300 s (E2), 600 s (E4) e 900 s (E6), Figura IV.2 (b), (d) e (f), quanto da temperatura de tratamento térmico final 300 °C (E3), 400 °C (E4) e 500 °C (E5),

Figura IV.2 (c), (d) e (e), mostram um aumento na intensidade da banda em  $437\text{ cm}^{-1}$ , característica de ZnO, o que pode ser relacionado ao aumento da massa depositada e ao aumento da cristalinidade dos compostos, respectivamente.

Os valores para a energia de *band gap* dos materiais obtidos foram calculados a partir dos espectros UV-Vis de refletância difusa, Figura IV.3 (a), utilizando o método proposto por Wood e Tauc.<sup>25,26</sup> Os espectros de refletância para os filmes eletrodepositados de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  mostraram que tanto o aumento do tempo de deposição, quanto o aumento da temperatura de tratamento térmico, deslocam o espectro para regiões de comprimentos de ondas maiores, ou seja, a energia de *band gap* diminui, Figura IV.3 (a) e Tabela III.2. Porém, o aumento da percentagem de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de 0 % para 4 % não altera o valor de  $E_g$ . No entanto, foi interessante observar que a condição central, E4, que envolve os valores intermediários estudados, mostrou um desvio desta correlação, apresentando o maior valor para a energia de *band gap*. Este comportamento pode estar relacionado ao tamanho do material obtido nesta condição, fato anteriormente relatado pela difratometria de raios X. A partir da Figura IV.3 (b) é possível constatar o efeito da variação dos níveis inferiores (-), 0 %, 300 s e  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , intermediários (0), 2 %, 600 s, e  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e superiores (+), 4 %, 900 s e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , dos parâmetros investigados para a eletrodeposição de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , na energia de *band gap* dos filmes obtidos.



**Figura IV.3.** (a) Espectros da função de Tauc para filmes eletrodepositados sob diferentes condições de síntese (—) E1 (0 %, 600 s, 400 °C); (—) E2 (2 %, 300 s, 400 °C); (—) E3 (2 %, 600 s, 300 °C); (—) E4 (2 %, 600 s, 400 °C); (—) E5 (2 %, 600 s, 500 °C); (—) E6 (2 %, 900 s, 400 °C) e (—) E7 (4 %, 600 s, 400 °C). (b) Efeito dos níveis inferiores (-), 0 %, 300 s e 300 °C; intermediários (0), 2 %, 600 s, e 400 °C e superiores (+), 4 %, 900 s e 500 °C para os parâmetros investigados na eletrodeposição de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .

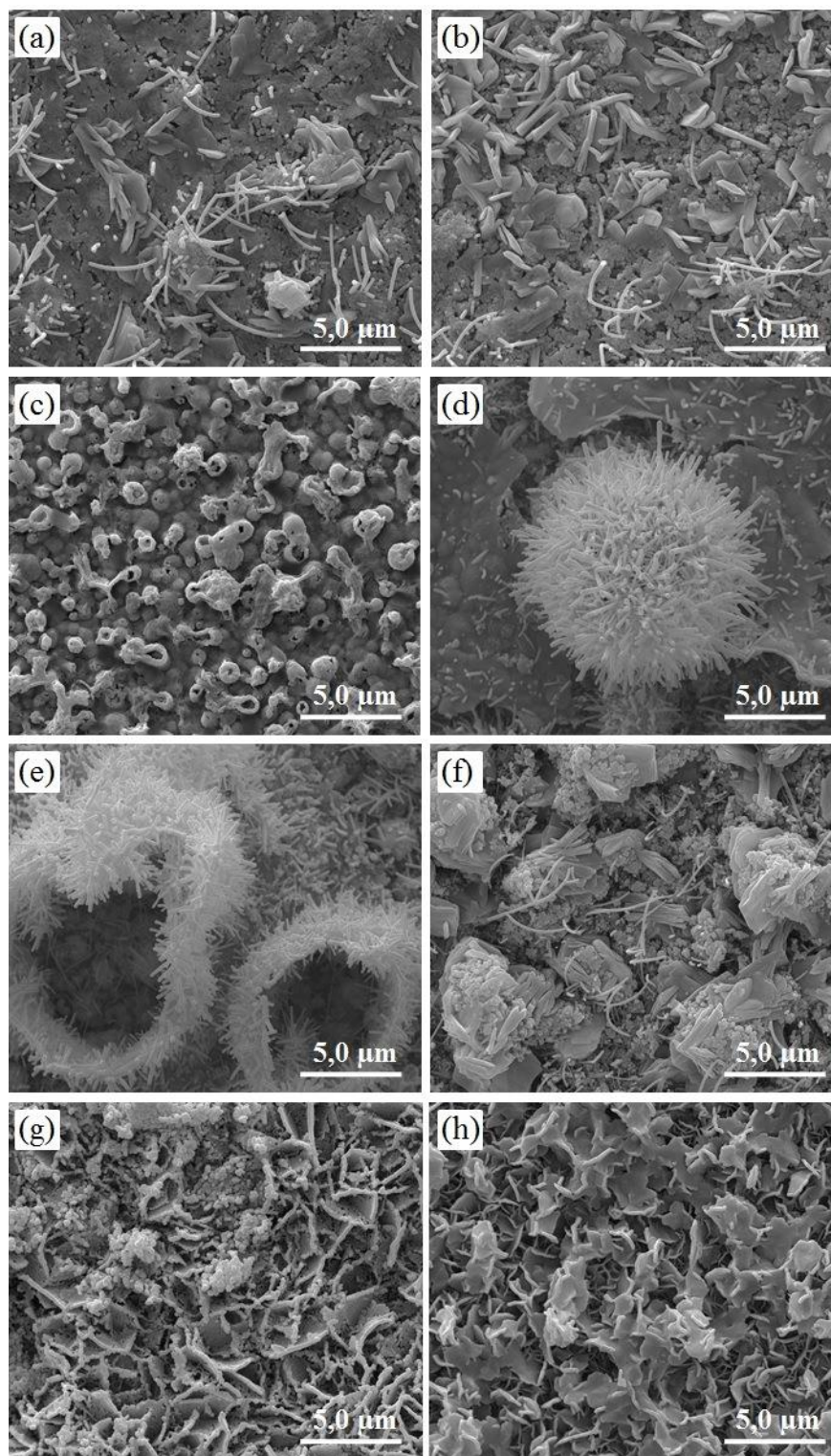
Ao comparar estes resultados com os relatados por outros autores, foi possível verificar a eficiência dos filmes obtidos neste trabalho, com relação à energia de *band gap*. Caglar *et al.*<sup>27</sup> verificaram que a dopagem dos filmes eletrodepositados de ZnO com Co não desempenha um papel importante em sua energia de *gap*, obtendo-se o valor de 3,28 eV para todas as condições analisadas. Reddy *et al.*<sup>28</sup> obtiveram o menor valor para a energia de *band gap* de 3,18 eV para o filme de ZnO modificado com 12 % de Cobalto, depositado por *spray pyrolysis*. Wang *et al.*<sup>29</sup> relataram menor valor de energia de *band gap* de 3,20 eV para o filme de  $Zn_{1-x}Co_xO$  modificado com 20 % de Co, obtido por *spin coating*.

As micrografias (12000x) dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  obtidos por eletrodeposição utilizando diferentes tempos de crescimento e temperatura de tratamento térmico, Figura IV.4, mostraram alterações tanto na morfologia, quanto na organização estrutural das partículas ao variar os três parâmetros de síntese: percentagem de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0, 2 e 4%), em termos de concentração molar, tempo de crescimento (300, 600 e 900 s) e temperatura de tratamento térmico final (300, 400 e 500 °C), por 1 h. Ao elevar a temperatura de tratamento térmico, foi possível verificar uma diminuição na quantidade dos nanofios eletrodepositados de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , devido a sinterização do material, diminuindo a área disponível do filme e, conseqüentemente, suas propriedades eletroquímicas e catalíticas, Figura IV.4 (c), (d) e (e). Além disso, foi possível verificar o rompimento dessas estruturas com a elevação da temperatura. O aumento do tempo de deposição dos materiais inviabiliza a formação dos ouriços de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , o que também diminui a área superficial disponível do filme, Figura IV.4 (b), (d) e (f). Porém, o estudo da influência da percentagem de Co na morfologia dos filmes preparados por eletrodeposição, Figura IV.4 (a), (d) e (g), indicou que o aumento permite a obtenção de materiais com morfologia semelhante ao do filme obtido na condição teste com 100 % de Co, Figura IV.4 (h). A estrutura em camadas destes

filmes obtidos na condição teste, com 100 % de Co, é semelhante à dos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por Wu *et al.*<sup>30</sup> em seu estudo sobre a eletrodeposição de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , e pode ser relacionada à baixa temperatura de tratamento térmico empregada no presente estudo, 300 °C, para esta condição.

A partir das imagens obtidas foi possível observar que a condição 2 % de Co, 600 s e 400 °C (E4), Figura IV.4 (d), foi a que proporcionou partículas em forma de “ouriços” fechados, constituídas por nanofios de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  com 158 nm de diâmetro. Este material possui menor diâmetro que os 200 nm obtidos por Elias *et al.*,<sup>31</sup> em seu estudo sobre o mecanismo de formação de ZnO como “ouriço”. Esta escala de tamanho está próxima à observada para as estruturas em forma de ouriço de ZnO revestido com micropartículas de ferro carbonila obtidas por Machovsky *et al.*<sup>32</sup> Materiais com morfologia semelhante foram encontradas por Elias *et al.*<sup>33</sup> em seu estudo sobre a deposição eletroquímica de ZnO.

A morfologia dos materiais preparados utilizando, a condição de eletrodeposição E4 (2 %, 600 s, 400 °C), observada por MEV, justifica a dispersão dos resultados observados por DRX e refletância difusa para os filmes preparados nesta condição.

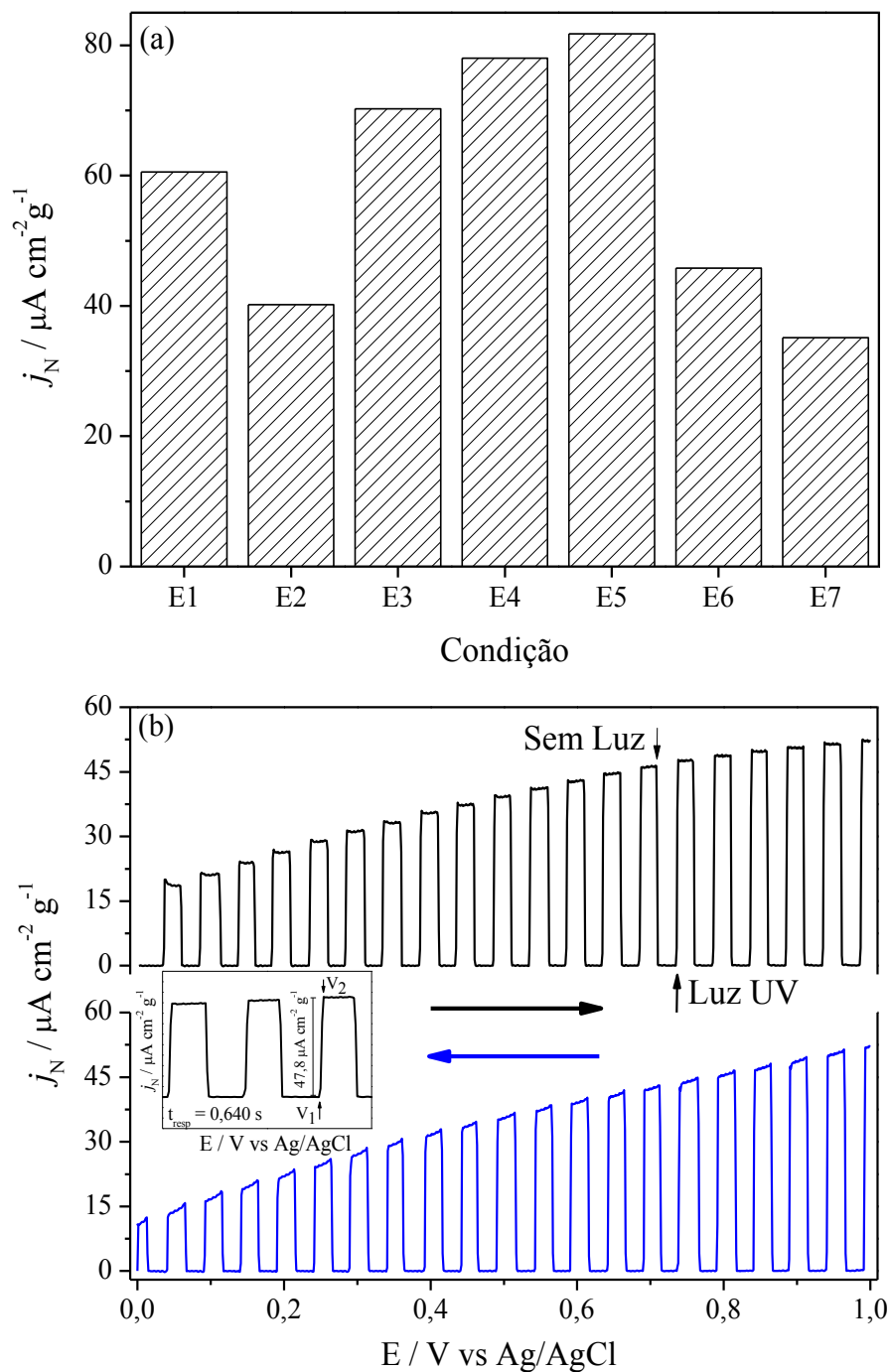


**Figura IV.4.** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), 12000x, para os filmes eletrodepositados sob diferentes parâmetros de deposição (a) E1 (0 %, 600 s, 400 °C), (b) E2 (2 %, 300 s, 400 °C), (c) E3 (2 %, 600 s, 300 °C), (d) E4 (2 %, 600 s, 400 °C), (e) E5 (2 %, 600 s, 500 °C), (f) E6 (2 %, 900 s, 400 °C), (g) E7 (4 %, 600 s, 400 °C) e (h) 100% Co, 300 s e 300 °C.

