

# Emprego de compósitos híbridos de CdS na fotoclivagem da água para produção de hidrogênio com irradiação de luz visível

Luciana A. Silva<sup>1,2</sup> (PQ)\*, Jina Choi<sup>2</sup> (PG), Wonyong Choi<sup>2</sup> (PQ), Michael R. Hoffmann<sup>2</sup>. [las@ufba.br](mailto:las@ufba.br)

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador-BA 40.170-290.

<sup>2</sup>California Institute of Technology, Pasadena-CA, USA, 91125

Palavras Chave: Fotoclivagem, água, hidrogênio, CdS quântico, luz visível.

## Introdução

O potencial redox da clivagem da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> a pH 7 é -1,23 V ( $\Delta G^{\circ} = +273 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , termodinamicamente desfavorável); entretanto, pode ser conduzida com auxílio de um semiconductor e irradiação UV-vis. CdS é um potencial candidato para desempenhar esse papel por ter energia de band gap 2,4 eV, podendo ser ativado com luz visível, e potenciais de redução das bandas de valência (+1,4 V) e condução (-1,0 V) adequados para conduzir tanto a reação anódica (+0,82 V) quanto a catódica (-0,41 V). Entretanto, CdS com estrutura cúbica, mesmo com auxílio de um co-catalisador, como Pt, não apresenta boa atividade. No entanto, CdS com estrutura cristalina hexagonal tem apresentado eficiência muito superior. Por outro lado, quando dimensões de cristalitos de partículas de semiconductor caem para um raio crítico, < 10 nm, o transporte de carga apresenta comportamento quântico. Como consequência, E<sub>g</sub> torna-se maior (Q-CdS, E<sub>g</sub> = 2,7 eV), o que pode resultar em aumento na fotoeficiência. Na tentativa de melhorar a fotoeficiência na produção de H<sub>2</sub> a partir de soluções aquosas, o presente trabalho propõe combinar CdS(bulk) hexagonal, b-CdS(h), com CdS quântico, Q-CdS, usando Pt como co-catalisador, em duas diferentes configurações: Pt/Q-CdS/b-CdS(h) e Q-CdS/Pt/b-CdS(h).

## Resultados e Discussão

Os compósitos foram preparados seguindo diferentes ordens de deposição. Na primeira configuração, Pt/Q-CdS/b-CdS(h), Q-CdS foi depositado na superfície de b-CdS(h) por precipitação em EtOH, em seguida feita a fotodeposição de Pt. Em outra configuração, Q-CdS/Pt/b-CdS(h), Pt foi fotodepositada diretamente na superfície de b-CdS(h) e em seguida Q-CdS. Os compósitos híbridos foram caracterizados por TEM, XPS, XDR e reflectância difusa. As fotorreações foram conduzidas em atmosfera de N<sub>2</sub> sob irradiação de luz visível ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) e diferentes reagentes de sacrifício: álcool isopropílico (AIP) e S<sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/NaOH. Aliquotas do *headspace* do reator foram coletadas em intervalos de 2h e injetadas num CG com detector de condutividade térmica.

As velocidades médias de produção de H<sub>2</sub> por grama de catalisador estão descritas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Velocidades médias de produção de H<sub>2</sub> em AIP e S<sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/NaOH

| Fotocatalisador   | d[H <sub>2</sub> ]/dt<br>(mmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) |  |
|-------------------|---|--|
|                   | AIP   | S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /NaOH |
| Q-CdS/Pt/b-CdS(h) | 153   | 668  |
| Pt/Q-CdS/b-CdS(h) | 1,8   | 537  |
| Q-CdS/b-CdS(h)    | 3,5   | 201  |
| Pt/b-CdS(h)       | 45  | 412  |
| b-CdS(h)          | 27  | 332  |

Em ambos os sistemas Q-CdS/Pt/b-CdS(h) apresentou maior atividade, enquanto que Pt/Q-CdS/b-CdS(h) é inativo em AIP. As imagens de TEM mostram que na primeira amostra Q-CdS (r = 6 nm) aparece na superfície de b-CdS, enquanto que na segunda não foi possível observar a presença das nanopartículas. Além disso, análise de XPS indica apenas uma espécie de Cd em Q-CdS/Pt/b-CdS(h), enquanto que na amostra Pt/Q-CdS/b-CdS(h) duas espécies de Cd estão presentes, indicando que Q-CdS pode ter sofrido fotocorrosão durante a fotodeposição de Pt. Outra evidência que justifica perda de atividade de Pt/Q-CdS/b-CdS(h) é a presença de Pt<sup>2+</sup> (72,4 eV), confirmada por XPS, enquanto que na primeira amostra Pt<sup>0</sup> (71,0 eV) está presente. Os resultados da Tabela 1 também mostram que Pt/Q-CdS/b-CdS(h) recupera a atividade quando o sistema S<sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/NaOH é usado como reagentes de sacrifício. Neste caso, a solução é fonte de sulfeto e pode repor qualquer S<sup>2-</sup> perdido durante a fotodeposição de Pt. Além disso, a redução de Pt<sup>2+</sup> pode ser favorecida nestas condições. O efeito de Q-CdS também pode ser observado e pode-se concluir que é mais acentuado no sistema contendo AIP.

## Conclusões

Os compósitos de CdS apresentaram alta atividade na fotoclivagem da água comparados aos relatados na literatura, no entanto a ordem de deposição de Q-CdS e Pt e os reagentes de sacrifício são parâmetros essenciais para a boa atividade dos fotocatalisadores.

## Agradecimentos

CAPES, CALTECH