



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

Faculdade de Engenharia Mecânica

**CINTHIA CRISTINA CALCHI KLEINER**

**Síntese, caracterização e atividade  
fotocatalítica de óxidos nanoestruturados  
de Ti-Fe-O obtidos por moagem de alta  
energia**

CAMPINAS

2020

**CINTHIA CRISTINA CALCHI KLEINER**

# **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de óxidos nanoestruturados de Ti-Fe-O obtidos por moagem de alta energia**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Coorientador: Dra Nathália Carolina Veríssimo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA CINTHIA CRISTINA CALCHI KLEINER, E ORIENTADA PELO PROF. DR. RODNEI BERTAZZOLI

**CAMPINAS**

**2020**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

K673s Kleiner, Cinthia Cristina Calchi, 1994-  
Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de óxidos nanoestruturados de Ti-Fe-O obtidos por moagem de alta energia / Cinthia Cristina Calchi Kleiner. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.  
Coorientador: Nathália Carolina Veríssimo.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Hematita. 2. Dióxido de titânio. 3. Nanopartículas. 4. Moagem (Beneficiamento de minérios). 5. Fotoeletroquímica. I. Bertazzoli, Rodnei, 1965-. II. Veríssimo, Nathália Carolina, 1987-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Synthesis, characterization and photocatalytic activity of nanostructured oxides of (Ti-Fe-O) obtained by high energy ball milling

**Palavras-chave em inglês:**

Hematite

Titanium dioxide

Nanoparticles

High energy ball milling

Photoelectrochemistry

**Área de concentração:** Materiais e Processos de Fabricação

**Titulação:** Mestra em Engenharia Mecânica

**Banca examinadora:**

Rodnei Bertazzoli [Orientador]

Christiane de Arruda Rodrigues

Talita Mazon

**Data de defesa:** 06-08-2020

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Mecânica

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-1947-1887>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8105395879776485>

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO**

**Síntese, caracterização e atividade  
fotocatalítica de óxidos semicondutores de  
Ti-Fe-O obtidos por moagem de alta  
energia**

Autora: Cinthia Cristina Calchi Kleiner  
Orientador: Prof. Doutor.Rodnei Bertazzoli  
Coorientadora: Dra.Nathália Carolina Veríssimo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

**Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente**  
**Faculdade de Engenharia Mecânica / Universidade Estadual de Campinas**

**Prof. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues**  
**Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas (ICAQF) /**  
**Universidade Federal de São Paulo -UNIFESP**

**Dra.Talita Mazon**  
**Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) / Centro de**  
**Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI)**

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 06 de agosto de 2020.

## **Agradecimentos**

Agradeço ao orientador, Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela oportunidade em conceder o estudo deste trabalho, além do incentivo, confiança e orientação constantes durante o desenvolvimento do mesmo.

A coorientadora, Dra. Nathália Carolina Veríssimo por todo incentivo, disposição e paciência em me ajudar .

Agradeço a banca composta pela Prof. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues e Prof. Dra. Talita Mazon pela contribuição na finalização deste trabalho.

Aos amigos de laboratório: Francini Hesse, Victor Pereira, Jairo Barauna, Luelc Costa, João Batista, Ivanei Pinheiro, Joel Alencar e Matheus Henrique Siqueira pelo companheirismo e contribuições científicas fundamentais.

A Universidade Estadual de Campinas, por ter aberto as portas para a pesquisa desde o início da graduação.

Ao LNNano/CNPEM e toda sua equipe por disponibilizar sua infraestrutura, indispensável para a elaboração do presente mestrado.

A Prof. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues e a sua aluna Juliana Almeida pelas análises de Reflectância Difusa.

Agradeço ao o Centro de Equipamentos e Serviços Multiusuários (CESM-ICAQF) da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), em especial a Prof Dra. Christiane de Arruda e sua aluna Juliane pela análises de reflectância difusa.

Aos meus pais Dirceu Kleiner e Sílvia D.C.Kleiner, por sempre me incentivarem a fazer o melhor.

Ao Eduardo Rocha de Andrade, pela amizade e incentivo diário.

## Resumo

A proposta geral desta dissertação de mestrado consiste em investigar o comportamento fotocatalítico de fotoanodos para aplicação de fotoeletrólise da água ('water-splitting'). Tais eletrodos foram obtidos através de heterojunções de óxidos semicondutores obtidos partir da sinterização de nanopartículas metálicas produzidas pelo processo de moagem por alta energia. Para esse fim, duas ligas metálicas (Ti - 40wt.%Fe e Fe - 22 wt.%Ti) foram elaboradas primeiramente por fusão a arco e depois submetidas ao processo de moagem pelo período de nove horas, no qual a solução de 10 mL de H<sub>2</sub>O D.I, 1 mL de ácido oleico, 1 mL de solução de PEG 25% foi adicionada exercendo o papel de surfactante. A morfologia, o refinamento e as estruturas cristalinas do material obtido do processo de moagem foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Raios-X. Os resultados experimentais demonstraram que o processo resultou em dois conjuntos de partículas, sendo uma delas nanopartículas esféricas unitárias com tamanho médio de 2-6 nm e a outra se caracteriza por aglomerados com morfologia arredondada com tamanho médio de 0,6 µm os quais são decorados por nanopartículas. Foi observado que na composição com maior porcentual de ferro, o processo de moagem resultou em menores tamanhos de partícula. O material obtido foi depositado sobre substrato condutor (TCO) e tratado termicamente a de 600 °C e 850 °C. As técnicas de difração de raio-x e espectroscopia Raman demonstraram que as duas composições com tratamento térmico a 600 °C, resultou nas fases cristalinas rutilo e a hematita. Entretanto, para a temperatura de 850 °C as duas ligas se comportaram de maneira diferenciada. Enquanto a liga Ti - 40wt.%Fe resultou na formação dos óxidos pseudobrookita e rutilo, a liga Fe - 22wt.%Ti houve conversão das partículas metálicas em hematita, rutilo e pseudobrookita. O desempenho fotoeletroquímico foi avaliado em eletrólito de 1M de NaOH e 1M de NaOH + 0,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como hole scavenger. As fotocorrentes foram obtidas sob iluminação utilizando-se de um simulador solar de lâmpada de Xe de 150 W e filtro de 1,5 AM. Observou-se que para as duas composições, a temperatura de 600 °C resultou nos melhores resultados de densidade de corrente (0,45 e 0,40 mA.cm<sup>2</sup> V vs. RHE para Ti - 40wt.% Fe e Fe - 22wt.% Ti, respectivamente), enquanto que na temperatura de 850 °C

tiveram o desempenho de 0,051 e 0,025mA.cm<sup>-2</sup> V vs. RHE para Ti - 40wt.% Fe e Fe - 22wt.% Ti.

**Palavras Chave:** *'water-splitting'*, hematita, moagem por alta energia, dióxido de titânio, nanopartículas.

## Abstract

The general proposal of this master's degree dissertation consists in investigating the photocatalytic behavior of photoanodes for the application in water splitting process. These electrodes were obtained through semiconductor oxide heterojunctions, obtained from the sintering of metallic nanoparticles produced by high energy ball milling process.

For this purpose, two metallic alloys (Ti - 40wt.%Fe and Fe - 22wt.%Ti) were elaborated first by arc melting and then subjected to the grinding process for a period of nine hours, in which a solution (10 mL of H<sub>2</sub>O DI, 1 mL of oleic acid and 1 mL of 25% PEG) was added as a surfactant role. The morphology, refinement and crystalline structures of the processing material of the grinding process were characterized by Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction.

The experimental results showed that the process resulted in two sets of particles, one of which is spherical unitary nanoparticles with an average size of 2-6 nm and the other stands out for clusters with rounded morphology with an average size of 0.6 μm which are decorated by nanoparticles. It was observed that in the composition with the highest percentage of iron, the grinding process resulted in smaller particles sizes.

The material was deposited on a conductive substrate (TCO) and heat treated at 600 °C and 850 °C. The X-Ray diffraction and Raman spectroscopy techniques demonstrated that the two compositions with heat treatment at 600 °C resulted in the crystalline phases of rutile and hematite. However, for the temperature of 850 °C, the two alloys behaved differently. While the Ti - 40wt.%Fe alloy resulted in the formation of pseudobrookite and rutile oxides, the metallic particles from the Fe - 22wt.% Ti alloy were converted into hematite, rutile and pseudobrookite. The photoelectrochemical performance was evaluated in the electrolyte of 1M NaOH and 1M NaOH + 0.5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a hole scavenger. The photocurrents were obtained under illumination by a 150 W Xe lamp simulator and 1.5 AM filter. It was observed that for both compositions, that the temperature of 600 °C resulted in the best results of current density (0.45 and 0.40 mA.cm<sup>-2</sup> vs.RHE for Ti - 40wt.% Ti and Fe - 22wt.%Ti, respectively), while at 850 °C it had the performance of 0,051 and 0,025 mA.cm<sup>-2</sup> vs.RHE for Ti - 40wt.% Ti and Fe - 22wt%.Ti

**Key Words: water-splitting, hematite, high energy ball milling, titanium dioxide, nanoparticles.**

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Teoria de bandas em materiais metálicos, semicondutores e isolantes (Adaptado de BOTT, 1988).....	25
<b>Figura 2:</b> Posições de bordas de bandas de diversos semicondutores em contato com eletrólito aquoso em pH = 0 em relação ao potencial padrão de hidrogênio NHE (Adaptado de TAMIRAT et al., 2016). .....	28
<b>Figura 3:</b> Camada de depleção na região de interface eletrólito/semicondutor, onde a) Semicondutor tipo-n, b) Semicondutor tipo-p (BOTT., 1998).....	29
<b>Figura 4:</b> Figura esquemática do processo de <i>water-splitting</i> sob um semicondutor (Adaptado de ABE, 2010). .....	30
<b>Figura 5:</b> Fases cristalinas encontradas no dióxido de titânio: (a) Rutilo (tetragonal), (b) Brookita (ortorrômbica), e (c) Anatase (tetragonal) Adaptado de (MOELLMANN, 2012). .....	32
<b>Figura 6:</b> Célula unitária da Hematita (esquerda) e sua face octaédrica (direita) (SIVULA et al., 2011) .....	34
<b>Figura 7:</b> Mecanismo de alinhamento da Energia de Fermi da heterojunção entre TiO <sub>2</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Adaptado de LIU et al., 2015) .....	37
<b>Figura 8:</b> Colisão das bolas no pó durante o processo de moagem. (Adaptado de SURYANARAYANA, 2001) .....	39
<b>Figura 9:</b> Fluxograma representando as 4 etapas de trabalho e as respectivas caracterizações empregadas em cada uma delas .....	43
<b>Figura 10:</b> Forno a arco utilizado para elaboração das ligas metálicas.....	45
<b>Figura 11:</b> Lingote elaborado após o processo de fusão à arco.....	46
<b>Figura 12 :</b> Difratorômetro Bruker, modelo D8- Advance .....	47
<b>Figura 13:</b> Microscópio eletrônico de varredura modelo: Quanta 650 FEG, marca FEI. ....	48
<b>Figura 14:</b> Moinhos utilizados para o processo de moagem onde (a) moinho de bolas da marca TECNAL. Utilizado para realizar a pré-moagem do material de partida e (b) moinho de alta energia Marca Restch, modelo EMAX .....	49
<b>Figura 15:</b> Elementos de moagem : liga reduzida a pó, esferas e jarro.....	50

<b>Figura 16:</b> Pasta obtida após a moagem de alta energia do material durante 9 horas na presença de 4 ml de solução .....	50
<b>Figura 17:</b> (a) Microscópio eletrônico de transmissão marca FEI, modelo JEM 2100F e (b) Microscópio eletrônico de transmissão.....	52
<b>Figura 18:</b> Equipamentos utilizados para preparação do <i>Grid</i> de microscopia eletrônica de transmissão, onde (a) fonte de plasma por oxigênio, utilizado para carregar o <i>grid</i> e (b) plasma-Cleaner, ambos pertencentes ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM). .....	53
<b>Figura 19:</b> Diagrama de fases do sistema Titânio- Ferro (Adaptado de KAUFMAN e NESOR., 1978).....	59
<b>Figura 20:</b> (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura da liga Ti - 40wt.% Fe e, (b) alta magnificação da microestrutura dendrítica. ....	59
<b>Figura 21:</b> Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectro de EDS para a liga Ti - 40wt.% Fe na região de solução sólida .....	60
<b>Figura 22:</b> Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectro de EDS para a liga Ti - 40wt.% Fe na região (a) precipitados de hastes eutéticas e (b) morfologia dendrítica primária.....	61
<b>Figura 23:</b> Difratoograma de raio-X (DRX) da liga Ti - 40wt.% Fe .....	62
<b>Figura 24:</b> Difratoograma de raios-X (DRX) da liga Ti - 40wt.% Fe submetida a nove horas do processo de moagem de alta energia com velocidade de 1000 rpm .....	63
<b>Figura 25:</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra Ti - 40wt.% Fe após moagem por 9 horas revelando a presença de aglomerados de forma irregular levemente arredondada. ....	64
<b>Figura 26:</b> Histograma da distribuição de tamanho de aglomerados da liga Ti - 40wt.% Fe.....	65
<b>Figura 27:</b> Microscopia Eletrônica de transmissão (TEM) da liga Ti - 40wt.% Fe após processo de moagem onde (a) agregado constituído de partículas pequenas, médias e grandes e (b) nanopartículas obtidas pelo processo de moagem.....	65
<b>Figura 28:</b> Histograma da distribuição de tamanho de nanopartículas da liga Ti - 40wt.% Fe.....	66
<b>Figura 29:</b> Análise de EDS para um aglomerado de partículas metálicas obtido pela moagem da liga Ti - 40wt.% Fe .....	67
<b>Figura 30:</b> Imagem por TEM no modo <i>Dark Field</i> da liga Ti - 40wt% Fe após processo de moagem de alta energia .....	67

<b>Figura 31:</b> Análise térmica do material de moagem proveniente da liga Ti - 40wt.% Fe .....	68
<b>Figura 32:</b> Eletrodos elaborados por nanopartículas metálicas obtidas pela moagem de alta energia da liga Ti - 40wt.% Fe de (a) sinterizado a 600 °C e (b) sinterizado a 850 °C .....	69
<b>Figura 33:</b> Difratoograma proveniente do substrato TCO, considerado como ‘branco’ para as demais análises .....	70
<b>Figura 34:</b> Difratoogramas dos filmes finos provenientes da liga Ti - 40wt.% Fe tratados por 30 minutos em diferentes temperaturas. ....	70
<b>Figura 35:</b> Espectroscopia Raman dos filmes finos provenientes da liga Ti - 40wt.% Fe tratados por 30 minutos na temperatura de 600 °C (curva preta) e 850 °C (curva vermelha) .....	73
<b>Figura 36:</b> Espectro de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras provenientes da liga Ti - 40wt.% Fe sinterizadas em 600 °C (curva preta) e 850 °C (curva vermelha).....	75
<b>Figura 37:</b> Tauc plot do espectro de absorvância para os filmes finos provenientes da amostra Ti - 40wt.% Fe tratados em diferentes temperaturas (600 °C e 850 °C). ....	76
<b>Figura 38:</b> Densidade de corrente em função do potencial para a amostra tratada em 600 °C avaliada em eletrólito de 1M de NaOH sob iluminação frontal simulada 1,5 A.M (curva vermelha) e sem iluminação (curva preta) .....	78
<b>Figura 39:</b> Densidade de corrente em função do potencial para a amostra tratada em 850 °C avaliada em eletrólito de 1M de NaOH sob iluminação frontal simulada de 1,5 de A.M (curva vermelha) e sem iluminação (curva preta). ....	79
<b>Figura 40:</b> Curva densidade de corrente em função do potencial para amostra tratada em 600 °C avaliada em 1M NaOH e em 1M NaOH + 0,5M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sob iluminação solar simulada. ....	82
<b>Figura 41:</b> Curva densidade de corrente em função do potencial para amostra tratada em 850 °C avaliada em NaOH 1M e em 1M NaOH + 0,5 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sob iluminação solar simulada. ....	84
<b>Figura 42:</b> Eficiência de separação de cargas na superfície ( $\eta_{cat}$ ) dos fotoanodos elaborados a partir da liga Ti - 40wt.% Fe tratadas termicamente nas temperaturas de 600 e 850 °. ....	85
<b>Figura 43:</b> Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelando matriz e precipitados globulares. ....	87

<b>Figura 44:</b> Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde se observa a microestrutura da amostra e sua respectiva análise química por espectro de EDS para a liga Fe - 22wt.% Ti onde (a) análise química realizada na matriz e (b) análise química realizada nos precipitados.....	88
<b>Figura 45:</b> Difratoograma da liga Fe - 22wt.% Ti após forno de fusão a arco.....	89
<b>Figura 46:</b> Difratoograma das partículas metálicas obtidas pelo processo de moagem de alta energia da liga Fe - 22wt.% Ti com velocidade de rotação de 1000 rpm.....	90
<b>Figura 47:</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra Fe - 22wt.% Ti após 9 horas de moagem.....	90
<b>Figura 48:</b> Histograma da distribuição de tamanho de grãos da liga Fe - 22wt.% Ti. ....	91
<b>Figura 49:</b> Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra Fe - 22wt.% Ti após ser submetida à 9 horas de moagem.....	92
<b>Figura 50:</b> Histograma da distribuição de tamanho de nanopartículas da liga Fe - 22wt.% Ti .....	92
<b>Figura 51:</b> Análise de TEM-EDS para um aglomerado de partículas metálicas obtidas pela moagem da liga Fe - 22wt.% Ti .....	93
<b>Figura 52:</b> Imagem por TEM no modo <i>Dark Field</i> da liga Fe - 22wt.% Ti após processo de moagem de alta energia onde (a) aglomerado 1 (b) aglomerado 2 e (c) detalhes da organização preferencial dos cristalitos.....	94
<b>Figura 53:</b> Análise térmica do material de moagem proveniente da liga Fe - 22wt.% Ti.....	95
<b>Figura 54:</b> Eletrodos elaborados por nanopartículas metálicas obtidas pela moagem de alta energia da liga Fe - 22wt.% Ti onde (a) sinterizado em 600 °C e (b) sinterizado em 850 °C. ....	96
<b>Figura 55:</b> Difratoogramas dos filmes finos provenientes da liga Fe - 22wt.% Ti tratados por 30 minutos na temperatura de 600 °C (preto) e 850 °C (vermelho). ....	97
<b>Figura 56:</b> Espectroscopia Raman dos filmes finos provenientes da liga Fe - 22wt.% Ti tratados por 30 minutos na temperatura de 600 °C (curva preta) e 850 °C (curva vermelha).....	98
<b>Figura 57:</b> Espectro de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras provenientes da liga Fe - 22wt.% Ti sinterizadas em 600 °C (curva preta) e 850 °C (curva vermelha).....	100
<b>Figura 58:</b> Tauc plot do espectro de absorvância para os filmes finos provenientes da amostra Fe - 22wt.% Ti sinterizadas em 600 °C (curva preta) e 850 °C (curva vermelha). ....	101

- Figura 59:** Densidade de corrente em função do potencial para a amostra tratada a 850 °C avaliada em eletrólito de 1M de NaOH sob iluminação frontal simulada de 1,5 de A.M (curva vermelha) e sem iluminação (curva preta) .....102
- Figura 60:** Densidade de corrente em função do potencial para a amostra tratada a 850 °C avaliada em eletrólito de 1M de NaOH sob iluminação frontal simulada de 1,5 de A.M (curva vermelha) e sem iluminação (curva preta) .....103
- Figura 61:** Curva densidade de corrente em função do potencial para amostra tratada em 600 °C avaliada em 1M NaOH e em 1M NaOH + 0,5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob iluminação solar simulada.....105
- Figura 62:** Curva densidade de corrente em função do potencial para amostra tratada em 850 °C avaliada em 1M NaOH e em 1M NaOH + 0,5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob iluminação solar simulada).....106
- Figura 63:** Eficiência de separação de cargas na superfície ( $\eta_{cat}$ ) dos fotoanodos elaborados a partir da liga Fe - 22wt.% Ti tratadas termicamente nas temperaturas de 600 °C e 850 °C).....107

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Grau de pureza e procedência dos materiais de partida utilizados).....	44
Tabela 2: Composição química nominal das amostras.....	44
Tabela 3: Bandas Raman características para óxidos de titânio e de ferro (ORENDORZ et al., 2006; JUBB et al., 2010). ....	72
Tabela 4: Resumo dos resultados obtidos nas análises fotoeletroquímicas das fotoanodos provenientes da liga Ti - 40wt.% Fe sinterizados nas diferentes temperaturas de 600 °C e 850 °C .....	80
Tabela 5: Comparativo entre as densidades de corrente reportadas neste trabalho para os fotoanodos elaborados a partir da liga Ti - 40wt.% Fe e os valores reportados para hematita, rutilo e pseudobruquita puros reportados na literatura. ....	81
Tabela 6: Coeficiente de eficiência catalítica para as amostras provenientes da liga Ti - 40wt.% Fe tratadas termicamente em 600 °C e 850 °C.....	85
Tabela 7: Resumo dos resultados obtidos nas análises fotoeletroquímicas das fotoanodos provenientes da liga Fe - 22wt. % Ti sinterizados nas diferentes temperaturas de 600 °C e 850 °C .....	103
Tabela 8: Comparativo entre as densidades de corrente reportadas neste trabalho para os fotoanodos elaborados a partir da liga Ti - 40wt.% Fe e os valores reportados para hematita, rutilo e pseudobruquita puros reportados na literatura .....	104
Tabela 9: Valores comparativos de $J_{H_2O}$ , $J_{H_2O_2}$ e $\eta_{cat}$ provenientes da liga Fe - 22wt.% Fe tratadas termicamente em 600 °C e 850 °C.....	107

## Lista de Abreviaturas e Siglas

**EG** – Energia de *band-gap*

**e-** - Elétron

**h+** - Buraco

**SC** - Semicondutor

**h $\nu$**  - energia

**eV** – elétron-volt

$\lambda$  – comprimento de onda

**q** – carga do elétron

**$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - hematita

**BC** – Banda de condução

**BV** – Banda de valência

**DRS-UV-Vis** – Espectroscopia de UV-Vis com reflectância difusa (*UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy*)

**EDS** – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*)

**Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>** - Pseudobruquita

**FTO** – fluorine doped tin oxide

**H<sub>2</sub>** – Hidrogênio

**NaOH** – Hidróxido de sódio

**NHE** – Eletrodo normal de Hidrogênio

**O<sub>2</sub>** – Oxigênio

**PEG** – Polietilenoglicol

**SEM** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**TCO** – *Transparent conductive oxide*

**TEM** – Microscopia Eletrônica de Transmissão

**TiO<sub>2</sub>** – dióxido de titânio

**UV** – Ultravioleta

**UV-Vis**– Ultravioleta-visível

**XRD** – Difração de raios-X (*X-ray diffraction*)

# Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Energia solar e combustíveis a base de hidrogênio.....	23
3.2. Materiais semicondutores e as suas propriedades.....	24
3.3. Fotocatálise Heterogênea em <i>Water - splitting</i> .....	26
3.4. Propriedades e atividade fotocatalítica do TiO <sub>2</sub> .....	31
3.5. Propriedades e atividade fotocatalítica da $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :.....	34
3.6. Propriedades e atividade fotocatalítica da Pseudobruquita.....	35
3.7. Heterojunções semicondutor-semicondutor.....	36
3.8. Síntese de nanopartículas por Moagem de alta energia (MAE).....	38
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	43
4.1. Preparação e caracterização das ligas fundidas.....	44
4.1.1. Preparação da matéria prima para a fusão.....	44
4.1.2. Obtenção dos lingotes por fusão a arco voltaico.....	45
4.1.3. Análise metalográfica.....	46
4.1.4. Difração de Raios-X (DRX).....	47
4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
4.2. Síntese e caracterização de nanopartículas obtidas pelo processo de moagem de alta energia.....	48
4.2.1. Moagem de alta energia (MAE).....	48
4.2.2. Difração de Raios-X (DRX).....	50
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	51
4.2.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).....	53
4.3. Elaboração e caracterização dos filmes finos.....	53
4.3.1. Preparo dos filmes finos.....	53
4.3.1. Difração de Raios-X (DRX).....	54
4.3.3. Espectroscopia Raman.....	54

4.3.4. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis.....	55
4.4. Atividade fotocatalítica .....	55
4.4.1. Voltametria linear .....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1. Liga Ti-40wt%Fe.....	57
5.1.1. Caracterização do material após a fusão.....	57
5.1.2. Caracterização do material após o processo de moagem de alta energia .....	62
5.1.3. Caracterização dos filmes finos .....	68
5.2.4. Caracterização fotoeletroquímica .....	77
5.2. Liga Fe-22wt%Ti.....	86
5.2.1. Caracterização do material após a fusão.....	86
5.2.2. Caracterização do material após o processo de moagem de alta energia .....	89
5.2.3. Caracterização dos filmes finos .....	96
5.2.4. Caracterização fotoeletroquímica .....	101
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	109
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	111

# 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda das necessidades energéticas globais e o efeito ambiental negativo ocasionado pelo uso de combustíveis a base de fontes fósseis faz com que a busca por energias de fontes renováveis seja um dos maiores desafios das próximas gerações. Dentre as principais tecnologias em desenvolvimento, ressalta-se o uso da luz solar como energia motriz para a obtenção de hidrogênio a partir da fotólise da água, processo conhecido como “*water-splitting*”, o qual consiste basicamente na dissociação da molécula de água para evolução de gases oxigênio e hidrogênio (YANG et al., 2014; BORA et al., 2013; MONIZ et al., 2015).

A produção de hidrogênio tem ganhado atenção por ser um combustível abundante, de alta eficiência e livre da emissão de poluentes (AHMAD et al., 2015). Apesar de existirem diferentes opções para a geração de H<sub>2</sub>, atualmente apenas 5% da produção mundial provém de fontes renováveis, sendo que o restante deriva-se de origens fósseis (GUO et al., 2009). Desta forma, o processo de “*water-splitting*” para produção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> sobre um fotocatalisador à base de óxidos semicondutores utilizando energia solar se destaca como uma alternativa promissora para a produção renovável e limpa deste gás. (SCHLÖGL, et al., 2013).

Desde o trabalho pioneiro de Fujishima e Honda em 1972, onde os autores reportaram a quebra fotoeletroquímica da água utilizando eletrodos de TiO<sub>2</sub> para a evolução de hidrogênio (FUJISHIMA e HONDA., 1972), o TiO<sub>2</sub> se destaca como um material promissor dentre os demais óxidos devido suas características únicas tais como elevada estabilidade térmica e química em uma ampla faixa de pH, insolubilidade em água, baixo custo de produção e baixa toxicidade, levando este material a ser considerado como um dos mais atrativos para aplicações que envolvam processos fotocatalíticos (KHAN et al., 2002). Contudo, este material é ativado majoritariamente através da luz ultravioleta (UV) que correspondente a apenas 5% do espectro solar. Neste contexto, novas alternativas devem ser investigadas de forma que ocorra a diminuição da energia de *band-gap* deste material levando a um deslocamento da sua fotoatividade para a região do visível, aumentando a eficiência de conversão energética do mesmo (SOUZA., 2009; KHAN et al., 2002).

Diversos estão sendo os esforços para suprir as limitações deste e de demais óxidos, dentre tais estratégias cita-se: nanoestruturação (SIVULA et al., 2011), deposição de metais nobres (KITANO et al., 2007), heterojunções com outros óxidos semicondutores (LIU et al., 2015; WANG et al., 2014; BASSI et al., 2016), entre outras. Dentre os óxidos mais utilizados para aprimorar as propriedades do  $\text{TiO}_2$  a partir de uma heterojunção, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), se resalta como um dos materiais mais favoráveis, devido ao seu baixo custo, elevada estabilidade térmica e química, elevada absorção no visível, baixa toxicidade, além de ser abundante na crosta terrestre (GONÇALVES et al., 2011). Apesar disso, a performance da hematita é limitada devido ao posicionamento da banda de condução ser impróprio para a evolução de  $\text{H}_2$ , além da curta distância de difusão das lacunas 2 - 4 nm levando a uma rápida recombinação do par elétron-lacuna. (BAHNEMANN et al., 2018).

A combinação dos óxidos  $\text{TiO}_2$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como uma heterojunção nanoestruturada tem-se demonstrado como uma promissora possibilidade para favorecer a absorção no visível além de impedir a rápida recombinação de pares elétron-lacuna, favorecendo a presença de sítios ativos para aprimorar a atividade fotocatalítica (WANG et al., 2014; LIU et al., 2015; DENG et al., 2019; PENG et al., 2010).

Geralmente, a síntese destes nanomateriais empregam rotas convencionais como sol-gel, hidrotérmica, solvotérmica, precipitação, entre outras. Estes métodos habituais utilizam severas condições termodinâmicas, possuem elevado tempo de reação, além de usarem reagentes tóxicos como os solventes orgânicos (SUBRAMONIAN et al., 2017, CARNEIRO et al., 2014). Desta forma, uma técnica de síntese que seja simples, ecologicamente amigável, barata e que possa produzir material em um alto rendimento é um dos desafios da nanotecnologia. Neste cenário a técnica de moagem por alta energia (MAE), destaca-se perante as outras rotas de síntese, uma vez que possui o baixo custo laboratorial, é considerada como uma técnica ecológica pois não utiliza reagentes tóxicos, possui simples operação, além de ter alto rendimento de produção, podendo ser empregada também para produzir materiais em escala industrial ( YADAV et al., 2012; LYSENKO et al, 2018., KAHIMBI et al, 2018.; CARNEIRO et al., 2014). Estas características fazem com que a MAE seja uma poderosa alternativa para produção de materiais na escala nanométrica, podendo sintetizar fotocatalisadores de alta eficiência (CARNEIRO et al., SUBRAMONIAN et al., 2017).

Neste contexto, este trabalho tem como propósito desenvolver uma nova rota de síntese de nanopartículas metálicas de óxido de titânio e ferro a partir da técnica de moagem de alta energia. Tal técnica possibilita a obtenção de nanopartículas a partir de ligas metálicas, previamente obtidas pelo processo de fusão a arco. Para essa finalidade, ligas de composições Ti- 40wt.%Fe e Fe - 22wt.%Ti foram escolhidas para serem submetidas a moagem de alta energia fornecendo como resultados nanopartículas as quais serão o foco do estudo da presente dissertação. As nanopartículas obtidas das duas ligas foram utilizadas para a confecção de eletrodos a partir da técnica de *drop-casting* e submetidos a tratamento térmico a fim de promover a conversão das mesmas em óxidos semicondutores. Os eletrodos foram caracterizados em relação a sua composição e morfologia por técnicas como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e reflectância difusa na região do UV-Vis. Em relação às atividades fotoeletroquímicas, os eletrodos foram submetidos à análise de fotocorrente. Para tanto, foram irradiados sob condições padrão de AM 1,5 e 100 mW.cm<sup>2</sup> em solução de 1M NaOH em um potenciostato/galvanostato. O desempenho fotoeletroquímico dos fotoanodos foram examinados e comparados em relação a sua eficiência no processo de *'water-splitting'* para evolução de H<sub>2</sub>.

## 2 OBJETIVOS

A proposta geral desta dissertação de mestrado consiste em compreender a existência de diferentes fases intermetálicas presentes nas diferentes ligas metálicas (Ti - 40wt.%Fe e Fe - 22-wt.%Ti) e o papel das mesmas em relação a influência no produto de moagem de alta energia (MAE) e, posteriormente, na transformação de fase destas nanopartículas metálicas em óxidos semicondutores quando submetidas a tratamento térmico. Por fim, o trabalho visa investigar o comportamento fotoeletroquímico destes materiais nanoestruturados a base de Ti e Fe para a foto-eletrólise da água (*'water-splitting'*), correlacionando a presença destes óxidos semicondutores com a caracterização fotoeletroquímica de fotoanodos elaborados com os mesmos.

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

- Elaboração e caracterização das ligas metálicas: Ti - 40wt.%Fe e Fe - 22wt.%Ti;
- Desenvolvimento de um processo de moagem de alta energia que vise reduzir as ligas metálicas em partículas com extensões nanométricas;
- Elaborar filmes finos a partir da deposição das nanopartículas metálicas pelo método de *drop-casting* no substrato condutor de TCO;
- Estudar e selecionar as temperaturas de sinterização utilizadas nos filmes finos, a fim de obter fotoanodos compostos de óxidos semicondutores;
- Avaliar a influência da temperatura de sinterização na formação de diferentes óxidos semicondutores e realizar a caracterização óptica destes;
- Caracterizar a performance destes fotoanodos em aplicações fotoeletroquímicas em eletrólito de 1M de NaOH e 1M NaOH + 0,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada como *"hole-scavenger"*) com simulador solar com filtro de 1.5AM e 100mW.cm<sup>2</sup> e por fim, calcular a eficiência catalítica de superfície destes fotoanodos.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Energia solar e combustíveis a base de hidrogênio

Atualmente aproximadamente 90% da energia global provém de fontes baseadas em combustíveis de carbono como o carvão, óleo e gás natural (MONIZ et al., 2014). Estas fontes, além de não serem renováveis, são grandes poluentes ambientais, devido as reações de combustão. Com a crescente demanda global de energia e com todos os problemas relacionados a ela, o maior desafio desta e das próximas gerações é o desenvolvimento de fontes energéticas que sejam renováveis para substituir a utilização de combustíveis fósseis. Desta forma, deseja-se obter novas opções que sejam baratas, abundantes, amplamente distribuídas geograficamente e que sejam ambientalmente amigáveis. Dentre as poucas opções que podem atender a estes requisitos, a luz proveniente do sol é a mais atraente (GUST et al., 2009; BORA et al., 2013; MONIZ et al., 2015).