A imagem do filme eletrodepositado com a maior percentagem de Co, 0,95 %, Figura IV.4 (g), mostrou morfologia e organização estrutural semelhantes às do filme obtido na condição 100 % de Co, 300 s e 300 °C, Figura IV.4 (h). Os resultados obtidos por MEV são importantes, pois informações sobre a morfologia, grau de aglomeração e escala de tamanho relativo do material são imprescindíveis para o conhecimento de superfície e, conseqüentemente, das respostas que envolvem os fenômenos de superfície, como eletroquímicos e catalíticos.

### IV.3.2. Estudo fotoeletroquímico

Os resultados obtidos por voltametria cíclica para os fotoeletrodos eletrodepositados sob diferentes percentagens de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , em termos de concentração molar, tempos de deposição e temperaturas de tratamento térmico, possibilitaram o cálculo dos valores da densidade de corrente normalizadas pela massa depositada na superfície do eletrodo,  $j_N / A_{\text{eletroativa}} m_{\text{dep}}$ , Figura IV.5 (a). Assim, verificou-se que o ZnO modificado com 0,37 % de Co, eletrodepositado em 600 s e tratado termicamente a 500 °C por 1 h (E5) apresentou a melhor resposta ( $81,74 \mu\text{A cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ ) sob luz UV, Tabela IV.2. Por meio desta Tabela, também foi possível verificar o aumento na resposta fotoeletroquímica de ZnO, quando modificado com cobalto, pois o filme de ZnO puro, obtido pela condição de deposição E1 (0 %, 600 s, 400 °C), apresentou resposta 1,4x menor ( $60,6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ ) que o obtido pela condição E5. Do mesmo modo, foi possível verificar que o aumento da temperatura viabiliza o aumento da densidade de corrente. A eficiência fotoeletroativa dos materiais obtidos foi comprovada, pois experimentos realizados na ausência de luz UV não apresentaram resposta significativa.



**Figura IV.5.** Resposta fotoeletroquímica, a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , dos fotoeletrodos eletrodepositados de FTO/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  obtidos em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (a) sob irradiação contínua; (b) com pulsos de 5 segundos com e sem irradiação da luz UV para o fotoeletrodo FTO/ $\text{Zn}_{0,9963}\text{Co}_{0,0037}\text{O}_{-400}^\circ\text{C}$  eletrodepositado em 600 s, condição E4.

A melhor resposta fotoeletroquímica obtida neste estudo foi melhor que a obtida por Jaramillo *et al.*<sup>34</sup> para o filme de ZnO puro ( $15 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) e dopado com Cobalto  $\text{Zn}_{0,956}\text{Co}_{0,044}\text{O}$  ( $55 \mu\text{A cm}^{-2}$ ), em seu estudo sobre a síntese eletroquímica e caracterização fotoeletroquímica de filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . Da análise dos voltamogramas destes materiais, realizados com pulsos de 5 segundos durante a varredura anódica, foi possível perceber o aumento da fotocorrente com a elevação do potencial, característico de semicondutores do tipo-*n*, o aumento da fotocorrente, quando os eletrodos foram expostos à radiação UV, e o decaimento da corrente, na ausência de luz, com tempo de resposta de 0,640 segundos, Figura IV.5 (b). Além disso, foi possível verificar ótima estabilidade dos materiais durante os 5 s de irradiação, inserção Figura IV.5 (b), o que indica baixa recombinação dos portadores de carga fotogerados. Esta estabilidade não foi observada para os nanofios de ZnO obtidos por Sun *et al.*,<sup>35</sup> em seu estudo sobre o *splitting* da água e a geração de  $\text{H}_2$ . Os voltamogramas da Figura IV.5 (b) foram obtidos ao utilizar o filme FTO/ $\text{Zn}_{0,9963}\text{Co}_{0,0037}\text{O}$  eletrodepositado em 600 s e tratado termicamente a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , condição E4, mas todos os fotoeletrodos apresentaram o mesmo comportamento.

### IV.3.3. Estudo fotoeletrocatalítico

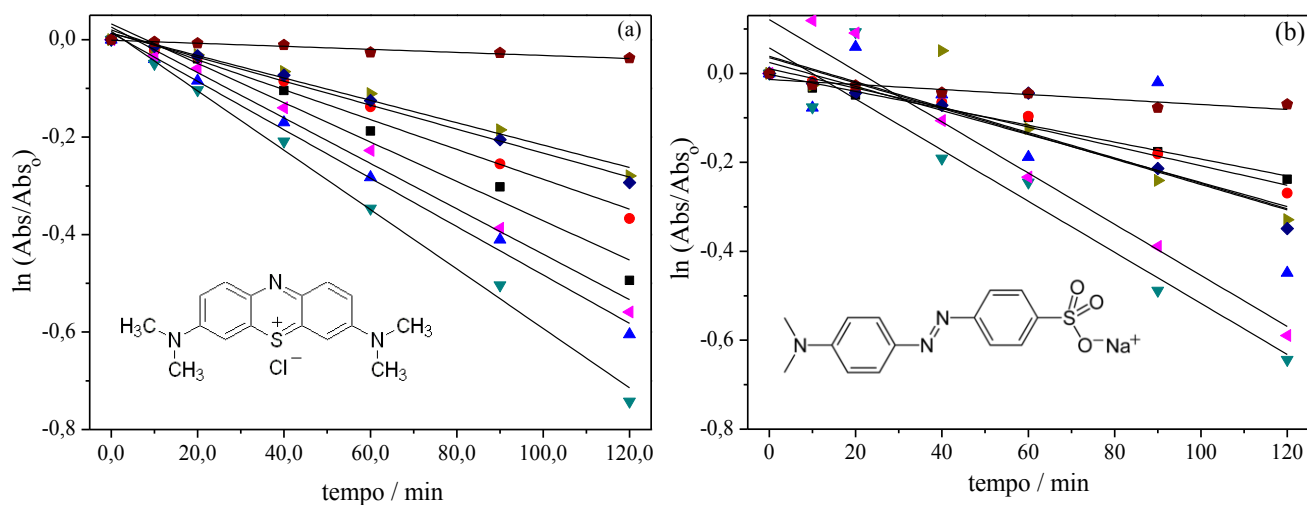
A aplicabilidade dos fotoeletrodos obtidos foi verificada para a descoloração de 10 mL da solução de dois tipos de corantes, azul de metileno, em 664 nm, e alaranjado de metila, em 465 nm, ambas a  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . As análises foram realizadas por cronoamperometria sob  $+1,0 \text{ V}$  e irradiação UV contínua. Constatou-se maior capacidade fotoeletrocatalítica, para os dois corantes investigados, MB ( $6,70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ) e MO ( $5,74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ), ao utilizar o filme  $\text{Zn}_{0,9963}\text{Co}_{0,0037}\text{O}_{400 \text{ }^\circ\text{C}}$  eletrodepositado em 600 s, condição de eletrodeposição E4, Tabela IV.2. A eficiência fotoeletrocatalítica deste eletrodo pode ser justificada pelo fato de apenas esta

condição ter proporcionado partículas com morfologia parecida a “ouriços”, constituídos por nanofios com 158 nm de diâmetro, o que viabiliza maior superfície disponível para as reações. É interessante mencionar que o melhor valor de densidade de corrente foi obtido para o fotoeletrodo eletrodepositado utilizando a condição E5, como visto anteriormente, e não com o filme obtido ao utilizar a condição E4. Isto pode ser justificado considerando a possibilidade de nem todos os elétrons fotogerados serem capazes de reduzir as moléculas orgânicas presentes no sistema catalítico.

A melhor resposta fotoeletrocatalítica observada para a descoloração de MB quando comparado ao MO pode ser justificada pelo fato de o MB ser um corante catiônico e, portanto, apresentar maior capacidade de adsorção ao eletrodo de trabalho, o qual apresenta potencial negativo (-0,330 V) e estabilidade a partir de 150 s, determinados pelo potencial de circuito aberto. Além disso, o corante MB apresenta mais que o dobro da capacidade de absorção da radiação que o MO,  $\epsilon_{MB}$  48987,53 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> e  $\epsilon_{MO}$  21700,25 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Saravanan *et al.*<sup>36</sup> verificaram maior atividade fotocatalítica de ZnO para a degradação do azul de metileno quando comparado ao alaranjado de metila. Eles atribuíram os resultados observados ao fato do MB atuar simultaneamente como sensibilizador do fotocatalisador.

Os gráficos da cinética de descoloração, gerados utilizando-se o fotoeletrodo FTO/Zn<sub>0,9963</sub>Co<sub>0,0037</sub>O eletrodepositado em meio de 2 % de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, em termos de concentração molar, em 600 s e sob tratamento térmico a 400 °C, condição E4, confirmam que a descoloração é mais eficiente sob irradiação UV que aquela realizada na ausência de luz UV (condição eletroquímica), MB (0,31x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup>) e MO (0,56x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup>), Figura IV.6. A melhor eficiência fotoeletrocatalítica observada neste trabalho foi maior que a obtida por Zhang *et al.*<sup>37</sup> em seu estudo sobre as propriedades catalíticas dos filmes de TiO<sub>2</sub> puro e dopado

com  $\text{Cu}^{2+}$ , depositados eletroquimicamente em aço inox. Eles obtiveram valores de  $k_{\text{obs}}$  sob irradiação visível e UV, respectivamente, de  $1,07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $2,53 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para o MB, e  $0,957 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $2,58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para MO, usando eletrodos de  $\text{TiO}_2$ . Porém, a utilização do eletrodo de  $\text{TiO}_2$  dopado com  $\text{Cu}^{2+}$  resultou em valores de  $k_{\text{obs}}$  sob irradiação visível e UV, respectivamente, de  $1,91 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $2,54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para MB e  $2,48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $3,54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para MO.



**Figura IV.6.** Cinética da descoloração da solução ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) de (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila sob condição fotoeletroquímica para os eletrodos de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  eletrodepositados sob diferentes parâmetros (■) E1 (0 %, 600 s,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (●) E2 (2 %, 300 s,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (▲) E3 (2 %, 600 s,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (▼) E4 (2 %, 600 s,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (◄) E5 (2 %, 600 s,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (►) E6 (2 %, 900 s,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e (◆) E7 (4 %, 600 s,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ); e condição eletroquímica (◆) para o eletrodo obtido na condição E4. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente sob  $+1,0 \text{ V}$ .

As técnicas de caracterização confirmaram que os filmes eletrodepositados de  $\text{ZnO}$  neste trabalho foram modificados com cobalto, em todas as condições analisadas, e, além disso, que a

modificação instrumentaliza maior capacidade fotoeletroquímica e fotoeletrocatalítica para estes eletrodos quando comparados ao de ZnO puro. Sendo assim, o interesse principal do estudo da influência da modificação foi atingido, qual seja, comprovar a relação desta na capacidade de se alterar os processos de transferência interfacial de carga, intensificando e/ou melhorando as propriedades eletroquímicas e catalíticas do ZnO.

**Tabela IV.2.** Valores da energia de *band gap*, quantidade de material depositado por área eletroativa dos fotoeletrodos, assim como a razão da densidade de fotocorrente e constante de velocidade de descoloração do azul de metileno e do alaranjado de metila ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob irradiação UV, normalizadas, pela área eletroativa e massa depositada na superfície de FTO.

Deposição	Condição	$E_g / \text{eV}$	$m_{\text{dep}} A_{\text{eletroativa}}^{-1} / \text{g cm}^{-2}$	$j_N / \mu\text{A cm}^{-2} \text{g}^{-1}$	$k_{\text{obs}} / 10^{-3} \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{g}^{-1}$	
					MB	MO
E1	0 %, 600 s, 400 °C	3,02	5,22	60,6	4,03	1,91
E2	2 %, 300 s, 400 °C	3,07	3,71	40,2	3,10	2,18
E3	2 %, 600 s, 300 °C	3,05	3,01	70,3	4,97	2,85
E4	2 %, 600 s, 400 °C	3,30	1,64	78,0	6,71	5,74
E5	2 %, 600 s, 500 °C	2,90	2,54	81,7	4,66	2,66
E6	2 %, 900 s, 400 °C	2,85	6,05	45,8	2,29	2,86
E7	4 %, 600 s, 400 °C	3,02	4,27	35,1	2,46	2,70

#### IV.4. Conclusões

A modificação de ZnO com cobalto,  $Zn_{1-x}Co_xO$ , foi satisfatoriamente realizada por eletrodeposição, e a influência de parâmetros como percentagem de cobalto, tempo de deposição e temperatura de tratamento térmico, nas respostas eletroquímicas e fotoeletrocatalíticas dos filmes preparados, foi comprovada. Dentre os parâmetros investigados, a condição com 2 % de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 600 s de deposição e 400 °C de tratamento térmico final, por 1 h, FTO/ $Zn_{0,9963}Co_{0,0037}O$ , foi a que proporcionou partículas em forma de “ouriços”, constituídos por nanofios com 158 nm de diâmetro. A maior área superficial disponível para os materiais obtidos nesta condição justifica a dispersão dos resultados das análises por difração de raios X e refletância difusa, assim como a melhor resposta fotoeletrocatalítica para a descoloração tanto do azul de metileno ( $6,70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ) quanto do alaranjado de metila ( $5,74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ), sob irradiação UV.

