



Produção de hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água

Ana Claudia R. Faria¹, Marcelo Giovanela¹, Giovanna Machado²,
Janaina S. Crespo¹

¹Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Laboratório de Filmes Finos, Caxias do Sul – RS, Brasil

²Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Recife – PE, Brasil

¹jscrespo@ucs.br

²giovannamachado@uol.com.br

Resumo

O objetivo deste trabalho foi preparar filmes finos automontados (FFA) por meio da técnica de camada por camada (do inglês *layer-by-layer* – LbL), visando a produção de hidrogênio, a partir da decomposição molecular fotocatalítica da água. Na montagem dos FFA, o sistema catiônico foi composto pelo polycation orgânico poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) e pelo semicondutor inorgânico seleneto de cádmio (CdSe), enquanto o sistema aniônico foi composto pelo poliânion orgânico poli(ácidoacrílico) (PAA) e nanopartículas do semicondutor fotoativo dióxido de titânio (TiO₂). Após a preparação, os FFA foram caracterizados através de diversas técnicas instrumentais. Nos espectros de refletância difusa (RDUV-Vis) foram observadas bandas de absorção na região próxima ao ultravioleta para o TiO₂ e na região do visível para o CdSe. As espessuras dos FFA foram determinadas por perfilometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e os valores obtidos estão na ordem micrométrica. Finalmente, os FFA foram irradiados com uma lâmpada de Xe/Hg e os resultados revelaram que os filmes produzidos podem ser aplicados na produção de hidrogênio.

Palavras-chave: Filmes finos automontados. Produção de hidrogênio. Separação da água.

Área Temática: Energia e energias renováveis.

Hydrogen production via photocatalytic decomposition of water

Abstract

The aim of this work was to prepare self-assembled thin films (FFA) by means of layer-by-layer (LbL) technique, aiming the hydrogen production via photocatalytic decomposition of water. In the assembly of FFA, the cationic system was composed by the organic polycation poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) and the inorganic semiconductor cadmium selenide (CdSe), while the anionic system was composed by the organic polyanion poly(acrylic acid) (PAA) and photoactive semiconductor nanoparticles of titanium dioxide (TiO₂). After preparation, the FFA were characterized by several instrumental techniques. In the diffuse reflectance spectra (RDUV-Vis) were observed absorption bands for TiO₂ in the region near to the



ultraviolet and in the visible region for CdSe. The thicknesses of FFA were determined by profilometry and scanning electron microscopy (SEM), and the values are on the order micrometers. Finally, the FFA were irradiated with a Xe/Hg lamp and the results revealed that the films can be applied in the hydrogen production.

Keywords: Self-assembled thin films. Hydrogen production. Splitting water.

Theme Area: Energy and Renewable Energies

1 Introdução

Das fontes de energia renovável, de forma incontestável, o maior recurso é fornecido pelo sol (Lewis e Nocera, 2006) e a separação fotocatalítica da água para obtenção de hidrogênio e oxigênio é um dos temas centrais dos processos de conversão de energia solar (Ni et al., 2007; Osterloh e Parkinson, 2011). Portanto, a redução de custos na produção de células solares de filmes finos é necessária para que a obtenção de hidrogênio, através da água, possua custos e eficiência competitivos com as fontes convencionais de energia.

A técnica de automontagem (do inglês *self-assembly*), também conhecida por *Layer-by-Layer* (LbL), possibilita a montagem em sequência de filmes ultrafinos, gerando multicamadas. A mesma baseia-se na adsorção eletrostática alternada de camadas catiônicas e aniônicas sobre um substrato via interações iônicas, tornando-se muito utilizada para a fabricação de filmes nanoestruturados (Siqueira et al., 2006; Zucolotto et al., 2003). Esta técnica destaca-se na produção de filmes ultrafinos devido a algumas vantagens em relação a outras técnicas disponíveis, tais como a simplicidade do processo, a possibilidade de deposição à temperatura ambiente e o controle na espessura dos filmes em escala nanométrica (Decher, 2003; Durán et al., 2006).