O sol é capaz de fornecer energia para a superfície terrestre a uma taxa de aproximadamente  $1,2 \times 10^5$  TW, sendo este valor é de 4 ordens de magnitude maior que a taxa de uso de energia utilizada atualmente no globo no período de um ano. Apesar de existirem métodos para conversão de energia solar em energia elétrica, atualmente a porção de eletricidade gerada a partir da luz solar não concorre com a dos combustíveis fósseis. Além disso, novas técnicas de armazenamento de energia solar são necessárias, uma vez que a radiação solar incidente é variável devido a diversos fatores como estação do ano e condições climáticas. Contudo, no momento, ainda não existem métodos de produção e armazenamento de energia solar que são competitivos com os provenientes de fontes fósseis (GUST et al, 2009).

O hidrogênio ( $H_2$ ) tem sido investigado como uma alternativa promissora para a geração de energia limpa e livre de carbono. É o elemento químico mais abundante no universo, sendo encontrado em aproximadamente 70 % da superfície terrestre (RIFKIN., 2003), porém não pode ser encontrado livre na natureza devido a sua característica quimicamente ativa, combinando-se facilmente com outros elementos como o oxigênio, formando água e outros compostos (RIFKIN., 2003; LORENZI., 2012). O mesmo, por

ser um vetor energético, pode ser produzido por diferentes matérias primas desde fontes fósseis como o petróleo e o gás natural, até fontes renováveis como água e biomassa. Apesar das diferentes opções de produção, no presente, a maior parte do H<sub>2</sub> consumido mundialmente provém de fontes fósseis e apenas 5% são obtidos a partir de fontes renováveis (GUO et al, 2009). Atualmente, devido à alta disponibilidade e aos preços acessíveis, a produção do hidrogênio ocorre principalmente pelo processo conhecido como reforma a vapor de combustíveis, principalmente do gás natural via reforma do metano. Neste processo, hidrocarbonetos são submetidos à elevadas temperaturas onde reagem formulando uma mistura de gases os quais contém majoritariamente o gás hidrogênio (TURNER. J.A., 2004; LORENZI., 2012).

No contexto de alternativas renováveis, a fotoeletrolise da água tem ganhado atenção como uma das tecnologias mais promissoras para suprir as demandas energéticas, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis, além de contribuir para a redução de gases tóxicos na atmosfera (LI, et al, 2016; BORA et al 2013, HEEGER, 2012). Este processo utiliza a energia solar e um fotocatalisador para dissociar a molécula da água, evoluindo gás hidrogênio, onde diferente dos processos convencionais, não gera emissão de dióxido de carbono, tornando a técnica ambientalmente amigável (AHMAD et., 2015). Para viabilizar a fotodecomposição da água é necessário a utilização de um material semicondutor para desenvolver o processo de fotocatalisador, sendo capaz de absorver fótons provenientes da luz solar e convertê-los em elétrons para a reação de dissociação da molécula de água e evolução de gás hidrogênio.

### **3.2 Materiais semicondutores e as suas propriedades**

A condução eletrônica ocorre de formas distintas em materiais metálicos e em semicondutores, e podem ter suas propriedades elucidadas a partir do modelo de bandas observado na Figura 1. A banda com menor energia e que possui orbitais preenchidos é denominada banda de valência (BV), enquanto a banda com maior energia e que possui seus orbitais livres é conhecida como banda de condução (BC); o intervalo que separa as mesmas é conhecido como energia proibida ou energia de “*band-gap*” (E<sub>G</sub>), definida em elétron-volts (eV) (CALLISTER., 2007; FIERRO., 2005; BOTT., 1998). Na Figura 1,

nota-se que os sólidos metálicos possuem as bandas de valência e de condução sobrepostas, formulando um estado contínuo de energia. Desta forma, devido a sobreposição das bandas, materiais metálicos necessitam de uma baixa energia de ativação para os elétrons se deslocarem para os orbitais vazios, por isso, exibem elevada mobilidade elétrica (RAJESHWAR., 1997; BOCARSLY., 1996). Por outro lado, os materiais isolantes apresentam uma larga separação entre as bandas (elevada  $E_G$ ), assim, os elétrons não podem ser promovidos da banda de valência à de condução. Já, os materiais semicondutores, apresentam um valor intermediário de  $E_G$ , de forma que um elétron pode ser promovido para a banda de condução (RAJESHWAR.,1997; BOTT., 1988).

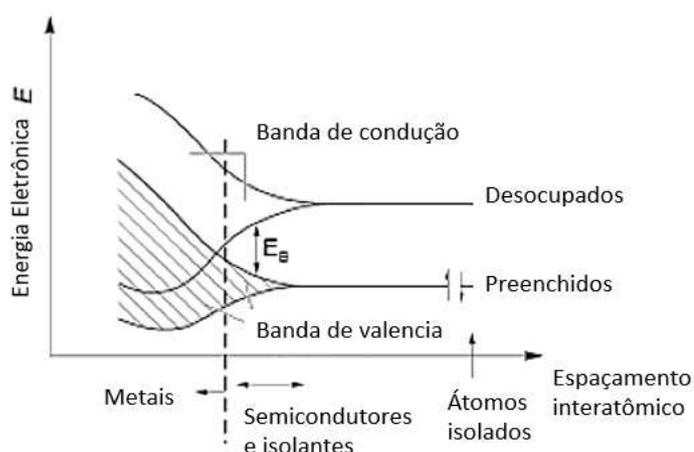


Figura 1: Teoria de bandas em materiais metálicos, semicondutores e isolantes (Adaptado de BOTT, 1988).

Nos materiais semicondutores, a mobilidade elétrica pode ser induzida a partir da excitação dos elétrons presentes na camada de valência à banda de condução através da iluminação com fótons com energia igual ou superior a energia de “*band-gap*” ( $h\nu \geq E_G$ ). Logo, a banda de condução começa a ser preenchida com os elétrons foto gerados na banda valência a qual fica carregada positivamente. A interação entre estes pares foto gerados (elétrons e lacunas) pode ser utilizada em reações eletroquímicas para a evolução de hidrogênio a partir do processo de “*water-splitting*” (RAJESHWAR, 1997; WHITE et al., 2015). Geralmente, semicondutores são classificados de acordo com sua densidade de carga de elétrons e lacunas, sendo divididos em dois grandes grupos: semicondutores intrínsecos e extrínsecos.

Os semicondutores intrínsecos se destacam por serem materiais que são encontrados na natureza em sua forma mais pura, ou seja, a estrutura de bandas é independente de elementos dopantes. Nestes semicondutores, o número de elétrons e lacunas é igual, além de possuírem baixa  $E_G$ , (valor menor ou igual a 2,0 eV a pequenas variações de energia no sistema os quais são capazes de promover elétrons para a banda de condução, gerando lacunas na banda de valência. Como exemplo, pode-se citar o silício (Si) e germânio (Ge) como dois exemplos de semicondutores intrínsecos elementares, além dos semicondutores formados por elementos dos grupos IIIA e VA, como o arseneto de gálio (GaAs) e o antimoneto de gálio (GaSb) (CALLISTER., 2007; FIERRO., 2005; BOTT, 1998; EDWARDS ., 2012).

Semicondutores extrínsecos podem ser classificados como aqueles que são dopados, ou seja, eles contêm alguma impureza que foi adicionada em sua estrutura cristalina de maneira intencional com o intuito de alterar o número de portadores de carga e conseqüentemente, modificar as propriedades do semicondutor. Estas impurezas podem atuar como doadores ou aceptores de elétrons, assim, estes semicondutores podem ser classificados em duas categorias: tipo-*n* ou tipo-*p*. Quando os portadores majoritários de carga são os elétrons e os minoritários são os buracos/lacunas, classifica-se o semicondutor como tipo-*n*, dentre os principais pode-se citar o  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$  e o  $PbO$ . Já, quando as lacunas/buracos são os portadores majoritários, o semicondutor é do tipo-*p*, dentre eles pode-se citar o  $CuO$  e o  $Cr_2O_3$  (CALLISTER., 2007; FIERRO., 2005; RAJESHWAR, 1997; BOTT., 1998, HARDEE e BARD., 1977).

Devido às características, materiais semicondutores podem ser empregados em diversas áreas como: fabricação de componentes eletrônicos, nano-circuitos, aproveitamento de energia solar para conversão de eletricidade e tratamento de efluentes, na qual o processo é denominado fotocatalise heterogênea (CALLISTER., 2007; FIERRO, 2005; BOTT, 1998; WANG., 2001).

### **3.3 Fotocatálise heterogênea para aplicações em *Water-Splitting***

Devido ao potencial de aplicação tecnológica e o grande interesse econômico e ambiental para a produção de combustíveis limpos de  $H_2$  utilizando energia solar, a

eletrólise foto-assistida da água tem sido alvo de inúmeras pesquisas em todo o globo. Em 1800, Anthony Carlisle e William Nicholson descobriram que a partir da aplicação de uma corrente elétrica, a molécula de água poderia ser segmentada para a produção de oxigênio e hidrogênio, processo que seria conhecido como eletrólise da água. Já, o processo inverso da eletrólise, ou seja, a combinação de hidrogênio e oxigênio para a produção de eletricidade e de água foi descoberto em 1845 por William Grove (ZENG et al., 2010).

Um dos primeiros e grandes visionários que articulou a ideia sobre ruptura da água para produzir hidrogênio e oxigênio com o objetivo de suprir as demandas energéticas foi Jules Verne. Em 1874, em seu livro ‘Uma ilha misteriosa’ Jules Verne escreveu:

*”Sim, meus amigos. Eu acredito que a água um dia será empregada como combustível, que o hidrogênio e o oxigênio, os quais a constituem, usados separadamente ou unidos, irão fornecer uma inesgotável fonte de calor e luz. Eu acredito, então, que quando os depósitos de carvão estiverem esgotados, nós devemos nos aquecer com água. A água será o carvão do futuro”* (VERNE, 1874).

Um século após o pensamento de Jules Verne, Fujishima e Honda foram os pioneiros ao realizar um estudo no qual a partir de um fotoanodo constituído de um monocristal de  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo e um catodo de platina em uma célula eletroquímica O experimento demonstrou que a partir da utilização de radiação no UV-Visível, foi possível quebrar a molécula de água e evoluir oxigênio no fotoanodo (FUJISHIMA e HONDA., 1972). Em 1975, Wrighton e colaboradores realizaram experimentos em condições semelhantes a Fujishima e Honda e foram capazes de demonstrar que realmente era possível evoluir hidrogênio no cátodo de platina (WRIGHTON et al., 1975). Desde então, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas a fim de encontrar o semicondutor mais eficiente para a foto-oxidação da água.

Embora muitos semicondutores tenham sido descobertos como promissores para esta aplicação, ainda não há indícios de um material que atenda todos os requisitos necessários para esta finalidade. Dentre os principais requisitos, o material deve possuir banda de valência e de condução com posições adequadas para a oxidação e a redução da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . Ou seja, a banda de condução deve ter potencial mais negativo do que o potencial do par redox  $\text{H}^+/\text{H}_2$  e a banda de valência deve ter potencial mais positivo do que o potencial para evolução de  $\text{O}_2$ . A Figura 2 apresenta um diagrama do posicionamento das bordas de banda dos semicondutores mais estudados para aplicação

em *water-splitting*. Nota-se que o  $\text{TiO}_2$  e o SiC possuem bandas adequadas tanto para o processo de oxidação quanto o de redução, já outros materiais como a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{BiVO}_4$  possuem um posicionamento de bandas adequado apenas para a oxidação. Além disso, o semicondutor deve ter uma boa absorção no espectro do visível, alta eficiência na conversão fóton-elétron, baixa taxa de recombinação elétron-lacuna, deve ser estável, resistente a oxidação e a foto-oxidação, além de possuir baixa toxicidade (SIVULA et al., 2011).

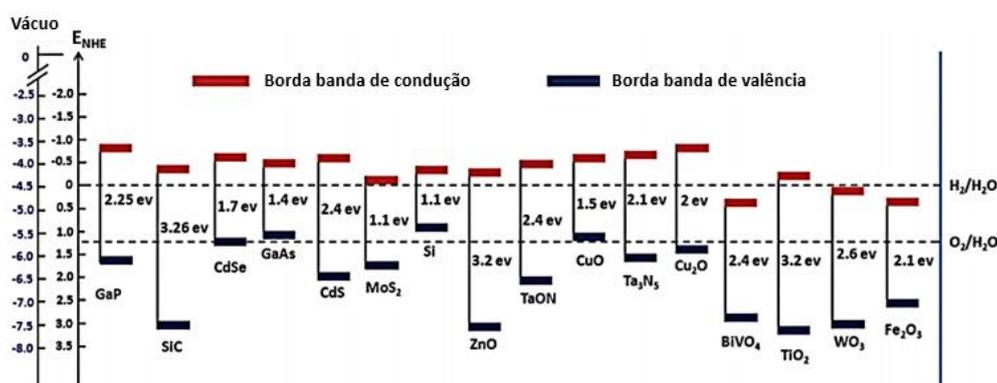


Figura 2: Posições de bordas de bandas de diversos semicondutores em contato com eletrólito aquoso em  $\text{pH} = 0$  em relação ao NHE (Adaptado de TAMIRAT et al., 2016).

Para compreender o mecanismo de um sistema fotoeletroquímico é necessário primeiramente compreender os fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Para que o semicondutor e eletrólito atinjam um equilíbrio, o potencial eletroquímico de ambos deve ser igual. O potencial eletroquímico de um eletrólito é consequência do par redox existente na solução, enquanto o potencial do material semicondutor é determinado pelo nível de Fermi (nível de energia em que a probabilidade de ocupação por um elétron é de 0,5). Em semicondutores intrínsecos, este nível energético é encontrado na posição relacionada ao meio da energia de *band-gap*. Já, em semicondutores extrínsecos do tipo *-n*, o nível de Fermi encontra-se deslocado para níveis energéticos mais elevados, sendo posicionado próximo a banda de condução, enquanto em semicondutores do tipo *p* apresentam menores níveis energéticos, posicionado próximo a banda de valência. Em situações em que semicondutor e o eletrólito não estão em um mesmo nível, existe a movimentação de cargas a partir de um campo elétrico para alcançar equilíbrio entre os mesmos (BOTT., 1998; CARMINATI., 2015; LIMA., 2010).

Quando se trata de semicondutores do tipo-n, o nível de Fermi é superior ao potencial do par redox do eletrólito, ocasionando a migração de elétrons do eletrodo para o eletrólito. Desta maneira, a região superficial do eletrodo passa a ter carregamento positivo, fazendo com que as bandas de valência e de condução sofram curvatura para cima. Este fenômeno está representado na Figura 3-a. Esta região de carregamento também é conhecida como região de depleção, uma vez que passa a possuir baixa concentração de portadores de carga majoritários (elétrons). Por outro lado, em semicondutores do tipo-p, o nível de Fermi é inferior ao par redox do eletrólito, ocasionando o efeito contrário que para o tipo-n, ou seja, para atingir o equilíbrio, elétrons do eletrólito serão transferidos para o eletrodo, ocasionando carregamento negativo na região de depleção, provocando curvatura negativa das bandas de valência e de condução, representada na Figura 3-b (BOTT., 1998; PLETCHER et al., 2001; CARMINATI., 2015; LIMA., 2010). Quando materiais semicondutores são aplicados como fotoeletrodos, a camada de depleção é responsável por separar os pares foto-gerados (elétron-lacuna), dificultando a recombinação dos mesmos e auxiliando no surgimento de uma fotocorrente quando expostos a luz.

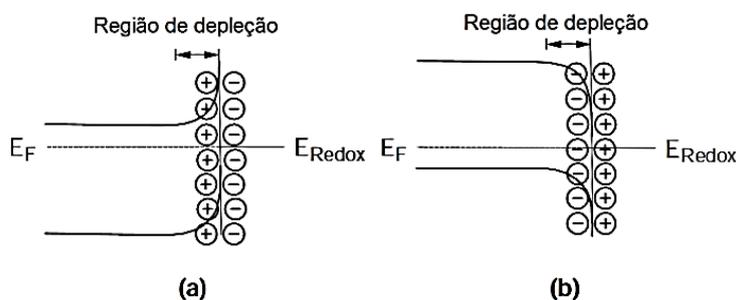


Figura 3: Camada de depleção na região de interface eletrólito/semicondutor, onde a) Semicondutor tipo-n e b) semicondutor tipo-p (Adaptado de BOTT., 1998)

Denomina-se como potencial de banda plana ( $V_{fb}$ ) o potencial que deve ser aplicado ao material semicondutor para que o nível de Fermi seja igualado ao potencial redox do eletrólito, evitando a transferência de cargas entre eletrodo e eletrólito e consequentemente impedindo a curvatura das bandas. (BOTT., 1998; PLETCHER et al., 2001; CARMINATI., 2015; LIMA., 2010). Caso seja aplicado um potencial superior ao de banda plana em um semicondutor do tipo-n, devido ao acúmulo de cargas positivas na superfície, ocorre a formação de uma camada de depleção. Já, para um semicondutor do

tipo-p, onde os portadores de carga majoritários são buracos, a camada superficial carregada com cargas positivas é conhecida como camada de acúmulo. Quando o potencial aplicado é mais negativo que o potencial das bandas planas, ocorre acúmulo de cargas negativas na superfície do material semiconductor, curvando as bandas eletrônicas para baixo. Em semicondutores do tipo-n esta região é denominada como região de acúmulo, por ser rica nos portadores de carga majoritários, enquanto que em semicondutores do tipo-p é conhecida como região de depleção (BOTT., 1998; PLETCHER et al., 2001; LIMA., 2010).

Considerando estes comportamentos, quando uma região de acúmulo ocorre na superfície do semiconductor, ele possui excesso de portadores disponíveis para a transferência de cargas na interface semiconductor-eletrólito, passando a ter comportamento análogo a um condutor metálico. Por outro lado, quando são formuladas regiões de depleção, não existem muitos portadores disponíveis para a transferência de cargas, dificultando a mesma (BOTT., 1998; PLETCHER et al., 2001; LIMA., 2010).

O princípio de funcionamento de um fotocatalisador em aplicações de *water-splitting* consiste na irradiação de um material semiconductor através de energia solar. A Figura 4 representa a esquematização deste processo. Este semiconductor é capaz de gerar pares  $e^-/h^+$  (elétron/lacuna) os quais são transferidos para cátodo e ânodo, evoluindo a partir da quebra da molécula da água, hidrogênio e oxigênio, respectivamente. A energia livre de Gibbs necessária para dissociar uma molécula de água em 1  $H_2$  e  $1/2 O_2$  em condições padrões é  $+273,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (2,46 eV por molécula) que é equivalente ao potencial de 1,23 V (NAVARRO et al., 2009).

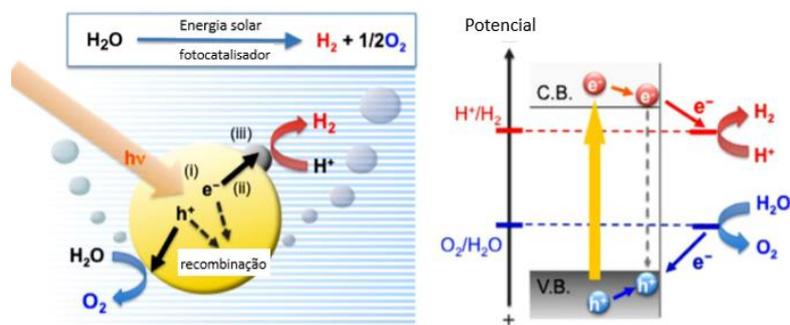
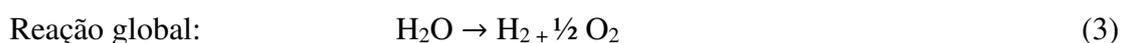
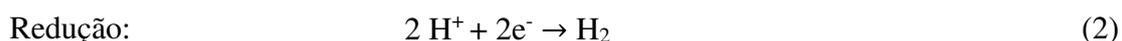
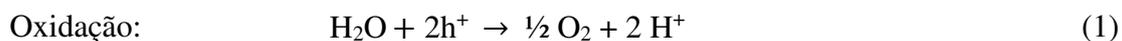


Figura 4: Figura esquemática do processo de *water-splitting* em um semiconductor (Adaptado de ABE, 2010).

Considerando um sistema fotoeletroquímico atuando na quebra de molécula da água, quando um fotoanodo (semicondutor do tipo-n) é incidido por um fóton ( $h\nu$ ) com energia superior ou igual ao valor de *band-gap* ( $E_G$ ) deste material, um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), ocasionando uma lacuna na banda de valência. Estes pares  $e^-/h^+$  (elétrons/lacunas) podem recombinar-se, assim, a energia será liberada em forma de calor, também podem reagir com aceptores ou doadores de elétrons, que podem estar adsorvidos na superfície do fotoeletrodo semicondutor (BERANEK., 2011).

Posteriormente, uma região de depleção é gerada devido a interação entre fotoanodo e eletrólito, promovendo a separação dos portadores de cargas fotogerados. Em seguida, a lacuna migra para a superfície do fotoanodo e promove a oxidação da água, formando íons de  $H^+$  e  $O_2$  gasoso elucidado na reação de oxidação (Equação de reação 1). Já, o elétron é conduzido na direção oposta à lacuna, sendo direcionado ao cátodo. Os íons gerados na oxidação da água também são conduzidos até o cátodo, onde a partir de uma reação de redução, reagem em conjunto com os elétrons fotogerados e evoluem  $H_2$  gasoso (Equação de reação 3). A partir destas reações de oxidação e redução é possível elucidar a equação global da reação, presente na Equação de Reação 3 (NAVARRO et al., 2009).



### 3.4 Propriedades e aplicações fotocatalíticas do $TiO_2$

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é um óxido metálico de transição, e pode ser encontrado em três diferentes polimorfos: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). A estrutura cristalina das mesmas está representada na Figura 5 (WANG et al, 2014). A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente e pode ser obtida a partir das outras fases quando submetidas à tratamento térmico, enquanto que os polimorfos anatase e brookita são metaestáveis (LIAO et al, 2012). Na estrutura destes

polimorfos, o titânio apresenta a mesma valência ( $\text{Ti}^{4+}$ ) que se encontra disposto em cadeias octaédricas do  $\text{TiO}_6$ , coordenando-se com 6 átomos de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ), contudo as ligações encontram-se formuladas em diferentes maneiras (LI et al, 2007).

A transição (irreversível) da fase anatase para a fase rutilo ocorre quando a energia cinética presente no sistema é capaz de permitir o rearranjo de ligações químicas, resultando na formação do rutilo. Existem fatores que podem fazer com que essa transição adiante ou atrase devido a influência de fatores como tamanho de partícula, quantidade de defeitos estruturais, atmosfera de calcinação e adição de elementos dopantes (MOELLMANN et al., 2012; DIELBOLD., 2003). Hanaor e colaboradores, em um estudo de revisão sobre esta transformação de fases, concluíram que a temperatura de transição poderia ocorrer no intervalo de 400 – 1200 °C (HANAOR et al., 2011).

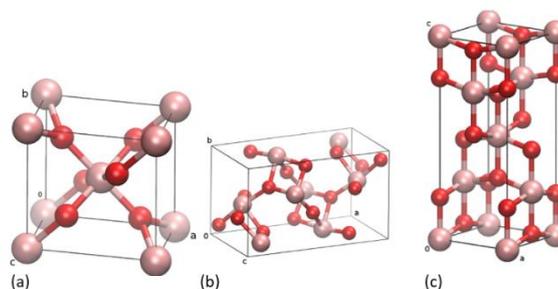


Figura 5: Fases cristalinas encontradas no dióxido de titânio: (a) Rutilo (tetragonal), (b) Brookita (ortorrômbica), e (c) Anatase (tetragonal). Adaptado de (MOELLMANN, 2012)

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor do tipo-n, ou seja, que transporta preferencialmente elétrons e possui energia de *band-gap* ( $E_G$ ) de 3,0 a 3,2 eV, fazendo com que a fotoatividade do mesmo não tenha resposta do visível, mas apenas próxima da radiação ultravioleta (UV) com ( $\lambda < 380$  nm), correspondente a apenas 5% do espectro do visível (COWAN et al., 2010). Devido às suas características como por exemplo, elevada estabilidade térmica e química em uma ampla faixa de pH, insolubilidade em água, baixo custo de produção, baixa toxicidade e elevada disponibilidade, além de ser resistente a corrosão e a fotocorrosão (ZHU et al., 2004), o  $\text{TiO}_2$  é um material que possui inúmeras aplicações tais como, capacitores ultrafinos, produção de energia a partir de células solares e hidrogênio, remediação de efluentes para remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos, pigmento branco em cosméticos e tintas, entre outros (FAHIM., 2009; LIAO, 2012; WANG, 2014). A aplicação deste óxido, possui forte dependência com a estrutura

cristalina, visto que cada estrutura promove diferentes propriedades físico-químicas, como índice de refração, densidade e resposta fotoquímica (ZHANG et al., 2014)

Fujishima e Honda foram os primeiros a reportarem a fotoeletrolise da água por intermédio da irradiação de um eletrodo de  $\text{TiO}_2$  em conjunto com um contra eletrodo de platina, onde a reação promovia o desprendimento de  $\text{O}_2$  no ânodo e de  $\text{H}_2$  no cátodo de platina. Desde então, devido às suas propriedades físicas e químicas já citadas anteriormente, este semicondutor tem recebido elevada atenção (FUJISHIMA e HONDA., 1972).

Tem-se demonstrado que a atividade fotocatalítica é influenciada pela estrutura cristalina do óxido, área superficial, porosidade, densidade superficial de grupos hidroxilas, entre outros. Estas características possuem influência na produção de pares elétrons-lacuna e nos fenômenos de absorção e dessorção presentes na superfície do óxido (CRIŞAN et al., 2018). Apesar de suas diversas vantagens, o  $\text{TiO}_2$  também apresenta uma série de limitações em aplicações de fotocatalise, como seu alto valor de *band-gap* (3,2 eV). Além disso, este material apresenta uma baixa eficiência fônon-quantum que resulta na rápida recombinação dos pares fotogerados: elétron ( $e^-$ ) / lacuna ( $h^+$ ), com dissipação de energia térmica, reduzindo a eficiência (HOFFMAN et al., 1995).

Zhang reportou que quando se trata das fases anatase e rutilo, a anatase possui uma maior massa de pares fotogerados  $e^-/h^+$ , o que promove uma rápida mobilidade dos portadores de carga do 'bulk' à superfície, além de diminuir a taxa de recombinação. Neste contexto, diversos são os esforços para alterar as propriedades do  $\text{TiO}_2$  e suprir suas deficiências. Dentre as várias estratégias para modificar as propriedades do  $\text{TiO}_2$  pode-se citar a dopagem a partir da inclusão de outros elementos nos parâmetros de rede utilizando-se de metais de transição (ZHU et al., 2004; YUAN et al., 2010), ou dopantes não metálicos tais como o carbono e enxofre (XIE., 2007; TIAN., 2009 ). A elaboração de heterojunções com um semicondutor com *band-gap* mais baixo, a sensibilização do titânio com componentes orgânicos, deposição de metais nobres, controle de morfologia e superfície entre outros também se incluem entre as estratégias para a busca de melhor eficiência (KITANO et al., 2007; KUMAR et al., 2011).

### 3.5 Propriedades e aplicações fotocatalíticas da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

O ferro é o quarto elemento mais comum da crosta terrestre (6,3%) e sofre facilmente oxidação quando exposto ao ar nas formas férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) e ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ). Dentre os óxidos de ferro, em condições ambientais, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é considerada a sua forma mais estável, podendo ser encontrada em rochas, solos e água (Grätzel, 2011). Na hematita, os átomos de ferro e de oxigênio organizam-se na estrutura de coríndon com unidades octaédricas de  $\text{FeO}_6$ . A Figura 6 esquematiza a célula unitária de hematita e sua face octaédrica. Os cátions de ferro encontram-se no estado de oxidação  $\text{Fe}^{+3}$ , e são responsáveis por determinar a posição da banda de valência e de condução. Já, os ânions de oxigênio estão no estado de oxidação  $\text{O}^{2-}$  (BOUMAZA et al, 2010).

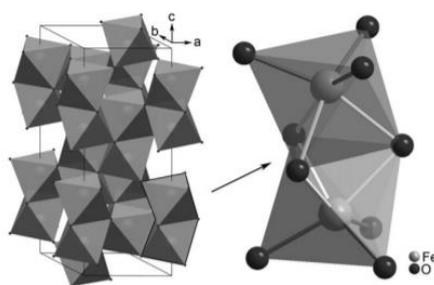


Figura 6: Célula unitária da Hematita (esquerda) e sua face octaédrica (direita) (SIVULA et al., 2011).

Outra característica da hematita é sua elevada estabilidade térmica e química ( $\text{pH} > 4$ ), baixa toxicidade, ambientalmente amigável e de baixo custo de produção (LINDGREN et al, 2002). Devido às suas propriedades magnéticas, eletrônicas e catalíticas, este óxido se torna atrativo em aplicações de diversas áreas do conhecimento tais como catálise (TILLEY et al., 2010), *solar water-splitting* (LE FORMAL et al., 2010; SIVULA et al., 2011), remediação ambiental (DUBEY et al., 2020), pigmentos (LEGODI et al., 2007), sensores (WU et al., 2006., WU et al., 2008), entre outros.

Em 1976, Bard e Hardee foram os pioneiros a pesquisar a hematita como um potencial semiconductor atuando como fotoanodo, para aplicações fotocatalíticas (HARDEE e BARD., 1976). Com valor de *band-gap* indireto de 1,9 a 2,2 eV ( $\lambda < 620$  nm) permite-se uma boa absorção do espectro de luz solar (40%) (BOUMAZA, 2010) e posição de banda de valência adequada para realizar a oxidação da água (GILBERT et al,

2009). Outra característica importante a ser considerada é sua eficiência teórica de conversão energia/hidrogênio em aproximadamente de 14-17% e 16,8% (SIVULA e GRATZEL., 2011). A eficiência da hematita como fotoanodo também é dependente da temperatura de tratamento térmico, uma vez que elevadas temperaturas são capazes de minimizar a presença da fase maghemita e magnetita, fase a qual pode reduzir consideravelmente a performance fotoeletroquímica (BORA et al., 2013). Por mais que seu desempenho teórico seja excelente, a hematita apresenta limitações quando produzida em seu estado-da-arte, com deficiências como baixa cinética para a transferência de lacunas, reduzido comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários (2 - 4 nm), baixa condutividade dos portadores de carga majoritários e banda de condução localizada abaixo do potencial necessário para a reação de redução ( $H^+/H_2$ ), sendo necessária a aplicação de um potencial externo para que de fato a reação ocorra (KENNEDY., 1978; KAY.A, CESAR.I, GRATZEL, M., 2006).

Visando melhorar o desempenho da hematita, assim como no caso do  $TiO_2$ , buscaram-se alternativas para suprir as limitações citadas. Atualmente, diversos grupos de pesquisa abordam diferentes estratégias visando melhorar a eficiência desses fotoanodos. Dentre as principais estratégias, destacam-se a formulação de heterojunções de dois materiais que sejam condutores ou semicondutores (WANG et al., 2014; LI et al, 2016; WANG et al., 2018, PENG et al, 2010; DENG et al, 2019), além disso a inserção de elementos dopantes como Sn, Zr, Nb, Si trazem resultados promissores (MALVIYA et al., 2016), além de técnicas de nanoestruturação e otimização da morfologia do eletrodo (SIVULA et al., 2011).

### **3.6 Pseudobruquita: propriedades e aplicações fotocatalíticas**

Os óxidos mistos a base de ferro e titânio são amplamente encontrados na natureza e são geralmente denominados como titanatos e são encontrados em três principais formas: ilmetita ( $FeTiO_3$ ), pseudobruquita ( $Fe_2TiO_5$ ) e ulvospinel ( $Fe_2TiO_4$ ). Entre os titanatos, a pseudobruquita se destaca devido às suas propriedades catalíticas e ferromagnéticas, na qual as ordens magnéticas e ferroelétricas coexistem, sendo de grande interesse nos campos da eletrônica microeletrônica e spintrônica (ENHESSARI et

al., 2014; FRANÇA et al., 2019). O  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  possui estrutura cristalina ortorrômbica, com grupo espacial  $C m c m$ , e baixa energia de *band-gap* (1,9 - 2,1 eV) (ENHESSARI et al., 2014), além de elevada estabilidade fotoeletroquímica em soluções aquosas e baixo custo (MIN et al., 2012), tornando o mesmo interessante em aplicações de catálise, *water-splitting* (DENG et al., 2017) e como anodo em baterias de íon-lítio (ZHANG et., 2019).

Quando comparado com a hematita e anatase e rutilo, a pseudobruquita apresenta um comportamento intermediário, com *band-gap* próximo ao da hematita e transporte eletrônico comparado com a anatase. Assim, este material é estudado como um potencial candidato para superar as desvantagens como a baixa absorção da luz solar e a baixa mobilidade dos portadores de carga presentes nos  $\text{TiO}_2$  e na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  respectivamente (NGO et al., 2019).