## IV.5. Referências Bibliográficas

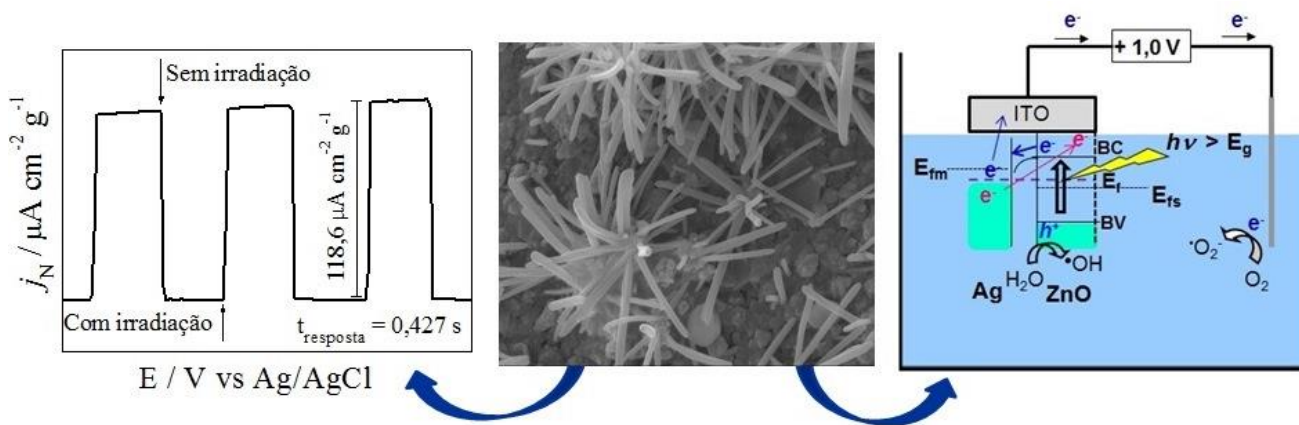
1. Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikovet, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, Cho, V.; Morkoç, S–J. H.; *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 041301.
2. Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5ª ed., Edgar Blucher, **1999**.
3. Jakani, M.; Campet, G.; Claverie, J.; Fichou, D.; Pouliquen, J.; Kossanyi, J.; *J. Solid State Chem.* **1985**, 56, 269.
4. Shet, S.; Ahn, K-S.; Nuggehalli, R.; Yan, Y.; Turner, J.; Al-Jassim, M.; *Thin Solid Films* **2011**, 519, 5983.
5. Elilarassi, R.; Chandrasekaran, G.; *Mater. Sci. Semicond. Process* **2011**, 14, 179.
6. Wei, L.; Li, Z.; Zhang, W. F.; *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 4992.
7. Xu, C.; Cao, L.; Su, G.; Liu, W.; Qu, X.; Yu, Y.; *J. Alloys Compd* **2010**, 497, 373.
8. Minggu, L. J.; Daud, W. R. W.; Kassim, M. B.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 5233.
9. Nowotny, J.; Sorrell, C. C.; Bak, T.; Sheppard, L. R.; *Sol. Energy* **2005**, 78, 593.
10. Gambirasi, A.; Cattarin, S.; Musiani, M.; Vázquez-Gómez, L.; Verlato, E.; *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 8582.
11. Motoyama, M.; Fukunaka, Y.; Sakka, T.; Ogata, Y. H.; *Electrochim. Acta* **2007**, 53, 205.
12. Manouni, A. El; Tortosa, M.; Manjón, F. J.; Mollar, M.; Marí, B.; Sánchez-Royo, J. F.; *Microelectron. J.* **2009**, 40, 268.
13. Li, Y-J.; Wang, C-Y.; Lu, M-Y.; Li, K-M.; Chen, L-J.; *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 2598.
14. Zia, A.; Shah, N. A.; Ahmed, S.; Khan, E. U. *Phys. Scr.* **2014**, 89, 105802.
15. Lide, D. R.; Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
16. Heiba, Z. K.; Arda, L.; *J. Mol. Struct.* **2012**, 1022, 167.
17. Li, B.; Chen, Z.; Boafó, F. E.; Shen, H.; Luo, J.; *J Sol-Gel Sci Technol.* **2013**, 66, 163.

18. Alvarez, A.; Ivanova, S.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A.; *Appl. Catal., A* **2012**, 431–432, 9.
19. Gouadec, G.; Colomban, P.; *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, 53, 1.
20. Samanta, K.; Bhattacharya, P.; Katiyar, R. S.; Iwamoto, W.; Pagliuso, P. G.; Rettori, C.; *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 245213.
21. Ji, J. T.; Zhang, A. M.; Xia, T. L.; Cao, Q.; Liu, G. L.; Hou, D.; Zhang, Q. M.; *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 014408.
22. Sakamaki, M.; Kawai, N.; Miki, T.; Kaneko, T.; Konishi, T.; Fujikawa, T.; Amemiya, K.; Kitajima, Y.; Kato, Y.; Muro, T.; Yamauchi, H.; Sakai, M.; *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 155210.
23. Wang, X.; Xu, J.; Yu, X.; Xue, K.; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 031908.
24. Sander, T.; Eisermann, S.; Meyer, B. K.; Klar, P. J.; *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 165208.
25. Choppali, U.; Garman, B. P.; *J. Lumin.* **2008**, 128, 1641.
26. Xue, S. W.; Zu, X. T.; Zhou, W. L.; Deng, H. X.; Xiang, X.; Zhang, L.; Deng, H.; *J. Alloys*
27. Caglar, Y.; Arslan, A.; Ilıcan, S.; Hur, E.; Aksoy, S.; Caglar, M.; *J. Alloys Compd.* **2013**, 574, 104.
28. Reddy, K.T. R.; Supriya, V.; Murata, Y.; Sugiyama, M.; *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 231, 149.
29. Wang, T.; Liu, Y.; Fang, Q.; Xu, Y.; Li, G.; Sun, Z.; Wu, M.; Li, J.; He, Hao J. *Alloys Compd.* 2011, 509, 9116.
30. Wu, J.B.; Lin, Y.; Xia, X. H.; Xu, J. Y.; Shi, Q. Y.; *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 7163.
31. Elias, J.; Philippe, L.; Michler, J.; Lévy-Clément, C.; *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 9532.
32. Machovsky, M.; Mrlik, M.; Kuritka, I.; Pavlinek, V.; Babayan, V.; *RSC Adv.*, **2014**, 4, 996.
33. Elias, J.; Lévy-Clément, C.; Bechelany, M.; Michler, J.; Wang, G-Y.; Wang, Z.; Philippe, L.; *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1607.

34. Jaramillo, T. F.; Baeck, S-H.; Kleiman-Shwarscstein, A.; Choi, K-S.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W.; *J. Comb. Chem.* **2005**, *7*, 264.
35. Sun, K.; Jing, Y.; Li, C.; Zhang, X.; Aguinaldo, R.; Kargar, A.; Madsen, K.; Banu, K.; Zhou, Y.; Bando, Y.; Liu, Z.; Wang, D.; *Nanoscale*, **2012**, *4*, 1515.
36. Saravanan, R.; Thirumal, E.; Gupta, V. K.; Narayanan, V.; Stephen, A.; *J. Mol. Liq.* 2013, *177*, 394.
37. Zhang, M.; Yuan, S.; Wang, Z.; Zhao, Y.; Shi, L.; *Appl. Catal., B* **2013**, *134–135*, 185.

## Capítulo V

### *Estudo da influência da Ag na resposta fotoeletroquímica e fotoeletrocatalítica de ZnO obtido por eletrodeposição*



## V.1. Resumo

Fotoeletródos de Ag-ZnO foram obtidos por eletrodeposição, estudando-se a influência de parâmetros como percentagem de AgNO<sub>3</sub>, 0 %, 2% e 4%, com relação à Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em termos de concentração molar, do tempo de deposição, 300 s, 600 s e 900 s, e da temperatura de tratamento final, 400 °C, 500 °C e 600 °C, por 1 h, para o preparo de FTO/Ag-ZnO, assim como o efeito do metal na resposta fotoeletroquímica e na eficiência fotoeletrocatalítica de ZnO. A caracterização estrutural, óptica e morfológica dos materiais foram realizadas por difratometria de raios X (DRX), energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de refletância difusa e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Bem como, suas propriedades eletroquímicas e fotoeletrocatalíticas, foram obtidas por voltametria cíclica e cronoamperometria, respectivamente. A combinação dos parâmetros 2 % de AgNO<sub>3</sub>, 600 s de deposição e tratamento térmico a 500 °C, por 1h, foi a que proporcionou melhores respostas fotoeletroquímicas 157,2 μA cm<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup> (*j<sub>N</sub>*) e fotoeletrocatalíticas, sob + 1,0 V, para a descoloração do azul de metileno 11,15x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup>.

**Palavras chave:** Ag-ZnO, fotocorrente, fotoeletrocatalise, azul de metileno.

## V.2. Introdução

O ZnO é um semicondutor do tipo-*n* que apresenta alta estabilidade química e mobilidade eletrônica<sup>1-4</sup> e, neste sentido, a sua síntese tem sido bastante investigada nos últimos tempos, pela possibilidade de obtenção de material com propriedades ópticas, morfológicas, elétricas e catalíticas intensificadas ou melhoradas.<sup>5,6</sup> No entanto, uma das barreiras encontradas para a eficiência de ZnO, com relação às reações em superfície, como eletroquímicas e catalíticas, está na recombinação dos portadores de carga fotogerados ( $h^+/e^-$ ) por esse óxido, pela absorção de luz.<sup>7</sup> Alguns métodos têm sido propostos para inviabilizar esse processo, dentre eles a presença de metal nobre em sua superfície, como a prata, que apresenta alta capacidade de capturar e armazenar elétrons,<sup>8-10</sup> bem como a aplicação de potencial fixo, o qual gera um gradiente de potencial capaz de fazer com que os elétrons fotogerados ( $e^-$ ) migrem da superfície do óxido, deixando apenas os buracos fotogerados ( $h^+$ ).<sup>11,12</sup> Liu *et al.*<sup>13</sup> relataram o aumento de 4 vezes da eficiência fotoeletroquímica para os filmes de Ag-ZnO, com relação aos de ZnO. Tarwal e Patil<sup>14</sup> também relataram o aumento na resposta fotoeletroquímica para filmes de Ag-ZnO, com relação aos de ZnO, obtidos por *spray pyrolysis*. A eletrodeposição é uma técnica bastante eficaz para a obtenção de filmes finos, principalmente pelo controle que ela oferece com relação às características dos filmes, através da otimização dos parâmetros de deposição.<sup>15-18</sup> Deste modo, este trabalho teve como objetivo investigar a influência de parâmetros como percentagem de Ag, tempo de deposição e temperatura de tratamento térmico final, para a obtenção de fotoeletrodos de FTO/Ag-ZnO por eletrodeposição, assim como investigar o efeito da presença de Ag nas propriedades fotoeletroquímicas e fotoeletrocatalíticas do óxido de zinco.

### V.3. Resultados e Discussão

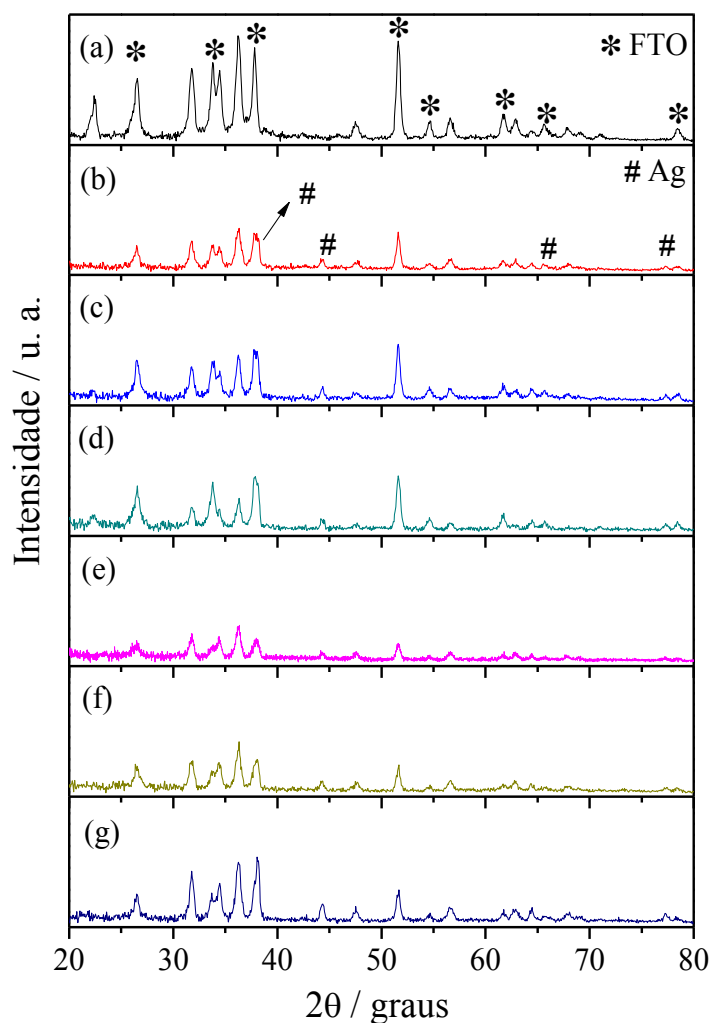
#### V.3.1. Caracterização dos fotoeletrodos de Ag-ZnO

As análises por difração de raios X dos filmes eletrodepositados de ZnO em meio de Ag, resultantes da combinação entre os parâmetros investigados, Figura V.1, indicaram a presença da fase Wurtzita de ZnO (sistema hexagonal  $P6_3mc$  (186)), com picos caracterizados em  $2\theta$   $31,7^\circ$  (100);  $34,4^\circ$  (002);  $36,2^\circ$  (101);  $47,5^\circ$  (102);  $56,6^\circ$  (110);  $62,8^\circ$  (103);  $66,3^\circ$  (200);  $67,8^\circ$  (112);  $68,9^\circ$  (201) e  $77,1^\circ$  (202), ref. Code 01-079-2205, em todos os filmes analisados. Além disso, também foi possível identificar a fase cúbica de face centrada da prata metálica, em  $2\theta$   $38,1^\circ$  (111);  $44,3^\circ$  (200);  $64,6^\circ$  (220) e  $77,2^\circ$  (311), JCPDS No. 04-783, nos filmes, Figura V.1, com exceção ao obtido na condição de deposição E1 (0 %, 600 s,  $500^\circ\text{C}$ ), conforme o esperado. A identificação das duas fases, ZnO e Ag, nos filmes preparados por esta técnica, indica a formação de uma segregação de fases no produto, ou seja, a fase ZnO misturada com a fase Ag. Isso ocorre pela diferença significativa entre os raios iônicos de  $\text{Zn}^{2+}$  (0,60 Å) e de  $\text{Ag}^+$  (1,00 Å),<sup>19</sup> o que instrumentaliza a segregação de Ag na superfície de ZnO ao ser incorporada na estrutura do óxido.

