

Obtenção de “H₂ solar” utilizando contra-eletródo de Pt e foto-anodos de TiO₂ e TiO₂ dopado com Fe em célula de compartimentos separados

Reginaldo da S. Santos (PG)¹, Wilaiwan Chanmanee (PQ)², Norma R. de Tacconi (PQ)², Krishnan Rajeshwar (PQ)² e Cláudia Longo (PQ)¹. *clalongo@iqm.unicamp.br

¹ Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas–UNICAMP. C.Postal 6154, 13083-970, Campinas-SP.

² Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Arlington-UTA. TX 76019-0065, USA.

Palavras Chave: TiO₂, dopagem, obtenção fotoeletroquímica de H₂.

Introdução

O TiO₂ é um semicondutor utilizado em diferentes aplicações que envolvem a conversão de energia solar. Com intervalo de banda proibida (E_g) de 3,2 eV apresenta fotoatividade sob radiação UV. Como a inserção de dopantes diminui o E_g, estamos investigando as propriedades e possíveis aplicações TiO₂ e TiO₂ dopado com ferro, TiO₂:Fe, visando obter maior aproveitamento da energia solar.

Resultados e Discussão

O TiO₂ foi obtido pelo método sol-gel a partir da hidrólise de tetra-isopropóxido de titânio, seguido por tratamento hidrotérmico. Para obter as amostras de TiO₂:Fe, a síntese foi realizada na presença de nitrato férrico na razão molar Fe/Ti de 1, 3 e 5%. Após calcinação (450°C, 30 min), o E_g foi estimado em 3,2 eV para o TiO₂; para TiO₂:Fe, o E_g diminuiu de 3,0 para 2,7 eV com o aumento do teor de ferro. Nas amostras preparadas com razão Fe/Ti de 3 e 5% identificou-se a presença de hematita, quantificada como 1,0 e 1,2 wt % pelo método de Rietveld, o que indica a segregação de fases.

Filmes porosos, com espessura de 1,5 µm, foram depositados em eletrodos de vidro a partir de suspensões contendo polietilenoglicol, seguido por tratamento térmico (450°C, 30 min). Os eletrodos apresentaram fotocorrente positiva sob irradiação em solução aquosa de Na₂SO₄. A absorção de energia ≥ E_g promove um elétron para a banda de condução, deixando uma lacuna na banda de valência. Enquanto o elétron é coletado para o circuito externo, a lacuna induz reações de oxidação

na superfície do eletrodo, produzindo corrente positiva. A partir da fotocorrente gerada em função de λ, estimou-se a eficiência de conversão nas curvas de “Incident Photon to Current Conversion Efficiency” (IPCE, Fig. 1). Em Na₂SO₄ o eletrodo de TiO₂ apresentou 6 % de conversão em 350 nm. Eficiência de 60% foi obtida em HCOONa, composto que reage com as lacunas e evita a recombinação das cargas. Os eletrodos de TiO₂:Fe apresentaram IPCE menor que 1%, mesmo em meio de HCOONa.

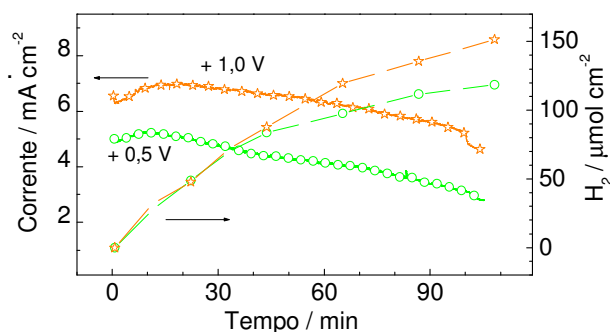


Figura 2. Corrente e produção de H₂ utilizando fotoanodo de TiO₂ e contra-eletródo de Pt.

A atividade dos eletrodos de TiO₂ e TiO₂:Fe como foto-anodos foi investigada utilizando soluções de HCOONa/Na₂SO₄ em célula fotoeletroquímica com os compartimentos anódico (pH 12,5) e catódico (pH 2,5) separados. O gás produzido sobre o contra-eletródo de Pt foi identificado como H₂. A irradiação do foto-anodo de TiO₂, com simultânea polarização a +1,0 V, resultou na produção de 160 µmol/cm² de H₂ no catodo (Fig. 2). Nas mesmas condições, foto-anodos de TiO₂:Fe produziram 40 µmol/cm² de H₂.

Conclusões

Eletrodos de filme poroso de TiO₂ apresentaram excelente desempenho como foto-anodos em célula de compartimentos separados, promovendo a produção de H₂ no catodo. O desempenho inferior dos eletrodos de TiO₂:Fe pode estar relacionado à presença do dopante ou de hematita segregada, que podem atuar como centros de recombinação de cargas e diminuir a eficiência do fotocatalisador.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq, FAPESP e INOMAT.

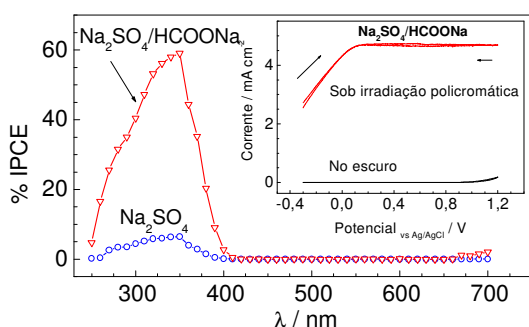


Figura 1. Curvas de IPCE e voltametria cíclica para eletrodo de TiO₂ em soluções aquosas.