Diversos estudos estão sendo reportados em relação ao papel deste óxido aplicado em heterojunções com hematita e/ou  $\text{TiO}_2$  visando promover melhorias no sistema fotoeletroquímico (BASSI et al., 2016; PENG et al., 2010; LOU et al., 2016;). Bassi e colaboradores analisaram fotoanodos elaborados pela heterojunção de nanobastões de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  com o objetivo de melhorar a eficiência na separação de cargas no processo de *water-splitting*. A heterojunção promoveu uma melhora na performance do fotoanodo devido a fácil injeção de elétrons para o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  devido ao alinhamento da banda de condução e de valência levando a um melhor transporte de buracos quando comparada com a hematita pristina (BASSI et al., 2016).

### 3.7 Heterojunções Semicondutor-Semicondutor

Entre as técnicas que abordam o aumento da eficiência de processos fotoeletroquímicos para o  $\text{TiO}_2$  e o deslocamento de sua absorção para a região do visível, destaca-se a combinação deste com um diferente óxido semicondutor, com valor de  $E_G$  menor que o do  $\text{TiO}_2$ , elaborando uma heterojunção entre os óxidos. Uma heterojunção é capaz de promover um posicionamento apropriado das bandas dos semicondutores, aprimorando os caminhos dos portadores de carga, além de reduzir os processos de recombinação dos mesmos (SIMA.M et al; 2018). Assim, uma maneira hábil de estender a absorção do  $\text{TiO}_2$  para o visível é formar uma heterojunção nanoestruturada de

semicondutores, como  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (LIU.D. et al; 2015). A elaboração de fotoanodos a partir de heterojunções entre semicondutores  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  tem-se demonstrado como uma eficiente estratégia para aprimorar a atividade fotovoltaica. Uma vez que o nível de energia de Fermi do  $\text{TiO}_2$  é superior ao da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a heterojunção formada é capaz de induzir um campo elétrico ( $E_s$ ), o qual direciona a área carregada com carga positiva para a área carregada com carga negativa, proporcionando o alinhamento do nível de energia de Fermi. Em seguida, sobre irradiação da luz UV-Vis a fotoeletrônica gerada na banda de condução do óxido de ferro é capaz de ser transferida para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , reduzindo a recombinação por elétron-lacuna do óxido de titânio. Conseqüentemente, o processo fotocatalítico é aprimorado, visto que mais elétrons são fornecidos para o processo catalítico (LIU.D. et al; 2015). A Figura 7 esquematiza o mecanismo de formação da heteroestrutura  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$ .

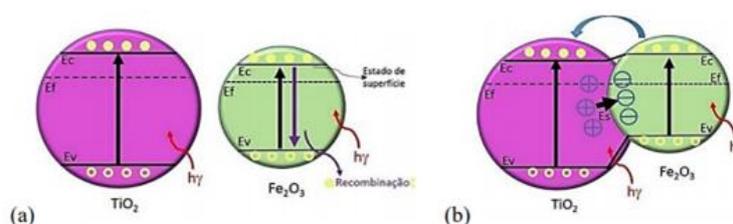


Figura 7: Mecanismo de alinhamento da Energia de Fermi da heterojunção entre  $\text{TiO}_2$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Adaptado de LIU.D. et al., 2015).

Ting Wang e colaboradores reportaram um trabalho em 2014 no qual utilizou uma rota solvotérmica para sintetizar microesferas mesoporosas uniformes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . A heteroestrutura formada obteve boa cristalinidade e elevada relação superfície/área e alta absorção na luz visível. Os experimentos empregados demonstraram que as microesferas obtiveram elevada atividade fotocatalítica na degradação de rodamina B (RhB) sobre a irradiação da luz visível (WANG et al., 2014). Yuangang Li e colaboradores publicaram em 2016 um trabalho baseado em uma estratégia barata e simples para produção de fotoanodos de hematita e de óxido de titânio compostos de matrizes hierárquicas de nanobastões ramificados ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@TiO}_2$  BNRs) diretamente crescidas no substrato. Com estes fotoanodos, obtiveram uma resposta de  $1,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , resposta 10 vezes superior que a hematita em sua forma prístina, ademais, os fotoanodos constituídos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@TiO}_2$  BNRs apresentaram maior estabilidade que os elaborados apenas com hematita (Li et al., 2016).

Jiujun Deng e colaboradores (2019) elaboraram fotoanodos a partir da técnica de deposição via eletroforese, com a qual conseguiram obter heterojunções 3D hierárquicas de  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Comparados com fotoanodos preparados apenas com hematita, a heterojunção elaborada teve uma resposta fotocatalítica 2,1 vezes maior, alcançando  $1,79 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em  $1,23 \text{ V vs. RHE}$ . Segundo os autores, a melhora no comportamento fotocatalítico foi relacionada com a separação e transferência dos portadores fotogerados promovidos na heteroestrutura  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (DENG et al., 2019). Linlin Peng e colaboradores (2010) sintetizaram materiais heteroestruturados ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ) com três diferentes proporções de massa ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vs.  $\text{TiO}_2$ ) e demonstraram que os materiais eram mais fotoativos do que quando comparados com  $\text{TiO}_2$  puro ou com  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  puro na degradação do corante Alaranjado II submetido a luz visível. Segundo os autores, a interface entre  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  teve uma importante influência no comportamento dos portadores de carga fotogerados (PENG et al., 2010).

Bassi e colaboradores desenvolveram fotoanodos baseados na heterojunção de nanohastes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  sintetizados na temperatura de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . A heterojunção demonstrou considerável melhora na densidade de fotocorrente com valor de  $1,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  quando comparada com os resultados da hematita de  $0,001 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e da pseudobruquita de  $0,002 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pura. A melhora no desempenho foi atribuída ao aumento na separação de cargas resultante do favorável alinhamento de bandas da pseudobruquita e com a hematita (BASSI et al., 2016).

Lou e colaboradores obtiveram heteroestruturas de  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  e  $\text{TiO}_2$ , em formato de esferas ocas as quais foram sintetizadas a partir de modelos de carbono em um processo de adsorção iônico. A pseudobruquita foi capaz de elevar o posicionamento de bandas, favorecendo uma heterojunção do tipo II. As heteroestruturas exibiram valores três vezes superiores as amostras utilizadas por eles como referência (P25 e  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  puro) (LOU et al., 2016).

### **3.8 Síntese de nanoparticulados por moagem de alta energia (MAE)**

O processo de Moagem de Alta Energia (MAE) foi desenvolvida por John Benjamin na década de 60 e surgiu com a produção de ligas de níquel reforçadas com

dispersão de óxidos para aplicações na indústria aeroespacial (BENJAMIN, 1970). Este processo é caracterizado por uma síntese químico-mecânica, onde ligas ou misturas de pós elementares são moídos conjuntamente visando, através da transferência de massa, a formação de uma liga homogênea (SURYANARAYANA, 2001).

Os pós de partida que são geralmente utilizados durante o processo da MAE são preparados a partir de uma mistura da matéria prima nas proporções desejadas. Em seguida, essa mistura deve ser colocada em conjunto as esferas de moagem (corpos de moagem) em um jarro apropriado, o qual é capaz de impelir os elementos de seu interior com alta velocidade e conseqüentemente proporciona transformações não factíveis em um moinho comum. A mistura deve então ser moída por um tempo necessário para alcançar um estado sólido homogêneo (SURYANARAYANA, 1998).

Durante o processo, ocorre colisão entre as partículas de pós e as esferas de moagem. A estrutura final do material é definida a partir dos repetidos ciclos de eventos competitivos entre a soldagem a frio e fratura. Enquanto a soldagem promove deformação plástica e a formação de aglomerados de partículas, a fratura ocorre pela colisão entre as esferas de moagem com os pós e a parede do recipiente, levando ao refino do material (SURYANARAYANA, 2001). Um exemplo dos eventos de fratura e soldagem a frio é elucidado na Figura 8.

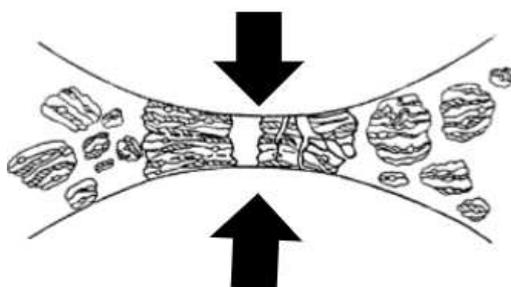


Figura 8: Colisão das bolas no pó durante o processo de moagem (Adaptado de SURYANARAYANA, 2001).

A elevada pressão gerada nas partículas de pó devido às diversas colisões dos corpos e moagem ocasionam a deformação com posterior fragilização e fratura nas partículas dúcteis e a fratura em partículas frágeis. Já, as soldagens nas partículas dúcteis decorrem do aumento localizado de temperatura, gerado a partir das colisões conjuntas com a energia mecânica do impacto. As condições destes processos variam de acordo

com o comportamento dos pós que compõem a mistura e o estado de tensão destes durante a MAE (KOCH, 1991). Em moagens prolongadas, como consequência da elevada energia transferida para o material, podem ocorrer reações químicas devido a quebra da barreira de ativação da reação. Além de que, após um determinado tempo de moagem, o material alcança o estado estacionário, assim, eventos de soldagem e posterior fratura não ocasionarão mais mudanças significativas no tamanho de partícula do material. (GILMAN et al., 1983; SURYANARAYANA., 2001).

Deve-se ressaltar que quando se utiliza elevados tempos de processamento, a interação entre os elementos de moagem (cadinho e esferas) com o material de partida podem ocasionar contaminação do produto final, uma vez que os elementos de moagem podem sofrer injúrias durante o processo. O grau de contaminação está relacionado com o material que compõe os elementos de moagem e com os parâmetros de processo. Segundo o trabalho de Suryanarayana os principais atributos dessa técnica podem ser listados a seguir:

- Extensão do limite de solubilidade sólida;
- Refinamento do tamanho de grão, sendo possível alcançar a escala nanométrica;
- Desenvolvimento de fases amorfas;
- Dispersão de partículas na fase secundária;
- Descoordenação de intermetálicos previamente ordenados;
- Estímulo de reações químicas em baixas temperaturas;
- Produção de novas fases quase-cristalinas e cristalinas;
- Fácil transição para a escala industrial;
- Possibilidade de formação de ligas com elementos incompatíveis.

Diferentes modalidades de processamento de materiais podem estar associadas a moagem de alta energia tais como: (i) moagem convencional (*mechanical milling*), (ii) elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying*) ou (iii) moagem reativa (*reactive milling*). A ativação destes processos é mecânica, divergindo de muitos outros processos, que são termicamente ativados (LEIVA., 2006). Na moagem mecânica, a finalidade é o aumento da área superficial e a redução do tamanho de partículas, podendo as mesmas alcançar dimensões nanométricas, sendo necessário aplicar uma força elevada ao material, visando dispersá-lo. Esta modalidade de moagem pode gerar aumento da

atividade química dos elementos moídos, devido ao aumento da densidade de defeitos dos componentes sólidos (SURYANARAYANA, 2001).

A síntese de nanomateriais por meio de uma técnica simples, barata e de alta eficiência é um dos desafios da nanotecnologia. Diversas técnicas ‘*Top-Down e Bottom-Up*’ estão sendo desenvolvidas para a produção comercial de materiais em dimensões nanométricas. Quando se trata da produção de materiais na escala nanométrica, o processo de MAE destaca-se perante diversos outros métodos de síntese como o sol-gel, precipitação, solvotérmica, deposição elétrica, entre outras, as quais necessitam de severas condições de reação, além de utilizar reagentes tóxicos e solventes orgânicos voláteis (SUBRAMONIAN et al., 2017). Além de ser um método que promove redução na temperatura de síntese, MAE é um processo simples, barato, de fácil operação, sem restrições de classe de material e ambientalmente amigável, além de que o mesmo pode ser utilizado para a produção de nanopartículas em escala laboratorial ou em larga escala (YADAV et al., 2012; LYSENKO et al, 2018., KAHIMBI et al, 2018., SALAH et al, 2011., WANG et al, 2007).

Na moagem de alta energia, a síntese de partículas de pó são originadas devido a serem submetidas a uma severa deformação plástica através de solicitações de natureza compressiva resultante dos impactos entre os materiais e os corpos de moagem. Em consequência, o processo de moagem é capaz de elevar a mobilidade atômica, induzindo uma variedade de fenômenos ao material, os quais podem aumentar a concentração de defeitos na estrutura cristalina, além de renovar continuamente a interface das partículas. Estes efeitos são capazes de produzir novos materiais amorfos ou cristalinos com cristalitos em escalas nanométricas (PAUL et al., 2007).

A síntese de  $\text{TiO}_2$  e de outros óxidos metálicos com potencial fotocatalítico geralmente ocorre através de métodos convencionais como sol-gel, síntese solvotérmica, precipitação, hidrotérmica, deposição química/física a vapor, entre outros. Entretanto, tais métodos possuem significativas desvantagens, utilizando-se precursores tóxicos, não sendo ambientalmente amigáveis, e são técnicas que predominantemente necessitam de equipamentos sofisticados gerando altos custos para a obtenção do material desejado. Também são procedimentos que necessitam de um longo tempo de síntese e que possuem um baixo rendimento (CARNEIRO et al, 2014;).

Carneiro e colaboradores reportaram que a MAE pode ser utilizada como um método acessível, ambientalmente amigável e barato para a síntese de nanopartículas de

TiO<sub>2</sub> dopado com Fe. Os resultados obtidos demonstraram que os nanoc elaborados tiveram melhora em seu comportamento fotocatalítico na sensibilização de corantes e poluentes presentes nos afluentes de empresas têxteis (CARNEIRO et al, 2014). Subramonian e colaboradores desenvolveram uma rota por moagem de alta energia, a qual se obteve  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> de modo fácil e em atmosfera e temperatura ambiente, além de ser livre de solventes. O material sintetizado foi utilizado na degradação de PPME (*Pulp and Paper Effluent*), um complexo efluente industrial, e obteve resultados eficientes para dada aplicação (SUBRAMONIAN et al, 2017).

Assim, nota-se a crescente perspectiva sobre como o processo de moagem de alta energia pode ser utilizado como uma abordagem poderosa, simples, ecológica e de baixo custo para a síntese laboratorial e em larga escala de nanomateriais além de fotocatalisadores de alta eficiência (CARNEIRO et al., SUBRAMONIAN et al., 2017).

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O procedimento experimental empregado para elaboração deste trabalho foi baseado em 4 etapas:

- 1 – Elaboração de lingotes de duas ligas do sistema binário Ti-Fe (Ti - 40wt.%Fe e Fe - 22wt.%Ti);
- 2 – Síntese e caracterização de nanopartículas a partir do processo de moagem por alta energia, onde os materiais de partida foram as ligas elaboradas na etapa 1;
- 3 – Elaboração dos fotoanodos a partir da deposição de filmes finos seguido de tratamentos térmicos;
- 4 – Caracterização fotoeletroquímica dos mesmos.

Cada etapa foi planejada de acordo com os dados obtidos na fase anterior. As etapas experimentais e as respectivas caracterizações podem ser melhor compreendidas no fluxograma da Figura 9.

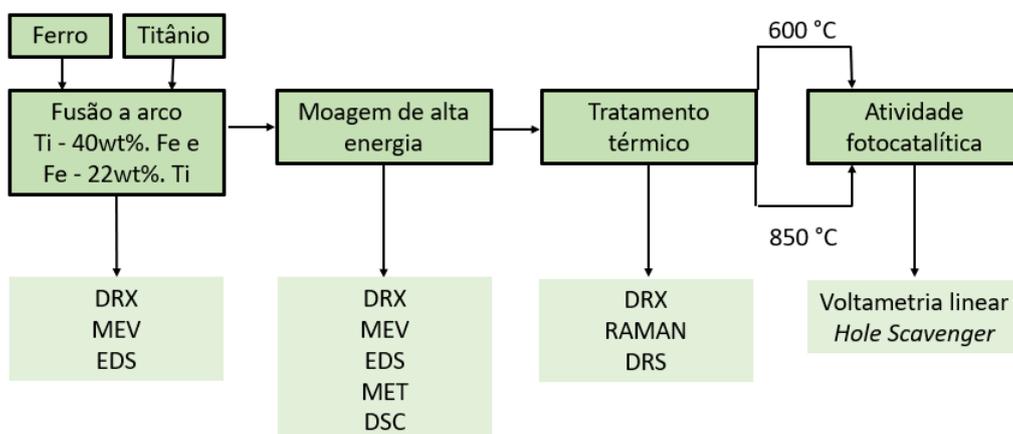


Figura 9: Fluxograma representando as 4 etapas de trabalho e as respectivas caracterizações empregadas em cada uma delas.

## 4.1 Preparação e caracterização das ligas fundidas

### 4.1.1 Preparação da matéria prima para a fusão:

A primeira etapa do processo foi o corte dos materiais de partida, ou seja, titânio e ferro, de graus de pureza e procedência segundo a Tabela 1, visando obter materiais com tamanho suficientes para ficarem acomodados no cadinho de cobre do forno de fusão à arco.

Tabela 1: Grau de pureza e procedência dos materiais de partida utilizados:

Material	Grau de Pureza	Procedência
<b>Titânio</b>	99.98%	Titânio Brasil
<b>Ferro</b>	99.98%	Sigma-Aldrich

Com o objetivo de remover os óxidos e resíduos superficiais e evitar impurezas, na peça fundida, o titânio passou por um processo de decapagem. A solução de decapagem para este material foi composta de água destilada (H<sub>2</sub>O), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido fluorídrico (HF) em uma proporção de 1:1:1 em volume. O ferro não passou pelo procedimento de decapagem, uma vez que se encontrava desprovido de óxidos superficiais. Para garantir a padronização do processo de moagem, estipulou-se que os lingotes deveriam possuir massa total final de 30 gramas. Para tanto, realizou-se a pesagem individual dos materiais somente após a decapagem, visando atingir os valores nominais das ligas e garantir o máximo controle de composição, como reporta a Tabela 2.

Tabela 2: Composição química nominal das amostras

Liga	Composição nominal
1	Ti - 40wt.% Fe
2	Fe - 22wt.% Ti

#### 4.1.2 Obtenção dos lingotes por fusão a arco voltaico:

O forno utilizado para obtenção dos lingotes pode ser observado na Figura 10. O forno a arco e pertence ao do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM). O forno consiste de uma câmara de formato cilíndrico de aço inoxidável, com parede dupla e refrigeração interna do cadinho de cobre realizada pela passagem contínua de água. O forno ainda conta com atmosfera inerte de Argônio analítico, fornecido por meio da linha de gases presente no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). O arco elétrico foi aberto por intermédio de uma fonte de radiofrequência capaz de ionizar a atmosfera controlada, possibilitando o fluxo de elétrons entre eletrodo (consumível de tungstênio) e lingote. Este arco pode ser direcionado a partir de um sistema de braço mecânico, que permite que ele percorra todo o cadinho, garantindo a homogeneização da fusão.



Figura 10: Forno a arco utilizado para elaboração das ligas metálicas.

O procedimento de fusão teve início com a limpeza do cadinho de cobre, o qual foi lixado com lixa de granulometria 600 de *mesh* para retirada de possíveis contaminações. A matéria prima foi adicionada em toda a extensão do cadinho. Na sequência, o procedimento de purga foi iniciado, intercalando o vácuo com a admissão de argônio. Para garantir que a atmosfera residual no interior do forno fosse inerte (somente Argônio), o processo de purga foi realizado por 3 vezes em intervalos de 15 minutos. Ao término de cada fusão, o lingote foi girado no interior do cadinho, para que a fusão fosse repetida novamente na face oposta. Na liga Ti - 40wt.% Fe, para garantir a total homogeneização

do lingote, a fusão foi repetida 12 vezes, assim a mesma aconteceu 6 vezes em cada face do lingote. O lingote elaborado é apresentado na Figura 11:



Figura 11: Lingote elaborado após o processo de fusão à arco.

Para a liga Fe - 22wt.% Ti, a partir da primeira passagem do arco voltaico, ocorreu fragmentação da liga com rejeição dos materiais consistentes. Assim, o procedimento precisou ser refeito desde o início, porém com a fusão realizada apenas uma vez. Logo, para garantir homogeneização da liga foi submetida a um tratamento térmico de 900 °C por 24 horas. O mesmo ocorreu em um forno tubular sob atmosfera controlada de argônio. No presente trabalho, as ligas estudadas foram resfriadas fora da condição de equilíbrio.

#### 4.1.3 Análise metalográfica

Para a preparação metalográfica as amostras extraídas da seção transversal do lingote foram embutidas em resina de cura fria. Em seguida, o lixamento metalográfico foi realizado com lixas d'água de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de granulometria 200, 400, 600, 800 e 1200 *mesh*. O polimento foi realizado utilizando panos específicos e suspensão de diamante de granulometrias: 6 μm, 3 μm e 1 μm. Também foi utilizada suspensão de sílica para prover o melhor acabamento do corpo de prova. A microestrutura foi revelada a partir do ataque por imersão com o reagente Kroll, constituído de solução aquosa contendo 6 mL de HNO<sub>3</sub>, 3 mL de HF e 91 mL de H<sub>2</sub>O deionizada (DI). As amostras foram imersas entre 3 a 10 segundos em solução Kroll e as microestruturas foram reveladas permitindo que fossem observadas através do microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 650 FEG equipado com detector de Energia Dispersiva de Raios -X (EDS) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM).

#### 4.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

Com o objetivo de identificar as fases cristalinas obtidas pelo processo de fusão, a técnica de Difração de Raios-X foi realizada em um difratômetro Bruker Advance (D8-ECO) (Figura 12), pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM). As amostras foram analisadas usando rotação com o objetivo de minimizar os efeitos que poderiam ser obtidos caso o material tivesse textura. Para a análise de difração de raios-X utilizou-se radiação de Cobre com  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  angstroms), potência de 40 kV e corrente de 25 mA. As análises foram realizadas em passo de  $0,04^\circ$ , tempo de passo de 5 s em intervalo de  $20^\circ$  a  $90^\circ$   $\theta$ . A identificação de fases foi feita por intermédio dos picos de difração obtidos nas amostras, resultando em padrões cristalinos que foram posteriormente comparados e indexados com cartas-padrão presentes na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).



Figura 12: Difratômetro Bruker, modelo D8- Advance.

#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de analisar a morfologia e composição química dos intermetálicos presentes no lingote após o processo de fusão, utilizou-se a técnica de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) como análise complementar a técnica de difração de raios-X. Para tanto, o equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta 650 FEG, marca FEI (Figura 13), com detector de espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) acoplado, pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM).



Figura 13: Microscópio eletrônico de varredura modelo: Quanta 650 FEG, marca FEI.

## 4.2 Síntese e caracterização das nanopartículas obtidas pelo processo de moagem de alta energia.

### 4.2.1 Moagem de alta energia

A fim de obter compostos nanoestruturados a partir das ligas previamente obtidas, as mesmas foram submetidas à moagem de alta energia. O primeiro passo foi o corte dos lingotes em pedaços, a fim de caber nas dimensões do cadinho de moagem. Em seguida, para realizar a pré-moagem do material, esses pedaços foram inseridos no copo de

moagem de um moinho de bolas da marca TECNAL, modelo TE-350 (Figura 14-a), pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM). Tanto o cadinho quanto a esfera utilizada eram de aço inox. A pré moagem foi realizada durante 10 minutos e teve como finalidade transformar as ligas em pós, para que os mesmos fossem utilizados como material de partida para a posterior moagem de alta energia, uma vez que o equipamento utilizado para moagem de alta energia requer que os materiais de partida estejam em pó.

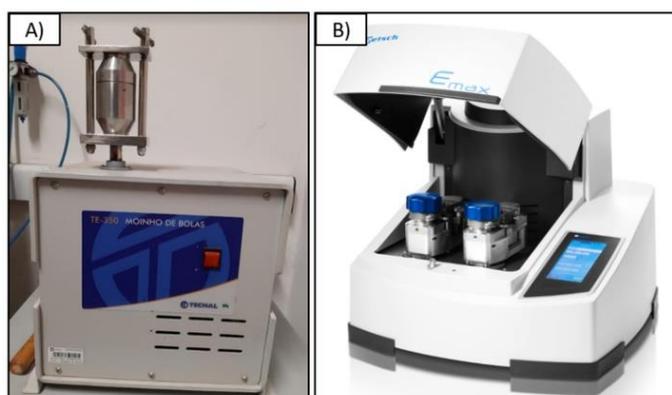


Figura 14: Moinhos utilizados para o processo de moagem onde (a) moinho de bolas da marca TECNAL. Utilizado para realizar a pré-moagem do material de partida e (b) moinho de alta energia Marca Restch, modelo EMAX.

O segundo passo foi realizar a efetiva moagem dos pós de partida, com o intuito de obter compostos nanoestruturados. Para tanto, foi utilizado um moinho de alto desempenho Emax da marca Retsch (Figura 14-b) pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM). O mesmo combina alta frequência de impacto, com elevada fricção e movimentos circulares do jarro de moagem, proporcionando uma efetiva redução no tamanho de partícula. Sabendo que os pós de moagem eram magnéticos, utilizou-se jarro de moagem e esferas constituídos de óxido de zircônia ( $ZrO_2$ ). Foram utilizadas 10 esferas com diâmetro de 5 mm e aproximadamente 40 esferas com diâmetro de 1mm, a massa resultante das esferas utilizadas era de aproximadamente 8 gramas. Em cada moagem, eram utilizados aproximadamente 2 gramas de material. Obtendo a relação bola-pó, conhecida como '*ball to powder ratio*' de 4:1. A fim de evitar que o material de moagem ficasse incrustado no cadinho, utilizou-se o ácido esteárico como agente controlador de processo, assim o mesmo foi pincelado nas paredes do recipiente de moagem. Os elementos de moagem são apresentados na Figura 15, onde é

possível observar a liga reduzida em pó (dimensão necessária para início da moagem de alta energia no moinho empregado), as esferas de moagem e o jarro utilizado.



Figura 15: Elementos de moagem : liga reduzida a pó, esferas e jarro.

As ligas Ti - 40wt.% Fe e Fe - 22wt.% Ti foram moídas durante nove horas em 4 mL de solução previamente preparada contendo: (10 mL de H<sub>2</sub>O ultrapura tipo I, 1 mL de ácido oleico, 1 mL de solução de polietilenoglicol 4000 em concentração de 25%). Após o término da moagem, foi obtida uma pasta do material (Figura 16). Posteriormente, a mesma foi lavada com acetona e seca ao ambiente.



Figura 16: Pasta obtida após a moagem de alta energia do material durante 9 horas na presença de 4 ml de solução.

#### 4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Com o objetivo de averiguar se as fases obtidas pelo processo de fusão permaneceram após o processo de moagem de alta energia ou se foram substituídas por alguma nova fase, as amostras foram analisadas através da técnica de difração de raios-X específica para pós. Foram utilizados os seguintes parâmetros: radiação de Cobre com Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  angstroms), potência de 40 kV e corrente de 25 mA, intervalo de

varredura  $20^\circ$  a  $90^\circ$   $\theta$ , passo de  $0,04^\circ$ , tempo de passo de 5s. As análises foram realizadas em um difratômetro Bruker Advance (D8-ECO) (Figura 12), pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM).

#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica de caracterização também foi utilizada para uma primeira ideia da morfologia do material após o processo de moagem de alta energia. Para tanto, uma alíquota de dispersão das partículas em meio de acetona foi retirada e gotejada sobre uma grade de óxido de silício. As análises destas grades foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta 650- FEG, marca FEI, pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM) e a energia empregada nesta análise foi de 10,00 kV.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Com o intuito de analisar a morfologia, tamanho de partículas e confirmar a presença de fases dos materiais após o processo de moagem por alta energia, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Foram utilizados os microscópios eletrônicos de transmissão JEM 2100F com filamento do tipo FEG (*Field Emission Gun*) (Figura 17-a), e o microscópio eletrônico de transmissão Titan Cubed Themis da marca FEI (Figura 17-b) ambos pertencentes ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM).

As amostras foram avaliadas em forma de pó e foram dispersas em acetona e submetidas ao banho ultrassônico por 40 minutos. As grades utilizadas são de cobre (400 *mesh*) recobertas com filme de carbono. Devido ao caráter magnético do material, previamente a deposição do pó, foi necessário carregar eletricamente o *grid*, submetendo o mesmo a uma carga elétrica positiva, a fim de evitar a aglomeração das nanopartículas. O procedimento de carga do *grid* ocorreu por 50 s em uma fonte de plasma por oxigênio

da marca PELCO (Figura 18-A), operando em vácuo. Com o *grid* carregado, com o auxílio de uma pipeta automática, uma alíquota de 5  $\mu\text{L}$  de dispersão foi retirada e gotejada sobre as grades. Posteriormente, realizou-se a limpeza dos componentes orgânicos presentes no *grid* a partir do procedimento de limpeza por plasma (Figura 18-B). Para tanto, foi utilizado o equipamento *Plasma-cleaner* da marca Fischer. A limpeza ocorreu durante 4 segundos.

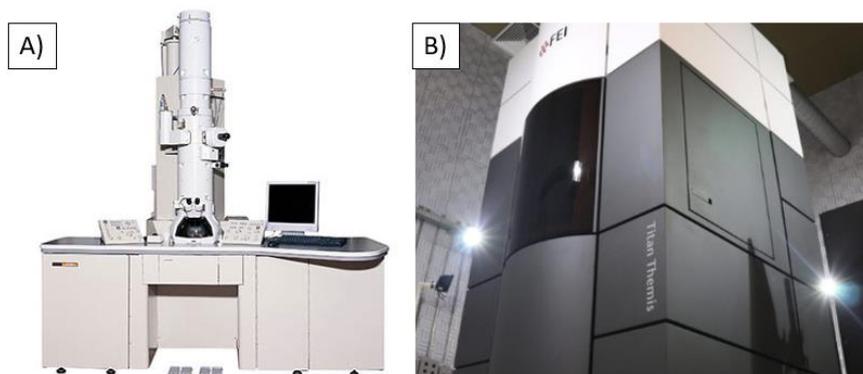


Figura 17: (a) Microscópio eletrônico de transmissão marca FEI, modelo JEM 2100F e (b) Microscópio eletrônico de transmissão.

A aquisição de imagens foi realizada a partir do modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) com detectores do tipo HAADF (*High Angular Anular Dark Field*). Também neste modo de operação, realizou-se análise por espectroscopia por dispersão de raios-X (EDX). Já, no microscópio Titan Cubed Themis, foi utilizada a técnica de campo escuro (*DF-Dark-Field*), com o intuito de melhor compreender a cristalinidade das menores partículas. A análise de tamanho de partícula foi realizada a partir do *software* de tratamento de imagens *Image-J*. Para construir o histograma de distribuição de tamanho de partículas, o *software Origin* foi utilizado.

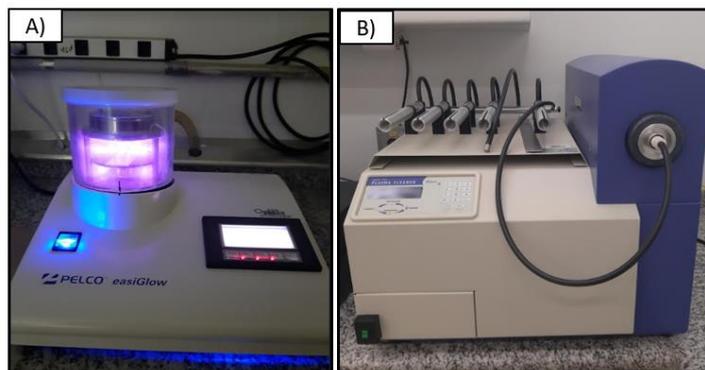


Figura 18: Equipamentos utilizados para preparação do *Grid* de microscopia eletrônica de transmissão, onde (a) fonte de plasma por oxigênio, utilizado para carregar o *grid* e (b) plasma-Cleaner, ambos pertencentes ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEN).

#### 4.2.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise de termogravimétrica (TGA).

O perfil térmico das amostras foi determinado utilizando análises simultâneas de DSC/TGA foram realizadas no equipamento NETZSCH - STA 449, situado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEN). As análises foram realizadas sob atmosfera de ar sintético e com taxa de aquecimento programada de 10 °C/min. A faixa de temperatura analisada foi de 25 °C a 900 °C.

### 4.3 Elaboração e caracterização dos filmes finos

#### 4.3.1 Preparo dos filmes finos

O primeiro passo para a preparação dos filmes finos foi a limpeza dos substratos de TCO (*Transparent and conductive substrates*) de alumino-boro-silicato da marca

Solaronix. Para tanto, as placas de TCO foram submetidas a uma primeira lavagem com água e detergente neutro, em seguida, foram limpos com álcool isopropílico.

Após esta etapa, foram colocados em uma mufla, na temperatura de 100 °C durante 3 horas. O próximo passo foi a elaboração na suspensão que iria formular o filme. Para tanto, foram utilizadas 0,04 g de material. Esse material foi depositado em um frasco de laboratório, em seguida, 8 mL de tolueno foram adicionados neste frasco e agitado vigorosamente. Logo após a agitação, foram adicionados 0,3 mL de ácido oleico na mistura. Por último, este tubo foi submetido à ultrassom durante 10 minutos. Com o substrato limpo, uma alíquota de 0,1 ml de solução foi depositada no mesmo pelo método de *Drop casting*. O substrato foi alocado em um cadinho de quartzo e foi inserido em um forno pré-aquecido na temperatura de tratamento térmico (600 °C e 850 °C) em atmosfera ambiente. O filme permaneceu no forno durante cinco minutos. Após este tempo, foi retirado e colocado sobre o mármore, sendo submetido ao resfriamento rápido. Este procedimento foi realizado 8 vezes, a fim de gerar filmes finos com oito camadas de material depositado. Após a confecção da última camada, cada filme fino permaneceu por mais 30 minutos no forno na temperatura de tratamento.