A partir da análise dos difratogramas, foi possível verificar o aumento na intensidade dos picos característicos da fase Ag metálica, devido ao aumento da percentagem de  $\text{AgNO}_3$  na solução eletrolítica utilizada para a eletrodeposição, de 2 % para 4 %, em termos de concentração molar, Figura V.1 (d) e (g), condições E4 (2 %, 600 s,  $500^\circ\text{C}$ ) e E7 (4 %, 600 s,  $500^\circ\text{C}$ ), respectivamente. Tal relação se justifica pelo aumento da percentagem deste metal presente nos filmes.

A relação direta entre o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras ( $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ ), por 1 h, e o aumento na intensidade dos picos característicos de ZnO, também

foi verificado pelas análises dos difratogramas, o que se dá em virtude do aumento da cristalinidade do material preparado. No entanto, para a condição tempo de deposição (300 s, 600 s e 900 s), em menor tempo de deposição, 300 s, foi observada maior intensidade dos picos característicos de ZnO, ao passo que em 600 s e 900 s, não foi observada alteração significativa na intensidade dos picos.



**Figura V.1.** Difratogramas de raios X dos filmes eletrodepositados de ZnO, em meio de Ag, utilizando diferentes parâmetros de deposição (a) E1 (0 %, 600 s, 500 °C), (b) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (c) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (d) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (e) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (f) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (g) E7 (4 %, 600 s, 500 °C).

A partir da análise por DRX do substrato de óxido de estanho dopado com flúor, SnO<sub>2</sub>:F (FTO), foi possível caracterizar os picos em 2θ 26,5 °; 33,8 °; 37,9 °; 51,6 °; 54,6 °; 61,7 °; 65,7 ° e 78,7 °, Figura V.1, \*.

A quantidade dos elementos zinco e prata presentes nos materiais foi obtida pela análise dos Espectros de energia dispersiva de raios X (EDX), dos filmes eletrodepositados em meio de 25,0 mmol L<sup>-1</sup> de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e AgNO<sub>3</sub>, em que a percentagem de AgNO<sub>3</sub> utilizada para a dopagem foi de 2 % e 4 % em termos de concentração molar, pela comparação entre os filmes obtidos sob a mesma condição para os outros parâmetros de deposição, tempo e temperatura. Os valores esperados, respectivamente para essas duas condições em estudo, são de 3,26 % e 6,43 % de Ag. No entanto, os resultados obtidos por EDX indicaram a presença de 21,79 % e 26,48 % de Ag, respectivamente, Tabela V.1.

**Tabela V.1.** Composição Química das amostras de Ag-ZnO, obtidas por eletrodeposição.

Amostra	Percentagem de Ag / %	
	Esperado	Observado (EDX)
2% AgNO <sub>3</sub>	3,26	21,79
4% AgNO <sub>3</sub>	6,43	26,48

A diferença significativa para as percentagens de Ag, obtidas por EDX, com relação aos valores esperados teoricamente, pode ser justificada pelo produto de solubilidade (*K<sub>ps</sub>*) dos hidróxidos formados na superfície do eletrodo, Equação (5), página 12. Ao analisar estes valores,  $K_{ps}[\text{Zn}(\text{OH})_2]=3,0 \times 10^{-17}$  e  $K_{ps}[\text{AgOH}]=1,5 \times 10^{-8}$ ,<sup>19</sup> é possível verificar que o *K<sub>ps</sub>* para o Zn(OH)<sub>2</sub> é incomparavelmente menor que o de AgOH. Isto indica que uma concentração muito menor de HO<sup>-</sup> é necessária para a formação de Zn(OH)<sub>2</sub> na superfície do eletrodo (na ordem de 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>), quando comparada à necessária para a formação de AgOH (na ordem de 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>). Assim,

praticamente todo o ânion presente será precipitado com o cátion  $Zn^{2+}$ . No entanto, a alta precipitação de  $Zn(OH)_2$  pode levar ao seu desprendimento da superfície do eletrodo, fato comprovado durante a eletrodeposição pela formação de precipitado coloidal, na solução eletrolítica, com o tempo de deposição. Este fator aliado à formação de espécies solúveis de zinco  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  na superfície do eletrodo, em soluções altamente concentradas de  $HO^-$ , Equação (V.1), relatado por Provazi *et al.*<sup>20</sup> em seu estudo sobre o efeito da adição dos metais Cd, Co e Zn, na eletrodeposição de  $Ni(OH)_2$ , viabiliza maior precipitação do hidróxido  $AgOH$  na superfície do eletrodo.

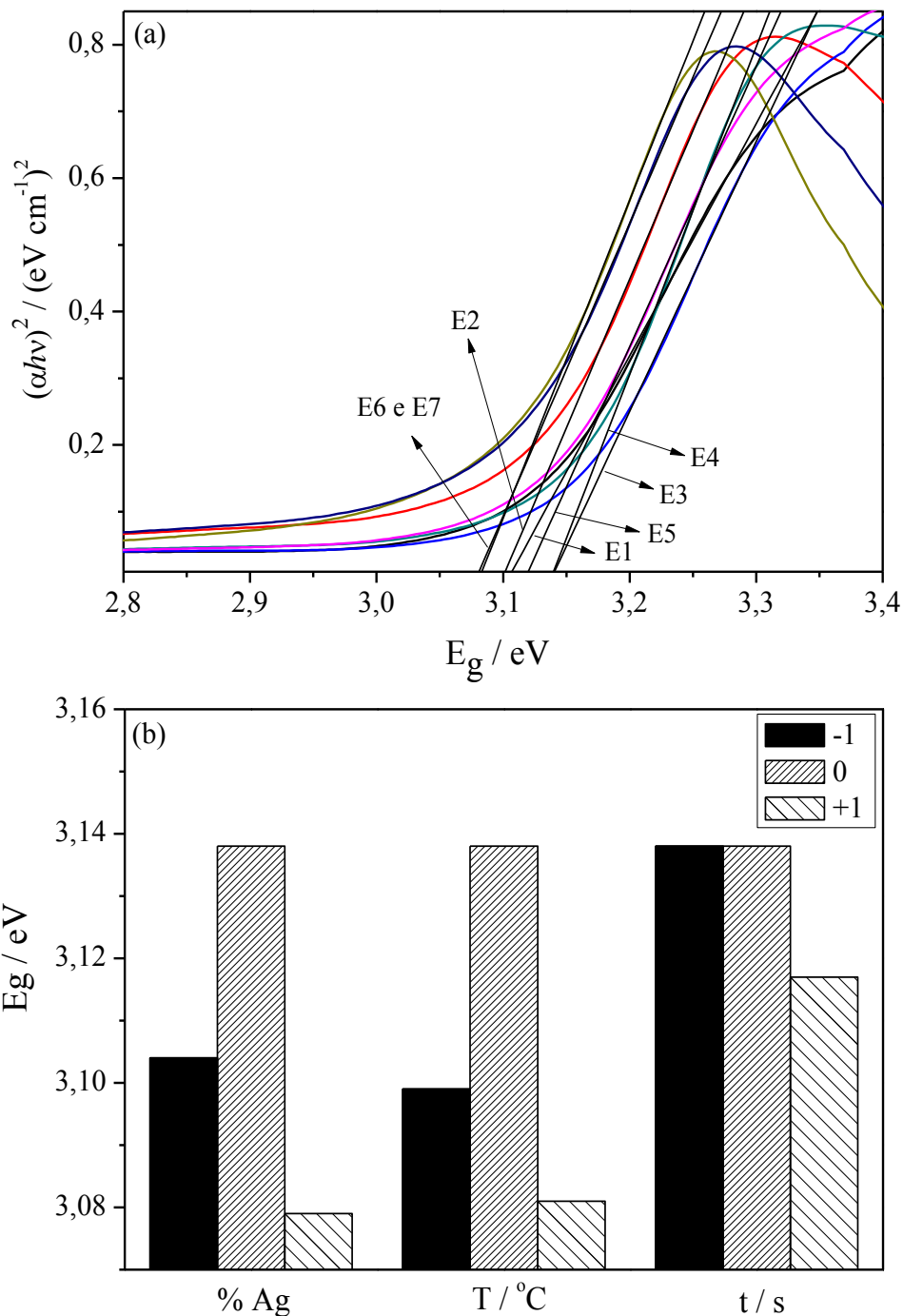


É interessante mencionar ainda que, mesmo dobrando a percentagem de Ag na amostra, o respectivo aumento não foi o observado. Isto pode ser justificado pelo alto valor de  $Kps$  para o  $AgOH$ , visto anteriormente.

A discussão acima, em termos de produto de solubilidade ( $Kps$ ) dos hidróxidos eletrodepositados, permite uma explicação sobre a influência do parâmetro tempo de deposição nos difratogramas dos filmes preparados, Figura V.1. A partir dos quais, foi constatada maior intensidade dos picos característicos de  $ZnO$  na condição com menor tempo de deposição, 300 s, não sendo identificada variação em tempos maiores, 600 s e 900 s. Isto pode ser justificado pelo fato de que, mesmo sendo esperada maior formação de  $HO^-$ , com o aumento do tempo de deposição, o proporcional aumento de  $Zn(OH)_2$  precipitado na superfície do eletrodo não ocorre, devido ao seu desprendimento e à formação de espécies solúveis,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . O que ocorre pela diferença significativa entre os  $Kps$  dos hidróxidos formados,  $Zn(OH)_2$  e  $AgOH$ .

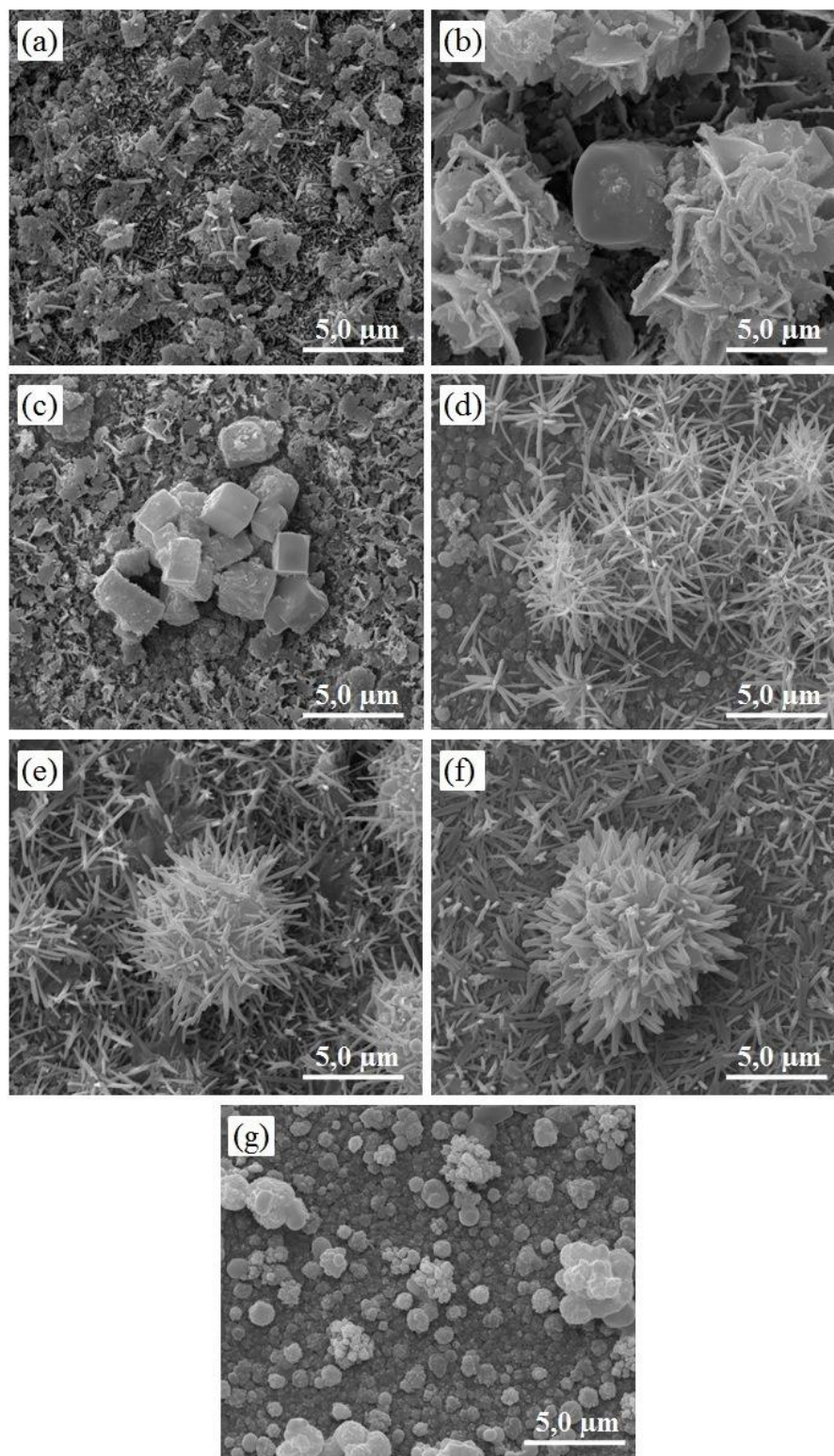
A partir dos espectros de refletância dos filmes eletrodepositados de Ag-ZnO, Figura V.2 (a), foi possível confirmar a influência dos parâmetros de deposição (percentagem de Ag, tempo de

deposição e temperatura de tratamento térmico) na energia de *band gap* dos materiais obtidos. O aumento de cada um dos parâmetros desloca o espectro para regiões de maior comprimento de onda, ou seja, diminui a energia de *band gap*, como pode ser verificado no gráfico de barras da Figura V.2 (b). Estes resultados estão relacionados às alterações nas propriedades dos filmes, como alterações no tamanho do cristalito e na qualidade da cristalinidade. Dentre as condições investigadas, o maior valor para a energia de *band gap* foi obtido ao se utilizar as condições de deposição E3 (2 %, 300 s e 500 °C) e E4 (2 %, 600 s e 500 °C), 3,138 eV, Tabela V.2. Porém, o menor valor de *band gap*, 3,079 eV, foi obtido ao se utilizar a condição de deposição E7, ou seja, a que apresenta maior percentagem de Ag. A energia de *gap* obtida neste trabalho para os materiais de Ag-ZnO eletrodepositados foi menor que a obtida em trabalho anterior, realizado pelo grupo, para filmes de Ag-ZnO preparados por casting (3,19 eV). Assim como, para os filmes de Ag-ZnO obtidos por Tarwal et al.,<sup>14</sup> e Natsume e Sakata,<sup>21</sup> ambos entre 3,17 e 3,19 eV.