A combinação de polieletrólitos fracos, como o poli(ácido acrílico) (PAA), carregado negativamente e o hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (PDDA) de carga positiva, permite o controle de espessura das camadas e da organização molecular das cadeias poliméricas adsorvidas pelo simples ajuste do pH da solução dos polieletrólitos fracos, promovendo a variação de densidade de cargas do polímero.

A utilização desses filmes combinados com semicondutores inorgânicos permite a formação de sistemas fotossensíveis que podem ser aplicados em áreas de produção e geração de energia (Decher, 2003; Park e Hammond, 2005; Zucolotto et al., 2003). Dentre os materiais semicondutores destacam-se o óxido de titânio (TiO_2) e o seleneto de cádmio (CdSe) por apresentarem propriedades fotocatalíticas, em aplicações como trocadores de íons e sensores, dispositivos luminescentes e em células solares (Tsuge et al., 2006).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi o de produzir e caracterizar filmes finos automontados de PDDA/ CdSe e PAA/ TiO_2 , bem como avaliar o potencial de aplicação destes sistemas para a produção de hidrogênio através da decomposição fotocatalítica da água por irradiação solar.

2 Metodologia

2.1 Substratos e soluções



A deposição dos filmes foi realizada em dois substratos diferentes: lâmina de vidro comum e silício. A limpeza dos substratos foi realizada por imersão em solução de EXTRAN 5% (v/v), sob sonificação durante 30 min e a 60 °C.

Na preparação dos FFA foram utilizadas as soluções aquosas dos polieletrólitos PDPA ($M_w = \sim 180000 \text{ g mol}^{-1}$, 35% m/v, Aldrich) e PAA ($M_w = \sim 90000 \text{ g mol}^{-1}$, 25% m/v, Polyscience), ambas na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções coloidais dos semicondutores, por sua vez, foram preparadas nas concentrações de $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ de TiO_2 (P25 da Degussa, $M_w = 80 \text{ g mol}^{-1}$) e $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de CdSe (Menezes et al., 2011). Soluções aquosas de HCl e NaOH, ambas na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foram utilizadas para o ajuste dos valores de pH das soluções de imersão.

2.2 Preparação dos FFA

Os FFA foram preparados no equipamento NanoStracto Sequence, onde os substratos inicialmente foram imersos no sistema catiônico (PDPA + CdSe) por 15 min, seguido de secagem em condições ambientes por 1 min, lavagem em água desionizada por 30 s e secagem em condições ambientes por 30 s, formando assim a primeira monocamada. Em seguida, os substratos foram imersos no sistema aniônico (PAA + TiO_2) por 15 min, seguido de lavagem em água deionizada durante 1 min, 30 s e 30 s, formando a segunda monocamada. Este processo foi repetido até a formação do número de camadas desejada (Machado et al., 2011).

As proporções volumétricas e os valores de pH das soluções usadas na preparação dos FFA estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Proporções volumétricas dos sistemas de soluções utilizados na preparação dos FFA.

Filmes	$\{[\text{PDPA}_z + \text{CdSe}_z](x:y) + [\text{PAA}_z + (\text{TiO}_2)_z](x:y)\}_i$
(a)	$\{[\text{PDPA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{80}$
(b)	$\{[\text{PDPA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{160}$
(c)	$\{[\text{PDPA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{80}$
(d)	$\{[\text{PDPA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{160}$

x = proporção volumétrica das soluções dos polieletrólitos PDPA e PAA;

y = proporção volumétrica das soluções inorgânicas de CdSe e TiO_2 ;

z = pH das soluções;

i = número de multicamadas.

2.3 Caracterização dos FFA

As propriedades ópticas das soluções coloidais e dos FFA foram medidas, utilizando-se um espectrofotômetro de feixe duplo Cary 5005 da VARIAN na faixa de 300-800 nm. A morfologia e a estrutura das espécies químicas foram verificadas através da análise de raios X, usando um difratômetro SHIMADZU XRD-6000, com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) foram obtidas em um microscópio eletrônico FEI Morgagni 268D, com tensão de aceleração de 100 kV. A medida da espessura foi realizada em um perfilômetro Ambios Technology XP2. A determinação da morfologia e a espessura dos FFA foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio FEI Quanta 200 FEG com aceleração de 20 kV.