#### **4.3.2 Difração de Raios-X**

A fim de elucidar as transformações de fase promovidas pelo tratamento térmico em atmosfera ambiente, utilizou-se a técnica de difração de raio-X nos filmes elaborados. O mesmo difratômetro foi utilizado. Porém os parâmetros empregados foram: intervalo de varredura: 20° a 90°, passo de 0,04  $\theta$ /s e tempo de passo de 1s.

#### **4.3.3 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos dos filmes finos elaborados com as nanopartículas após o processo de moagem de alta energia e que foram tratadas termicamente durante 30 minutos nas temperaturas de 600 °C e 850 °C. O equipamento

utilizado foi da marca HORIBA XPLORA-PLUS, acoplado a um microscópio óptico e CCD pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEN). Utilizou-se laser de íon-argônio com comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 638 nm. A fim de evitar transformações de fase induzidas pela potência do laser, utilizou-se um filtro de potência, reduzindo a intensidade para apenas 1% de intensidade. Foram realizadas 5 acumulações de 10 s cada, sendo o espectro final a média aritmética dessas varreduras.

#### **4.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis**

As análises de reflectância difusa (DRS) na região do ultravioleta até o visível (UV-Vis) foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2600, com esfera integrada, pertencente ao Centro de Equipamentos e Serviços Multiusuários (CESM-ICAQF) da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), campus de Diadema. O intervalo de varredura utilizado foi de 300 - 800 nm. As amostras analisadas foram filmes finos elaborados com as nanopartículas metálicas obtidas pelo processo de moagem de alta energia e posterior ao tratamento térmico durante 30 minutos nas temperaturas de 600 °C e 850 °C. Para estimar o valor de *Band-Gap* óptico dos materiais, ajustou-se os dados utilizando-se a função Kubelka-Munk.

### **4.4 Atividade Fotocatalítica**

#### **4.4.1 Voltametria linear**

Os ensaios fotoeletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica com janela de quartzo na configuração de três eletrodos. Os filmes finos confeccionados foram alocados como eletrodo de trabalho, o contra eletrodo utilizado foi de platina, e o eletrodo de referência Ag/AgCl com solução saturada de KCl (3 mol.L<sup>-1</sup>). Para a realização dos ensaios, foi utilizado como eletrólito a solução de 1 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH (pH = 13,9). As

medidas de fotocorrente foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab 320N juntamente com um simulador solar de lâmpada de Xe, da marca *Oriel Instruments*, modelo OPS-A150, de 150 W e filtro de 1,5 AM. A intensidade e potência padrão de do experimento foi setada para  $100 \text{ mW/cm}^2$  por intermédio de um radiômetro para efetuar a calibração do feixe de luz. Para fins comparativos, a análise de voltametria linear foi realizada em eletrólito 1 M NaOH + 0,5 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi escolhido como ‘*hole-scavenger*’. O intervalo de potencial varrido durante as duas análises foi de - 0,2 V a 0,4 V vs. Ag/AgCl.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Liga Ti - 40wt.% Fe.

#### 5.1.1 Caracterização do material após a fusão.

Para interpretar a morfologia e as fases presentes nas ligas elaboradas pela técnica de fusão a arco, é necessário primeiramente compreender o diagrama de fases binário Ti-Fe, apresentado na Figura 15, sendo avaliado pela primeira vez por Kaufman e Nesor em 1978. O sistema Ti-Fe é constituído por uma combinação de compostos intermetálicos, soluções sólidas e pela fase líquida. As soluções sólidas presentes na região rica em titânio são constituídas pela fase hexagonal compacta do titânio (fase  $\alpha$ ) que é estável em baixas temperaturas e pela fase cúbica de corpo centrado (fase  $\beta$ ) que é estável em elevadas temperaturas. Já na região rica em ferro, tem-se a presença de dois alótropos, sendo a fase alpha ( $\alpha$ ) cúbica de corpo centrado (CCC) e a outra é chamada de fase gamma ( $\gamma$ ) apresentando estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). A fase alpha ( $\alpha$ ) é capaz de solubilizar até 10% de Ti, já a fase gamma ( $\gamma$ ) apenas 1% de Ti.

Neste sistema, titânio e o ferro formam dois compostos intermetálicos (IMC) frágeis. Um desses IMCs é o  $\text{TiFe}_2$ , que apresenta estrutura hexagonal de Laves  $\text{MgZn}_2$  e grupo espacial  $P 63/m m c$ , e o  $\text{TiFe}$  que apresenta estrutura cúbica  $\text{CsCl}$  e grupo espacial  $P m - 3 m$ . Estes IMCs estão presentes nas regiões com porcentagem em peso de ferro acima de 50 wt.% e são estáveis abaixo de temperaturas tais como 1427 °C (IMC  $\text{TiFe}_2$ ) e 1317 °C (IMC  $\text{TiFe}$ ) (KAUFMAN e NESOR., 1978). Além disso, o IMC  $\text{TiFe}_2$  e a matriz de  $\alpha$ -Fe formam uma mistura eutética quando atingem a temperatura de 1289 °C, esta mistura possui característica de ser ferromagnética em temperaturas abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ), acima desta temperatura, estas fases transformam-se em materiais paramagnéticos (BERTILSSON, 2018).

Os intermetálicos  $\text{TiFe}$  e  $\text{TiFe}_2$  são considerados como os dois mais estáveis presentes no sistema Ti-Fe, sendo que o  $\text{TiFe}$  possui características físico-químicas adequadas para a absorção de  $\text{H}_2$  em temperatura ambiente e baixas pressões

(aproximadamente 1,9 em porcentagem em peso de H<sub>2</sub>), além de seu baixo custo (FALCAO, 2018), enquanto que o TiFe<sub>2</sub> não absorve hidrogênio, porém apresenta propriedades magnéticas interessantes para áreas como a spintrônica (ADEBAMBO et al., 2016). Quanto as propriedades mecânicas, na literatura encontra-se que estes dois intermetálicos são de extrema fragilidade (LI W et al., 2017; LOUZGUINE et al., 2018; XU et al., 2019), o que é ocasionado devido a elevada dureza desses materiais. Os valores de dureza obtidos para o intermetálico TiFe é de 550 HV (LOUZGUINE et al., 2018), enquanto que a do intermetálico TiFe<sub>2</sub> é de 1242 HV (MARKER et al., 2013).

O diagrama de fases do sistema Ti-Fe para as ligas desenvolvidas no presente trabalho em equilíbrio termodinâmico, que pode ser observado na Figura 19. A liga Ti - 40wt. % Fe encontra-se localizada no campo hipereutético binário composto pelas fases  $\alpha$ -Ti + TiFe, enquanto que a liga Fe - 22wt% Ti encontra-se no campo binário TiFe<sub>2</sub> +  $\alpha$ -Fe. Aplicando a regra da Alavanca para estimativa da proporção das fases presentes em cada uma destas composições (considerando o equilíbrio termodinâmico), calcula-se que na liga Ti - 40wt.%Fe as composições presentes de  $\alpha$ -Ti e de TiFe é de aproximadamente 18,75 wt.% e 84,25 wt. %, respectivamente. Já, para a liga Fe - 22wt. %Ti, é estimado que a fração das fases presentes TiFe<sub>2</sub> e  $\alpha$ -Fe é de aproximadamente 80 wt.% e 20 wt.%, respectivamente.

Para a liga hipereutética Ti -40wt.%Fe, encontra-se reportado na literatura que as fases constituintes da mesma são  $\beta$ -Ti e TiFe. A precipitação da fase  $\beta$ -Ti é esclarecida como consequência do resfriamento fora das condições de equilíbrio termodinâmico em conjunto com a presença do elemento ferro, o qual é um poderoso estabilizador da fase  $\beta$ -Ti (COTTON et al., 2015). Assim, a fase esperada  $\alpha$ -Ti pode ser substituída pela fase  $\beta$ -Ti (CCC) com um alto teor de ferro solubilizado, uma vez que a presença de ferro em altas quantidades é capaz de reduzir a temperatura para estabilização da fase  $\beta$  para aproximadamente -73 °C (LOUZQUINE et al., 2004).

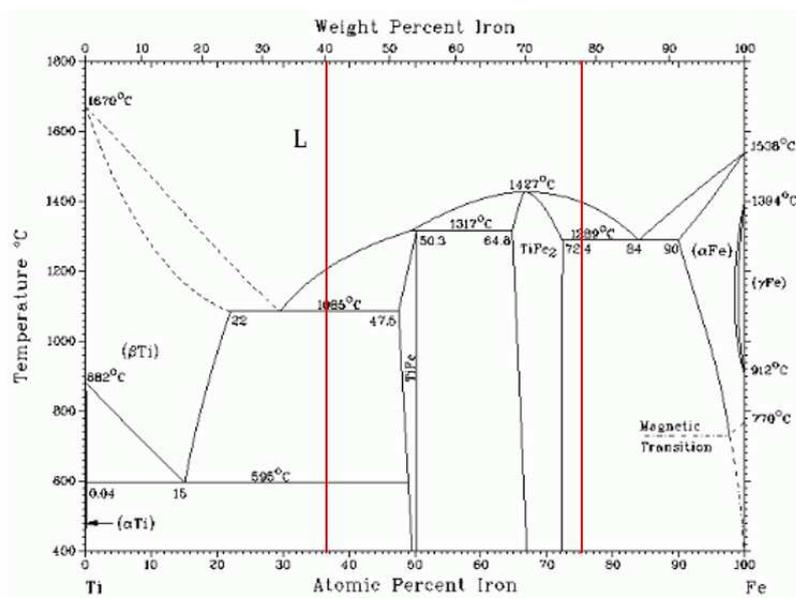


Figura 19: Diagrama de fases do sistema Titânio- Ferro (Adaptado de KAUFMAN e NESOR., 1978).

A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser observada na Figura 20. Pode-se observar uma microestrutura bifásica composta por solução sólida e pela fase precipitada. Nota-se que existem morfologias diferentes bem distribuídas ao longo da solução sólida, sem regiões de segregação para estes precipitados tais como hastes eutéticas e morfologias como dendritas primárias.

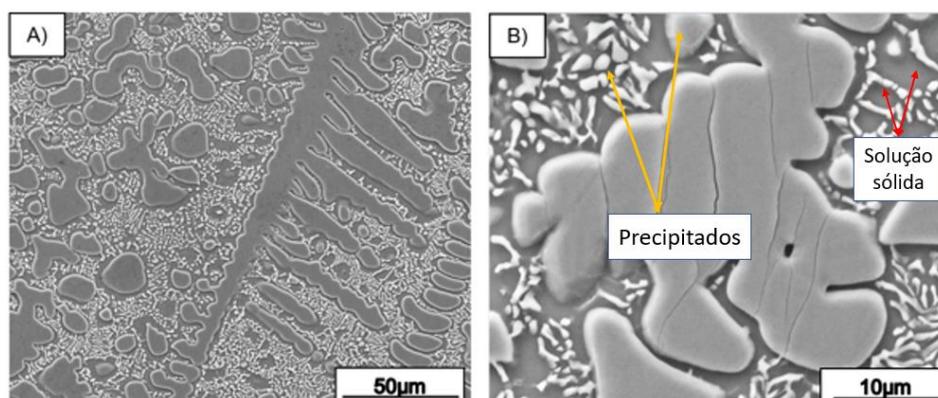


Figura 20: (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura da liga Ti - 40wt.%Fe e, (b) alta magnificação da microestrutura dendrítica.

Com o objetivo de compreender em detalhes a microestrutura observada da liga produzida, foi realizada análise química a partir de um microscópio eletrônico de varredura acoplado à um detector de energia dispersiva de raios-X (EDS).

Como a liga em questão foi elaborada através do forno de fusão à arco, onde o resfriamento do material ocorre em condições fora das previstas pelo equilíbrio termodinâmico, é extremamente importante compreender a distribuição dos elementos químicos ao longo da morfologia do material confeccionado. Assim, um dos intuitos em utilizar a análise de EDS é identificar as possíveis localizações das fases intermetálicas, além de observar a segregação de elementos causada pelo processo de solidificação. Este tipo de análise fornece a identificação dos elementos, além da sua fração relativa em massa (wt.%) ou em peso atômico (at.%). Em uma primeira avaliação, desejou-se compreender a solução sólida presente na microestrutura do lingote. Para tal objetivo foi selecionado um conjunto de oito pontos dispostos ao longo da amostra e a média desses resultados foi utilizada como mostra a Figura 21.

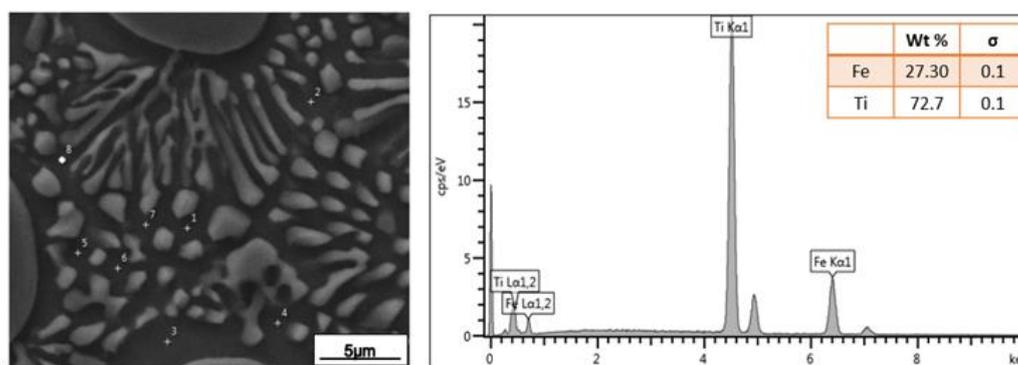


Figura 21: Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectro de EDS para a liga Ti - 40wt.%Fe na região de solução sólida.

Com a análise da solução sólida observa-se que sua composição majoritária é de 72,7 wt.% de Ti, enquanto que a contribuição do ferro é de aproximadamente 27,30 wt.%. Louzguine e colaboradores encontraram valores semelhantes (76,3 wt.% de Ti e 23,7 wt.% Fe) para caracterizar a solução sólida como a fase  $\beta$ -Ti com dissolução de ferro na mesma (LOUZGUINE et al., 2004). Na avaliação pontual das diferentes morfologias de precipitados, presente na Figura 22 onde foram selecionados precipitados com morfologias similares de hastes eutéticas e dendritas primárias.

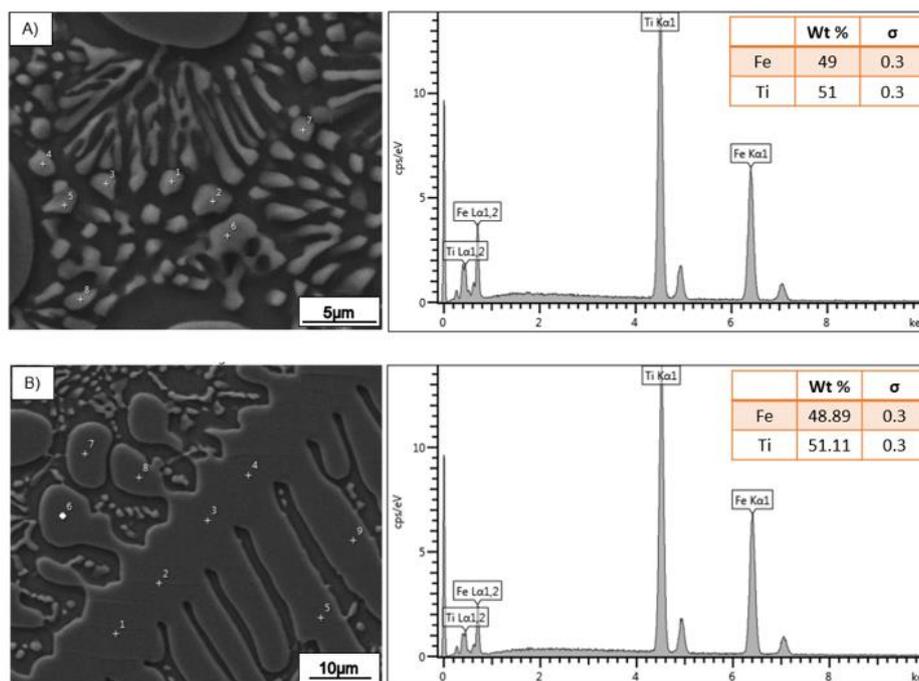


Figura 22: Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectro de EDS para a liga Ti - 40wt.%Fe na região (a) precipitados de hastes eutéticas e (b) morfologia dendrítica primária.

Comparando os resultados das Figuras 21 e 22, nota-se que as duas morfologias possuem composição química semelhante com 51 wt.% de titânio e 49 wt.% de ferro para os precipitados de haste e 48,89 wt.% de titânio e 51,11 wt.% de ferro para a morfologia dendrítica. Du e colaboradores (2018), evidenciaram que o intermetálico TiFe poderia ser caracterizado como uma mistura de dendritas e grãos em forma de hastes refinadas e definiram que a medida que o super resfriamento constitucional aumenta, o composto intermetálico evolui de dendritas grossas para grãos equiaxiais refinados, com pequena porção de morfologia dendrítica coexistindo (DU et al, 2018). Estas duas diferentes morfologias também foram reportadas por Louzguine e colaboradores (LOUZGUINE et al., 2004). Desta forma, pode-se concluir que as duas morfologias de precipitados encontradas nesta caracterização são provenientes da fase TiFe.

A caracterização pela técnica de difração de Raios-X (DRX) foi utilizada visando caracterizar as fases cristalinas presentes no lingote. A análise do difratograma de raios-X pode ser visto na Figura 23 e revela picos de difração provenientes das fases TiFe (ICSD-633925),  $\alpha$ -Fe (ICSD-52258) e picos de difração relacionados ao titânio em sua fase beta com dissolução de ferro:  $\beta$ -Ti (Fe) (ICSD-103662). Os picos de difração

referentes a fase  $\beta$ -Ti também estão coerentes com os propostos na literatura por Louzguine e colaboradores (LOUZGUINE et al., 2004).

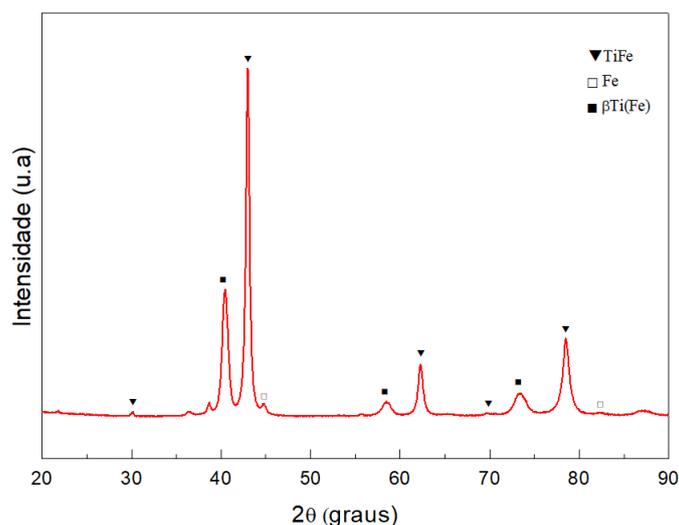


Figura 23: Difratograma de raio-X (DRX) da liga Ti - 40wt.%Fe.

A presença das fases  $\beta$ -Ti (Fe) e TiFe estão de acordo com trabalhos reportados na literatura, onde ligas binárias de titânio e ferro com a fração de ferro em valores no intervalo (25 - 40 wt.%) são constituídas pela solução sólida desordenada de  $\beta$ -Ti contendo um valor substancial de ferro e pela fase TiFe (LOUZGUINE et al., 2004). A presença da fase  $\alpha$ -Fe indica uma segregação de uma porção de ferro durante o processo de fusão, não participando da elaboração do intermetálico TiFe. À vista das caracterizações discutidas, pode-se considerar que a liga Ti - 40wt.%Fe é constituída das fases  $\beta$ -Ti (Fe), TiFe e  $\alpha$ -Fe.

### 5.1.2. Caracterização do material após o processo de moagem por alta energia

O difratograma da amostra após moagem de alta energia pode ser observado na Figura 24 e revela as mesmas fases identificadas na Figura 23, antes do processo de moagem. Nessa análise percebe-se que a fase  $\alpha$ -ferro se torna mais evidente e pode ser atribuída a decomposição de TiFe em Ti + Fe. Além disso, após a moagem de alta energia observa-se uma nova estrutura cristalina, que foi identificada como FeO (ICSD-31081).

O surgimento desta fase é mais um indício da decomposição do intermetálico nos metais elementares Ti e Fe, onde após a decomposição, uma fração do elemento ferro começa o processo de oxidação levando a formação da fase FeO.

Ao comparar os difratogramas da Figura 23 e Figura 24 percebe-se o alargamento dos picos de difração, o qual é uma característica do processo de moagem, onde os materiais de partida sofrem deformação plástica severa pelas colisões das bolas, aumentando a densidade de defeitos na rede cristalina (WASEDA., 2011; FALCAO., 2011). Enquanto as partículas em pó estão em choque com as esferas e cadinho de moagem, uma variedade de defeitos tais como vacâncias, contornos de grão e empilhamento são induzidos na rede cristalina do material. A formação destes defeitos é acompanhada com o aumento de microtensões e com a redução do tamanho de cristalito, fenômenos os quais são responsáveis pelo alargamento dos picos de difração (ZHOU et al., 2018). Quando o pico principal em  $2\theta = 44,8^\circ$  da fase  $\alpha$ -ferro é comparado antes e após a moagem, percebe-se um deslocamento (*shift*) para a esquerda que pode ser relacionado a dissolução de Ti na estrutura do Fe (FALCAO et al., 2018). Em relação ao principal pico de difração do intermetálico TiFe em  $2\theta = 42,9^\circ$ , observa-se o mesmo fenômeno de deslocamento para a esquerda, passando a ter intensidade localizada em  $2\theta = 42,9^\circ$  (FALCAO et al., 2018).

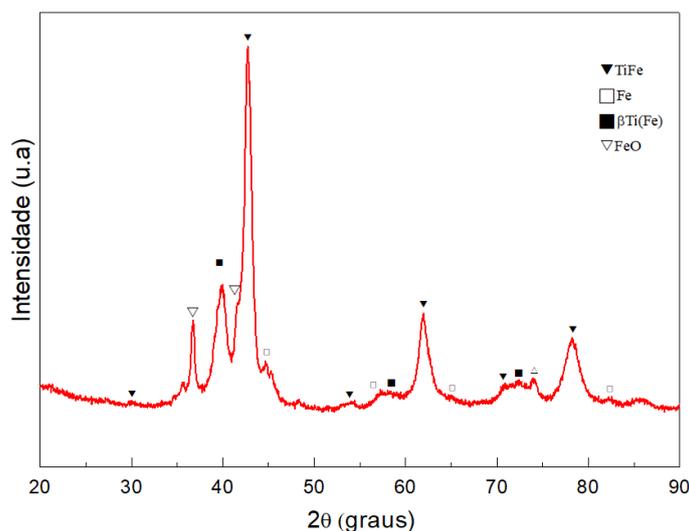


Figura 24: Difratograma de raios-X (DRX) da liga Ti - 40wt.%Fe submetida a nove horas do processo de moagem de alta energia com velocidade de 1000 rpm.

A figura 25 apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura após 9 horas de moagem. É possível identificar partículas aglomeradas e morfologia irregular, levemente arredondada, conhecidas como morfologia do tipo ‘*pop-corn*’ (XU et al., 2019). Com o aumento do tempo de moagem ocorre o aumento da deformação plástica decorrente da colisão dos corpos de moagem, assim como microdeformações e aumento da energia cinética local, acelerando a difusão entre átomos. Como consequência, os pós adjacentes tornam-se aglomerados com microestruturas irregulares, conhecidas como ‘*pop-corn*’ (XU et al., 2019). Além da morfologia ‘*pop-corn*’, são encontradas algumas estruturas do tipo ‘*sharp-faced*’, achatadas, revelando fratura frágil ao longo de contornos de grão ou ao longo de planos de deslizamento durante o processo de moagem (ZEAITER et al., 2018; ZHOU et al., 2018). Ainda na figura 27, foram observadas diversas partículas refinadas de agregados constituídos e/ou decorados com pequenas partículas.

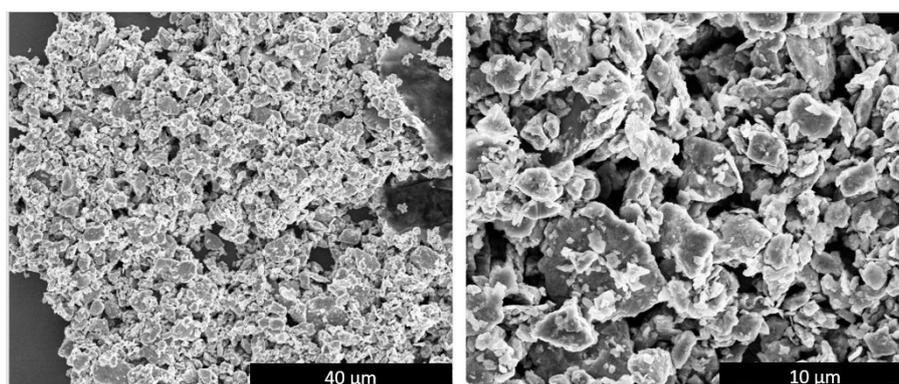


Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra Ti - 40wt.%Fe após moagem por 9 horas revelando a presença de aglomerados de forma irregular levemente arredondada.

A análise de tamanho de partículas pode ser observada no histograma da Figura 26 e 650 contagens foram realizadas, nas quais obteve valor médio de 186 nm com um erro e desvio padrão associados de 7,3 nm e 96 nm, respectivamente. A análise realizada foi manual e foi realizada no software ImageJ com posterior tratamento estatístico no *software Origin*. Contudo, partículas com tamanhos muito reduzidos não foram consideradas nesta medição, por estarem na escala nanométrica foi necessário empregar microscopia eletrônica de transmissão para melhor elucidar o produto de moagem.

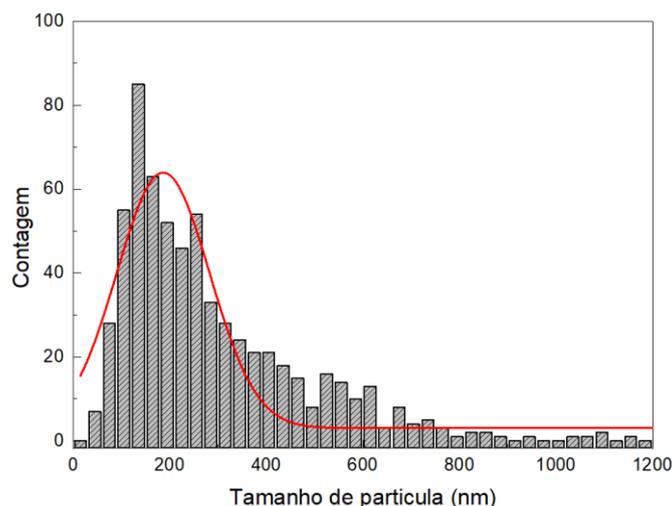


Figura 26: Histograma da distribuição de tamanho de aglomerados da liga Ti - 40wt.%Fe.

Para a realização das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), o material foi diluído em acetona e submetido ao banho ultrassônico durante 40 minutos. Esta etapa foi crucial para que menores partículas que estavam aprisionadas nos aglomerados mostrados na Figura 26 fossem desprendidas. A partir da técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi possível evidenciar comportamentos distintos das nanopartículas resultantes do processo de moagem tais como agregados constituídos de partículas com tamanhos diversos localizados próximos ao carbono do *grid* (Figura 27-a) e nanopartículas esféricas pequenas bem distribuídas ao longo da grade de transmissão (Figura 27- b)

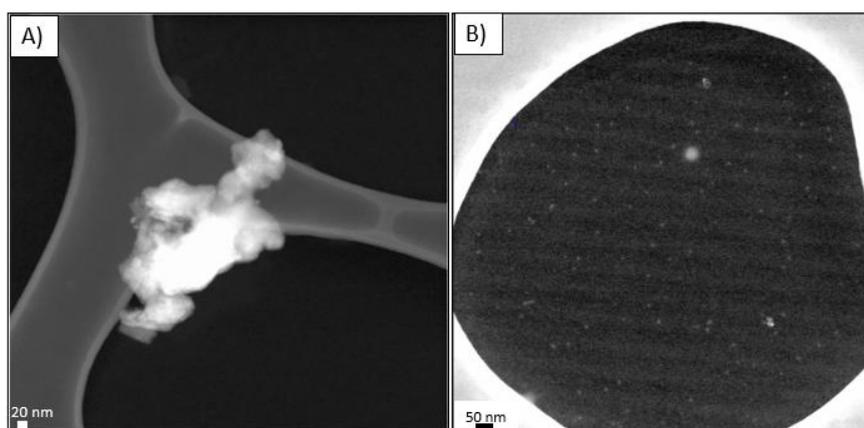


Figura 27: Microscopia Eletrônica de transmissão (TEM) da liga Ti - 40wt.%Fe após processo de moagem onde (a) agregado constituído de partículas pequenas, médias e grandes e (b) nanopartículas obtidas pelo processo de moagem.

A presença de partículas maiores pode estar relacionada ao processo de micro soldagem a frio decorrente da moagem de alta energia e/ou uma porção de material incorporada no jarro de trabalho, não participando do processo de moagem e conseqüentemente não tendo redução em seu tamanho de partícula. Na Figura 28, observa-se a análise estatística de 350 nanopartículas bem distribuídas ao longo da grade de transmissão (Figura 27-b). Tem-se que a média de tamanho de partícula obtida é de 4,7 nm, enquanto que o desvio padrão é 2,09 nm. Com estes valores o coeficiente de dispersividade (média/desvio padrão) foi calculado e o valor do mesmo é 0,44.

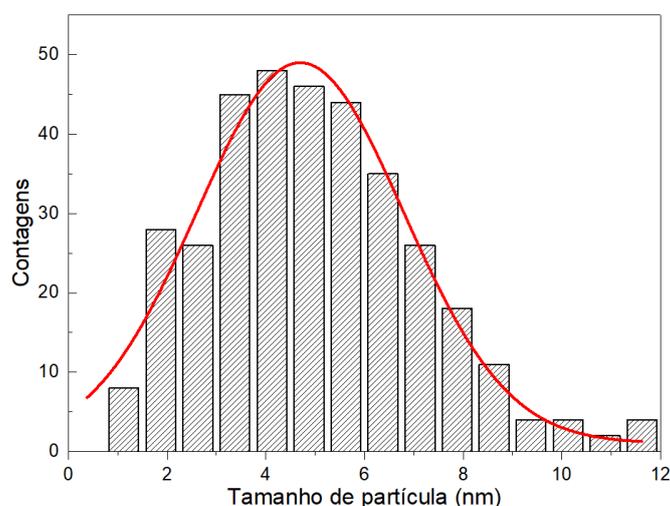


Figura 28: Histograma da distribuição de tamanho de nanopartículas da liga Ti - 40wt.%Fe.

Visando elucidar a composição destes distintos conjuntos de partículas, realizou-se a análise de EDS. Para as partículas menores, bem distribuídas na grade, não foi possível realizar a análise no microscópio JEM 2100F devido a resolução do equipamento e do detector de EDS não ser satisfatória para a análise de partículas com dimensões tão pequenas.

A análise de EDS (Figura 29) de um dos aglomerados encontrados revelou a presença de Fe e de Ti de forma homogênea, não apresentando segregação de nenhum dos compostos ao longo da amostra, podendo se tratar do intermetálico presente TiFe, sendo que o mesmo pode ter partículas de  $\beta$ -titânio e  $\alpha$ -ferro agregadas.

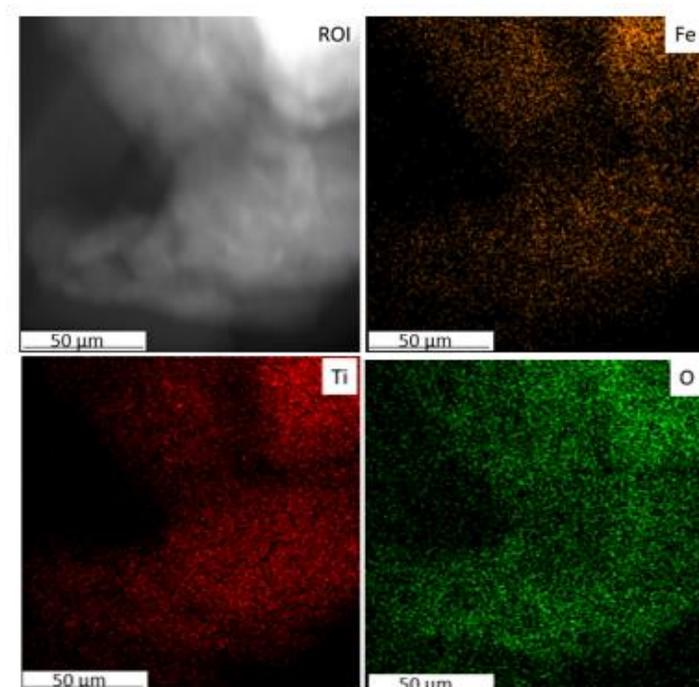


Figura 29: Análise de EDS para um aglomerado de partículas metálicas obtido pela moagem da liga Ti - 40wt.% Fe.