**Figura V.2.** (a) Espectros da função de Tauc para filmes de Ag-ZnO eletrodepositados sob diferentes condições de síntese (—) E1 (0 %, 600 s, 500 °C), (—) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (—) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (—) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (—) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (—) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (—) E7 (4 %, 600 s, 500 °C). (b) Efeito dos níveis inferiores (-), 0 %, 300 s e 400 °C; intermediários (0), 2 %, 600 s, e 500 °C e superiores (+), 4 %, 900 s e 600 °C para os parâmetros investigados na eletrodeposição de Ag-ZnO.

As micrografias (12000x) dos filmes de Ag-ZnO obtidos por eletrodeposição, Figura V.3, mostraram alterações tanto na morfologia, quanto na organização estrutural das partículas, ao variar os três parâmetros de síntese: percentagem de  $\text{AgNO}_3$  na solução eletroquímica (0, 2 e 4%), em termos de concentração molar; tempo de crescimento (300, 600 e 900 s) e temperatura de tratamento térmico final (400, 500 e 600 °C), por 1 h. Ao estudar o efeito da temperatura, foi possível perceber que a intermediária (500 °C) foi a que proporcionou a formação de nanohastes com diâmetro médio de 114 nm. Temperatura inferior (400 °C) promoveu a formação de aglomerados e, a superior, (600 °C) a formação de “ouriços” com seus nanofios constituintes com aspecto sinterizado, o que diminui a área disponível do filme e, conseqüentemente, suas propriedades eletroquímicas e catalíticas, Figura V.3 (b), (d) e (f). O aumento do tempo de deposição viabiliza a formação das estruturas em forma de ouriços, nas quais os seus nanofios estão emaranhados, o que também diminui a área superficial disponível do filme, Figura V.3 (c), (d) e (e). Além disso, a partir das análises das imagens dos filmes preparados, também foi possível identificar a fase Ag metálica, caracterizada pelas partículas com morfologia cúbica. Com isso, foi possível verificar que o filme preparado sob a condição E4, em meio de 2 %  $\text{AgNO}_3$ , em 600 s e tratado a 500 °C, foi o que proporcionou materiais com maior área disponível. Os materiais obtidos neste trabalho apresentaram diâmetro menor que os obtidos por J. Elias *et al.*<sup>22</sup>, de 200 nm, em seu estudo sobre o mecanismo de formação de ZnO *urichin*.



**Figura V.3.** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), 12000x, para os filmes de Ag-ZnO eletrodepositados sob diferentes parâmetros de deposição (a) E1 (0 %, 600 s, 500 °C), (b) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (c) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (d) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (e) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (f) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (g) E7 (4 %, 600 s, 500 °C).

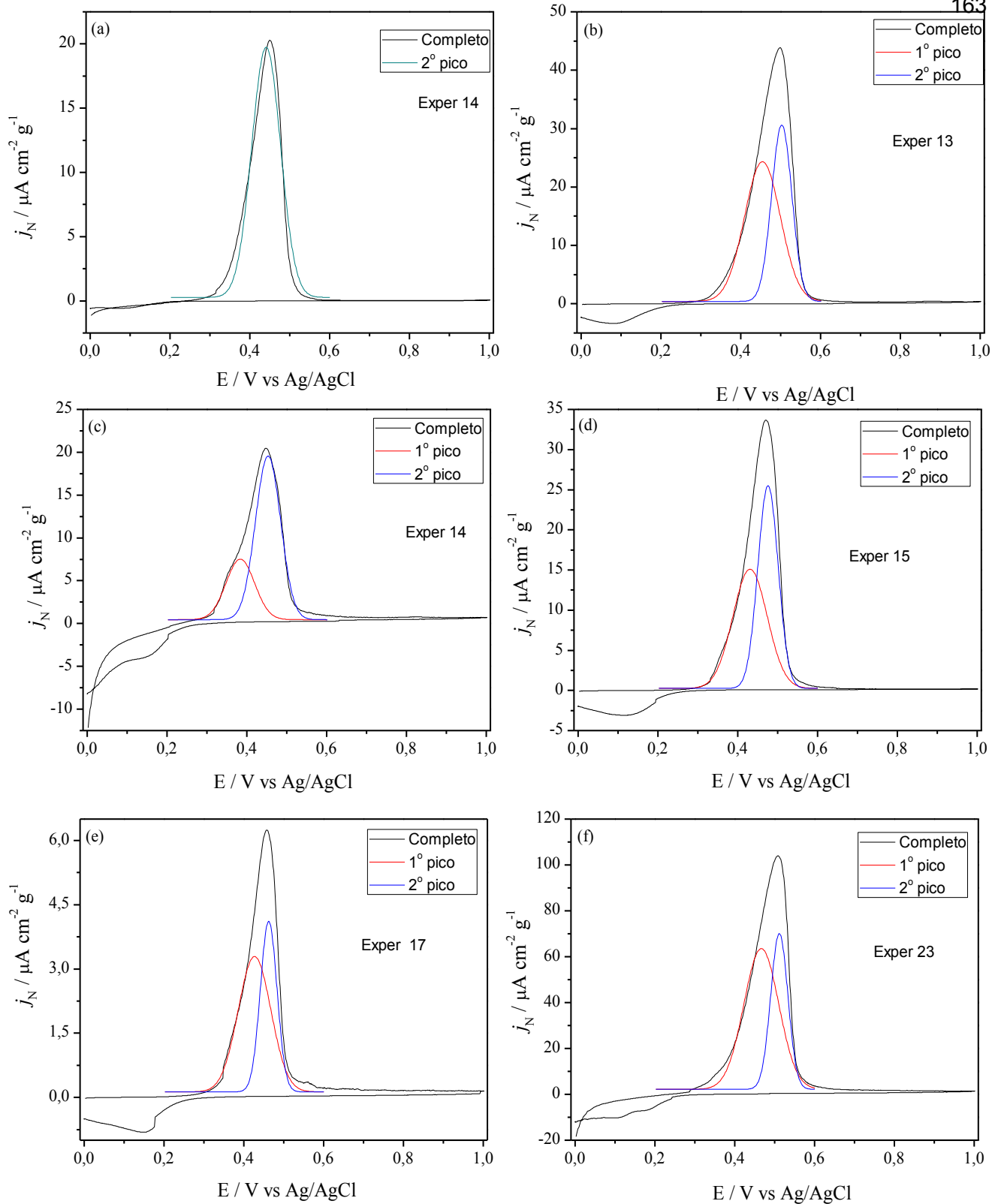
### V.3.2. Estudo eletroquímico e fotoeletroquímico

A análise do comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico dos eletrodos obtidos por eletrodeposição (FTO/Ag-ZnO), pela variação de três parâmetros de deposição, como percentagem de AgNO<sub>3</sub>, tempo e temperatura de tratamento térmico, foi realizada por voltametria cíclica, a 5,0 mV s<sup>-1</sup>, em compartimento eletroquímico com solução 0,10 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Como a massa de Ag-ZnO depositada varia com o tempo de deposição, a densidade de corrente foi normalizada pela massa depositada na superfície do substrato (FTO),  $j_N$ . A partir das análises dos voltamogramas obtidos sob condição eletroquímica, sem irradiação da luz UV, Figura V.4, foi possível perceber entre + 0,3 V e + 0,60 V vs Ag/AgCl, durante a varredura anódica, picos de oxidação relacionados à prata metálica segregada na superfície de ZnO, com exceção do filme E1 (0%, 600 s, 500 °C). Como relatado na literatura,<sup>23-25</sup> essa região de potencial engloba três mecanismos de oxidação, relacionados à formação de Ag(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup> (1º pico), Ag<sub>2</sub>O (2º pico) e AgO (3º pico). No entanto, como relatado por outros autores,<sup>23,25</sup> a eletro-oxidação direta de Ag para AgO, também pode ocorrer no mesmo intervalo de potencial. O voltamograma obtido ao utilizar como eletrodo o filme eletrodepositado na condição E2 (2 %, 600 s, 400 °C), Figura V.4 (a), apresentou apenas um pico de oxidação nesse intervalo de potencial, o que pode ser justificado pela oxidação direta da prata metálica, reação (V.2). Entretanto, todos os outros eletrodos preparados por eletrodeposição apresentaram os picos correspondentes à oxidação da prata para Ag<sub>2</sub>O e o da eletro-oxidação de Ag<sub>2</sub>O para AgO, reações (V.3) e (V.4), respectivamente.



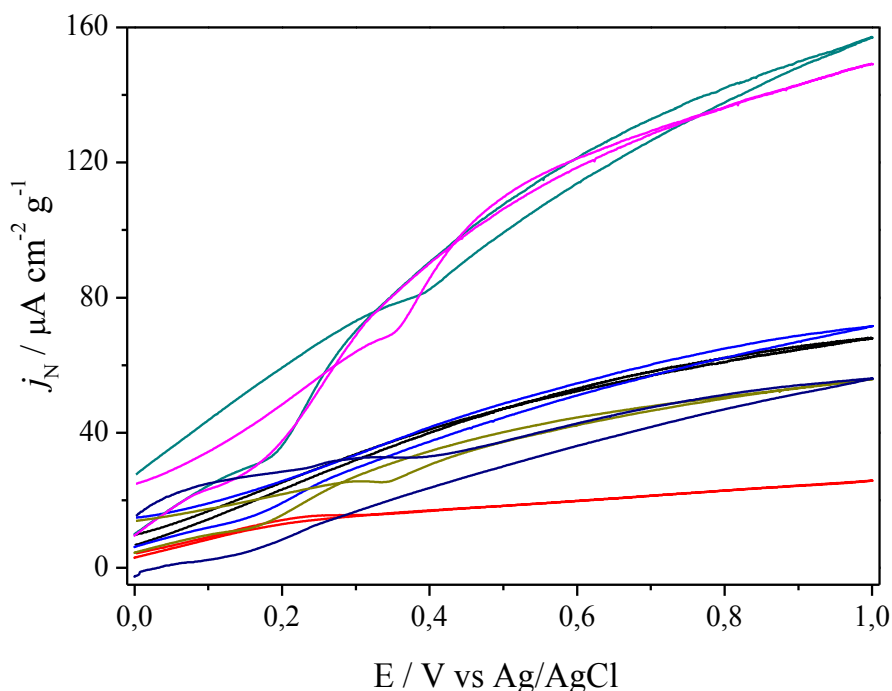
O primeiro pico, relatado na literatura, referente à eletrodissolução de Ag para  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ , através da reação com  $\text{HO}^-$ , é imperceptível neste sistema. Os voltamogramas obtidos na ausência de irradiação UV também apresentaram picos durante a varredura catódica, entre 0,14 e 0,15 V vs Ag/AgCl, referentes à redução de AgO para Ag.

Ao analisar os voltamogramas obtidos sob condição fotoeletroquímica, com irradiação da luz UV, Figura V.5, não foram observados os picos de oxidação da Ag, assim como foi possível verificar o aumento considerável na densidade de corrente para eletrodos eletrodepositados de ZnO em meio de Ag. Estas observações podem ser justificadas pela drenagem dos elétrons fotogerados pelo ZnO ( $e^- / h^+$ ),  $\text{Ag}^+ + e_{bc}^- \longrightarrow \text{Ag}$ , que a prata é capaz de fazer. Este processo é importante, pois pode não apenas reduzir a recombinação dos portadores de carga fotogerados, como prolongar ainda mais o tempo de vida deles, considerando ainda o fator potencial aplicado. Da mesma forma, a partir desses voltamogramas, foi possível verificar o aumento na densidade de fotocorrente com o aumento de potencial, característico de semicondutores do tipo-*n*. Isto pode ser justificado, como mencionado anteriormente, pelo direcionamento dos elétrons ( $e^-$ ) para o cátodo, sob potencial aplicado. Deste modo, diminui-se a velocidade de recombinação dos portadores de carga ( $e^- / h^+$ ), o que aumenta a eficiência fotocatalítica do material. O maior valor de densidade de corrente em + 1,0 V de  $157,2 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$  foi obtido para o eletrodo E4 pela condição de deposição 2 %  $\text{AgNO}_3$ , 600 s, 500 °C, Figura V.5 e Tabela V.2, o que pode estar relacionado tanto pela morfologia do material obtido nesta condição, quanto pelo tamanho de suas nanohastes, como verificado por MEV, Figura V.3. Quanto menor o tamanho da partícula, maior é a sua área superficial disponível para as reações em superfície, como eletroquímicas e catalíticas.