3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos semicondutores

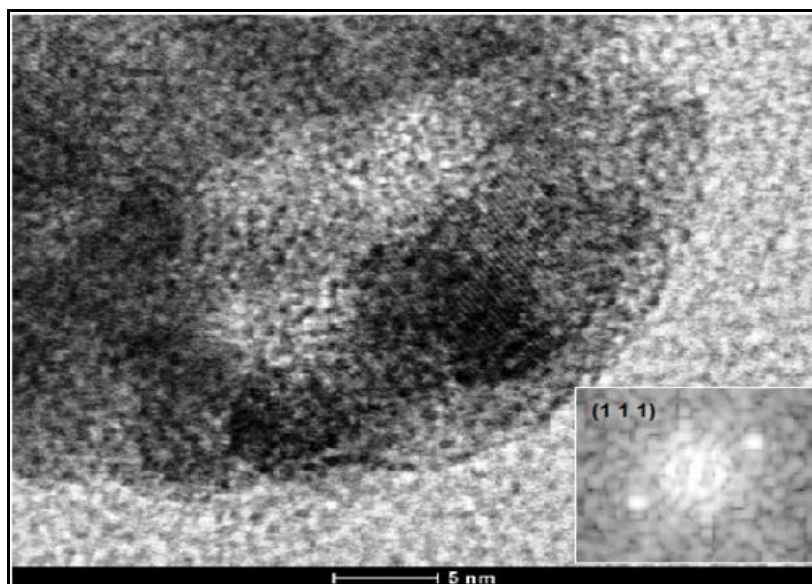
Os espectros de absorção molecular na região do UV-Vis revelaram a presença um máximo de absorção na região de 400-460 nm para a solução coloidal de CdSe, com um ponto de inflexão próximo a região de 430 nm, e de uma banda máxima de absorção abaixo de 350 nm para a solução de TiO₂.

Através do modelo proposto por Tauc (Patida et al., 2008), os valores de E_g dos semicondutores foram avaliados pela extrapolação linear das curvas que relacionam a energia de excitação dos fótons com as medidas de absorção. Os valores de E_g para o CdSe e o TiO₂ foram de 2,5 eV e 3,1 eV, respectivamente.

As fases cristalinas foram identificadas por meio de DRX. O TiO₂ está presente principalmente na forma anatase (2θ : 25,3°; 37,8° e 48,0°), de acordo com a ficha 063711 ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) que corresponde aos planos (101), (004) e (200), respectivamente. Observou-se ainda o pico de difração da fase rutilo em $2\theta = 27,4^\circ$ que corresponde ao plano (110) (082656 ICSD) (Ching-Fa et al., 2010). Os padrões de DRX indicam que os cristais de CdSe apresentam estrutura cúbica, de acordo com a ficha cristalográfica 041528 ICSD que indica plano (111) em $2\theta = 25,3^\circ$ (Patidar et al., 2008; Giriya et al., 2009).

A Figura 1 apresenta uma imagem de MET-AR das nanopartículas de CdSe, onde é possível identificar um conjunto de franjas de rede com o mesmo espaçamento interplanar em várias regiões da imagem. O valor médio obtido para a distância interplanar desse material é de 3,5 Å, que está associada ao plano (111) de estrutura cúbica do material.