Com o intuito de compreender melhor do que eram formulados os aglomerados, o grid de transmissão foi observado no microscópio Titan Themis e as análises foram realizadas pelo modo Dark-Field (*DF*). A partir destas análises, observou-se que os aglomerados são constituídos por porções amorfas decoradas com cristalitos em extensões inferiores a 10 nm (Figura 30).

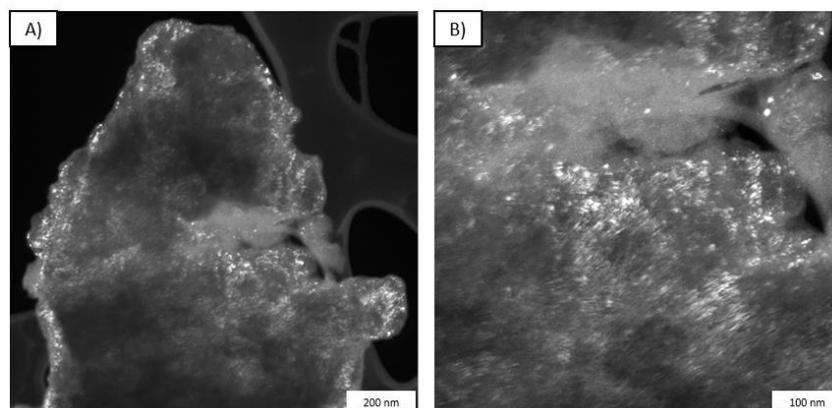


Figura 30: Imagem por TEM no modo *Dark Field* da liga Ti - 40wt% Fe após processo de moagem de alta energia.

Analisando a estabilidade térmica do produto da moagem através da técnica de calorimetria diferencial de varredura associada à termogravimetria (DSC/TGA) apresentada na Figura 31, nota-se que o material possui três pontos de transformações exotérmicas, situadas nas temperaturas de 353 °C, 598 °C e 697 °C. Durante toda a análise, percebe-se que o material teve apenas ganho de massa, em aproximadamente 50% e não foram observadas reduções de massa. O ganho está associado a incorporação de oxigênio na estrutura cristalina das fases presentes no composto após moagem. Os picos de reação na temperatura mais baixa (ombro abaixo de 353 °C) está correlacionado com a queima dos agentes orgânicos utilizados durante a moagem de alta energia, nota-se que o ganho de massa torna-se acentuado neste ponto, podendo ser um balanço da perda de massa pela queima dos agentes orgânicos como o ácido oleico, em conjunto com o ganho de massa em decorrência da oxidação. Após a temperatura de 500 °C a massa do material aumenta rapidamente. Com o objetivo de compreender melhor as transformações de fase decorrentes da temperatura em ar ambiente, temperaturas selecionadas foram analisadas singularmente.

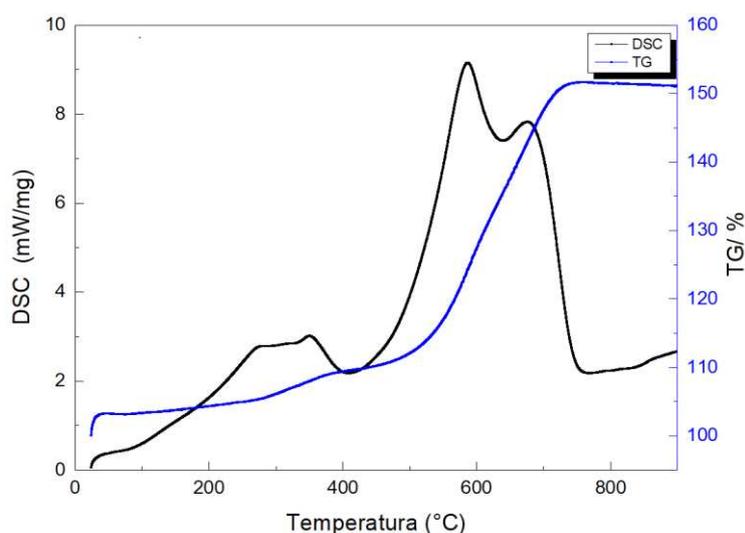


Figura 31: Análise térmica do material de moagem proveniente da liga Ti - 40wt.%Fe.

### 5.1.3 Caracterização dos filmes finos

As temperaturas de tratamento térmico selecionadas para a elaboração dos filmes finos em 600 °C e 850 °C foram escolhidas tomando como base a análise térmica estudada

para o material. Além das temperaturas acima selecionadas foram examinadas temperaturas inferiores tais como 300 °C e 400 °C como potenciais escolhas. O objetivo de testar temperaturas mais baixas foi uma tentativa de inibir a transformação anatase → rutilo. Porém, em ambas composições (filmes provenientes das duas diferentes ligas), as temperaturas menores de tratamento térmico já foram suficientes para ativar a transformação da fase rutilo. Tal fato pode ser explicado devido a energia térmica promovida pela colisão das esferas durante o processo de moagem e os defeitos ocasionados pelo mesmo, tais como vacâncias e distorções de cristal, os quais são capazes de aumentar a energia livre do material, decrescendo a energia necessária para a transformação anatase → rutilo durante o tratamento térmico (FAJARIN et al, 2014). Xiaoyan e colaboradores demonstraram que a presença de titânio em conjunto com ferro na moagem de alta energia é capaz de acelerar ainda mais a transformação anatase→rutilo (XIAOYAN et al, 2006).

Além disso, foi notado que em temperaturas mais baixas não houve conversão total do material em óxido sendo possível ainda caracterizar porções metálicas das ligas iniciais. Desta forma, estas temperaturas foram descartadas para o tratamento térmico, sendo selecionadas as temperaturas mais elevadas. Os filmes elaborados pela técnica de *drop-casting* são apresentados na Figura 34. O eletrodo tratado a 600 °C pode ser visto na Figura 32-a, enquanto que o eletrodo tratado em 850 °C é visto na Figura 34-b. Comparando a coloração dos eletrodos, percebe-se que diferentes temperaturas de sinterização resultaram em colorações distintas.

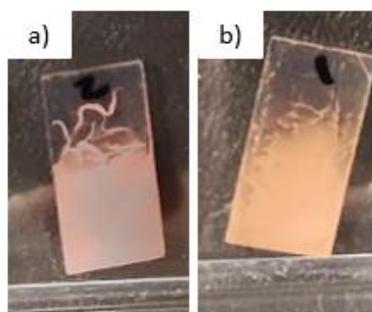


Figura 32: Eletrodos elaborados por nanopartículas metálicas obtidas pela moagem de alta energia da liga Ti - 40wt.% Fe de (a) sinterizado a 600 °C e (b) sinterizado a 850 °C.

A técnica de difração de raios-X foi utilizada com o intuito de identificar se o tratamento térmico o qual os filmes finos foram submetidos, foi eficiente em converter as

nanopartículas metálicas nos óxidos semicondutores desejados ( $\text{TiO}_2$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Na Figura 33, observa-se o difratograma proveniente da análise realizada no substrato limpo de TCO, ou seja, sem qualquer deposição de material. Este difratograma foi utilizado como referência para as demais análises. Na Figura 34, são apresentados os difratogramas para as amostras sintetizadas nas temperaturas 600 °C (preto) e 850 °C (vermelho).

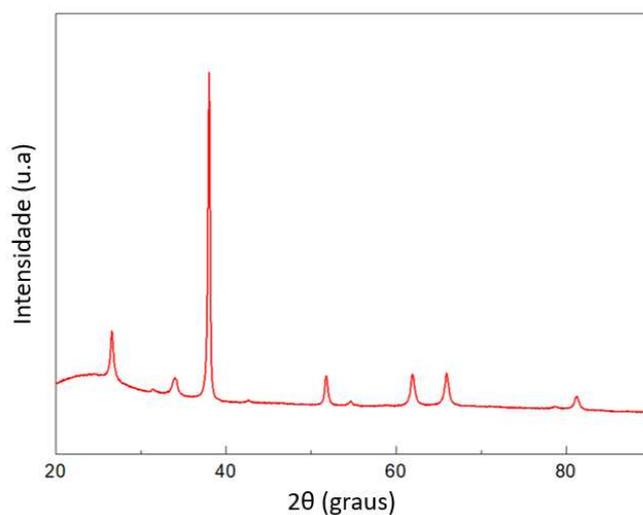


Figura 33: Difratograma proveniente do substrato TCO, considerado como ‘branco’ para as demais análises.

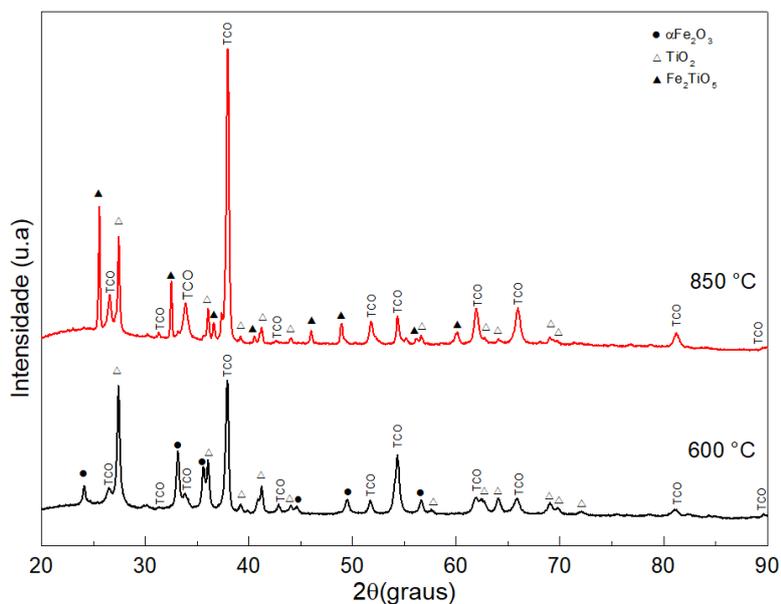
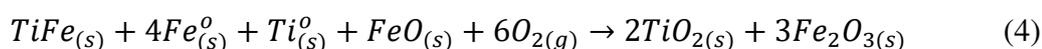


Figura 34: Difratogramas dos filmes finos provenientes da liga Ti - 40wt.%Fe tratados por 30 minutos em diferentes temperaturas.

Observa-se que na temperatura de 600 °C, os picos de difração do substrato (TCO) estão presentes, além das fases cristalinas do óxido de ferro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICSD-15840) e rutilo (ICSD - 33837). O difratograma não apresenta picos de qualquer impureza como o material em sua forma metálica, demonstrando que o material precursor foi totalmente transformado nos óxidos semicondutores citados. A indexação dos picos referentes ao substrato foi realizada com a comparação do difratograma das amostras termicamente tratadas com o difratograma do substrato ‘limpo’, presente na Figura 35. O mecanismo proposto para a transformação do intermetálico e da solução sólida nos óxidos mencionados pode ser demonstrado pela Equação de Reação 4:

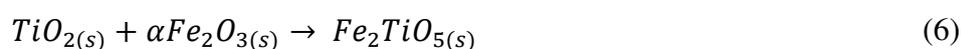


A partir da comparação da intensidade relativa dos picos de difração, verifica-se que os picos relacionados a fase rutilo encontram-se com intensidade mais elevada do que os picos referentes ao óxido de ferro em sua fase hematita. Com essa informação, presume-se que o rutilo está presente em maior fração do que a hematita. Este comportamento é esperado, uma vez que a liga matriz destes filmes finos possui em sua composição maior teor de titânio (60 wt.%) do que de ferro (40 wt.%). Na amostra termicamente tratada em 850 °C dois picos de difração podem ser relacionados ao substrato, além das fases encontradas serem atribuídas ao rutilo e a pseudobruquita (ICSD 24134). Além das fases citadas, não foram encontrados indícios referentes a outros óxidos ou outras fases indesejadas, demonstrando que com o tratamento térmico, o precursor foi totalmente convertido nos óxidos mencionados.

Pela análise das intensidades relativas dos picos de difração do material obtido em 850 °C, observa-se que a pseudobruquita apresenta picos mais intensos que o rutilo. Este comportamento também é esperado, uma vez que devido a transformação em pseudobruquita uma fração disponível do titânio migra para a estrutura da hematita, transformando-se em um óxido binário, reduzindo então a porção livre de óxido de titânio presente no composto final. O mecanismo proposto de conversão do material precursor nas fases mencionadas pode ser demonstrado pela Equação de Reação 5.



Nota-se que o mecanismo de conversão em diferentes fases é totalmente dependente da temperatura de tratamento térmico. Ao passo que a temperatura é elevada para 850 °C ocorre expansão da energia térmica no sistema, aumentando a difusão de átomos de Ti, e assim, os mesmos preenchem sítios de vacâncias na estrutura da hematita, transformando-a em um óxido semicondutor binário (Equação de Reação 6) conhecido como pseudobruquita (FAJARIN., 2014). Zhu e colaboradores, observaram que nanoestruturas tubulares de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> quando tratadas termicamente em elevadas temperaturas (800 °C - 1000 °C) em atmosfera ambiente eram convertidas em nanoestruturas de Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (ZHU et al., 2012).



Para uma identificação mais detalhada dos óxidos estudados o uso da espectroscopia Raman se fez necessário uma vez que tem se mostrado como uma poderosa técnica para identificação dos óxidos de titânio, sendo capaz de diferenciar com precisão os dois polimorfos de TiO<sub>2</sub> (anatase e rutilo), visto que cada uma dessas fases possui bandas características distintas. Assim como para os óxidos de titânio, a espectroscopia Raman é uma importante técnica de caracterização de nanomateriais a base de óxidos de ferro, pois permite a identificação correta das fases destes óxidos Além de poder estabelecer a orientação cristalográfica preferencial da amostra (DURET et al., 2005). A tabela 3 elucida os principais óxidos de ferro e de titânio e suas bandas Raman características.

Tabela 3: Bandas Raman características para óxidos de titânio e de ferro (ORENDORZ et al., 2006; JUBB et al., 2010).

Fase Cristalina	Bandas Raman características
Anatase	144 cm <sup>-1</sup> (E <sub>g</sub> ), 397 cm <sup>-1</sup> (B <sub>1g</sub> ), 517 cm <sup>-1</sup> (A <sub>1g</sub> +B <sub>1g</sub> ) e 642 cm <sup>-1</sup> (E <sub>g</sub> )
Rutilo	143 cm <sup>-1</sup> (B <sub>1g</sub> ), 450 cm <sup>-1</sup> (E <sub>g</sub> ), 612 cm <sup>-1</sup> (A <sub>1g</sub> ) e 826 cm <sup>-1</sup> (B <sub>2g</sub> )
Hematita	229 cm <sup>-1</sup> (A <sub>1g</sub> ), 249 cm <sup>-1</sup> (E <sub>g</sub> ), 295 cm <sup>-1</sup> (E <sub>g</sub> ), 414 cm <sup>-1</sup> (E <sub>g</sub> ), 500 cm <sup>-1</sup> (A <sub>1g</sub> ), 615 cm <sup>-1</sup> (E <sub>g</sub> ), 660 (LO E <sub>g</sub> )
Maghemita	365 cm <sup>-1</sup> (T <sub>2g</sub> ), 511 cm <sup>-1</sup> (E <sub>g</sub> ), 700 cm <sup>-1</sup> (A <sub>1g</sub> )
Magnetita	310 cm <sup>-1</sup> (T <sub>2g</sub> ), 554 cm <sup>-1</sup> (T <sub>2g</sub> ), 672 cm <sup>-1</sup> (A <sub>1g</sub> )

As análises por espectroscopia Raman (Figura 35) obtidas para os óxidos após o tratamento térmico por 30 min. Para a temperatura de 600 °C, quando se trata dos óxidos de titânio, são observadas as bandas que correspondem às do TiO<sub>2</sub> em seu polimorfo rutilo: 145 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 444 cm<sup>-1</sup> e (E<sub>g</sub>), 611 cm<sup>-1</sup> (ORENDORZ et al., 2006). Assim como a caracterização por difração de raios-X, não foram encontradas evidências da presença da fase anatase, uma vez que não foram identificadas bandas provenientes deste polimorfo. Nota-se que os valores de bandas mais proeminentes (444 cm<sup>-1</sup> e 611 cm<sup>-1</sup>) encontrados nesta caracterização tiveram deslocamento para menores comprimentos de onda. Nesta amostra também foram observadas bandas bem definidas do óxido de ferro da fase hematita em seis bandas características deste óxido de ferro, sendo elas: 225 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), 244 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 292 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 410 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 500 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>) e 658 cm<sup>-1</sup> (LO E<sub>g</sub>) (JUBB et al., 2010). A banda da hematita localizada no deslocamento Raman 615 cm<sup>-1</sup> possivelmente encontra-se sobreposta a uma banda do rutilo: 612 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>). Não foram encontradas bandas provenientes de nenhuma outra fase dos óxidos de ferro ou de titânio. As bandas características da hematita quando comparadas com os dados reportados na literatura, também apresentam ‘*shift*’ além do alargamento das bandas. Desta forma, os resultados de espectroscopia Raman corroboram com dados de difração de raios-X, uma vez que os mesmos óxidos semicondutores foram constatados pelas distintas técnicas.

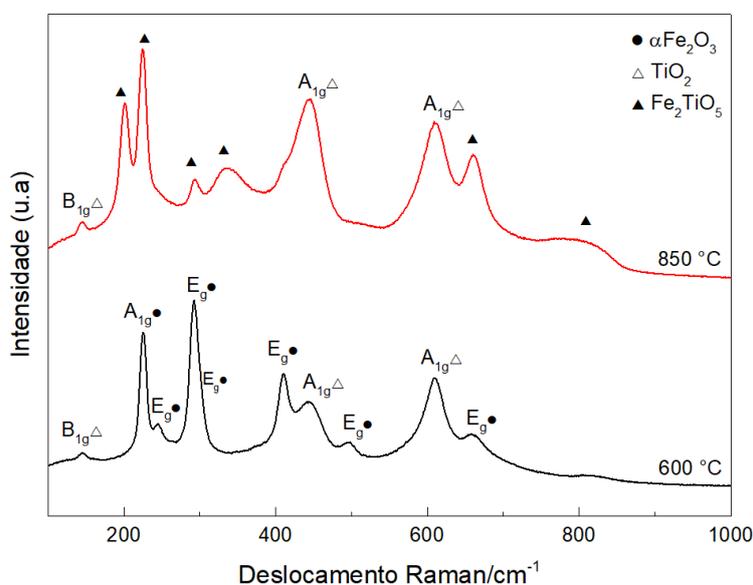


Figura 35: Espectroscopia Raman dos filmes finos provenientes da liga Ti - 40wt.%Fe tratados por 30 minutos na temperatura de 600 °C (curva preta) e 850 °C (curva vermelha).

Para o filme sinterizado a 850 °C foram encontradas três bandas características do rutilo: 144  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ), 444  $\text{cm}^{-1}$  e ( $E_g$ ), 609  $\text{cm}^{-1}$  (ORENDORZ et al., 2006). Quando comparado com os dados de Orendorz e colaboradores (2006), assim como na amostra tratada em 600 °C, as bandas características do óxido de titânio também sofreram deslocamento e alargamento de bandas (ORENDORZ et al., 2006). Não foram encontradas bandas provenientes da hematita, contudo, foram observadas bandas características da pseudobruquita: 199  $\text{cm}^{-1}$ , 225  $\text{cm}^{-1}$ , 293  $\text{cm}^{-1}$ , 336  $\text{cm}^{-1}$ , 659  $\text{cm}^{-1}$  e 803  $\text{cm}^{-1}$  comprovando a formação do óxido misto pseudobruquita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) (BERSANI et al., 2000). Percebe-se que em todas as análises de espectroscopia Raman as bandas obtidas experimentalmente obtiveram 'shift' para menores valores de deslocamentos Raman e alargamento de bandas quando comparados com os dados da literatura. Quando se trata de materiais na escala nanométrica, com tamanho de cristalito reduzido, deve-se levar em consideração o confinamento de fônons, fenômeno o qual ocasiona deslocamento e alargamento das bandas (ZHANG et al., 2000). Além disso, o deslocamento pode estar correlacionado a presença de tensões de compressão presentes na estrutura dos materiais (LUBAS et al., 2014), tensões que podem ser resultantes da deformação promovida nas nanopartículas no processo de moagem de alta energia.

A partir da caracterização óptica realizada pela espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis foi possível determinar o comportamento da densidade óptica (absorbância) do material tratado nas duas diferentes temperaturas de sinterização (Figura 36). A absorbância dos filmes tratados em 600 °C e 850 °C possui comportamento semelhante e em valores de comprimento de onda inferiores à 600 nm, a absorbância rapidamente cresce em bandas de absorção as quais são assinaturas da excitação de pares elétron lacuna nos semicondutores envolvidos. Nota-se acentuada borda de absorção localizada em 400 nm, característica do *band-gap* do  $\text{TiO}_2$  (aproximadamente 3,2 eV) enquanto que a maior banda de absorção é encontrada em aproximadamente 590 nm, o qual é atribuída à excitação dos pares elétron-lacuna na estrutura da hematita e da pseudobruquita (ENHESSARI et al., 2014; WAQAS et al., 2017). Em ambos espectros, para comprimentos de onda superiores a 600 nm, a absorbância rapidamente decresce. Este efeito é atribuído como um resultado de transições de transferência de carga (LI et al., 2016). Apesar da absorbância decair em comprimentos de onda superiores a 600 nm, nota-se que a absorbância ainda possui uma resposta significativa em valores próximos á

630 nm, este comportamento é uma assinatura de transição de transferência de cargas do oxigênio para o ferro (PALANISANY et al., 2013).

Quando se trata do rutilo e da hematita puros, a literatura reporta que o espectro de absorção do  $\text{TiO}_2$  é localizado na região do ultravioleta, apenas abaixo de 400 nm, sem resposta significativa na região do visível, por outro lado, a hematita possui o espectro de absorção localizado na região do visível (400 - 600 nm) (HUANG et al., 2017). Quando as duas condições elaboradas neste trabalho são comparadas com a literatura acerca da absorbância do  $\text{TiO}_2$  puro, nota-se que os filmes finos tratado em 600 °C e em 850 °C tiveram extensão da banda da absorção da região do UV para o visível, demonstrando que a heterojunção formulada entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (600 °C) e a heterojunção entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (850 °C) foram capazes de modular a propriedade de absorção do  $\text{TiO}_2$ , realizando *red-shift* da mesma para a região do visível. Além disso, estes resultados indicam que pode ter ocorrido incorporação de  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura do  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{Ti}^{4+}$  na estrutura do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PALAMISAMY et al., 2013). Estes resultados são promissores, uma vez que a organização de heterojunções elaboradas com  $\text{TiO}_2$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  são capazes de alterar a estrutura eletrônica e promover a separação de pares foto-gerados (elétron-lacuna), aprimorando a performance fotocatalítica (WANG et al., 2014).

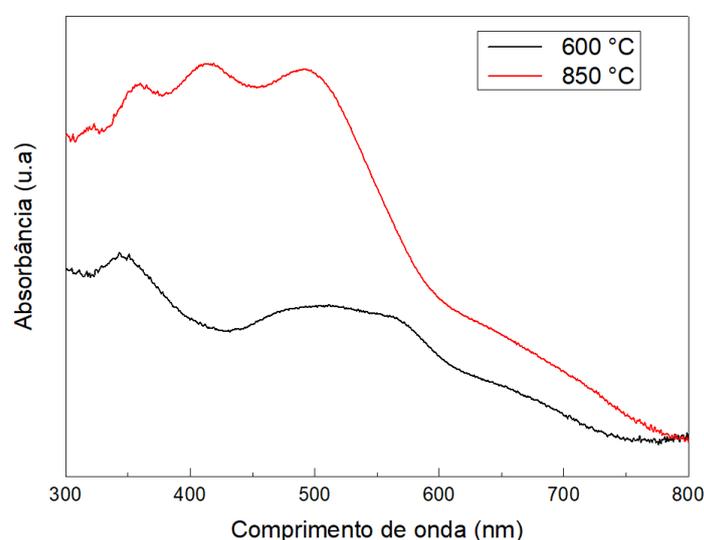


Figura 36: Espectro de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras provenientes da liga Ti - 40wt.%Fe sinterizadas em 600 °C (curva preta) e 850 °C (curva vermelha).

A energia de *band-gap* foi estimada a partir da Equação 7, onde:  $h\nu$  é a energia do fóton,  $a$  é o coeficiente de absorção e  $E_g$  é a energia de *band-gap*.  $A_0$  e  $n$  são constantes

que dependem do tipo de transição eletrônica. Quando a transição é indireta  $n$  é igual a 2 e quando a transição é direta  $n$  é igual a  $\frac{1}{2}$ . (DURET et al., 2005; PANKOVE., 1975). Neste domínio de comprimentos de onda,  $ahv^2$  vs.  $(hv)$  (Tauc plot) foi estudado (Figura 39). A partir da extrapolação da parte linear da curva de Tauc para o eixo  $hv$ , é possível estimar a energia de *band-gap* associada ao material de estudo.

$$(ahv) = A_0 (hv - E_g)^n \quad (7)$$

A realização das análises possibilitou que fossem encontrados resultados de energias de *band-gap* para os materiais tratados em 600 °C e 850 °C: 2,15 eV e 1,9 eV, respectivamente. Na figura 37 são apresentados os gráficos dos dados de absorção tratados com equação 1, considerando que o material sofreu transições do tipo indiretas. Em 600 °C, o valor de *band-gap* encontrado é equivalente ao valor característico do óxido de ferro hematita (2,2 eV), enquanto que em 850 °C, o valor de *band-gap* calculado é correspondente ao encontrado literatura para a pseudobruquita (1.95 eV) (ENHESSARI et al., 2014). Desta forma, os valores aqui encontrados estão em concordância com estimativas reportadas para os óxidos semicondutores caracterizados previamente para cada uma destas duas temperaturas de tratamento.

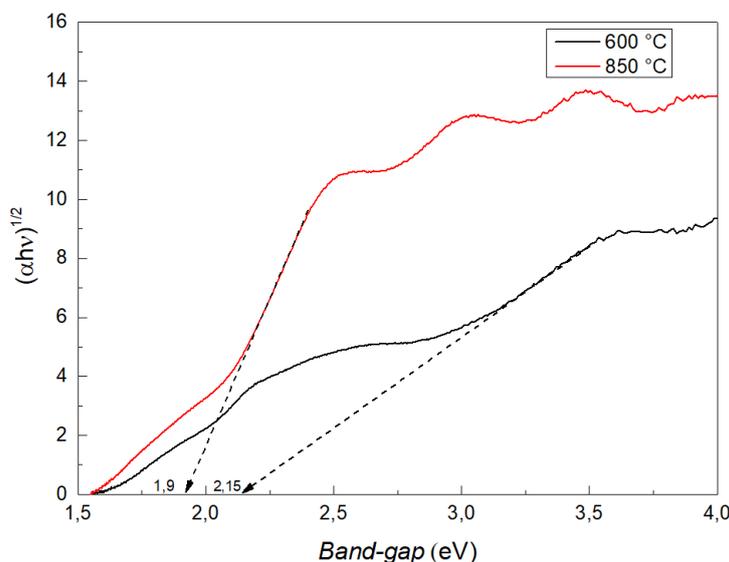


Figura 37: Tauc plot do espectro de absorbância para os filmes finos provenientes da amostra Ti - 40wt.%Fe tratados em diferentes temperaturas (600 °C e 850 °C).

### 5.1.4 Caracterização fotoeletroquímica

Todos os potenciais ao longo deste trabalho foram mensurados com o eletrodo de referência de prata (Ag/AgCl) e foram convertidos para o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE- *reversible hydrogen electrode*) a partir da equação de Nernst (Equação 8). Onde  $E_{RHE}$ : é o potencial convertido vs.RHE,  $E^0_{Ag/AgCl} = 0,197$  V em 25 °C e  $E_{Ag/AgCl}$  é o potencial mensurado durante o experimento vs.Ag/AgCl (KAY et al., 2006).

$$E_{RHE} = E^0_{Ag/AgCl} + 0,059pH + E_{Ag/AgCl} \quad (8)$$

A partir da medida de voltametria linear, os valores de densidade de corrente (J) foram calculados a partir da razão entre a corrente encontrada no eletrodo de trabalho com área útil de (0,196 cm<sup>2</sup>). Para os fotoanodos sinterizados a 600 °C (Figura 38), no ensaio sem iluminação o *onset potential* (ponto de início da reação de oxidação da água), localizado aproximadamente 1,00 V vs. RHE . Em 1,23 V vs. RHE, o valor de densidade de corrente obtido ( $J_{Escuro}$ ) foi de aproximadamente 0,004 mA/cm<sup>2</sup>.

A voltametria linear realizada sob iluminação do simulador solar, nota-se que o *onset potential* da amostra em eletrólito de 1M NaOH está localizado em aproximadamente 0,85 V vs. RHE Após o início da reação, os valores de densidade de corrente crescem rapidamente alcançando o valor de 0,45 mA.cm<sup>-2</sup> em 1,23 V vs. RHE. Comparando as densidade de corrente no escuro e sob iluminação, nota-se que a presença de luz foi capaz de realizar *shift* no *onset potential* da reação de oxidação da água, reduzindo o mesmo para menores valores de potencial, além de aumentar o valor de densidade de corrente ( em 1,23 V vs. RHE) em torno de 112,5 vezes. O aumento na densidade de corrente quando a voltametria é analisada sob iluminação é consequência da participação dos pares foto gerados na reação de *water-splitting* (DENG et al., 2017).

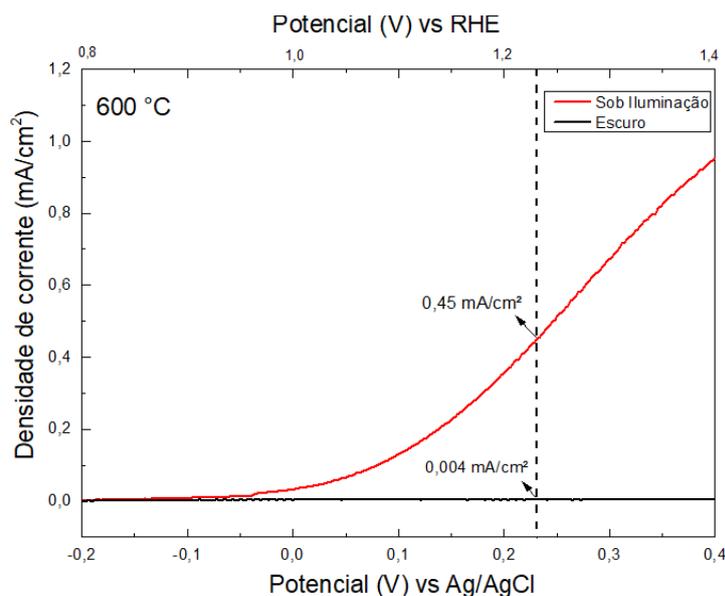


Figura 38: Densidade de corrente em função do potencial para a amostra tratada em 600 °C avaliada em eletrólito de 1M de NaOH sob iluminação frontal simulada 1,5 A.M (curva vermelha) e sem iluminação (curva preta).

Para o fotoanodo resultante da temperatura de tratamento térmico de 850 °C (Figura 39), quando o mesmo é avaliado sem iluminação, o *onset potential* se encontra localizado em aproximadamente 0,9 V vs. RHE. O valor de densidade de corrente obtido ( $J_{\text{Escuro}}$ ) foi de aproximadamente  $0,0071 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em 1,23 V vs. RHE. Por outro lado, quando o filme foi avaliado sob influência do simulador solar, nota-se que o *onset potential* está localizado em aproximadamente 0,9 V vs. RHE. Após alcançar o valor do *onset potential*, a curva de densidade de corrente cresce rapidamente em potenciais mais anódicos, atingindo o valor de  $0,0528 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em 1,23 V vs. RHE. Nota-se ainda, que a presença de iluminação foi capaz de aumentar a densidade de corrente em aproximadamente 7,4 vezes, além de reduzir o *onset potential* para menores valores de potencial, realizando *shift* na reação para menores valores de potencial.

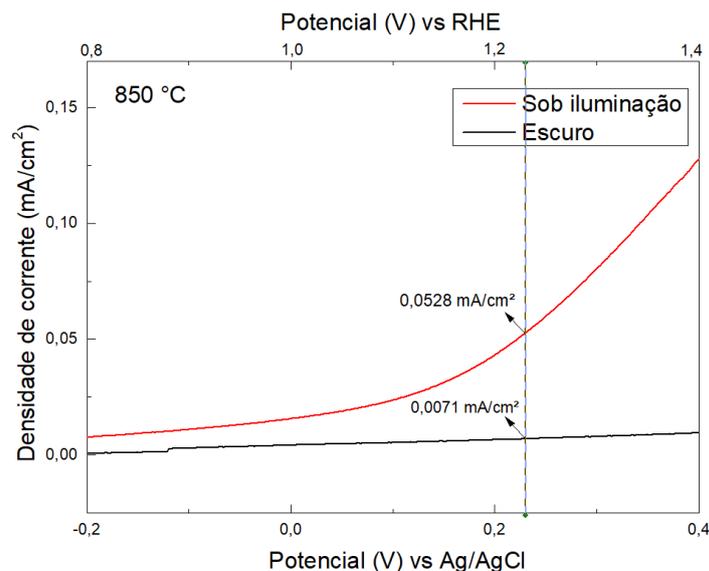


Figura 39: Densidade de corrente em função do potencial para a amostra tratada em 850 °C avaliada em eletrólito de 1M de NaOH sob iluminação frontal simulada de 1,5 de A.M (curva vermelha) e sem iluminação (curva preta).