**Figura V.4.** Perfil eletroquímico sem irradiação da luz UV dos fotoeletrodo de Ag-ZnO, obtidos por eletrodeposição sob diferentes parâmetros de deposição (a) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (b) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (c) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (d) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (e) E6 (2 %, 600 s,

600 °C) e (f) E7 (4 %, 600 s, 500 °C), em célula eletroquímica com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito de suporte,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

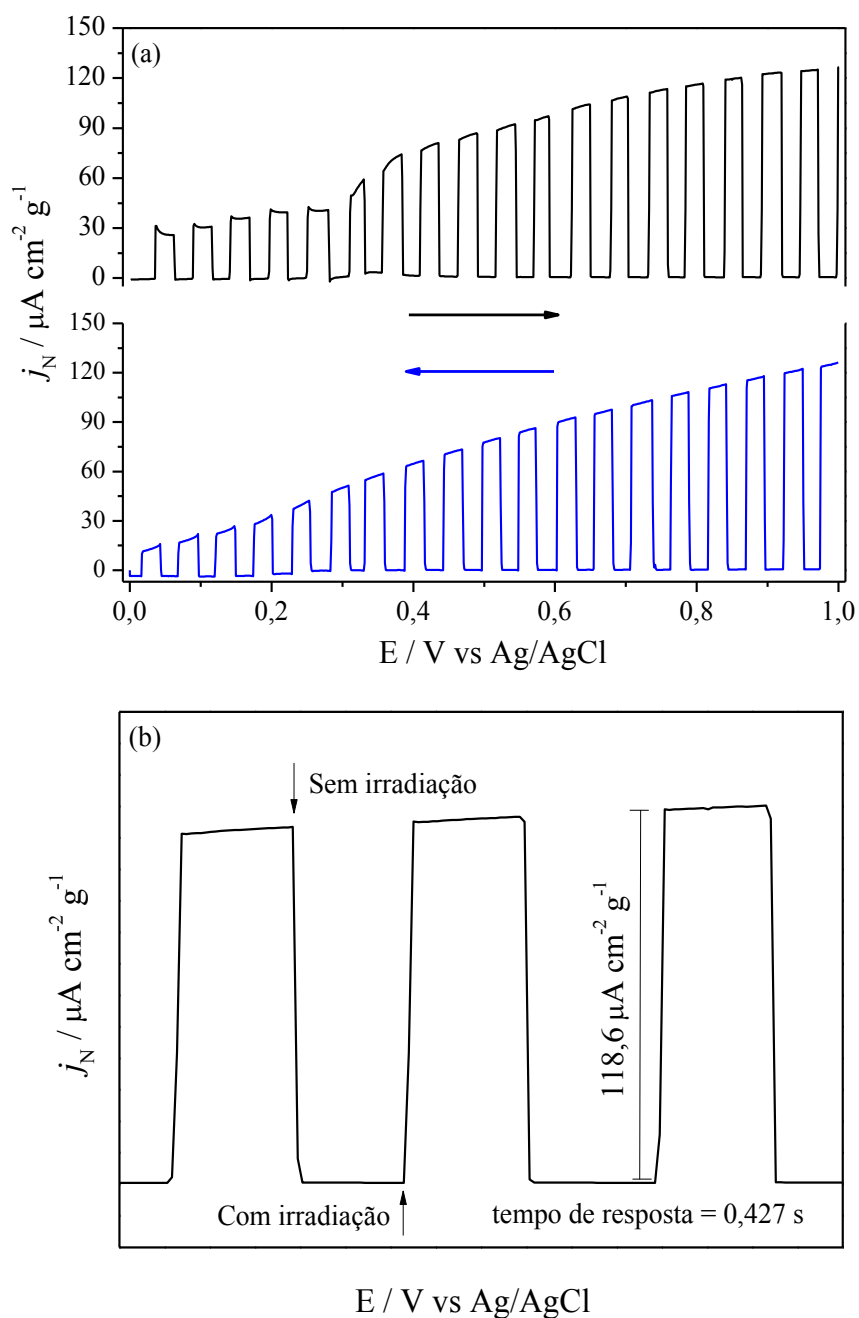


**Figura V.5.** Perfil fotoeletroquímico, sob irradiação da luz UV, dos fotoeletrodos de Ag-ZnO, obtidos por eletrodeposição sob diferentes parâmetros de deposição (—) E1 (0 %, 600 s, 500 °C), (—) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (—) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (—) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (—) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (—) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (—) E7 (4 %, 600 s, 500 °C), em célula eletroquímica com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito de suporte,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os filmes obtidos neste trabalho apresentaram maior eficiência fotoeletroquímica que os relatados por Jiao *et al.*<sup>26</sup> em seu estudo sobre a obtenção de filmes eletrodepositados de Ag-ZnO, pela deposição de Ag na superfície de ZnO, alterando o tempo de eletrodeposição, 5, 10, 20 e 30 min. Bem como, com relação aos materiais de Au/ZnO obtidos por Li *et al.*,<sup>27</sup> em seu estudo sobre o aumento da fotorresposta de ZnO quando na presença de 0,10 e 0,50 % de Au. Além

disso, é interessante mencionar que os filmes eletrodepositados de Ag-ZnO, apresentaram densidade de corrente ( $j_N$ ) cerca de duas vezes maior que os filmes eletrodepositados de ZnO dopado com cobalto ( $78,03 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ ),  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , em estudo anterior realizado pelo grupo, capítulo IV. Isto indica que para essa condição de deposição, a diminuição da recombinação dos portadores de carga foto gerados pelo ZnO pode ser mais eficiente pela presença de Ag segregada em sua superfície, Ag-ZnO, do que pela sua modificação química com cobalto,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .

A voltametria cíclica também foi a técnica utilizada para o estudo do comportamento dos fotoeletrodos sob irradiação da luz UV durante 5 s, com e sem irradiação da luz UV, durante a varredura anódica, Figura V.6 (a). A partir deste estudo, foi possível comprovar a interação entre os eletrodos e a luz UV, pois sob irradiação, a densidade de corrente ( $j_N$ ) aumenta atingindo o valor de  $126 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , enquanto que no escuro o valor de  $j_N$  é negligenciável. O tempo de resposta desses materiais foi curto e na ordem de 0,427 s, Figura V.6 (b). É interessante mencionar ainda a alta estabilidade dos filmes durante os 5 s em que permaneceram sob irradiação da luz UV, Figura V.6 (b). Isto indica que não há recombinação dos portadores de carga neste intervalo de tempo, o que pode ser justificado pela quantidade considerável de metal presente na superfície do semiconductor, permitindo maior drenagem dos elétrons foto gerados pelo ZnO. Os resultados dos voltamogramas da Figura V.6 foram obtidos ao utilizar como fotoeletrodo o filme eletrodepositado pela condição E4 (2 %, 600 s, 500 °C), mas todos os filmes apresentaram o mesmo comportamento.



**Figura V.6.** Perfil fotoeletroquímico com corte de 5 s da luz UV, (a) completo e (b) aproximado, do fotoeletrodo de Ag-ZnO, obtido pela condição de deposição E4 (2 %, 600 s, 500 °C), em célula eletroquímica com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , como eletrólito de suporte,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

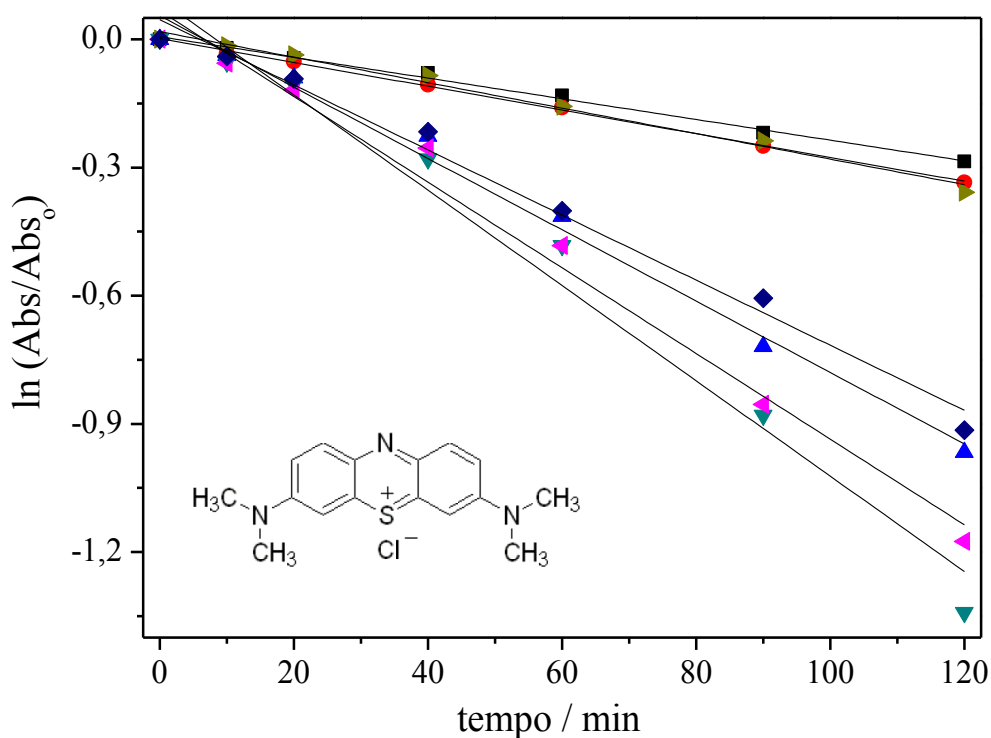
A partir dos resultados obtidos no estudo voltamétrico, com corte de 5 s da luz, para os diferentes fotoeletrodos de ZnO preparados por eletrodeposição,  $Zn_{1-x}Co_xO$  (capítulo IV) e Ag-ZnO (presente trabalho), além do ZnO puro obtido pela condição 600 s e 400 °C (condição de deposição E1, capítulo IV), foi possível perceber uma diferença significativa tanto no tempo de resposta quanto no salto de corrente para cada eletrodo, ZnO (0,732 s e  $25,37 \mu A cm^{-2} g^{-1}$ ),  $Zn_{1-x}Co_xO$  (0,64 s e  $47,8 \mu A cm^{-2} g^{-1}$ ) e Ag-ZnO (0,47 s e  $118,6 \mu A cm^{-2} g^{-1}$ ), o que está relacionado ao tipo de modificação do ZnO, assim como à área disponível de cada fotoeletrodo preparado e, conseqüentemente, ao processo de interação com a luz incidente.

### V.3.3. Estudo fotoeletrocatalítico

A diminuição da recombinação dos portadores de carga ( $h^+/e^-$ ) na superfície do fotoeletrodo, verificada anteriormente, é o principal fator de contribuição para o aumento da eficiência fotocatalítica.<sup>28,29</sup> Isto pôde ser comprovado neste trabalho, a partir do estudo do comportamento fotoeletrocatalítico dos materiais de Ag-ZnO eletrodepositados, na descoloração de 10 mL de azul de metileno (MB),  $10,0 \mu mol L^{-1}$ , inserção Figura V.7, por cronoamperometria realizada sob irradiação UV contínua, em + 1,0 V. As descolorações foram comprovadas pela diminuição da absorvância máxima em 664 nm, sendo que todas seguiram a lei cinética de pseudo-primeira ordem<sup>30</sup> e a constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) foi calculada e normalizada pela área eletroativa e massa do material eletrodepositada na superfície do substrato, Figura V.7 e Tabela V.2.

A partir do estudo cinético foi possível confirmar que a condição de eletrodeposição E4 (2 %, 600 s, 500 °C), além de apresentar melhor resposta fotoeletroquímica, foi também o que

proporcionou eletrodos com maior eficiência fotoeletrocatalítica,  $11,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , Figura V.7 e Tabela V.2. O que pode ser justificado, como discutido anteriormente, tanto pelo tamanho quanto pela morfologia dos materiais obtidos sob esta condição. Este fotoeletrodo também se mostrou mais eficiente para a descoloração de MB ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), que os obtidos por Faisal *et al.*<sup>31</sup> em seu estudo sobre a influência do número de camadas depositadas nas propriedades dos filmes de Ag-ZnO obtidos por *spin coating*. Zhai *et al.*<sup>32</sup> também relataram o aumento da eficiência fotocatalítica de ZnO, quando na presença de Ag.



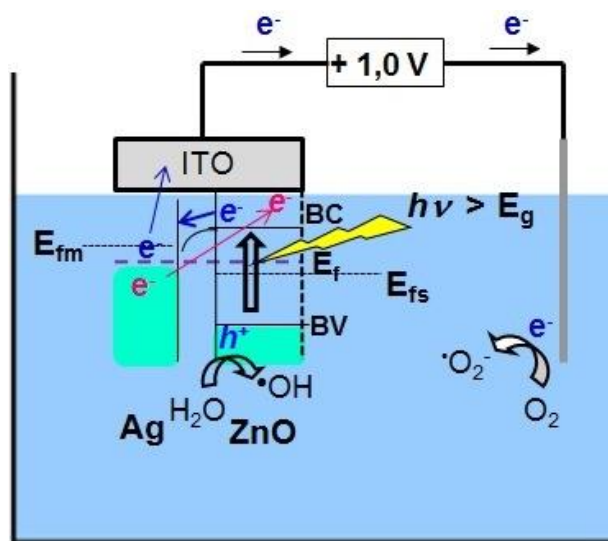
**Figura V.7.** Cinética de descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob condição fotoeletroquímica, para os fotoeletrodos de Ag-ZnO, obtidos por eletrodeposição sob diferentes parâmetros de deposição (■) E1 (0 %, 600 s, 500 °C), (●) E2 (2 %, 600 s, 400 °C), (▲) E3 (2 %, 300 s, 500 °C), (▼) E4 (2 %, 600 s, 500 °C), (◄) E5 (2 %, 900 s, 500 °C), (►) E6 (2 %, 600 s, 600 °C) e (◆) E7 (4 %, 600 s, 500 °C); As medidas cronoamperométricas foram realizadas em temperatura ambiente sob potencial de + 1,0 V. Inserção: estrutura química do corante azul de metileno.

**Tabela V.2.** Valores da energia de *band gap* dos filmes eletrodepositados sob diferentes condições, variando os parâmetros percentagem de AgNO<sub>3</sub>, tempo de deposição e temperatura de tratamento térmico final, por 1h; da quantidade de material depositado por área eletroativa; densidade de corrente e constante de velocidade de descoloração do azul de metileno (10,0 μmol L<sup>-1</sup>), sob irradiação UV, normalizados pela área eletroativa e massa depositada na superfície de FTO.