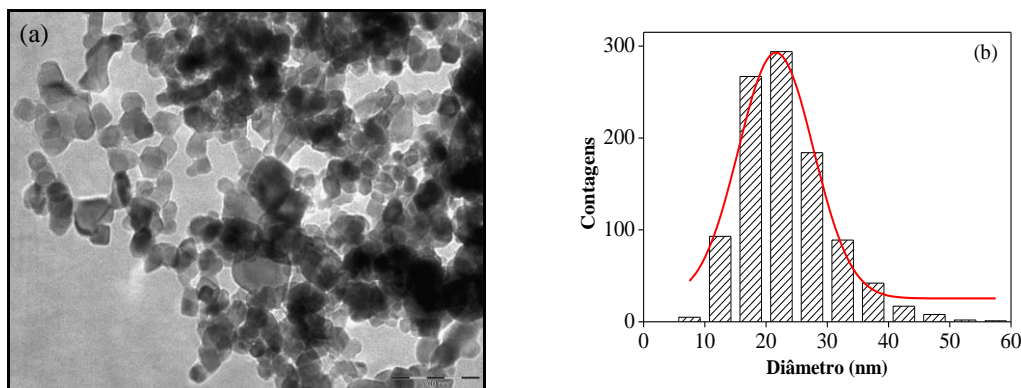
Figura 1 – Imagem de MET-AR de aglomerados de CdSe. No canto inferior direito encontra-se a transformada de Fourier, como um padrão de pontos de difração.



A Figura 2a exibe a imagem de MET das nanopartículas de TiO₂ dispersas na solução coloidal. Pela imagem é possível observar que estas nanopartículas possuem formato esférico e um diâmetro médio de 21.6 ± 0.4 nm, apresentando distribuição monomodal (Figura 2b).



Figura 2 – (a) Micrografia de MET das nanopartículas de TiO_2 e (b) histograma de distribuição das nanopartículas de TiO_2 .



3.2 Caracterização dos FFA

A Tabela 2 resume os resultados obtidos da análise do difratograma de raios X dos FFA. Os picos definidos confirmam a presença de estruturas cristalinas presentes nos FFA (Patidar, Rathore, et al., 2008). A reflexão de Bragg mais representativa foi definida em $2\theta = 25,3^\circ$, que corresponde ao plano (1 0 1) da fase anatase do TiO_2 . Entretanto a sobreposição dos picos principais de CdSe e TiO_2 em $2\theta = 25,3^\circ$, torna necessário a utilização de técnicas adicionais para assegurar que ocorreu a incorporação desses materiais nos FFA.

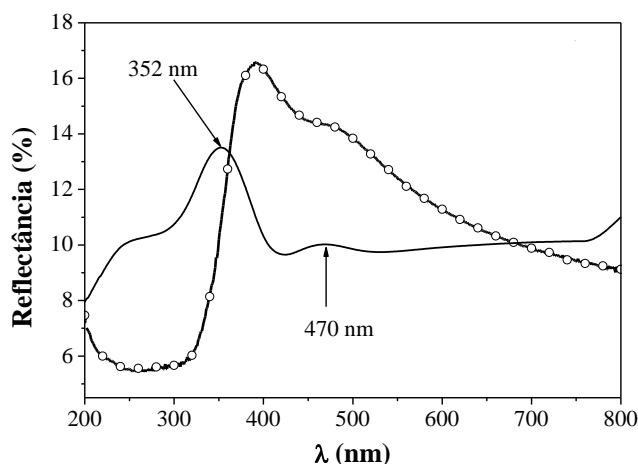
Tabela 2 – Picos representativos de Bragg presentes nos FFA

2θ (graus)	Semiconductor		
	TiO ₂		CdSe
	Anatase	Rutilo	
	25,3°		25,3°
	38,0°	27,0°	
48,0°			

Para a caracterização óptica dos FFA foi utilizado a espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (RDUV-Vis). O espectro da reflectância difusa do filme (a) está apresentado na Figura 3, comportamento similar foi observado nos outros FFA. A curva da derivada apresenta dois picos de inflexão: o pico na região de valor médio de 350 nm corresponde a absorção do TiO_2 e o pico na região de 470 nm a absorção do CdSe. Estes valores corroboram as bandas de absorção das soluções de TiO_2 e CdSe obtidas pela técnica de UV-Vis.