As duas condições de tratamento térmico e suas respostas fotoeletroquímicas podem ser vistas e comparadas na Tabela 4. Observa-se que o fotoanodo tratado em 600 °C teve o melhor desempenho, caracterizado com uma resposta de fotocorrente cerca de 8,5 vezes maior que o fotoanodo sinterizado em 850 °C. Além disso, o *onset potential* na filme tratado em 600 °C está localizado em menor valor de potencial do que o filme tratado em 850 °C. Como observado na Figura 36 nas duas temperaturas de tratamento térmico foi possível identificar a presença de óxidos, sendo que a 600 °C observa-se a fase hematita e a fase rutilo (em maior quantidade) e em 850 °C encontra-se a fase rutilo e pseudobruquita (com predominância na amostra). O comportamento distinto dos filmes em relação a sua atividade fotocatalítica pode ser fruto das diferentes espécies fotoativas dos mesmos. A presença da fase hematita em conjunto com o rutilo obteve melhor desempenho em relação ao conjunto rutilo e pseudobruquita. Lou e colaboradores (2016) notaram que em heterojunções de  $\text{TiO}_2$  com  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , a medida que a porção de pseudobruquita presente na heterojunção aumenta, a atividade fotocatalítica muda para valores superiores, porém quando as porções de  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  são superiores às do  $\text{TiO}_2$  a atividade fotocatalítica apresentou declínio. Os autores perceberam que a alta porção da fase  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  na heterojunção era capaz de promover um elevado crescimento de grãos devido ao contato adjacente dos grãos de mesma fase (pseudobruquita) e atribuíram que este fenômeno influencia diretamente na resposta fotocatalítica (LOU et al., 2016).

No presente trabalho, com a análise das intensidades relativas dos difratogramas, percebeu-se que no filme fino tratado em 850 °C, a presença da pseudobruquita era mais elevada do que a do rutilo. Desta forma, os resultados aqui presentes podem ter sofrido o mesmo fenômeno elucidado por Lou e coautores (2016).

Tabela 4: Resumo dos resultados obtidos nas análises fotoeletroquímicas das fotoanodos provenientes da liga Ti - 40wt.%Fe sinterizados nas diferentes temperaturas de 600 °C e 850 °C.

Amostra	$J_{H_2O}$ Escuro (mA.cm <sup>-2</sup> )	$J_{H_2O}$ Sob Iluminação (mA.cm <sup>-2</sup> )	<i>Onset potential</i> Sob iluminação (V vs. RHE)
600 °C	0,0040	0,4509	0,85
850 °C	0,0071	0,0528	0,85

Sob outra perspectiva, compara-se os resultados obtidos com as heterojunções propostas nesta dissertação de mestrado com os resultados reportados na literatura para a hematita e o rutilo prístinos. Bassi e colaboradores reportaram que nano hastes de hematita pura, tratada termicamente em 650 °C apresentam densidade de corrente em torno de 0,01 mA/cm<sup>2</sup> em 1,23 V vs. RHE enquanto que a pseudobruquita apresenta densidade um pouco mais elevada, em torno de 0,02 mA.cm<sup>-2</sup> (BASSI et al., 2016). Já, o TiO<sub>2</sub> puro possui densidade de corrente em valores aproximados 6,1 x10<sup>-3</sup> mA.cm<sup>-2</sup> (CHEN et al., 2020). Considerando estes valores para fins comparativos, nota-se que as heterojunções formuladas nas diferentes temperaturas de tratamento térmico foram capazes de aprimorar o desempenho catalítico para o processo de ‘*water-splitting*’. A tabela 5 expressa as razões entre os valores obtidos das heterojunções deste trabalho sob aos valores encontrados na literatura para a hematita, pseudobruquita e o rutilo, sugerindo a performance obtida pelas metodologias empregadas. Cada amostra foi aferida com os óxidos resultantes dos seus respectivos tratamentos térmicos, assim a amostra tratada em 600 °C foi comparada com a hematita e o rutilo, enquanto que a amostra tratada em 850 °C foi equiparada com os valores reportados para o rutilo e a pseudobruquita.

A amostra sinterizada em 600 °C, quando relacionada com o valor mencionado por Bassi e colaboradores teve um aumento da densidade de corrente em aproximadamente 45,09 e 73,9 vezes, para a hematita e o rutilo respectivamente. Já, a amostra sinterizada em 850 °C, teve um aumento de 2,64 e 8,7 vezes quando comparado

com os valores mencionados para a pseudobruquita e o rutilo puros, encontrados na literatura.

Tabela 5: Comparativo entre as densidades de corrente reportadas neste trabalho para os fotoanodos elaborados a partir da liga Ti - 40wt%Fe e os valores reportados para hematita, rutilo e pseudobruquita puros reportados na literatura.

Amostra	$J_{H_2O}$ Sob Iluminação (mA.cm <sup>-2</sup> )	$J_{H_2O}$ hematita (mA.cm <sup>-2</sup> )*	$J_{H_2O}$ pseudobruquita (mA.cm <sup>-2</sup> **	$J_{H_2O}$ rutilo (mA.cm <sup>-2</sup> ***
600 °C	0,4509	45,09	n.a	73,9
850 °C	0,0528	n.a	2,64	8,7

\*Comparado com os resultados reportados por Bassi e colaboradores (2016).

\*\*Comparado com os resultados reportados por Bassi e colaboradores (2016).

\*\*\*Comparado com os resultados reportados por Chen e colaboradores (2019).

A possível melhor performance fotoeletroquímica das heterojunções elaboradas neste trabalho quando comparadas com os resultados propostos na literatura para os óxidos puros pode ser atribuída à alguns motivos tais como a extensão do TiO<sub>2</sub> para a região do visível, aumento da densidade dos portadores minoritários e a redução de recombinação dos pares foto gerados ocasionado pelas heterojunções do TiO<sub>2</sub> com a Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ou com o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde devido ao alinhamento da energia de Fermi. Além disso, sob iluminação os elétrons fotogerados da hematita e da pseudobruquita serão transferidos para a banda de condução do TiO<sub>2</sub>, enquanto que as lacunas são induzidas para a banda de valência da hematita e da pseudobruquita, reduzindo a recombinação dos pares foto induzidos (WAQAS et al., 2017; Li et al., 2015).

Em relação ao desempenho fotoeletroquímico, a absorção da luz na região do UV-Vis é um dos fatores chaves para a fotoatividade do semicondutor (DENG et al., 2019). As caracterizações ópticas realizadas no presente trabalho, corroboram com os estudos de Deng e colaboradores (2017) fundamentam a hipótese de que a performance eletroquímica pode ter sido aprimorada devido a extensão da absorção do TiO<sub>2</sub> para a região do visível como consequência das heterojunções formuladas quando tratado a 600 °C com a hematita e a 850 °C com a presença da pseudobruquita.

Com o objetivo de explorar a eficiência da separação de cargas na interface eletrodo/eletrólito e consequentemente como a fotocorrente e o *onset potential* eram

afetados por espécies capazes de oxidar com maior facilidade do que a água, foram realizados testes de voltametria em que foi adicionado o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a uma solução previamente preparada de 1M NaOH de forma que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  tenha concentração molar de 0,5 na solução.

Neste trabalho, o peróxido de hidrogênio foi escolhido como *Hole-Scavenger* uma vez que não possui propriedades corrosivas em relação aos óxidos de trabalho, além de ser transparente para na extensão do UV-Vis. Utilizando-se um adequado *Hole-Scavenger* é possível coletar as lacunas que chegam até a interface eletrodo/eletrólito e utilizá-las na reação de dissociação da água (DOTAN et al., 2011).

A partir das medidas expostas na Figura 40, nota-se que os valores de fotocorrente obtidos na presença do peróxido são mais elevados em todo potencial aplicado durante a medida, sendo esta uma indicação de que a barreira de injeção das cargas minoritárias foi reduzida (COURTIN et al., 2014). Em 1,23 V vs. RHE são obtidos os seguintes valores de densidade de corrente:  $J_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4509 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $J_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,9158 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Percebe-se que a presença do peróxido foi capaz de aumentar a densidade de corrente em aproximadamente 100 %.

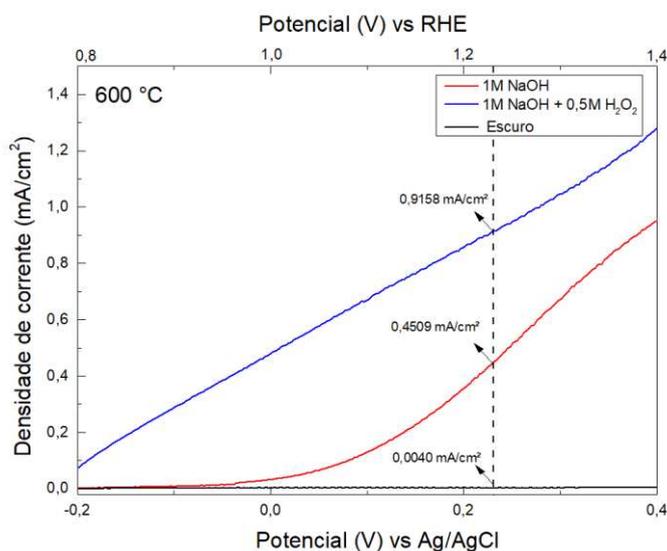


Figura 40: Curva densidade de corrente em função do potencial para amostra tratada em 600 °C avaliada em 1M NaOH e em 1M NaOH + 0,5M  $\text{H}_2\text{O}_2$  sob iluminação solar simulada.

No filme tratado em 850 °C percebe-se que a presença do peróxido de hidrogênio no eletrólito foi capaz de praticamente dobrar a densidade de corrente (Figura 41). Sem a

presença do peróxido, o valor de densidade era de aproximadamente  $0,0528 \text{ mA.cm}^{-2}$  enquanto que na presença de peróxido, o valor aumento para  $0,1052 \text{ mA.cm}^{-2}$  em  $1,23 \text{ V vs. RHE}$ . Além disso, na curva referente ao eletrólito com peróxido de hidrogênio, não se encontra o valor do *onset potential*, demonstrando que em decorrência da presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a amostra sofreu *shift* para potenciais abaixo de  $0,8 \text{ V vs. RHE}$ .

Observa-se que a presença de  $0,5 \text{ M H}_2\text{O}_2$  no eletrólito de  $1\text{M NaOH}$  foi capaz de aprimorar a resposta de fotocorrente, além de reduzir o *onset potential* nos diferentes fotoanodos estudados ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Este efeito, é explicado devido ao fato de as lacunas presentes na banda de valência serem capazes de oxidar o peróxido de hidrogênio cerca de 10 à 100 vezes mais rápido do que a água, além de possuir relativo potencial de redução mais reduzido. Quando os potenciais de redução são comparados, observa-se que o par  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  possui potencial  $E^0 = +0,68 \text{ V vs. RHE}$  enquanto que o par  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  possui potencial  $E^0 = +1,23 \text{ V vs. RHE}$  (DURET et al., 2005; ITOH, K., BROCKIS, J.OJ., 1984; DOTAN et al., 2011). Ademais, o aumento das densidades de corrente mais elevados em toda a extensão varrida de potencial indica que a barreira de injeção dos portadores minoritários foi reduzida e que a adição do peróxido foi capaz de reduzir a recombinação de cargas, promovendo um maior volume das mesmas para participar efetivamente da dissociação da água (COURTIN et al., 2014). Ou seja, a fotocorrente corresponde ao número de lacunas fotogeradas que reagem na superfície do eletrodo e esta resposta é, portanto, consequência da competição da migração dos transportadores de carga e de sua recombinação (LIU et al., 2014). Este também é um indício que a recombinação de lacunas ocorre na superfície e que pode ser amenizado na presença de uma espécie co-catalisadora (COURTIN et al., 2014).

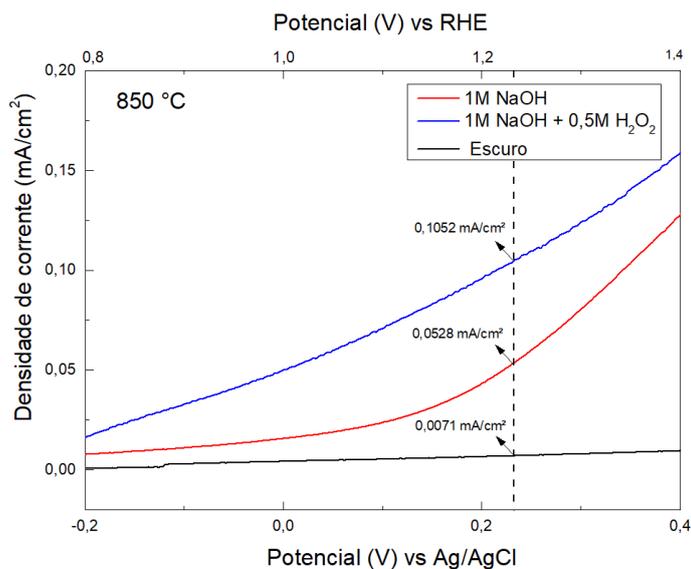


Figura 41: Curva densidade de corrente em função do potencial para amostra tratada em 850 °C avaliada em NaOH 1M e em 1M NaOH + 0,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob iluminação solar simulada.

Visando mensurar a eficiência catalítica, ou seja, a eficiência de separação de cargas na superfície, foi calculado o coeficiente de eficiência catalítica ( $\eta_{\text{cat}}$ ). Este valor indica o rendimento de injeção de cargas na água (DOTAN et al., 2011). Ou seja, determina a fração de lacunas na interface eletrodo/eletrólito as quais participam da reação de oxidação da água sem se recombinar com defeitos ou elétrons (BASSI et al., 2016). o coeficiente de eficiência catalítica pode ser resumido pela Equação 9. Onde  $J_{\text{H}_2\text{O}}$  é a densidade de corrente obtida nos ensaios com eletrólito 1 M NaOH enquanto que o  $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$  é a densidade de corrente obtida nos ensaios com eletrólito contendo 1M NaOH + 0,5 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

$$\eta_{\text{cat}} = \frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (9)$$

A Figura 42 mostra a eficiência calculada para a separação de cargas na superfície dos fotoanodos. Percebe-se que o fotoanodo tratado em 850 °C, desde o início da análise possui maior eficiência de separação de cargas, contudo, no intervalo 1,2 - 1,3 V vs. RHE a eficiência catalítica dos dois filmes finos é muito semelhante. A eficiência do fotoanodo de 600 °C volta a ser um pouco inferior, assim, nota-se que apesar dos resultados de fotocorrente serem mais baixos nos fotoanodos elaborados com rutilo e pseudobruquita

(850 °C), esta heterojunção foi mais eficiente em inibir a recombinação e consequentemente aprimorar a eficiência de transferência de cargas na superfície do eletrodo.

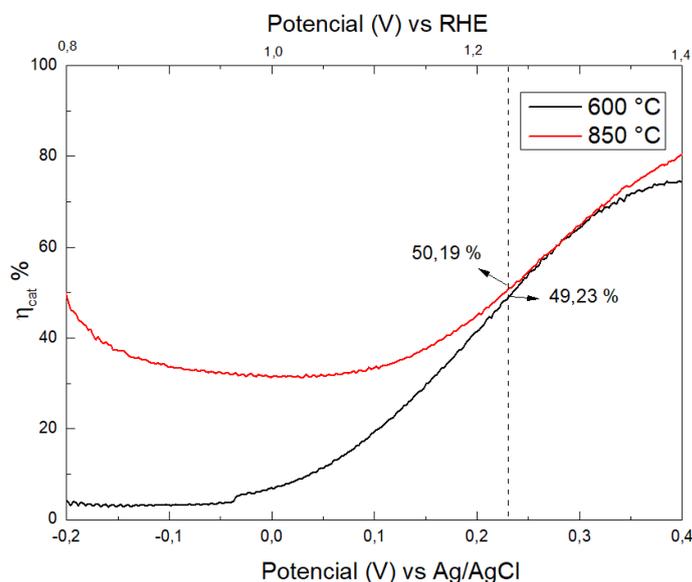


Figura 42: Eficiência de separação de cargas na superfície ( $\eta_{\text{cat}}$ ) dos fotoanodos elaborados a partir da liga Ti - 40wt.%Fe tratadas termicamente nas temperaturas de 600 e 850 °C.

A Tabela 6 mostra os valores de densidade de corrente para à água ( $J_{\text{H}_2\text{O}}$ ) e para o peróxido ( $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ), além dos valores calculados do coeficiente de eficiência catalítica ( $\eta_{\text{cat}}$ ), todos avaliados em 1,23 V vs. RHE .

Tabela 6: Coeficiente de eficiência catalítica para as amostras provenientes da liga Ti - 40wt.%Fe tratadas termicamente em 600 °C e 850 °C.

Amostra	$J_{\text{H}_2\text{O}}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$J_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$\eta_{\text{cat}}$
600 °C	0,4509	0,9158	49,23 %
850 °C	0,0528	0,1052	50,19 %

Para a amostra tratada em 600 °C, o valor da eficiência catalítica ( $\eta_{\text{cat}}$ ) é de aproximadamente 49,23 %, enquanto que para a amostra tratada em 850 °C o valor de  $\eta_{\text{cat}}$  é de aproximadamente 50,19 %. Percebe-se que, apesar da grande diferença de resposta fotocatalítica em termos de densidade de fotocorrente, sendo a diferença em uma ordem de grandeza, ambos os filmes tiveram um valor de eficiência semelhante em 1,23

V vs. RHE. Isso significa que a densidade de portadores de carga na amostra tratada a 600 °C é uma ordem de grandeza maior. Além disso, segundo a literatura reportada por Bassi e colaboradores (2016), a hematita e a pseudobruquita pristinas apresentam em 1,23 V vs. RHE as eficiências de 5,0% e 25,0%. Comparando as eficiências obtidas com as heterojunções do presente trabalho com os valores reportados por Bassi e colaboradores, acredita-se que a presença do TiO<sub>2</sub> com a hematita e com a pseudobruquita foi capaz de reduzir a recombinação entre os pares fotogerados, aprimorando a eficiência de superfície.

## **5.2 Liga Fe - 22wt.% Ti.**

### **5.2.1 Caracterização do material após a fusão.**

Durante o processo de fusão das ligas, tomou-se o cuidado de colocar as porções exatas de granulados de titânio e de ferro para alcançar a composição nominal desejada. A fusão das ligas se teve em diversas passagens do arco elétrico nas mesmas a fim de evitar a segregação de fases e garantir a homogeneização. Contudo, na liga Fe - 22wt.%Ti após a primeira passagem do arco elétrico o lingote passou a se segmentar, principalmente durante a etapa de solidificação, rejeitando o material de elaboração e o expulsando do cadinho. Este evento é decorrente do elevado estado de tensões residuais provenientes da ativação da fase intermetálica TiFe<sub>2</sub>, a qual é extremamente frágil (MURRAY et al., 1981).

A fragilidade deste intermetálico resultou na fratura do lingote quando um novo arco elétrico era aplicado. Desta maneira, para garantir que a liga em questão estivesse no campo desejado do diagrama de fases, foi necessário repetir o processo de fusão com um novo material e com uma nova estratégia de elaboração, visto que no momento em que o lingote trincava e material era expulso do cadinho de fusão, o controle da composição era perdido. À vista disso, decidiu-se aplicar apenas um arco elétrico (e não seis como na liga Ti - 40wt.%Fe) e em seguida, após o resfriamento no lingote, submeter o material a tratamento térmico em um forno tubular e em atmosfera controlada na temperatura de

900 °C por 24 horas. Por intermédio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 43), pode-se observar a presença de solução sólida e precipitados com morfologia globular. Segundo o diagrama de fases no equilíbrio (Figura 21), a liga Fe - 22wt%Ti encontra-se no campo bifásico composto por  $\alpha$ -Fe e o intermetálico  $\text{TiFe}_2$  (Figura 21).

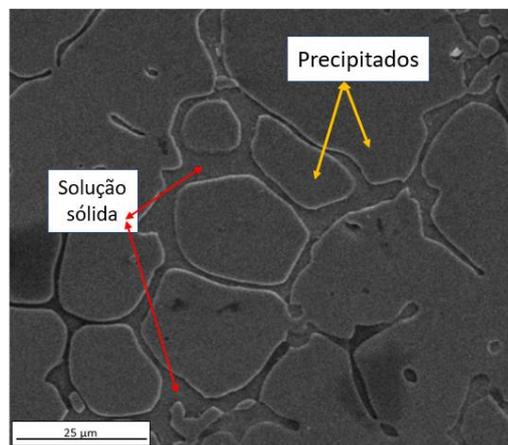


Figura 43: Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelando matriz e precipitados globulares.

A avaliação pontual da matriz pode ser observada na Figura 44-a na qual revela uma composição majoritária é o ferro (96,48 wt.%), enquanto a contribuição do titânio é de aproximadamente 3,52 wt.%, correspondendo desta forma a fase  $\alpha$ -Fe. A avaliação dos precipitados presente na Figura 44-b, tem-se que a composição majoritária dos mesmos é o ferro com 73,35 wt.%, enquanto que a contribuição do titânio é de aproximadamente 26,65 wt.%. O erro associado nestas avaliações é de aproximadamente 0,2 wt.%. Murray e colaboradores definiram que a composição do intermetálico  $\text{TiFe}_2$  no campo binário ( $\text{TiFe}_2 + \alpha$ -Fe) deveria ter a contribuição de aproximadamente (64,5 – 72,4wt.%Fe), contudo, relataram a dificuldade de concluir uma composição precisa do mesmo, visto que ligas que compreendem este campo no diagrama de fases são muito reativas (MURRAY et al., 1981). Considerando a análise pontual dos precipitados pode-se considerar que os mesmos são pertencentes a fase do intermetálico  $\text{TiFe}_2$ . Assim, a morfologia presente neste fundido é composta por intermetálicos bem distribuídos na solução sólida de  $\alpha$ -Fe.

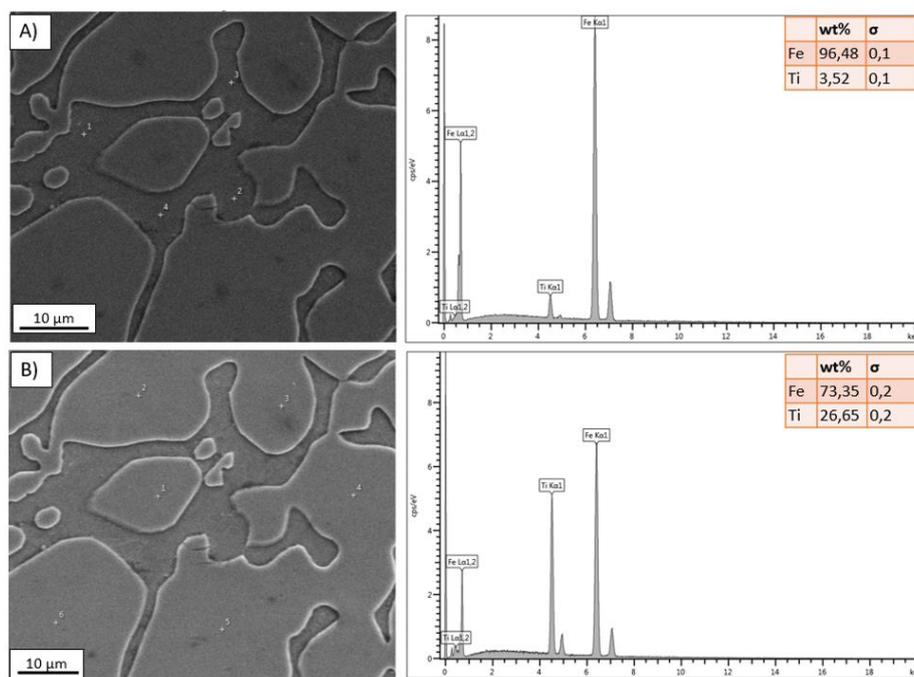


Figura 44: Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde se observa a microestrutura da amostra e sua respectiva análise química por espectro de EDS para a liga Fe - 22wt.%Ti onde (a) análise química realizada na matriz e (b) análise química realizada nos precipitados.

A caracterização de difração de Raios-X foi utilizada visando comprovar as fases previamente identificadas pela técnica de EDS na figura 46. A caracterização microestrutural revela a presença de duas fases, sendo uma matriz rica em ferro e a outra composta pelo intermetálico. A análise do difratograma presente na Figura 457 confirma a presença das fases  $\alpha$ -Fe e o intermetálico  $\text{TiFe}_2$  (ICSD-52258 e ICSD-155674, respectivamente). Contudo, ressalta-se que o pico mais intenso da fase  $\alpha$ -Fe ( $44,70^\circ$ ) é muito próximo ao pico principal do intermetálico  $\text{TiFe}_2$  em  $2\theta = 44,30^\circ$ . Dessa forma deve-se considerar as variações experimentais tais como o ajuste em altura (Z), além dos valores próximos de  $2\theta$  dos picos principais, o que torna incerto atribuir este pico para apenas uma destas fases, pois pode haver sobreposição dos mesmos. Associando os dados de difração com os dados de EDS, pode-se confirmar a coexistência das duas fases citadas.

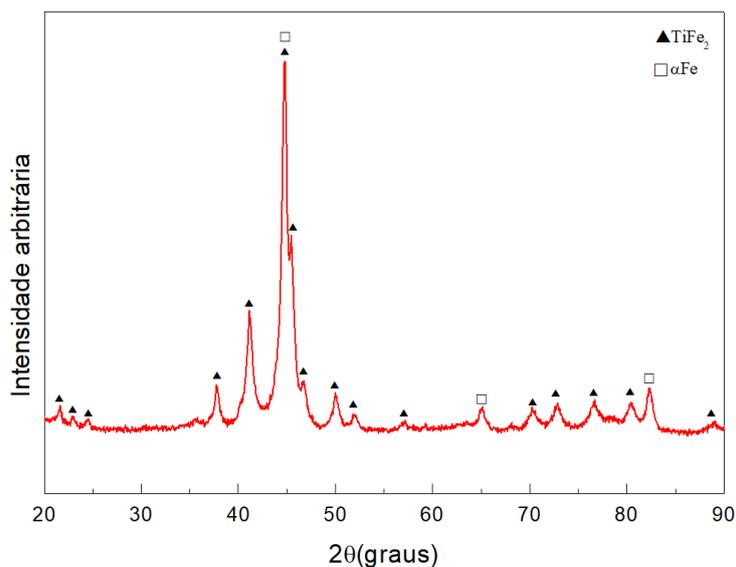


Figura 45: Difratograma da liga Fe - 22wt.%Ti após forno de fusão a arco e tratamento térmico em 900 °C.

### 5.2.2. Caracterização do material após moagem

Comparando o difratograma realizado após a moagem de alta energia (Figura 46) com o de pré moagem (Figura 45), percebe-se que a moagem induziu a precipitação de uma nova fase: TiFe (ICSD-633925), proveniente da decomposição do intermetálico  $\text{TiFe}_2$  em  $\text{TiFe} + \alpha\text{-Fe}$  (CHIANG et al., 2000). Ademais, apesar da decomposição do intermetálico, a análise ainda apresenta picos de difração referentes às fases  $\alpha\text{-Fe}$  e  $\text{TiFe}_2$  (ICSD-52258 e ICSD-155674, respectivamente). Nota-se que após o processo de moagem, os picos característicos de ambas fases se tornam mais alargados, devido redução do tamanho de partícula e possivelmente ao início de amorfização destas fases cristalinas.

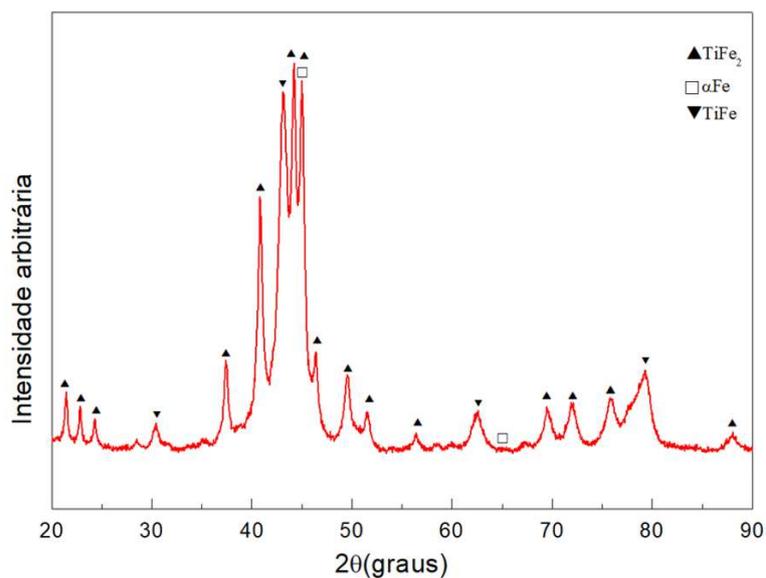


Figura 46: Difratoograma das partículas metálicas obtidas pelo processo de moagem de alta energia da liga Fe - 22wt.%Ti com velocidade de rotação de 1000 rpm.

A análise de MEV das partículas após processo de moagem (Figura 479) é comparada com a da liga anterior, Ti - 40wt.%Fe. Observa-se que as partículas metálicas provenientes da liga Fe - 22wt.%Ti se encontram mais agregadas. Este efeito pode ser atribuído ao caráter ferromagnético das fases que compõem a liga Fe - 22wt.%Ti ( $\text{TiFe}_2$  e  $\alpha\text{-Fe}$ ) BERTILSSON, 2018).

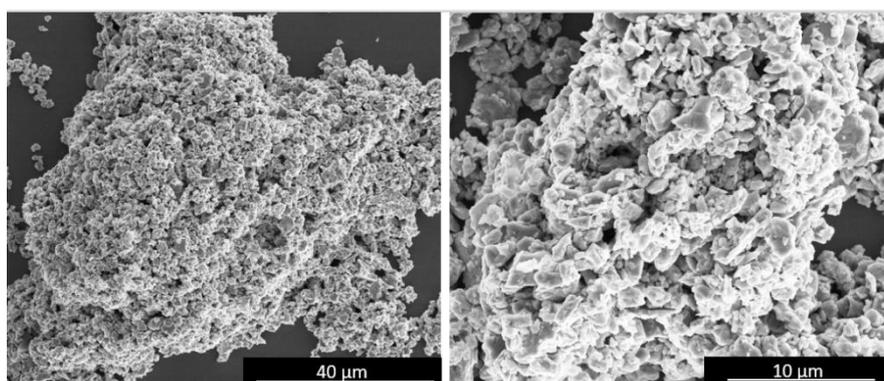


Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra Fe - 22wt.%Ti após 9 horas de moagem.

A análise de tamanho de partícula de 650 aglomerados foi realizada e obteve-se valor médio de aproximadamente 90 nm (Figura 48), com erro e desvio padrão associados de 8,77 nm de 67 nm, respectivamente.

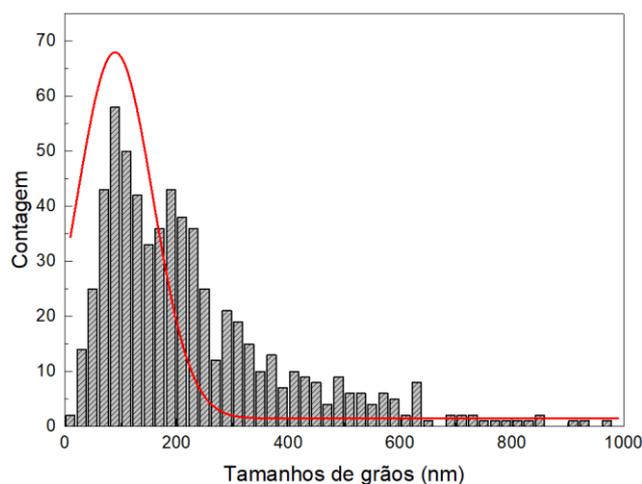


Figura 48: Histograma da distribuição de tamanho de grãos da liga Fe - 22wt%Ti.

Contudo, a fim de evitar medidas equivocadas, as menores partículas e aglomerados não foram mensurados devido a resolução da imagem, consequente da resolução da técnica de caracterização e equipamentos empregados. Quando este resultado é comparado com o da liga anterior, percebe-se que na composição Fe - 22wt.%Ti o tamanho dos aglomerados é menor (em aproximadamente 50%) em relação ao tamanho dos aglomerados da liga Ti - 40%Fe (186 nm), evidenciando que a liga com maior teor de ferro teve maior refinamento nos tamanhos de partícula.

Com base nas análises por TEM, observa-se que assim como na caracterização do produto de moagem da liga Ti - 40wt.%Fe foi possível encontrar distintos comportamentos do material (Figura 49), ou seja, o material de moagem era constituído por nanopartículas pequenas organizadas em conjuntos de '*nano clusters*' ao longo da grade de transmissão e por aglomerados compostos de partículas maiores, médias e pequenas. Assim como na amostra da liga anterior, a presença de partículas maiores pode estar relacionada ao processo de soldagem a frio, decorrente da moagem de alta energia. Além de também poder ser uma porção de material que ficou incorporada no jarro de trabalho, não participando mais efetivamente do processo do processo de refinamento do material.

