

Eletródos de filme poroso de TiO₂:Fe “decorados” com Pt ou CdSe: propriedades fotoeletroquímicas e aplicação na obtenção de H₂

Claudia Longo*¹ (PQ), Reginaldo S.Santos¹ (PG), Haroldo G. Oliveira¹ (PG), Jennifer Hensel² (PG) Robert C. Fitzmorris² (PG), Jin Z. Zhang² (PQ). *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, University of California, Santa Cruz - UCSC, CA 95064. USA.

Palavras Chave: TiO₂, dopagem, CdSe, Pt, produção fotoeletroquímica H₂.

Introdução

O TiO₂ é um semicondutor com alta energia de gap ($E_g \sim 3,2$ eV) que, sob radiação UV, apresenta atividade fotocatalítica decorrente da separação do par elétron/lacuna fotogerado. Embora a dopagem com ferro diminua o E_g , o TiO₂:Fe pode apresentar menor eficiência de conversão que o TiO₂ não dopado, como observado para amostras obtidas por método sol-gel/hidrotérmico. Provavelmente, os dopantes inseridos, ou fases segregadas, atuam como centros de recombinação para o par e^-/h^+ .

Em geral, a deposição de partículas de um metal ou outro semicondutor pode promover a separação e evitar a recombinação das cargas fotogeradas; para TiO₂ dopado relatam-se até efeitos sinérgicos.¹ Visando avaliar esta possibilidade, investigamos as propriedades e aplicações de eletródos de TiO₂:Fe “decorados” com partículas de CdSe ou Pt.

Resultados e Discussão

Os eletródos foram preparados pela deposição de um filme poroso de partículas amarelas de TiO₂:Fe ($\phi \sim 10$ -20 nm) em eletrodo de vidro. Para deposição de Pt, o eletrodo foi colocado em solução de H₂PtCl₆ por 14 h e irradiado por 20 min, o que resultou em um filme cinza. O CdSe foi depositado a partir de um banho contendo Na₂SeSO₃ e sal de Cd complexado com amônio; após 40 h os filmes apresentaram cor laranja. A presença de Pt ou CdSe, uniformemente distribuídos na superfície, foi confirmada por EDX durante análises por MEV; porém, com o microscópio utilizado, não foi possível identificar as partículas nem quaisquer alterações morfológicas.

O CdSe, com $E_g = 1,7$ eV, absorve no visível e atua como sensibilizador para o TiO₂. Para evitar a fotocorrosão anódica em meio aquoso, os estudos foram realizados em eletrólito contendo Na₂SO₃ e Na₂S em pH 9 (“hole scavengers”). Utilizou-se Ag/AgCl como referência; o contra-eletródo de Pt foi separado em um compartimento catódico. Sob luz policromática a 100 mW/cm² a 0,0 V, os valores de corrente apresentados pelos eletródos de TiO₂:Fe não modificado e decorados com Pt ou CdSe corresponderam a 40; 52 e 196 μ A/cm² respectivamente. Da fotocorrente gerada (0,0 V) estimou-se o

IPCE, “Incident Photon to Current Conversion Efficiency” em função do comprimento de onda (Fig.1a). Comparados ao TiO₂:Fe não modificado, os eletródos de TiO₂:Fe decorados com Pt ou CdSe apresentaram maior eficiência de conversão. A corrente gerada pelos fotoanodos irradiados e a +0,2 V também é mais intensa para os eletródos decorados (Fig.1b). Porém, não foi observado o desprendimento de H₂ no contra-eletródo.

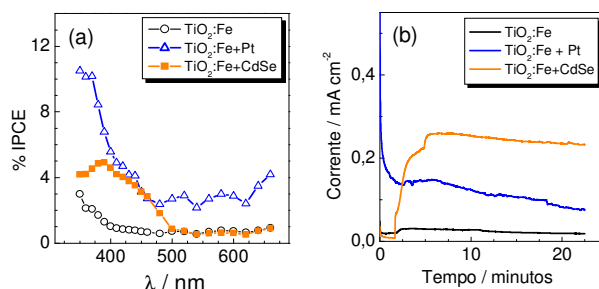


Figura 1. Eletródos em Na₂SO₃/Na₂S aq., pH 9.0: IPCE a 0,0 V (a) e variação da fotocorrente sob aplicação de 0,2 V, sob irradiação policromática (b).

Os eletródos de TiO₂:Fe decorados com Pt também foram investigados em NaClO₄ aquoso, utilizando pH 7 e pH 2 nos compartimentos anódico e catódico. O eletrodo apresentou excelente desempenho como foto-anodo; polarizado acima de 1,6 V promoveu desprendimento de H₂ em profusão sobre o contra-eletródo durante 3 horas.

Conclusões

A baixa atividade fotocatalítica de TiO₂ dopado com ferro pode ser melhorada pela deposição de partículas de Pt ou CdSe, que contribuem na separação e minimizam a recombinação das cargas fotogeradas. Os eletródos de TiO₂:Fe decorados com partículas de Pt, em célula de compartimentos separados, apresentaram excelente desempenho como foto-anodos, possibilitando a produção de H₂ sobre o contra-eletródo de Pt.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq, FAPESP e INOMAT.

¹ Liping Liu, Jennifer Hensel, Robert C. Fitzmorris, Yadong Li, and Jin Z. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 155–160.