Figura 3 – Espectros de RDUV-Vis (linha + símbolo) e curva da primeira derivada dos espectros (linha contínua) do filme (a): {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](1:1)}₈₀



As espessuras dos filmes foram avaliadas pela técnica de perfilometria. A deposição dos filmes foi realizada em substrato de silício monocristalino; este material apresenta baixa rugosidade e é opticamente plano. Para as medidas de espessura foi criado um degrau intencional nas amostras, colocando-se uma fita adesiva sobre o substrato antes de ser realizada a deposição dos FFA. Após a deposição, a fita foi removida e espessura média (Zm) dos FFA foi determinada (Tabela 3).

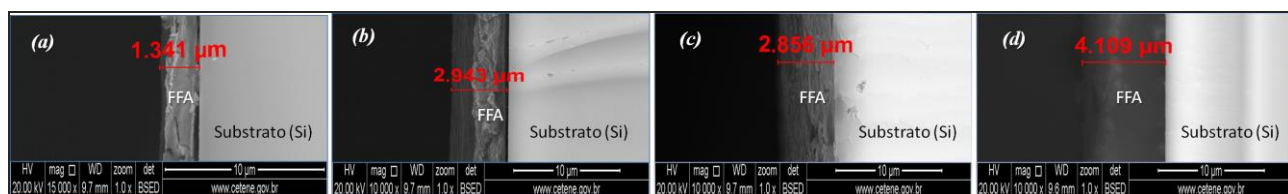
Tabela 3 – Média da espessura dos FFA.

Filmes	Zm (μm)
(a)	1,81
(b)	3,13
(c)	2,98
(d)	4,79

As imagens de MEV da Figura 4 mostram a seção transversal dos FFA, o que permite estimar valores de espessura. Os valores de espessura determinados por MEV (valores de 1,34; 2,94; 2,85 e 4,11 μm para os filmes (a), (b), (c) and (d), respectivamente) estão de acordo com os valores determinados por perfilometria.

Figura 4 – Imagens de MEV das seções transversais dos FFA:

- (a) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](1:1)}₈₀
- (b) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](1:1)}₁₆₀
- (c) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](3:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](3:1)}₈₀
- (d) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](3:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](3:1)}₁₆₀





A atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio foi investigada para o filme (*d*), que apresentou o maior número de camadas e a maior concentração de CdSe. Este filme foi também selecionado para este propósito porque evidenciou a maior absorção de luz na região visível e esta elevada absorção tornou este filme o mais adequado para a produção de hidrogênio com radiação solar (Ni et al., 2007). Para avaliar a real contribuição de cada nanopartícula na produção de hidrogênio, foram automontados os filmes (*e*) ($\{[\text{PDDA}_{7,0}] + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}] (3:1)\}_{160}$), e (*f*) ($\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}] (3:1) + [\text{PAA}_{6,0}]\}_{160}$).

A Tabela 4 apresenta a evolução da produção de hidrogênio para os três sistemas de FFA. Os resultados mostraram que o filme (*e*) que possuía apenas TiO_2 , tem uma atividade fotocatalítica superior ao do filme (*f*), que possuía somente CdSe.

Tabela 4 – Produção de hidrogênio dos FFA em solução aquosa de etanol irradiada com luz UV-Vis.

Filmes	Produção de H_2 ($\mu\text{mol cm}^{-2}$)
(<i>d</i>) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{160}$	1,41
(<i>e</i>) $\{[\text{PDDA}_{7,0}] + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{160}$	0,92
(<i>f</i>) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0}]\}_{160}$	0,72

As taxas de produção de hidrogênio, considerando a medida do tempo total de 2,5 h para o filme (*e*), que foi formado apenas com TiO_2 , foi de $0,43 \mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$, enquanto que para o filme (*f*), formado com apenas CdSe, a taxa foi de $0,28 \mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$. A fotodecomposição e a carga de recombinação no CdSe pode ser uma explicação para a menor taxa de produção de hidrogênio (Valdes et al., 2012). No entanto, quando o filme (*d*) com ambas as nanopartículas ($\text{TiO}_2 + \text{CdSe}$) foi avaliada, a atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio foi de $0,55 \mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$, isto é, houve um aumento de 22% na taxa de produção de hidrogênio em comparação com o filme (*e*), com apenas TiO_2 .