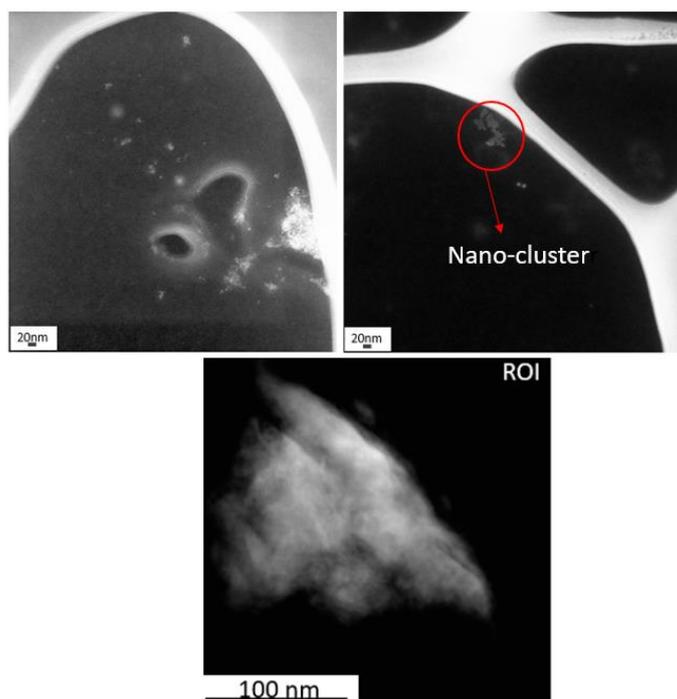


Figura 49: Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra Fe - 22wt.%Ti após ser submetida à 9 horas de moagem.

A partir da análise estatística de 350 nanopartículas bem distribuídas ao longo da grade de transmissão observa-se o histograma na Figura 50, onde a média de tamanho de partícula obtida é de 2,3 nm, enquanto que o desvio padrão é 1,00 nm. Com estes valores, o coeficiente de dispersividade (média/desvio padrão) foi calculado e o valor do mesmo é de aproximadamente 0,43.

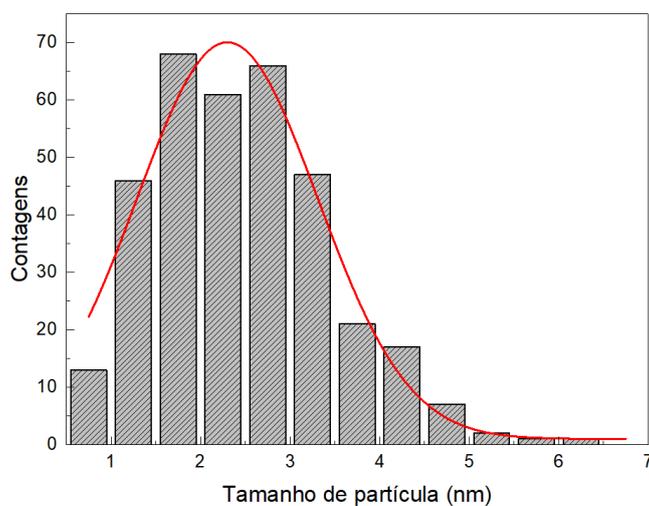


Figura 50: Histograma da distribuição de tamanho de nanopartículas da liga Fe - 22wt%Ti.

A partir da análise de EDS realizada em um dos aglomerados encontrados na amostra apresentada na Figura 51, constata-se que o mesmo é constituído da mistura de ferro e titânio, onde a contribuição do ferro é predominante podendo corresponder então ao intermetálico  $\text{TiFe}_2$  decorado e/ou aglomerado com partículas de  $\alpha$ -ferro.

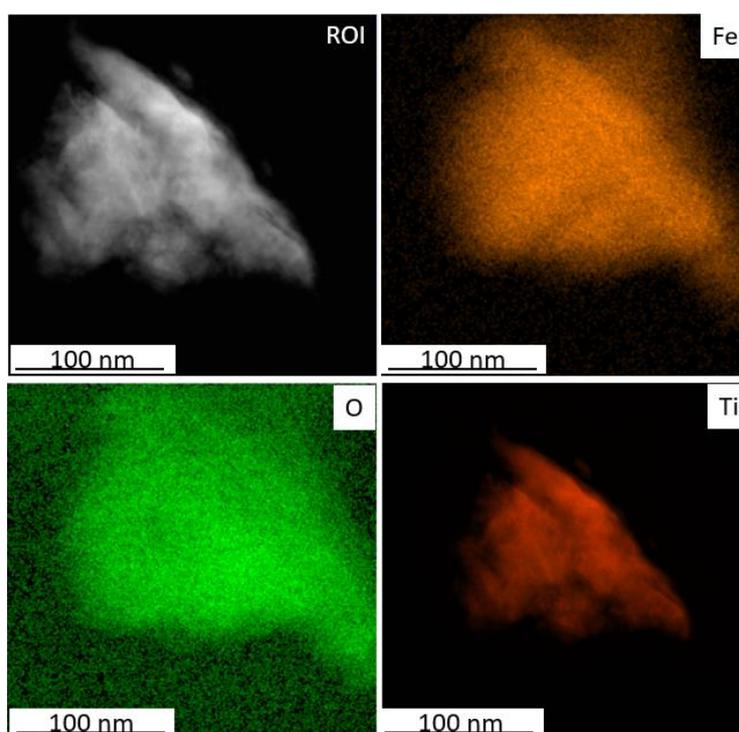


Figura 51: Análise de TEM-EDS para um aglomerado de partículas metálicas obtidas pela moagem da liga Fe - 22wt.%Ti.

Segundo uma análise mais detalhada dos aglomerados por microscopia eletrônica de transmissão no modo *Dark Field*, presente na Figura 52, observou-se que os distintos aglomerados se tratava de porções amorfas decoradas com cristalitos em dimensões nanométricas inferiores à 10 nm. Também foi possível observar uma tendência na organização destes cristalitos na porção amorfa (indicado pela seleção em vermelho), revelando possivelmente a orientação destes por um campo magnético. Pode-se concluir que o comportamento dessas nanopartículas pode ser derivado de uma partícula maior, realizando interação eletromagnética nas menores, uma vez que as fases que compõem este material são ferromagnéticas. Na figura 52-c é possível conferir detalhes da organização preferencial dos cristalitos.

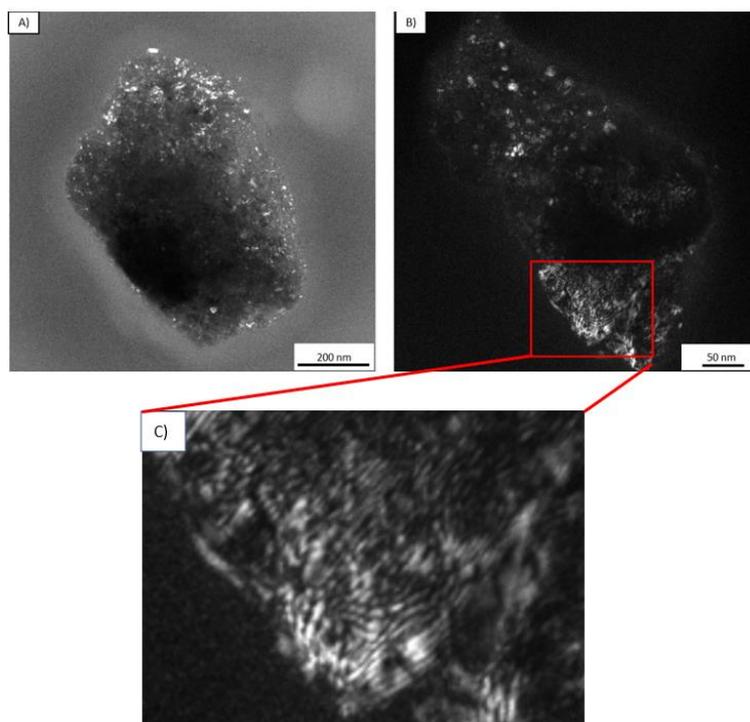


Figura 52: Imagem por TEM no modo *Dark Field* da liga Fe - 22wt%Ti após processo de moagem de alta energia onde (a) aglomerado 1 (b) aglomerado 2 e (c) detalhes da organização preferencial dos cristalitos.

Comparando as duas ligas obtidas através da moagem, percebe-se que ambas tiveram como produto dois conjuntos de partículas individuais de aproximadamente 2-6 nm e aglomerados de partículas com extensões que variam da escala nano até a micro. Enquanto que o tamanho médio das nanopartículas singulares da liga Ti - 40wt.%Fe foi de 4,7 nm, a análise de tamanho de partículas da liga Fe - 22wt.%Ti forneceu tamanho médio de 2,6 nm. Percebe-se então que a liga com alto teor de ferro teve aproximadamente o dobro do refinamento do que a liga rica em titânio, consequência da maior fragilidade das fases presentes na mesma.

A fragilidade da liga com maior teor de ferro é consequência da presença majoritária do IMC  $\text{TiFe}_2$  que possui valores de dureza próximos à 1242 HV (MARKER et al., 2013), enquanto que o intermetálico  $\text{TiFe}$  é o principal constituinte da liga com menor teor de ferro, possui dureza aproximada de 550 HV (LOUZGUINE et al., 2018). Segundo El-Eskandarany e colaboradores, a eficiência do processo de moagem é diretamente proporcional a dureza dos corpos de moagem (El-ESKANDARANY et al., 2015). Outra importante observação é que o coeficiente de dispersão calculado para os

dois produtos foi muito similar, indicando que a dispersão do tamanho de partículas resultantes da moagem foi inerente ao processo e aos parâmetros utilizados.

Mesmo com o *grid* de transmissão sendo carregado para evitar a aglomeração de partículas, nota-se que as partículas provenientes da moagem da liga Fe - 22wt%Ti se apresentaram em forma de *nano-clusters* decorrente do caráter ferromagnético das fases presentes no material, quando comparada as nanopartículas decorrentes da liga Ti - 40wt.%Fe.

A análise de estabilidade térmica do material através da técnica de calorimetria diferencial de varredura associada a técnica de termogravimetria pode ser observada na Figura 53. Nota-se que com o aumento de temperatura o material de moagem passa por três transformações exotérmicas localizadas nas temperaturas de 250 °C, 380 °C e 585 °C. Além disso, percebe-se que durante toda a análise, o material teve ganho de massa (em um total de 40%), resultante da incorporação de oxigênio na estrutura cristalina das fases. Estas transformações foram estudadas a partir da análise do material tratado em temperaturas selecionadas.

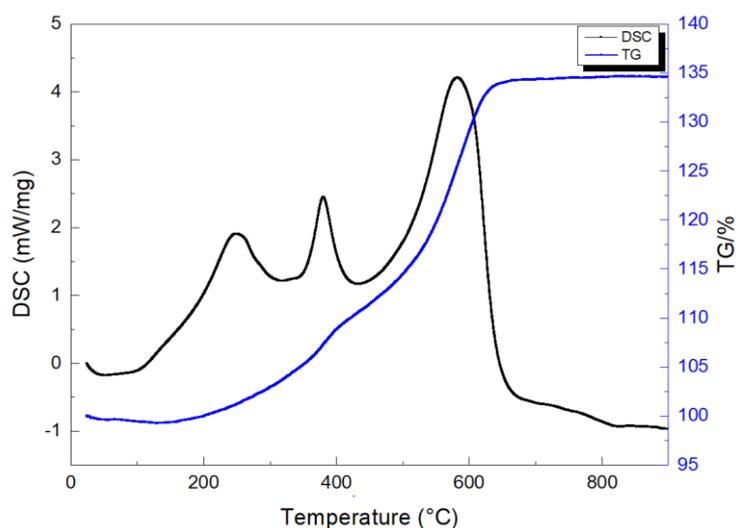


Figura 53: Análise térmica do material de moagem proveniente da liga Fe - 22wt.%Ti.

### 5.2.3. Caracterização dos filmes finos

Como explicado na seção destinada a liga anterior, as temperaturas de tratamento térmico foram selecionadas através de testes prévios onde foram testadas as temperaturas de 300, 400, 600 e 850 °C. Os filmes elaborados com o material proveniente da liga com maior teor de ferro tiveram o mesmo comportamento que os filmes da liga Ti - 40wt.%Fe, ou seja, nas temperaturas mais baixas, além de uma fração do material não ter sido transformado em óxido, a transformação anatase - rutilo já havia ocorrido. Dessa forma, foram selecionadas as temperaturas superiores a esse evento.

Os filmes provenientes da liga Fe - 22wt.%Ti foram elaborados pela técnica de *drop-casting* e podem ser observados na Figura 54. A Figura 54-a representa o eletrodo tratado em 600 °C, enquanto que a Figura 54-b representa o filme tratado em 850 °C. Comparando a coloração dos eletrodos, percebe-se que diferentes temperaturas de sinterização resultaram em colorações diferenciadas.

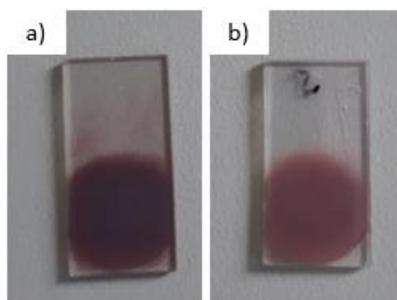


Figura 54: Eletrodos elaborados por nanopartículas metálicas obtidas pela moagem de alta energia da liga Fe - 22wt.%Ti onde (a) sinterizado em 600 °C e (b) sinterizado em 850 °C.

Por meio da técnica de difração de raios-X presente na Figura 55, percebe-se que na temperatura de 600 °C (difratograma em preto), assim como na liga Ti - 40wt.%Fe, são observados picos de difração referentes ao substrato, e referentes às fases cristalinas do óxido de ferro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICSD 15840) e óxido de titânio TiO<sub>2</sub> rutilo (ICSD 33837). Não foram encontrados picos de qualquer outra fase, demonstrando que a sinterização durante meia hora foi capaz de transformar totalmente as nanopartículas metálicas nos óxidos citados. Pela análise das intensidades relativas, observa-se que os picos referentes

a fase hematita estão mais intensos que os referentes ao rutilo, presumindo-se então que o óxido de ferro está presente em maior fração, o que é esperado, uma vez que a liga matriz destes filmes finos possui em sua composição maior teor de ferro (78wt.%) do que de titânio (22wt.%). O mecanismo de transformação do tratamento de sinterização em 600 °C das nanopartículas é proposto na Equação de reação 10.

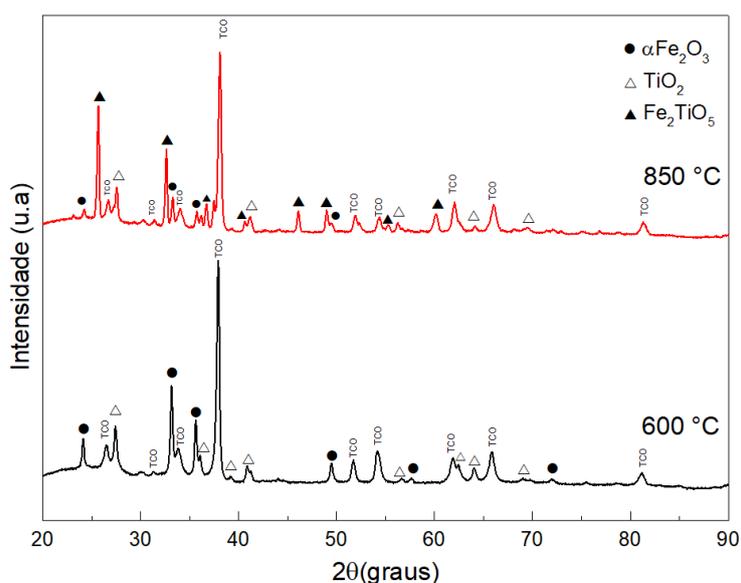


Figura 55: Difratogramas dos filmes finos provenientes da liga Fe - 22wt.% Ti tratados por 30 minutos na temperatura de 600 °C (preto) e 850 °C (vermelho).



Quando a sinterização é realizada na temperatura de 850 °C (difratograma vermelho), exceto os picos referentes ao substrato, as fases cristalinas encontradas foram rutilo (ICSD-33837), pseudobruquita (ICSD-24134) e hematita (ICSD-15840). Pela análise das intensidades relativas, presume-se que nesta temperatura, a fase pseudobruquita está presente em maior fração que a fase rutilo. O mecanismo de conversão do material precursor nas fases mencionadas é demonstrado na Equação de reação 11 a seguir:



A Figura 56 apresenta as análises de espectroscopia Raman para os filmes finos termicamente tratados nas temperaturas de sinterização de 600 °C e 850 °C. Na temperatura de 600 °C encontram-se bem definidas todas as bandas características da hematita a: 225 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), 243 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 292 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 409 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 496 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>) e 659 cm<sup>-1</sup> (LO E<sub>g</sub>) (JUBB et al., 2010). A banda característica de deslocamento Raman 615 cm<sup>-1</sup> possivelmente encontra-se sobreposta a uma banda característica do rutilo em 612 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>). Não foram encontradas bandas características de nenhuma outra fase dos óxidos de ferro. As bandas características do TiO<sub>2</sub> em seu polimorfo rutilo foram identificadas em: 144 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 440 cm<sup>-1</sup> e (E<sub>g</sub>), 609 cm<sup>-1</sup> (ORENDORZ et al., 2006). Já, na temperatura de 850 °C encontram-se bandas características da hematita: 223 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), 243 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 292 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 409 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 495 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>) e 659 cm<sup>-1</sup> (LO E<sub>g</sub>), do rutilo 144 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 440 cm<sup>-1</sup> e (E<sub>g</sub>), 610 cm<sup>-1</sup> e da pseudobruquita: 199 cm<sup>-1</sup>, 223cm<sup>-1</sup>, 292 cm<sup>-1</sup>, 336 cm<sup>-1</sup>, 409 cm<sup>-1</sup>, 495 cm<sup>-1</sup>, 659 cm<sup>-1</sup> e 801 cm<sup>-1</sup>.

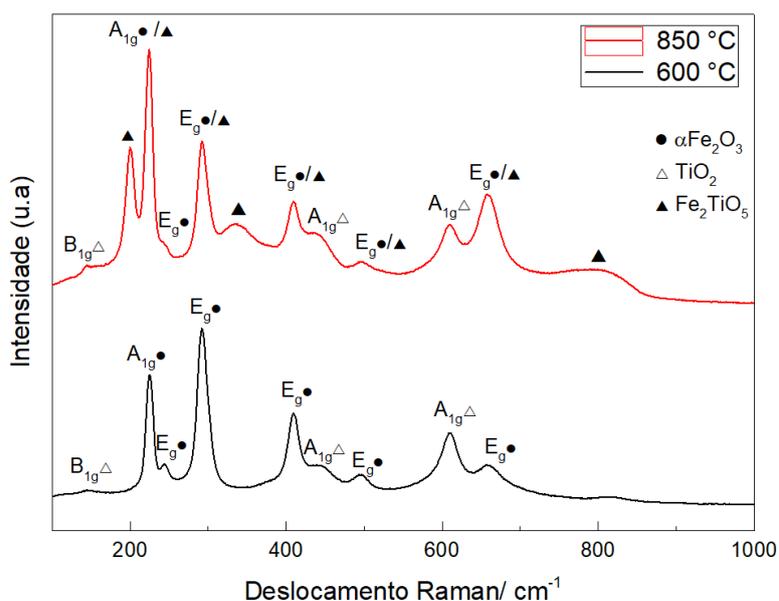


Figura 56: Espectroscopia Raman dos filmes finos provenientes da liga Fe - 22wt.%Ti tratados por 30 minutos na temperatura de 600 °C (curva preta) e 850 °C (curva vermelha).

Assim como nas amostras provenientes da liga de Ti - 40wt.%Fe, as fases presentes nas amostras tratadas nas duas diferentes temperaturas de sinterização obtiveram *shifts* para menores deslocamentos Raman, além do alargamento das bandas. Estes fenômenos são característicos de amostras que passaram pelo processo de moagem de alta energia pois são provenientes da redução do tamanho de partícula e das microtensões na rede

cristalina que este tipo de processo induz à estrutura cristalina do material de trabalho (ZHANG et al., 2000). Desta forma, os dados de Espectroscopia Raman corroboram com os de DRX e afirmam quais foram os óxidos semicondutores produtos dos diferentes tratamentos térmicos.

A caracterização óptica por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis pode ser observada na Figura 57. Nota-se que os filmes tratados nas diferentes temperaturas de sinterização possuíram comportamento parecidos, ou seja, os filmes tiveram alta absorbância em todo o espectro do UV-Vis até aproximadamente 600 nm. Para valores de comprimentos de onda inferiores à 600 nm, nota-se que os filmes possuem banda de absorção em aproximadamente 400 nm, sendo a mesma relacionada a presença de  $\text{TiO}_2$ , porém, a maior banda de absorção é localizada na região do visível, em aproximadamente 590 nm, esta banda de absorção é característica dos óxidos semicondutores a base de ferro: hematita e pseudobruquita (ENHESSARI et al., 2014; WAQAS et al., 2017). Após o comprimento de onda de 600 nm, a absorbância rapidamente decresce, sendo este efeito atribuído às transições de transferência de carga (Li et al., 2016). Apesar deste decaimento da *absorbância*, a mesma ainda possui resposta significativa em elevados comprimentos de onda em torno de 630 nm, sendo este efeito uma assinatura da transição de transferência de cargas do oxigênio para o ferro (PALANISAMY et al., 2013).

Sabe-se que a elaboração de heterojunções é capaz de modificar a estrutura eletrônica dos semicondutores envolvidos. Para heterojunções desenvolvidas a partir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , e é reportado que estas modificações eletrônicas são capazes de auxiliar na separação de cargas, dificultando a recombinação dos pares fotogerados (elétron-lacuna), disponibilizando mais espécies para aprimorar a performance catalítica (WANG et al., 2014). Os resultados obtidos neste trabalho para os filmes finos preparados a partir do material de moagem da liga com maior teor de ferro indicam que as heterojunções elaboradas nas diferentes temperaturas de tratamento térmico ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em 600 °C) e ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  em 850 °C) foram capazes de estender a banda de absorção do  $\text{TiO}_2$  para maiores comprimentos de onda, obtendo resposta no visível. Além disso, estes resultados indicam que pode ter ocorrido alteração na estrutura eletrônica a partir da incorporação de  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura do  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{Ti}^{4+}$  na estrutura do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PALANISAMY et al., 2013). Desta forma, estes resultados são promissores para o desempenho fotoeletroquímico destes filmes finos.

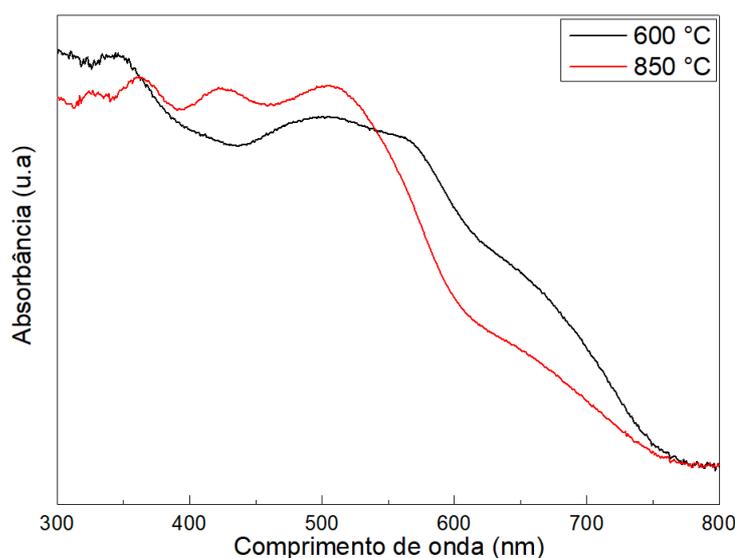


Figura 57: Espectro de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras provenientes da liga Fe - 22wt%Ti sinterizadas em 600 °C (curva preta) e 850 °C (curva vermelha)

A partir do espectro de absorbância os dados foram ajustados a à função Kubelka Munk, considerando transições do tipo indireta. Em seguida, estes dados foram plotados no gráfico de Tauc como mostra a Figura 58. Dessa forma, a energia de *band-gap* pode ser estimada a partir da extrapolação da parte linear da curva de Tauc para o eixo  $h\nu$ . Com este tratamento de dados, as energias de *band-gap* encontradas para as heterojunções tratadas termicamente em 600 °C e 850 °C foram de: 1,9 eV e 1,88 eV, respectivamente. Estes valores são característicos das energias de *band-gap* da hematita e da pseudobruquita.

Nota-se que quando comparados com os filmes elaborados com a liga Ti - 40wt.%Fe, os resultados apresentados são possuem valores de *band-gap* menores. Esse efeito pode ser consequência de diversos fatores tais como efeitos de superfície, modificações na estrutura do cristal devido ao tratamento térmico e a presença de deformações nos cristais (DEOTALE e NANDEDKAR., 2015; BANISHARIF et al., 2015). Além disso, a energia de *band-gap* decresce significativamente com a concentração de hematita (BANISHARIF et al., 2015), podendo estes fatores terem contribuído para o decréscimo na energia de *band-gap* da amostra com alto teor de ferro.

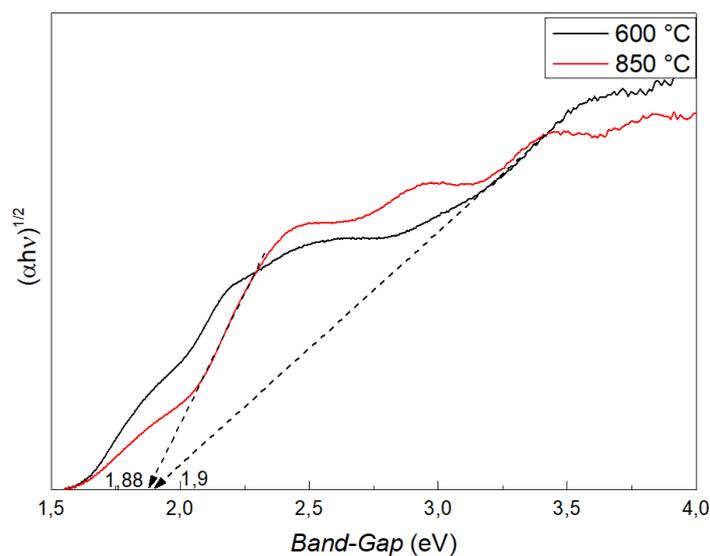


Figura 58: Tauc plot do espectro de absorvância para os filmes finos provenientes da amostra Fe - 22wt.%Ti sinterizadas em 600 °C (curva preta) e 850 °C (curva vermelha).

#### 5.2.4. Caracterização fotoeletroquímica

Nos experimentos de voltametria linear para os fotoanodos elaborados a partir da liga com maior teor de ferro e tratados termicamente na temperatura de 600 °C (Figura 59) não se nota a presença de *onset potential* da reação quando o experimento é realizado no escuro. Assim, o valor do mesmo deve estar localizado em valores mais elevados do que 1,4 V vs. RHE. O valor de densidade de corrente obtido ( $J_{\text{escuro}}$ ) é de aproximadamente 0,006 mA.cm<sup>-2</sup>. A medida realizada sob influência do simulador solar exibe valores de *onset potential* em aproximadamente 0,95 V vs. RHE. Após este valor de potencial, nota-se que a densidade de corrente aumenta rapidamente, atingindo o valor de 0,4016 mA.cm<sup>-2</sup> em 1,23 V vs. RHE. Comparando os resultados obtidos com e sem a influência do simulador solar, percebe-se que a presença de iluminação foi capaz de reduzir o valor de potencial para o início da reação de dissociação da água, além de ter ampliado a densidade de corrente em torno de 67 vezes.

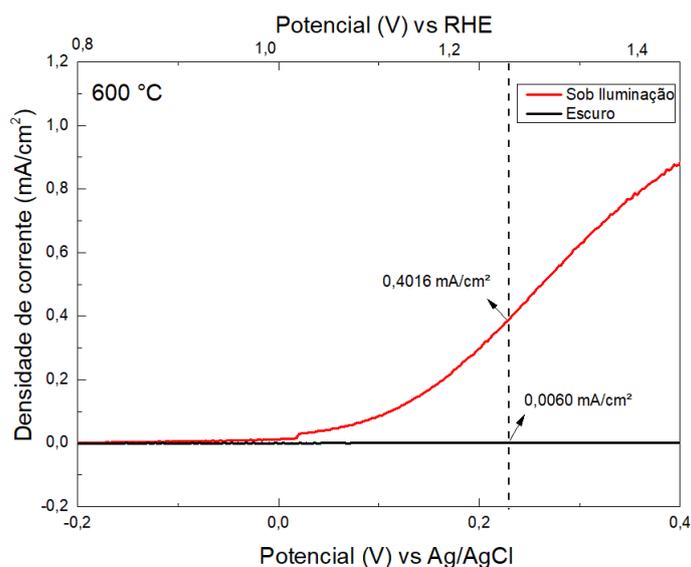


Figura 59: Densidade de corrente em função do potencial para a amostra tratada a 850 °C avaliada em eletrólito de 1M de NaOH sob iluminação frontal simulada de 1,5 de A.M (curva vermelha) e sem iluminação (curva preta).

Avaliando o fotoeletrodo elaborado na temperatura de 850 °C (Figura 60), quando o mesmo é mensurado no escuro, o *onset potential* se encontra localizado em aproximadamente em 0,85 V vs. RHE, assim, o mesmo deve estar localizado em valores de potencial superiores aos avaliados nesta medida. O valor de densidade de corrente obtido em 1,23 V vs. RHE é de aproximadamente 0,0067 mA.cm<sup>-2</sup>. Já, na voltametria realizada sob iluminação, nota-se que o *onset potential* está localizado em aproximadamente 0,80 V vs. RHE e que a densidade de corrente em 1,23 V vs. RHE é de aproximadamente 0,025 mA.cm<sup>-2</sup>. Quando estas duas condições (claro x escuro) são comparadas, nota-se que a presença da iluminação foi capaz de reduzir o *onset potential* para menores valores de potencial, além de aumentar o valor de densidade de corrente em aproximadamente 3,73 vezes.

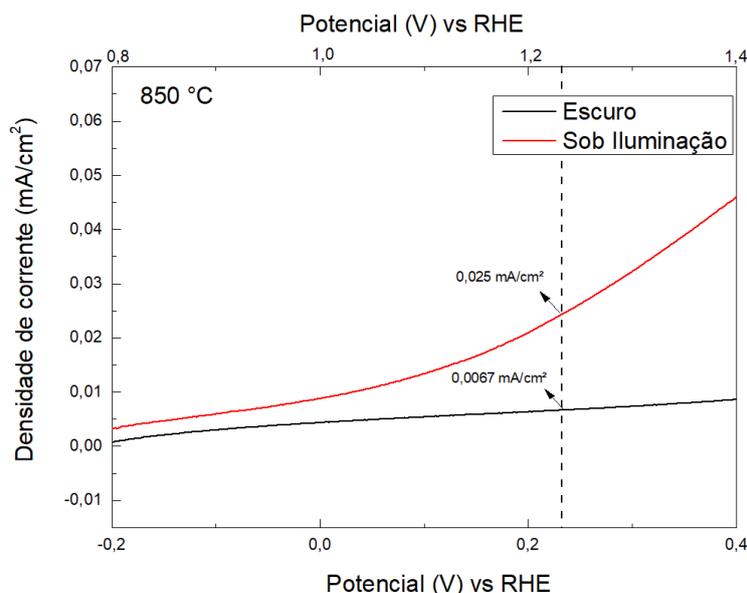


Figura 60: Densidade de corrente em função do potencial para a amostra tratada a 850 °C avaliada em eletrólito de 1M de NaOH sob iluminação frontal simulada de 1,5 de A.M (curva vermelha) e sem iluminação (curva preta).

A comparação das duas diferentes temperaturas de sinterização dos fotoanodos provenientes da liga com maior teor de ferro e suas respostas fotoeletroquímicas pode ser observada na Tabela 7. Nota-se que o eletrodo tratado a 600 °C analisado teve um desempenho de uma ordem de grandeza e densidade de corrente cerca de 16 vezes maior que o eletrodo elaborado em 850 °C. O baixo valor de densidade de corrente em voltametrias realizados sem a influência do simulador solar é consequência da ausência da participação dos pares fotogerados na reação de dissociação da água (DENG et al., 2017).

Tabela 7: Resumo dos resultados obtidos nas análises fotoeletroquímicas das fotoanodos provenientes da liga Fe - 22wt. % Ti sinterizados nas diferentes temperaturas de 600 °C e 850 °C.