Eletrodeposição	Condição	E <sub>g</sub> / eV	m <sub>dep</sub> A <sub>eletroativa</sub> <sup>-1</sup> / g cm <sup>-2</sup>	j <sub>N</sub> / μA cm <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	k <sub>obs</sub> / 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>
E1	0 %, 600 s, 500 °C	3,104	7,176	68,19	2,421
E2	2 %, 600 s, 400 °C	3,099	9,625	25,85	2,779
E3	2 %, 300 s, 500 °C	3,138	8,314	71,57	8,347
E4	2 %, 600 s, 500 °C	3,138	1,670	157,2	11,15
E5	2 %, 900 s, 500 °C	3,117	1,433	149,2	10,02
E6	2 %, 600 s, 600 °C	3,081	3,791	55,90	2,983
E7	4 %, 600 s, 500 °C	3,079	3,485	56,05	8,410

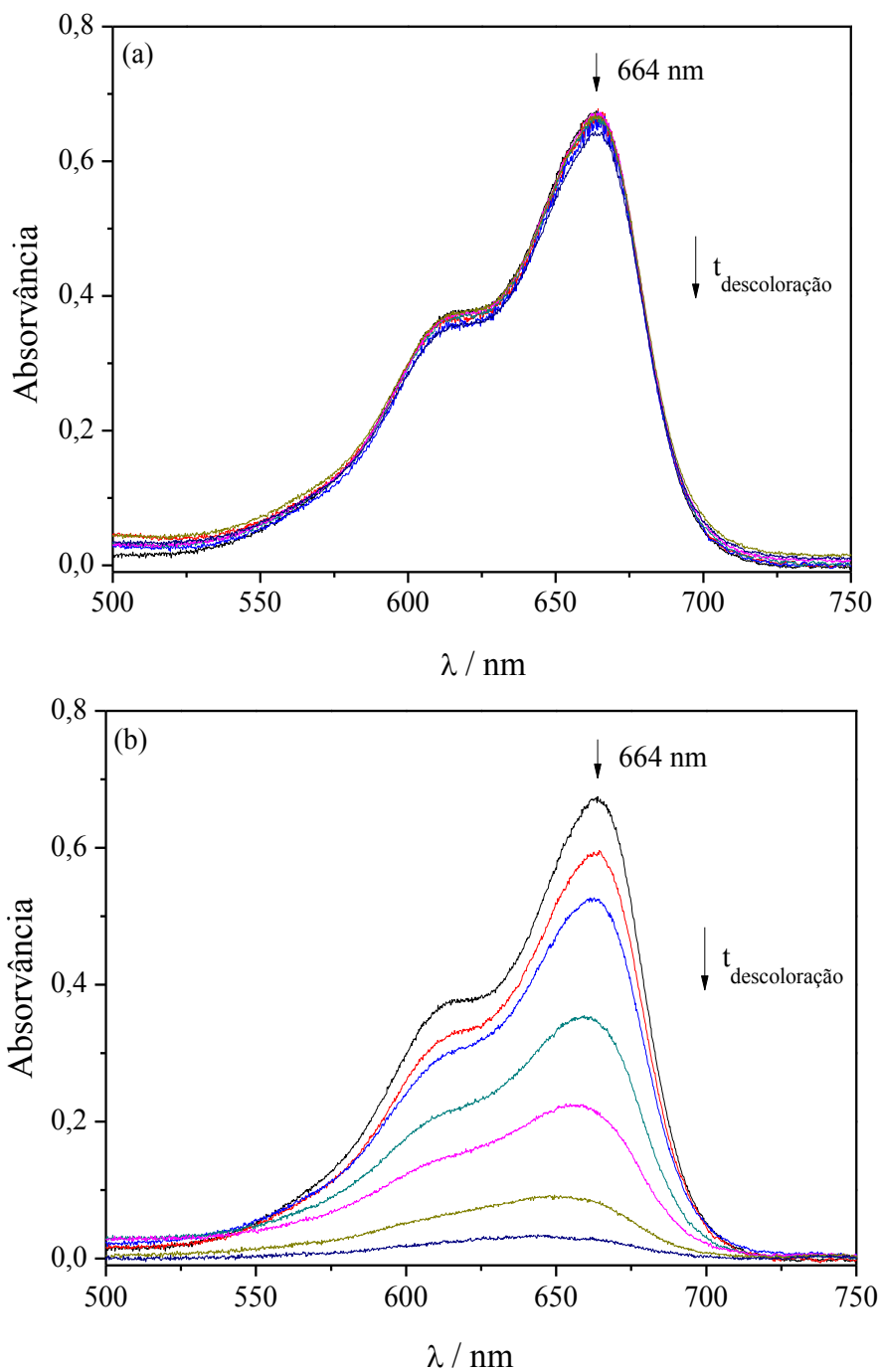
Os fotoeletrodos de ZnO eletrodepositados em meio de prata apresentaram maiores valores de  $k_{obs}/A_{eletroativa}m_{depositada}$  quando comparados ao fotoeletrodo de ZnO puro,  $2,421 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , obtido pela condição de deposição E1 (0 %, 600 s, 500 °C), como verificado pela Figura V.7 e Tabela V.2. Isto se justifica pela presença da prata metálica na superfície de ZnO, quando este semiconductor é irradiado, Equação V.5, a qual atua como removedora de elétrons, Equação V.6, promovendo a transferência interfacial de carga entre o metal (Ag) e o semiconductor (ZnO), viabilizando a separação dos portadores de carga foto gerados ( $h_{BV}^{+}/e_{BC}^{-}$ ) pelo ZnO e, assim, aumentando a eficiência fotocatalítica do material. Além disso, o processo de separação de cargas é intensificado pela aplicação de potencial fixo sob irradiação, gerando um gradiente de potencial capaz de fazer com que os elétrons presentes na superfície do eletrodo de trabalho/ânodo

(FTO/Ag-ZnO) migrem para a superfície do contra eletrodo/cátodo (Pt), reduzindo o oxigênio ao íon radical superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), Equação V.7. Além disso, os buracos fotogerados ( $h_{\text{BV}}^+$ ) presentes na superfície do fotoeletrodo viabilizam a formação dos radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), Equação V.8, os quais são agentes oxidantes extremamente fortes (+ 2,8 V), capazes de oxidar compostos orgânicos, no caso o azul de metileno (MB), Equação V.9, promovendo sua total mineralização para compostos inócuos.<sup>33,34</sup> Todo o processo fotoeletrocatalítico para a descoloração do azul de metileno pode ser melhor interpretado pela Figura V.8 abaixo:



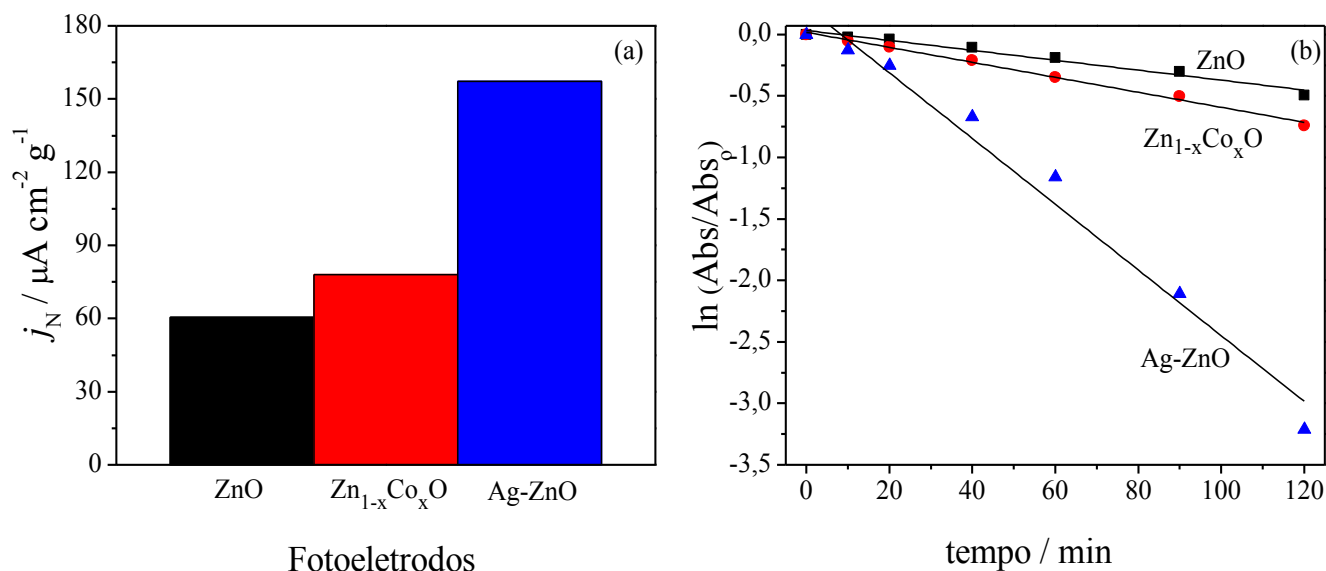
**Figura V.8.** Esquema mostrando as reações que ocorrem dentro do sistema fotoeletrocatalítico, utilizando como fotoanodo filmes eletrodepositados de Ag-ZnO.

Ao analisar os espectros de absorvância das descolorações realizadas eletroquimicamente, Figura V.9 (a), e fotoeletroquimicamente, Figura V.9 (b), utilizando o filme obtido pela condição E4, é possível confirmar a importância da presença da luz UV no processo catalítico. Isto porque, no processo sem interação com a luz UV,  $k_{\text{obs}} = 0,22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , a percentagem de descoloração de MB foi cerca de 20 vezes menor, 4,78 %, que quando comparado ao valor obtido sob irradiação, 96,0 %. Além disso, a partir do estudo da interação entre a Ag e o ZnO no processo fotoeletrocatalítico, foi possível verificar que apenas os portadores de carga foto gerados pela excitação de ZnO ( $h_{\text{BV}}^+ / e_{\text{BC}}^-$ ), são os responsáveis pela descoloração de MB. Isto porque, mesmo que a oxidação da prata tenha proporcionado uma alta densidade de corrente no escuro, em + 0,507 V, principalmente para o eletrodo obtido pela condição E7,  $104,4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , Figura V.4 (f), ao realizarmos a fotoeletrocatalise do azul de metileno, sob esta condição (sem irradiação da luz UV e sob + 0,507 V), a constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) foi de  $0,11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , ou seja, metade do valor da realizada sob +1,0 V, no escuro.



**Figura V.9.** Variações espectrais na descoloração do azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob condição (a) eletroquímica e (b) fotoeletroquímica para o fotoeletrodo E4, obtido pela condição de deposição (2 %, 600 s,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), em função do tempo de irradiação (—) 0 min; (—) 10 min; (—) 20 min; (—) 40 min; (—) 60 min; (—) 90 min e (—) 120 min. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente sob potencial de + 1,0 V.

A diferença significativa na resposta tanto fotoeletroquímica, quanto fotoeletrocatalítica, para a descoloração do azul de metileno, para o fotoeletrodo de Ag-ZnO, quando comparada aos eletrodos de ZnO e  $Zn_{1-x}Co_xO$ , preparados por eletrodeposição, pode ser melhor visualizada pela Figura V.10 (a) e (b), respectivamente.



**Figura V.10.** Comparação entre as respostas (a) fotoeletroquímica e (b) fotoeletrocatalítica, para a cinética de descoloração de  $10,0 \mu mol L^{-1}$  de azul de metileno, sob  $+1,0 V$ ; para os diferentes eletrodos de ZnO, obtidos por eletrodeposição.

Isto indica que a presença de prata na superfície de ZnO é mais eficiente para a inibição da recombinação dos portadores de carga foto-gerados por este semiconductor, o que permite maior quantidade de buracos ( $h^+$ ) e elétrons ( $e^-$ ) livres no sistema, para as reações catalíticas e eletroquímicas. Comportamento semelhante, com relação ao efeito da dopagem com cobalto e a segregação com prata, foi obtido para os filmes de ZnO preparados por casting, ou seja, as respostas para os filmes de Ag-ZnO foram melhores que as de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , capítulo III. No entanto, é interessante mencionar que os resultados para os filmes de Ag-ZnO preparados por

casting foram melhores que os obtidos por eletrodeposição. Isto pode ser justificado pela diferença significativa na quantidade de Ag presente no material, em cada técnica de deposição investigada. A percentagem de prata presente na superfície de ZnO dos filmes obtidos por eletrodeposição é cerca de 8x maior quando comparada a dos preparados por casting. Quantidade tão elevada do metal acaba inviabilizando a interação e absorção de luz pelo ZnO e, conseqüentemente, a geração dos portadores de carga responsáveis pelas reações eletroquímicas e catalíticas. Assim, a partir dos estudos realizados neste trabalho, foi possível verificar que os parâmetros percentagem de prata, tempo de deposição e temperatura de tratamento térmico, influenciam significativamente as propriedades dos filmes de Ag-ZnO obtidos por eletrodeposição. As diferentes morfologias das partículas obtidas podem viabilizar maior área superficial disponível e, assim, maior número de sítios ativos disponíveis para reações em superfície, como eletroquímicas e catalíticas. A partir da comparação entre a energia de *band gap* e os valores obtidos de  $k_{obs}$ , foi possível perceber que embora a condição de deposição E4, (2 %, 600 s, 500 °C), tenha apresentado maior valor de  $E_g$  ao material, foi ela quem proporcionou melhores respostas eletroquímicas e catalíticas, dentre as condições analisadas. Isto pode ser justificado pelas imagens obtidas por MEV, as quais indicaram a obtenção de partículas com maior superfície disponível ao utilizar-se esta condição de deposição. Assim, a área superficial disponível foi a propriedade determinante para os eletrodos obtidos no estudo sobre a influência de diferentes parâmetros (percentagem de metal, tempo de deposição e temperatura de tratamento térmico) para a eletrodeposição de Ag-ZnO. A prata metálica segregada na superfície de ZnO possibilita uma melhora significativa na eficiência eletroquímica e catalítica deste óxido. Isto porque este metal atua na diminuição da recombinação dos portadores de carga foto gerados por este óxido semiconductor ao remover e armazenar estes elétrons.

#### V.4. Conclusão

A obtenção de filmes de ZnO com prata segregada em sua superfície foi satisfatoriamente realizada por eletrodeposição, possibilitando a investigação da influência dos parâmetros percentagem de  $\text{AgNO}_3$ , em termos de concentração molar, presente na solução eletrolítica, tempo de deposição e temperatura de tratamento térmico final. As condições de deposição analisadas afetaram as propriedades estruturais, ópticas e morfológicas, bem como superficiais, dos filmes preparados. Dentre as condições investigadas, a realizada em meio com 2 % de  $\text{AgNO}_3$  (21,76 % de Ag), 600 s e tratado a 500 °C, por 1 h, foi a que proporcionou partículas com maior área disponível, como indicado por MEV. Conseqüentemente, esta foi a condição que conferiu maior densidade de fotocorrente,  $157,2 \mu\text{A cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ , assim como maior capacidade fotoeletrocatalítica para a descoloração do azul de metileno,  $11,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ . O sinergismo entre a capacidade da prata em remover elétrons e a aplicação de potencial foram importantíssimos para as respostas obtidas, no intuito de inviabilizar a recombinação dos portadores de carga.