4 Conclusões

Filmes finos automontados foram depositados em diferentes substratos por meio da técnica LbL utilizando polieletrólitos de cargas opostas. A técnica de MET confirmou que as nanopartículas de TiO_2 e CdSe apresentam tamanhos na ordem dos nanômetros. As análises de DRX e RDUV-Vis mostraram que estas nanopartículas foram incorporadas nos FFA. Os FFA apresentaram uma espessura proporcional ao número das camadas depositadas, assim como para o aumento da proporção volumétrica das soluções precursoras para automontagem dos filmes confirmadas pelas técnicas de MEV e perfilometria. Além disso, os FFA também exibiram absorção na região do UV-Vis e os resultados para a produção de hidrogênio demonstram que os semicondutores TiO_2 e CdSe apresentam significativa atividade fotocatalítica.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento



Científico e Tecnológico). Os autores também são gratos ao CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste) pelo suporte técnico.

Referências

- CHING-FA, C.; SHIH-YI, L. YUH-LANG, L. "The heat annealing effect on the performance of CdS/CdSe-sensitized TiO₂ photoelectrodes in photochemical hydrogen generation". **Nanotechnology**, v. 21, n. 2, 2010, p. 25202-25208.
- DECHER, G. "Polyelectrolyte Multilayers, an Overview", **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 2003.
- DURÁN, N.; MATOSSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. "Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação", **Artiliber**, São Paulo, 2006.
- GIRIJA, K.; THIRUMALAIRAJAN, S.; MOHAN, S. M., et al. "Structural, Morphological and Optical Studies of CdSe Thin Films From Ammonio Bath". **Chalcogenide Letters**, v. 6, n. 8, 2009, p. 351-357.
- LEWIS, N. S.; NOCERA, D. G., "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization". **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 43, 2006, p. 15729-15735.
- MACHADO, G.; FEIL, A. F.; MIGOWSKI, P., et al. "Structural control of gold nanoparticles self-assemblies by layer-by-layer process". **Nanoscale**, v. 3, n. 4, 2011, p. 1717-1723.
- MENEZES, F. D.; GALEMBECK, A.; ALVES JUNIOR, S. "New methodology for obtaining CdTe quantum dots by using ultrasound". **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 5, 2011, p. 1008-1011.
- NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C., et al. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production". **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, 2007, p. 401-425.
- OSTERLOH, F. E.; PARKINSON, B. A., "Recent developments in solar water-splitting photocatalysis". **Materials Research Society**, v. 36, n. 01, 2011, p. 17-22.
- PARK, J.; HAMMOND, P. T., "Polyelectrolyte Multilayer Formation on Neutral Hydrophobic Surfaces". **Macromolecules**, v. 38, n. 25, 2005, p. 10542-10550.
- PATIDAR, D.; RATHORE, K. S.; SAXENA, N. S., et al. "Energy Band Gap and Conductivity Measurement of CdSe Thin Films". **Chalcogenide Letters**, v. 5, n. 2, 2008, p. 21-25.
- SIQUEIRA, J. R.; GASPAROTTO, L. H. S.; CRESPILO, F. N., et al. "Physicochemical Properties and Sensing Ability of Metallophthalocyanines/Chitosan Nanocomposites". **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, 2006, p. 22690-22694.
- TSUGE, Y.; INOKUCHI, K.; ONOZUKA, K., et al. "Fabrication of porous TiO₂ films using a spongy replica prepared by layer-by-layer self-assembly method: Application to dye-sensitized solar cells". **Thin Solid Films**, v. 499, n. 1-2, 2006, p. 396-401.
- VALDES, A.; BRILLET, J.; GRATZEL, M., et al. "Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory". **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 1, 2012, p. 49-70.
- ZUCOLOTTO, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M. R., et al. "Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allylamine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films". **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 16, 2003, p. 3733-3737.