Amostra	$J_{H_2O}$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) 2) Escuro	$J_{H_2O}$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) Sob Iluminação	Onset potential -sob iluminação (V vs. RHE)
600 °C	0,0060	0,4016	0,95
850 °C	0,0067	0,0250	0,80

Segundo Bassi e colaboradores (2016), a hematita pura sinterizada em 650 °C possui densidade de corrente de aproximadamente 0,001 mA.cm<sup>-2</sup>, enquanto que a pseudobruquita possui o dobro de densidade de corrente: 0,002 mA.cm<sup>-2</sup>, onde ambos valores foram obtidos em 1,23 V vs. RHE (BASSI et al., 2016). O TiO<sub>2</sub> possui densidade de corrente de aproximadamente 6,1 x 10<sup>-3</sup> mA.cm<sup>-2</sup> (CHEN et al., 2019). A fins comparativos (Tabela 8), as heterojunções elaboradas foram equiparadas com os óxidos resultantes de cada tratamento térmico, assim, a densidade de corrente do fotoanodo elaborado em 600 °C foi comparado com os resultados reportados para a hematita e o rutilo, enquanto que o fotoanodo tratado em 850 °C foi equiparado com a hematita, pseudobruquita e o rutilo. Logo, pode-se concluir que a heterojunção de obtida a 600 °C teve uma resposta 40,16 e 66,66 vezes superior aos valores estabelecidos para a hematita e o rutilo, respectivamente. Enquanto que o fotoanodo obtido a de 850 °C teve densidade de corrente superior em 1,25; 2,5; e 4,17 vezes quando comparado com a pseudobruquita, hematita e o rutilo, respectivamente.

Tabela 8: Comparativo entre as densidades de corrente reportadas neste trabalho para os fotoanodos elaborados a partir da liga Ti - 40wt%Fe e os valores reportados para hematita, rutilo e pseudobruquita puros reportados na literatura.

Amostra	$J_{H_2O}$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) Sob Iluminação	$J_{H_2O}$ pseudobruquita = 0,02 mA.cm <sup>-2*</sup>	$J_{H_2O}$ hematita = 0,01 mA.cm <sup>-2**</sup>	$J_{H_2O}$ rutilo = 6x10 <sup>-3</sup> mA.cm <sup>-2***</sup>
600 °C	0,4016	n.a	40,16	66,66
850 °C	0,0250	1,25	2,5	4,17

\*Comparado com os resultados reportados na literatura por Bassi e colaboradores (2016)

\*\*Comparado com os resultados reportados na literatura por Bassi e colaboradores (2016)

\*\*\* Comparado com os resultados reportados na literatura por Chen e colaboradores (2019)

Assim como os fotoanodos elaborados a partir do material nanoestruturado da liga com maior teor de titânio, a caracterização óptica realizada na região do UV-Vis é capaz de fundamentar a hipótese para a melhora no desempenho fotoeletroquímico a partir dos resultados de absorbância, os quais demonstram que em ambas heterojunções ocorreu elevada absorção na região do visível. Além da elevada absorção no visível, outra

possibilidade para o aprimoramento da resposta fotocatalítica seria a redução da recombinação dos pares foto gerados.

Para esclarecer com propriedade se outros fenômenos estão envolvidos no processo de aprimoramento fotocatalítico da heterojunção, é necessário empregar algumas técnicas de caracterização que serão utilizadas em trabalhos futuros, como por exemplo a espectroscopia de impedância eletroquímica para análise da dinâmica de cargas. A fim de avaliar o desempenho dos eletrodos, considerando a taxa de recombinação dos pares foto gerados na interface eletrodo/eletrólito, o desempenho fotoeletroquímico foi mensurado na presença do peróxido de hidrogênio sendo utilizado como *hole-scavenger*. Nos resultados obtidos com a presença de peróxido de hidrogênio no fotoanodo sinterizado em 600 °C (Figura 61), no potencial de 1,23 V vs. RHE, as densidades de corrente obtidas são as seguintes:  $J_{H_2O} = 0,4016 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $J_{H_2O_2} = 1,0950 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Com estes valores, nota-se que a presença da espécie de *hole-scavenger* foi capaz de aumentar a densidade de corrente em cerca de 2,20 vezes.

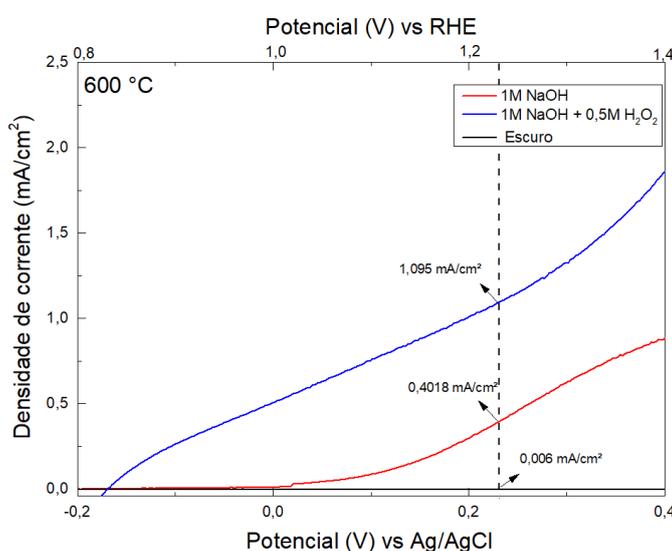


Figura 61: Curva densidade de corrente em função do potencial para amostra tratada em 600 °C avaliada em 1M NaOH e em 1M NaOH + 0,5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob iluminação solar simulada.

A Figura 62 mostra o comportamento do fotoanodo tratado em 850 °C sob a influência da solução contendo *Hole-Scavenger*. Em 1,23 V vs. RHE, são obtidos os seguintes valores de densidade de corrente:  $J_{H_2O} = 0,025 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $J_{H_2O_2} = 0,1627$

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Com estes resultados, nota-se que a presença de uma espécie do tipo *Hole-Scavenger* foi capaz de aumentar a densidade de corrente do filme fino em cerca de 6,5 vezes. Observa-se que nas duas condições de tratamento térmico avaliadas sob a influência de *Hole-Scavenger*, os valores de densidade de corrente são mais elevados em todo campo de potencial adotado durante as análises. Este efeito pode ser decorrente da redução da barreira de injeção das cargas minoritárias (lacunas) (COURTIN et al., 2014).

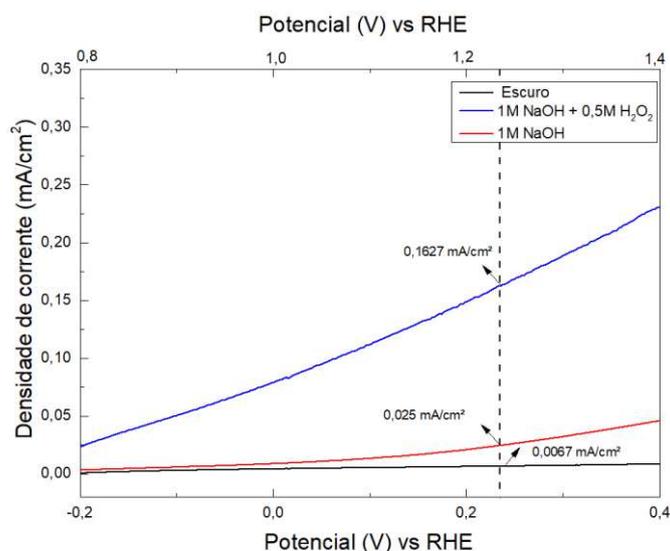


Figura 62: Curva densidade de corrente em função do potencial para amostra tratada em 850 °C avaliada em 1M NaOH e em 1M NaOH + 0,5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob iluminação solar simulada.

A Figura 63 demonstra a eficiência catalítica ( $\eta_{\text{cat}}$ ) de superfície calculada para a separação de cargas na superfície dos fotoanodos elaborados nas duas diferentes temperaturas de tratamento térmico (600 e 850 °C). Percebe-se que no início da varredura de potencial, o fotoanodo tratado em 850 °C, possui maior eficiência de separação de cargas, contudo, quando o potencial aplicado se aproxima de 1,1 V vs. RHE, a eficiência do eletrodo elaborado em 600 °C se torna mais elevada do que a do tratado em 850 °C. Nota-se também que a eficiência do fotoanodo tratado na temperatura mais elevada não teve grandes variações ao longo da varredura de potencial, em contrapartida, fotoanodo tratado em 600 °C teve aumento significativo de eficiência a partir dos 1,1 V vs. RHE.

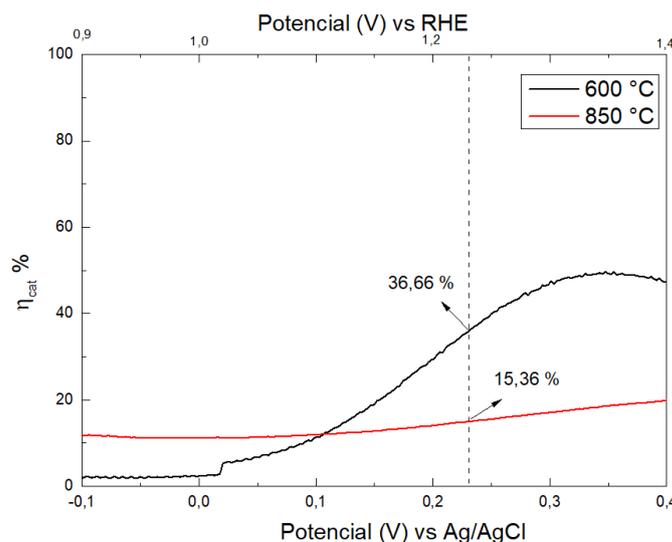


Figura 63: Eficiência de separação de cargas na superfície ( $\eta_{\text{cat}}$ ) dos fotoanodos elaborados a partir da liga Fe - 22wt.%Ti tratadas termicamente nas temperaturas de 600 °C e 850 °C.

Os valores de densidade de corrente para a água ( $J_{\text{H}_2\text{O}}$ ) e para o peróxido ( $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) em 1,23 V vs. RHE e os valores calculados do coeficiente de eficiência catalítica de superfície ( $\eta_{\text{cat}}$ ) podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores comparativos de  $J_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$  e  $\eta_{\text{cat}}$  provenientes da liga Fe - 22wt.% Fe tratadas termicamente em 600 °C e 850 °C.

Amostra	$J_{\text{H}_2\text{O}}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$J_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$\eta_{\text{cat}}$
600 °C	0,4016	1,095	36,66 %
850 °C	0,025	0,1627	15,36 %

Para o fotoanodo elaborado em 600 °C, o valor obtido para a eficiência catalítica é de aproximadamente 36,66 %, enquanto que para o fotoanodo tratado termicamente a 850 °C este valor é de aproximadamente 15,36%. Segundo Bassi e colaboradores, a hematita e pseudobruquita possuem coeficiente catalítico de superfície de aproximadamente 5% e 25%, respectivamente (analisado em 1,23 V vs. RHE) (BASSI et al., 2016). Equiparando os valores calculados com os fotoanodos elaborados neste trabalho com os relatados por Bassi, nota-se que para 600 °C, onde os semicondutores presentes são a hematita e o rutilo, o coeficiente catalítico calculado foi superior ao reportado em torno de 7 vezes, sendo este um indício de que a presença do titânio foi capaz de auxiliar na redução da

recombinação dos pares fotogerados. Já, para a temperatura de 850°C, onde os semicondutores envolvidos são a hematita, a pseudobruquita e o rutilo, ao se comparar os dados obtidos com os reportados, nota-se que a eficiência catalítica sofreu um aumento de 3 vezes quando comparada com a hematita e um decréscimo de 0,6 vezes quando comparado com a pseudobruquita. A baixa eficiência do eletrodo elaborado em 850 °C associado com seu inferior valor de densidade de corrente (quando comparado com os demais valores obtidos neste trabalho), fornecem a idéia de que poucas lacunas devem estar participando do processo de oxidação da água.

Para uma avaliação mais aprofundada, se faz necessário a utilização de outras análises, como por exemplo, o cálculo do coeficiente de separação dos portadores de carga ( $\eta_{sep}$ ), o qual pode ser obtido a partir da relação  $J_{H_2O_2}/J_{absorção}$ , onde  $J_{absorção}$  é a densidade de fotocorrente absorvida. Com este resultado é possível estabelecer uma nova relação conhecida como eficiência global de fotocorrente ( $\eta_{global}$ ), o qual é mensurada pelo produto  $\eta_{global} = \eta_{sep} \times \eta_{cat}$  (DOTAN et al., 2010). Estas e outras caracterizações como a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica serão realizadas em trabalhos posteriores a fim de formalizar o mecanismo de ação dos diferentes fotoanodos elaborados nesta dissertação de mestrado. conversão

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Como conclusões desta dissertação de mestrado, citam-se:

- O uso da moagem de alta energia como rota de síntese para a obtenção de materiais com dimensões na escala nanométrica foi eficiente. Constatou-se que o processo de moagem foi capaz de formular dois distintos grupos de partículas: nanopartículas com tamanho médio entre 2-5 nm e aglomerados formulados com partículas maiores, porém decorado com pequenas e médias nanopartículas.
- A moagem da liga Fe - 22wt.%Ti obteve produto com menor tamanho de partícula do que a liga: Ti - 40wt.%Fe. Constata-se que o refinamento de nanopartículas obtido para a liga Fe - 22wt.%Ti ocorre em consequência da maior fragilidade do intermetálico TiFe<sub>2</sub>.
- A técnica de *drop-casting* demonstrou ser uma técnica satisfatória para elaboração dos filmes a partir das nanopartículas provenientes das duas ligas Ti - 40wt.%Fe e Fe - 22wt.%Ti.
- Foi possível o estudo e entendimento da importância da escolha da temperatura de tratamento térmico objetivando a conversão em óxidos das nanopartículas metálicas. Constatou-se que diferentes temperaturas resultaram na ativação de diferentes óxidos semicondutores. Quando as partículas foram tratadas em temperaturas mais baixas (600 °C), os produtos da sinterização são rutilo e hematita. Quando a temperatura de sinterização ocorre em 850 °C tem-se como produto a hematita e a pseudobruquita.
- As heterojunções formuladas com os semicondutores obtidos foram capazes de obter bandas de absorção elevadas na região do visível. Para os filmes elaborados a partir do material de moagem da liga com maior teor de titânio, os valores de *band-gap* estimados pelo método de extrapolação do gráfico de Tauc foram: 2,2 eV (600 °C) e 1,95 eV (850 °C), enquanto que os valores reportados para as heterojunções produzidas com o material de moagem da liga Fe - 22wt.%Ti obteve valores estimados de energia de *band-gap* de 1,9 eV (600 °C) e 1,88 eV (850 °C). Estes valores estão de acordo com o reportado previamente na literatura e são correspondentes às fases hematita e pseudobruquita, respectivamente. Constatou-se que a redução da energia de *band-gap* de uma composição para a

outra pode ser resultado de fatores como alta concentração de hematita (liga com maior teor de ferro) e deformações no cristal provenientes do processo de moagem empregado.

- Em ambas composições, os filmes finos tratados a 600 °C tiveram melhor comportamento fotocatalítico para evolução de H<sub>2</sub>. A densidade de corrente obtida nesses filmes foi de aproximadamente 0,45 mA.cm<sup>-2</sup> para os filmes provenientes da liga Ti - 40wt.%Fe, enquanto que para a segunda liga, os valores médios ficaram em torno de 0,40 mA.cm<sup>-2</sup>. Para a temperatura de 850 °C, as densidades de corrente para os eletrodos provenientes das ligas Ti-40wt.%Fe e Fe - 22wt.%Ti ficaram em torno de 0,0528 mA.cm<sup>-2</sup> e 0,025 mA.cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Nota-se que independente da temperatura de sinterização, os fotoanodos elaborados com a liga Ti - 40wt.%Fe tiveram maiores respostas de densidade de corrente.
- Quando um eletrólito composto com uma espécie *Hole-Scavenger* foi adicionado, observou-se em todos os casos o aumento da resposta de densidade de corrente em todo o intervalo de potencial mensurado pelo experimento, indicando que a barreira de injeção dos portadores de carga foi reduzida.

Por fim, em linhas gerais, o trabalho desenvolvido nesta dissertação de mestrado foi capaz de demonstrar que através de uma rápida rota de síntese por moagem de alta energia é possível desenvolver um simples e barato design de heterojunções nanoestruturadas, com resultados fotoeletroquímicos promissores para o desenvolvimento de tecnologias relacionadas ao processo de ‘*water-splitting*’ e conseqüentemente para a evolução do gás hidrogênio. Porém, para compreender com propriedade quais eventos podem ter sido responsáveis pelos resultados fotoeletroquímicos é necessário empregar algumas outras técnicas de caracterização nas heterojunções obtidas. Estas outras caracterizações serão realizadas em trabalhos futuros para complementar os resultados aqui apresentados.

## Referências

ABE, Ryu. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 179-209, 2010.

AHMAD, H. et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599-610, 2015.

ADEBAMBO, P. O. et al. Prediction of metallic and half-metallic structure and elastic properties of  $\text{Fe}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$  Heusler alloys. **Physica B: Condensed Matter**, v. 485, p. 103-109, 2016.

BAHNEMANN, D. W. et al. Iron-based photocatalytic and photo electrocatalytic nanostructures: Facts, perspectives, and expectations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.244, n. November 2018, p. 1065 1095, 2018.

BANISHARIF, Alireza et al. Highly active  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst for degradation of trichloroethylene in air under UV and visible light irradiation: experimental and computational studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 209-221, 2015.

BARD, Allen J. et al. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: Wiley, 1980.

BARD, Allen J.; FOX, Marye Anne. Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen. **Accounts of Chemical Research**, v. 28, n. 3, p. 141-145, 1995

BASSI, Prince Saurabh et al. Crystalline  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  heterojunction nanorods with efficient charge separation and hole injection as photoanode for solar water oxidation. **Nano Energy**, v. 22, p. 310-318, 2016.

BERANEK, Radim. (Photo) electrochemical methods for the determination of the band edge positions of  $\text{TiO}_2$ -based nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2011, 2011.

BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MONTENERO, A. A micro-Raman study of iron-titanium oxides obtained by sol-gel synthesis. **Journal of materials science**, v. 35, n. 17, p. 4301-4305, 2000.

BERTILSSON, Tea. Intermetallic Compound Formation in Ni-Ti-Fe Powder Mixtures. **Master's Thesis**, 2018.

BOCARSLY, A. B.; TACHIKAWA, H.; FAULKNER, L. R. Photonic electrochemistry. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**, p. 855-900, 1996.

BORA, Debajeet K.; BRAUN, Artur; CONSTABLE, Edwin C. "In rust we trust". Hematite—the prospective inorganic backbone for artificial photosynthesis. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 407-425, 2013.

BOTT, W. A. Electrochemistry of Semiconductors. *Current Separations*. 1998, 17:3, 87-91.

CALLISTER, William D. et al. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CARNEIRO, J. O. et al. Synthesis of iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by ball-milling process: the influence of process parameters on the structural, optical, magnetic, and photocatalytic properties. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 21, p. 7476-7488, 2014.

CARMINATI, Saulo do Amaral et al. **Síntese e caracterização de filmes de'alfa'-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/óxido de grafeno reduzido na fotodegradação da água para a geração de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.2015.

COTTON, James D. et al. State of the art in beta titanium alloys for airframe applications. **Jom**, v. 67, n. 6, p. 1281-1303, 2015.

COURTIN, E. et al. New Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-based nanoheterostructured mesoporous photoanodes with improved visible light photoresponses. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 18, p. 6567-6577, 2014.

LEIVA, Daniel Rodrigo. **Síntese e processamento mecânico de nano compósitos à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio**. 134p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

CHEN, Jialin et al. Flexible TiO<sub>2</sub>/Au thin films with greatly enhanced photocurrents for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 815, p. 152471, 2019.

CHIANG, C.-H.; CHIN, Z.-H.; PERNG, T.-P. Hydrogenation of Ti-Fe by high-energy ball milling. **Journal of alloys and compounds**, v. 307, n. 1-2, p. 259-265, 2000.

COWAN, Alexander J. et al. Water splitting by nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in a complete photoelectrochemical cell exhibits efficiencies limited by charge recombination. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 9, p. 4208-4214, 2010

CRİŞAN, Maria et al. Iron doped TiO<sub>2</sub> films and their photoactivity in nitrobenzene removal from water. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 201-215, 2018.

DENG, JiuJun et al. Lowering the onset potential of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes by interface structures: F- and Rh-based treatments. **Acs Catalysis**, v. 7, n. 6, p. 4062-4069, 2017.

DENG, JiuJun; ZHUO, Qiqi; LV, Xiaoxin. Hierarchical TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction photoanode for improved photoelectrochemical water oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 835, p. 287-292, 2019

DEOTALE, Anjali Jain; NANDEDKAR, R. V. Correlation between particle size, strain and band gap of iron oxide nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 6, p. 2069-2076, 2016.

DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DOTAN, Hen et al. Probing the photoelectrochemical properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) electrodes using hydrogen peroxide as a hole scavenger. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 3, p. 958-964, 2011.

DU, L. Y. et al. Liquid state property, structural evolution and mechanical behavior of TiFe alloy solidified under electrostatic levitation condition. **Materials & Design**, v. 160, p. 48-57, 2018.

DUBEY, Monika; WADHWA, Shikha; KUMAR, Ranjit. Synthesis of hematite/alginate beads nanocomposite and its application in organic dye removal. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

DURET, Alexis; GRÄTZEL, Michael. Visible light-induced water oxidation on mesoscopic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films made by ultrasonic spray pyrolysis. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 36, p. 17184-17191, 2005.

EDWARDS, P. **Manufacturing technology in the electronics industry: an introduction**. Springer Science & Business Media, 2012.

EL-ESKANDARANY, M. Sherif. **Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy**. Elsevier, 2015.

ENHESSARI, M. et al. Structural, optical and magnetic properties of the Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> nanopowders. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 9, n. 2, p. 167-176, 2014.

FALCÃO, Railson Bolsoni. **Obtenção do TiFe por moagem com alta energia**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FALCAO, R. B. et al. An alternative route to produce easily activated nanocrystalline TiFe powder. **international journal of hydrogen energy**, v. 43, n. 33, p. 16107-16116, 2018.

FAHIM, Narges F.; SEKINO, Tohru. A novel method for synthesis of titania nanotube powders using rapid breakdown anodization. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 9, p. 1967-1979, 2009.

FAJARIN, R. et al. Milling time and temperature dependence on Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> nanoparticles synthesized by mechanical alloying method. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP, 2014. p. 63-66.

FIERRO, Jose Luis G. **Metal oxides: chemistry and applications**. CRC press, 2005.

FRANCA, D. T. et al. Structural and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> nanopowders prepared by ball-milling and post annealing. **Materials Letters**, v. 236, p. 526-529, 2019.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

JUBB, Aaron M.; ALLEN, Heather C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 10, p. 2804-2812, 2010.

GONÇALVES, Ricardo H.; LIMA, Bruno HR; LEITE, Edson R. Magnetite colloidal nanocrystals: A facile pathway to prepare mesoporous hematite thin films for photoelectrochemical water splitting. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 15, p. 6012-6019, 2011.

GUO, L. J. et al. Solar hydrogen production and its development in China. **Energy**, v. 34, n. 9, p. 1073-1090, 2009.

GUST, Devens; MOORE, Thomas A.; MOORE, Ana L. Solar fuels via artificial photosynthesis. **Accounts of chemical research**, v. 42, n. 12, p. 1890-1898, 2009.

HARDEE, Kenneth L.; BARD, Allen J. Semiconductor electrodes X. Photoelectrochemical behavior of several polycrystalline metal oxide electrodes in aqueous solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 124, n. 2, p. 215-224, 1977.

HANAOR, Dorian AH; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

HEEGER, J.A. Solar Fuels and Artificial Photosynthesis. The Royal Society of Chemistry. 2012

HUANG, Renkun et al. Enhanced photocatalytic fuel denitrification over  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposites under visible light irradiation. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-10, 2017.

ITOH, K.; BOCKRIS, J. O.'M. Stacked thin-film photoelectrode using iron oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 56, n. 3, p. 874-876, 1984.

KAUFMAN, Larry. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-III **Calphad**, v. 2, n. 2, p. 117-146, 1978.

KAY, Andreas; CESAR, Ilkay; GRÄTZEL, Michael. New benchmark for water photooxidation by nanostructured  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 49, p. 15714-15721, 2006.

KHAN, Shahed UM; AL-SHAHRY, Mofareh; INGLER, William B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>. **science**, v. 297, n. 5590, p. 2243-2245, 2002.

KITANO, Masaaki et al. Photocatalytic water splitting using Pt-loaded visible light-responsive TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 120, n. 2, p. 133-138, 2007.

HOFFMANN, Michael R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

KUMAR, S. Girish; DEVI, L. Gomathi. Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **The Journal of physical chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011.

LE FORMAL, Florian; GRÄTZEL, Michael; SIVULA, Kevin. Controlling photoactivity in ultrathin hematite films for solar water-splitting. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 7, p. 1099-1107, 2010.

LEGODI, Matshisa A.; DE WAAL, Danita. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 161-168, 2007.

LEIVA, Daniel Rodrigo. **Síntese e processamento mecânico de nanocompósitos à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio**. 134p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

LI, Ji-Guang; ISHIGAKI, Takamasa; SUN, Xudong. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 13, p. 4969-4976, 2007.

LI, Yuangang et al. Hierarchically branched Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting: facile synthesis and enhanced photoelectrochemical performance. **Nanoscale**, v. 8, n. 21, p. 11284-11290, 2016.

LIAO, Yulong et al. Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO<sub>2</sub> nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 16, p. 7937-7944, 2012.

LIMA, Bruno Henrique Ramos de. **Análise estrutural de filmes finos de hematita produzidos por spin-coating para geração de hidrogênio**. 2010. 97f. Dissertação

(mestrado em Ciências Exatas e da Terra)- Universidade Federal De São Carlos, São Carlos, 2010.

LING, Yichuan et al. Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting. **Nano letters**, v. 11, n. 5, p. 2119-2125, 2011.

LIŮ, Dan et al. Hematite doped magnetic TiO<sub>2</sub> nanocomposites with improved photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 654, p. 491-497, 2016.

LIU, Qinghua et al. Aligned Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-containing nanotube arrays with low onset potential for visible-light water oxidation. **Nature communications**, v. 5, n. 1, p. 1-7, 2014.

LORENZI, Bruno Rossi. **Em busca de alternativas energéticas: estudo sobre as pesquisas em células combustíveis no Brasil**. 101f. Dissertação de mestrado ( Programa de pós graduação em Ciência, Tecnologia e Sociedade) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

LOU, Zirui et al. Fabrication of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. **RSC advances**, v. 6, n. 51, p. 45343-45348, 2016.

LOUZGUINE, Dmitri V. et al. High-strength binary Ti–Fe bulk alloys with enhanced ductility. **Journal of materials research**, v. 19, n. 12, p. 3600-3606, 2004.

LOUZGUINE-LUZGIN, Dmitri V. High-Strength Ti-Based Alloys Containing Fe as One of the Main Alloying Elements. **Materials transactions**, p. M2018114, 2018.

LUBAS, M. et al. Raman spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 867-871, 2014.

MIN, Kyung-Mi et al. Synthesis of pseudobrookite-type Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> nanoparticles and their Li-ion electroactivity. **Ceramics international**, v. 38, n. 7, p. 6009-6013, 2012.

MOELLMANN, Jonas et al. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO<sub>2</sub> modifications. **Journal of physics: condensed matter**, v. 24, n. 42, p. 424206, 2012.

MONIZ, Savio JA et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—a critical review. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 731-759, 2015.

MURRAY, Joanne L. The Fe– Ti (iron-titanium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 2, n. 3, p. 320-334, 1981.

NAVARRO YERGA, Rufino M. et al. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. **ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials**, v. 2, n. 6, p. 471-485, 2009.

NGO, Hai Dang et al. Structure and optical properties of sputter deposited pseudobrookite Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> thin films. **CrystEngComm**, v. 21, n. 1, p. 34-40, 2019

ORENDORZ, A. et al. Structural transformations in nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> films upon annealing in air. **Surface science**, v. 600, n. 18, p. 4347-4351, 2006.

PALANISAMY, B. et al. Sol–gel synthesis of mesoporous mixed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst: application for degradation of 4-chlorophenol. *Journal of hazardous materials*, v. 252, p. 233-242, 2013.

PANKOVE, Jacques I. **Optical processes in semiconductors**. Courier Corporation, 1975.

PAUL, K. Thomas et al. Preparation and characterization of nano structured materials from fly ash: a waste from thermal power stations, by high energy ball milling. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, n. 8, p. 397, 2007.

PENG, Linlin et al. Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 28, p. 8033-8041, 2010.

PLETCHER, Derek et al. **Instrumental methods in electrochemistry**. Elsevier, 2001.

RAJESHWAR, Krishnan; IBANEZ, Jorge G. **Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement**. Elsevier, 1997.

RAJESHWAR, Krishnan; MCCONNELL, Robert; LICHT, Stuart. Solar hydrogen generation. **Toward a Renewable Energy Future**, 2008.

RIFKIN, Jeremy. **A economia do hidrogênio**. São Paulo: M. Books, 2003.

SCHLÖGL, Robert; NIEMANTSVERDIET, J. W. *Surface Inorganic Chemistry and Heterogeneous Catalysis*, 2013.

SIVULA, Kevin; LE FORMAL, Florian; GRÄTZEL, Michael. Solar water splitting: progress using hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) photoelectrodes. **ChemSusChem**, v. 4, n. 4, p. 432-449, 2011.

SOUZA, Flavio Leandro et al. The influence of the film thickness of nanostructured  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  on water photooxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 8, p. 1215-1219, 2009.

SUBRAMONIAN, Wennie; WU, Ta Yeong; CHAI, Siang-Piao. Using one-step facile and solvent-free mechanochemical process to synthesize photoactive  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  for treating industrial wastewater. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 496-507, 2017.

SUMIYAMA, K.; EZAWA, H.; NAKAMURA, Y. Metastable  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x$  alloys produced by vapor quenching. **Physica status solidi (a)**, v. 93, n. 1, p. 81-86, 1986.

TIAN, Hua et al. Hydrothermal synthesis of S-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. **Ceramics International**, v. 35, n. 3, p. 1289-1292, 2009.

TILLEY, S. David et al. Light-induced water splitting with hematite: improved nanostructure and iridium oxide catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 36, p. 6405-6408, 2010.

TURNER, John A. Sustainable hydrogen production. **Science**, v. 305, n. 5686, p. 972-974, 2004.

VERNE, Jules. **The mysterious island**. Hetzel. 1984

WANG, Lizhuo et al. Design, modification and application of semiconductor photocatalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 590-602, 2018.

WANG, Ting et al. Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  heterostructured microspheres. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 314-323, 2014.

WANG, Y. et al. Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: an important environmental engineering material. *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, p. 2139-2177, 2014.

WAQAS, Muhammad et al. Designing of a spatially separated hetero-junction pseudobrookite (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>) yolk-shell hollow spheres as efficient photocatalyst for water oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 219, p. 30-35, 2017.

WASEDA, Yoshio; MATSUBARA, Eiichiro; SHINODA, Kozo. **X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems**. Springer Science & Business Media, 2011.

WHITE, James L. et al. Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: photocatalysts and photoelectrodes. *Chemical reviews*, v. 115, n. 23, p. 12888-12935, 2015.

WRIGHTON, Mark S. et al. Photoassisted electrolysis of water by irradiation of a titanium dioxide electrode. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 72, n. 4, p. 1518-1522, 1975.

WU, Changzheng et al. Synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanorods: diameter-size and shape effects on their applications in magnetism, lithium ion battery, and gas sensors. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 36, p. 17806-17812, 2006.

WU, Zhengcui et al. Hematite hollow spheres with a mesoporous shell: controlled synthesis and applications in gas sensor and lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 30, p. 11307-11313, 2008.

XIAOYAN, Pan et al. Structural characterization and ferromagnetic behavior of Fe-doped TiO<sub>2</sub> powder by high-energy ball milling. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 305, n. 2, p. 388-391, 2006.

XIE, Yi et al. Preparation and characterization of porous C-modified anatase titania films with visible light catalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, n. 12, p. 3576-3582, 2007.

XU, Yongbo et al. Effect of milling time on the microstructure and magnetic properties of amorphous Ti<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 5, p. 3929-3935, 2019.

YADAV, Thakur Prasad; YADAV, Ram Manohar; SINGH, D. Pratap. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 3, p. 22-48, 2012.

YANG, Xiaogang et al. Improving hematite-based photoelectrochemical water splitting with ultrathin TiO<sub>2</sub> by atomic layer deposition. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 15, p. 12005-12011, 2014.

YUAN, Yali et al. TiO<sub>2</sub> nanoparticles co-doped with silver and nitrogen for antibacterial application. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 10, n. 8, p. 4868-4874, 2010.

ZEAITER, Ali et al. Milling effect on the microstructural and hydrogenation properties of TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub> alloy. **Powder technology**, v. 339, p. 903-910, 2011.

ZENG, Kai; ZHANG, Dongke. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in energy and combustion science**, v. 36, n. 3, p. 307-326, 2010.

ZHANG, Jinfeng et al. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382-20386, 2014.

ZHANG, W. F. et al. Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 8, p. 912, 2000

ZHANG, Yannan et al. Simple solution-combustion synthesis of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> nanomaterials with enhanced lithium storage properties. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 11382-11387, 2019.

ZHOU, Shengfeng et al. In-situ synthesis of Ti-Fe-based alloys prepared by the combination of mechanical alloying and laser melting deposition: microstructure and corrosion resistance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 768, p. 697-706, 2018

ZHU, Chun-Ling et al. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> tube-like nanostructures: synthesis, structural transformation and the enhanced sensing properties. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 2, p. 665-671, 2012.

ZHU, Jiefang et al. Characterization of Fe–TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 216, n. 1, p. 35-43, 2004.