## V.5. Referências Bibliográficas

1. Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H.; *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301.
2. Ahmad, M.; Zhu, J.; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 599.
3. Ali, M.; Winterer, M.; *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 85.
4. Fang, Y.; Wang, Y.; Wan, Y.; Wang, Z.; Sha, J.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12469.
5. Jakani, M.; Campet, G.; Claverie, J.; Fichou, D.; Pouliquen, J.; Kossanyi, J.; *J. Solid State Chem.* **1985**, *56*, 269.
6. Pan, L.; Xu, B.; Tang, J.; Wang, F.; *Micro & Nano Letters*, **2013**, *8*, 378.
7. Tian, J.; Zhang, Q.; Zhang, L.; Gao, R.; Shen, L.; Zhang, S.; Qu, X.; Cao G., *Nanoscale*, **2013**, *5*, 936.
8. Zhang, D.; Pu, X.; Li, H.; Yu, Y. M.; Shim, J. J.; Cai, P.; Kim, S. I.; Seo, H. J.; *Mater. Res. Bull.* **2015**, *61*, 321.
9. Liu, H. R.; Shao, G. X.; Zhao, J. F.; Zhang, Z. X.; Zhang, Y.; Liang, J.; Liu, X. G.; Jia, H. S.; Xu, B. S.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16182.
10. Zheng, Y.; Zheng, L.; Zhan, Y.; Lin, X.; Zheng, Q.; Wei, K.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6980.
11. Grätzel, M.; *Nature* **2001**, *414*, 338
12. Kudo, A.; Miseki, Y.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 253.
13. Liu, X.; Li, F.; Wang, Y.; Jin, H.; Wang, H.; Li, Z.; *Mater. Lett.* **2013**, *94*, 19.
14. Tarwal, N. L.; Patil, P. S.; *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6510.
15. Lincot, D.; *Thin Solid Films* **2005**, *487*, 40.
16. Tena-Zaera, R.; Elias, J. Lévy-Clément, L.; Mora-Seró, I.; Luo, Y.; Bisquert, J.; *Phys. Status Solidi A* **2008**, *205*, 2345.

17. Pauporté, T.; Lincot, D.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3345.
18. Liu, H.; Piret, G.; Sieber, B.; Laureyns, J.; Roussel, P.; Xu, W.; Boukherroub, R.; Szunerits, S.; *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 945.
19. Lide, D. R.; Ed., Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
20. Provazi, K.; Giz, M. J.; Dall'Antonia, L. H.; de Torresi, S. I. C.; *J. Power Sources* **2001**, *102*, 224.
21. Y. Natsume, H. Sakata, *Mater. Chem. Phys.* **78** (2002) 170.
22. Elias, J.; Philippe, L.; Michler, J.; Lévy-Clémen, C.; *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9532.
23. Hsieh, C-T.; Pan, C.; Chen, W-Y.; *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6055.
24. Sanli, A. E.; Kayacan, I.; Uysal, B. Z.; Aksu, M. L.; *J. Power Sources* **195** (2010) 2604
25. Kasmaee, L. M.; Gobal, F.; *J. Power Sources* **2012**, *195*, 165.
26. Jiao, J.; Xia, J.; Qiu, W.; Tang, J.; Li, G.; Kuang, D.; Tong, Y.; Chen, L.; *Electrochim. Acta* **2014**, *136*, 217.
27. Li, Y.; Gong, J.; He, G.; Deng, Y.; *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *134*, 1172.
28. Soci, C.; Zhang, A.; Xiang, B.; Dayeh, S. A.; Aplin, D. P. R.; Park, J.; Bao, X. Y.; Lo, Y. H.; Wang, D.; *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1003.
29. Lupan, O.; Chai, G.; Chow, L.; Emelchenko, G. A.; Heinrich, H.; Ursaki, V. V.; Gruzintsev, A. N.; Tiginyanu, I. M.; Redkin, A. N.; *Phys. Status Solidi A* **2010**, *207*, 1735.
30. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed., Oxford: Oxford, **2006**.
31. Faisal, M.; Bouzid, H.; Harraz, F. A.; Ismail, A. A.; Al-Sayari, S. A.; Al-Assiri, M. S.; *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *263*, 44.
32. Zhai, H.; Wang, L.; Sun, D.; Han, D.; Qi, B.; Li, X.; Chang, L.; Yang, J.; *J. Phys. Chem. Solids* **2015**, *78*, 35.

33. Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9919.
34. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Dentre as condições analisadas para a síntese de ZnO por combustão, a que proporcionou partículas de menor tamanho e, conseqüentemente, melhores respostas eletroquímicas e fotoeletrocatalíticas ao semicondutor, foi aquela em que se utilizou o combustível glicina e tratamento térmico a 500 °C;
- A modificação de ZnO com 2% de Co e tratamento térmico a 600 °C, por 2h (ITO/Zn<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>O\_600 °C), para os eletrodos preparados por casting, foi a condição que possibilitou melhor resposta tanto fotoeletroquímica (132,3  $\mu\text{A cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ ), quanto fotoeletrocatalítica para a descoloração do azul de metileno ( $9,05 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ );
- A condição 2,63 % de Ag e 600 °C foi a que ocasionou em melhor resposta tanto fotoeletroquímica (161,6  $\mu\text{A cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ ), quanto fotoeletrocatalítica ( $15,03 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ ) para a descoloração do azul de metileno para fotoeletrodos de Ag-ZnO, sintetizado por combustão e preparado por casting;
- A eletrodeposição de ZnO dopado com 0,37 % de Co, em 600 s e 400 °C de tratamento térmico final, por 1 h, FTO/Zn<sub>0,9963</sub>Co<sub>0,0037</sub>O, foi a que proporcionou melhor resposta fotoeletrocatalítica para a descoloração tanto do azul de metileno ( $6,70 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ ) quanto do alaranjado de metila ( $5,74 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ ), sob irradiação UV;
- Dentre as condições investigadas para a eletrodeposição de Ag-ZnO, a realizada em meio com 2 % de AgNO<sub>3</sub> (21,76 % de Ag), 600 s e tratado a 500 °C, por 1 h, foi a que mostrou maior densidade de fotocorrente, 157,2  $\mu\text{A cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ , assim como maior capacidade fotoeletrocatalítica para a descoloração do azul de metileno,  $11,15 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ ;

- O tamanho das partículas e a morfologia delas, ou seja, sua área disponível, foram determinante para a eficiência dos filmes obtidos sob as diferentes condições de síntese e métodos de deposição investigados;
- A capacidade da prata em remover e armazenar elétrons é mais eficiente para a inibição da recombinação dos portadores de carga do ZnO, quando comparado à dopagem com cobalto, tanto para eletrodos preparados por casting quanto por eletrodeposição;
- Dentre as condições utilizadas para a síntese de ZnO, Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O e Ag-ZnO, o casting foi o método de deposição que possibilitou melhores respostas aos fotoeletrodos preparados, devido à obtenção de partículas esféricas com menor diâmetro e, conseqüentemente, maior área superficial disponível;

**Tabela 3.** Respostas obtidas para os diferentes fotoeletrodos preparados, em termos de densidade de corrente e constante de velocidade de descoloração do azul de metileno (10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), sob irradiação UV, normalizados pela área eletroativa e massa depositada na superfície do substrato.

Método de deposição	Eletrodo	Condição	$j_N / \mu\text{A cm}^{-2} \text{g}^{-1}$	$k_{\text{obs}} / 10^{-3} \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{g}^{-1} \text{(MB)}$
Casting	ZnO	Glicina, 500 °C	25,15	5,55
	Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O	Zn <sub>0,9793</sub> Co <sub>0,0207</sub> O_600 °C	132,3	9,05
	Ag-ZnO	2,63 % Ag, 600 °C	161,6	15,03
Eletrodeposição	ZnO	600 s, 400 °C	60,56	4,04
	Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O	Zn <sub>0,9963</sub> Co <sub>0,0037</sub> O_400 °C	78,03	6,71
	Ag-ZnO	21,76 % Ag, 600 s e 500 °C	157,2	11,15

## REFERÊNCIAS

1. Zhang, G.; Finefrock, S.; Liang, D.; Yadav, G. G.; Yang, H.; Fang, H.; Wu, Y.; *Nanoscale* **2011**, *3*, 2430.
2. Choudhary, S.; Upadhyay, S.; Kumar, P.; Singh, N.; Satsangi, V. R.; Shrivastav, R.; Dass, S.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 18713.
3. Chen, H. M.; Chen, C. K.; Liu, R-S.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wilkinson, D. P.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5654.
4. Osterloh, F. E.; *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2294.
5. Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446.
6. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D.T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
7. Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S-J.; Morkoç, H.; *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301.
8. Ahmad, M.; Zhu, J.; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 599.
9. Ali, M.; Winterer, M.; *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 85.
10. Fang, Y.; Wang, Y.; Wan, Y.; Wang, Z.; Sha, J.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12469.
11. Tian, J.; Zhang, Q.; Uchaker, E.; Gao, R.; Qu, X.; Zhang, S.; Cao, G.; *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3542.
12. Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5ª ed., Edgar Blucher, **1999**.
13. Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A.; *Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., W. H. Freeman and Company, NY, **2010**.
14. S. Girish Kumar and K. S. R. Koteswara Rao; *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3306.
15. Kumar, S. G.; Rao, K. S. R. K.; *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 3306.

16. Tian, J. J.; Zhang, Q. F.; Zhang, L. L.; Gao, R.; Shen, L. F.; Zhang, S. G.; Qu, X. H.; Cao, G.; *Nanoscale*, **2013**, *5*, 936.
17. Tian, J.; Zhang, Q.; Uchaker, E.; Gao, R.; Qu, X.; Zhang, S.; Cao, G.; *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 3542.
18. Zhang, H.; Chen, G.; Bahnemann, D. W.; *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 5089.
19. Kronawitter, C. X.; Vayssieres, L.; Shen, S.; Guo, L.; Wheeler, D. A.; Zhang, J. Z.; Antoun, B. R.; Mao, S. S.; *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 3889.
20. Nowotny, J.; Sorrell, C.C.; Bak, T.; Sheppard, L.R.; *Sol. Energy* **2005**, *78*, 593.
21. Kudo, A.; Miseki, Y.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253.
22. Woodhouse, M.; Parkinson, B. A.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 197.
23. Cruickshank, A. C. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3863.
24. Mohanty, U. S. *J Appl Electrochem* **2011**, *41*, 257.
25. Malandrino, G.; Blandino, M.; Fragala, M. E.; Losurdo, M.; Bruno, G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9595.
26. Liu, P.; Li, W.; Zhang, J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14279.
27. Dewald, J. F.; *J. Phys. Chem. Solids*; **1960**, *14*, 155.
28. Crespilho, F. N.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr, O. N.; Nart, F. C.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2006**, *1*, 194.
29. Xue, D.; Wang, X.; Ni, H.; Zhang, W.; Xue, G.; *Langmuir* **2009**, *25*, 2248.
30. Gambirasi, A.; Cattarin, S.; Musiani, M.; Vázquez-Gómez, L.; Verlato, E.; *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 8582.
31. Motoyama, M.; Fukunaka, Y.; Sakka, T.; Ogata, Y. H.; *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 205.

32. Carrey, J.; Kahn, M. L.; Sanchez, S.; Chaudret, B.; Respaud, M.; *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2007**, *40*, 71.
33. Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1984.
34. Hwang, C-C.; Wu, T-Y.; Wan, J.; Tsai, J-S.; *Mater. Sci. Eng., B* **2004**, *111*, 49.
35. Sousa, V. C.; Segadães, A. M.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A.; *Int. J. Inorg. Mater.* **1999**, *1*, 235.
36. Elilarassi, R.; Chandrasekaran, G.; *Mater. Sci. Semicond. Process* **2011**, *14*, 179.
37. Xu, C.; Cao, L.; Su, G.; Liu, W.; Qu, X.; Yu, Y.; *J. Alloys Compd* **2010**, *497*, 373.
38. Karunakaran, C.; Rajeswari, V.; Gomathisankar, P.; *Superlattices Microstruct.* **2011**, *50*, 234.
39. Cai, Y.; Fan, H.; Xu, M.; Li, Q; *Colloids Surf., A* **2013**, *436*, 787.
40. Kumar, V. R.; Kavitha, V. T.; Wariar, P. R. S.; Nair, S. U. K.; Koshy, J.; *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 290.
41. Lucilha, A. C.; Afonso, R.; Silva, P. R. C.; Lepre, L. F., Ando, R. A.; Dall'Antonia, L. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2014**, *25*, 1091.
42. Ahn, B. D.; Kang, H. S.; Kim, J. H.; Kim, G. H.; Chang, H. W.; Lee, S. Y.; *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*, 093701.
43. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Bookman. Porto Alegre, **2002**.
44. Cavalheiro, E. T. G.; Ionashiro, M.; Breviglieri, S. T.; Marino, G.; Chierice, G. O. A influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. *Química Nova*. **1995** *18* 305.

45. Matos, J. R.; Miyano, M. H.; Siqueira, L.; Moura, M. F. V.; Luiz, J.M. Ilustração da Influência da Razão de Aquecimento nos Resultados de Termogravimetria. *Química Nova*. **2000** 23, 113.
46. Jenkins, R.; Snyder, R. L. "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry". John Wiley & Sons, Inc., New York, V. 138 **1996**.
47. Ferraro J. R.; Nakamoto, K. *Introductory Raman Spectroscopy*. New York: Academic Press, **1994**.
48. Choppali, U.; Garman, B. P.; *J. Lumin.* **2008**, 128, 1641.
49. Xue, S. W.; Zu, X. T.; Zhou, W. L.; Deng, H. X.; Xiang, X.; Zhang, L.; Deng, H.; *J. Alloys Compd.* **2008**, 448, 21.
50. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, INC: New York, **2001**.
51. Atkins, P.; de Paula, J.; *Physical Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed., Oxford: Oxford, **2006**.
52. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671.