

# CÉLULA SOLAR FOTOELETROQUÍMICA PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO, USANDO ANODO DE TITANATO DE BÁRIO, $BaTiO_3$ .

\*J. F. JULIÃO

## RESUMO

*Neste trabalho é apresentado um estudo sobre o comportamento de eletrodos de titanato de bário,  $BaTiO_3$ , funcionando como anodo numa célula fotoeletroquímica, cujo eletrólito foi uma solução aquosa de NaOH, 1M. Partindo do material estequiométrico, e submetendo-o a um tratamento térmico adequado, obteve-se um material semicondutor do tipo-n com fotossensibilidade na faixa ultravioleta do espectro solar. Irradiando a célula com "luz" ultravioleta monocromática, foram realizadas medidas de fotocorrente versus tensão, das quais determinou-se o potencial de banda plana de junção n- $BaTiO_3$ /Na OH, 1M, bem como os parâmetros característicos da célula: potência máxima de saída e eficiência máxima de conversão. Mostra-se, ainda, que na célula em estudo a água é decomposta em  $H_2$  e  $O_2$ , quando o anodo de  $BaTiO_3$  é iluminado com radiação solar ultravioleta.*

## ABSTRACT

*Anodes of barium titanate were studied in a photoelectrolytic cell, using aqueous solution of NaOH 1M as electrolyte. The stoichiometric material was previously prepared by heat treatment in a reducing atmosphere to obtain semiconducting sample under controlled conditions of temperature and time of reductions. The flat band potential was determined from photocurrent measurements, and the results compared with the data from the literature. For the cell working under uV monochromatic irradiation the characteristic parameters were determined. We show that in such cell the water is photoelectrolised without any external polarization.*

## INTRODUÇÃO

Efeitos fotoeletroquímicos em eletrodos de n- $BaTiO_3$  tem sido objeto de estudo por vários grupos de pesquisadores (1-6). Alguns desses resultados mostram marcante divergência entre os valores deter-

minados para o potencial de banda plana,  $V_{BP}$ , do material, (3,6), que é um parâmetro importante na compreensão dos processos energéticos que ocorrem numa célula fotoeletroquímica. Inclusive, os valores de  $V_{BP}$ , encontrados por alguns autores (3,5), à partir de gráficos Mott-Schottky, são totalmente incoerentes com

\* Doutor em Física, Coordenador do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da UNIFOR.

o fato experimental de que o BaTiO<sub>3</sub> fotoeletrolisa a água sem o auxílio de qualquer polarização externa (4).

Neste trabalho estudamos o comportamento fotoeletroquímico do BaTiO<sub>3</sub>, usando este material como eletrodo semiconductor numa célula fotoeletroquímica, operando no modo fotoeletrolítico. O potencial de banda plana é determinado das medidas de fotocorrente. São determinados ainda, os parâmetros característicos da célula, funcionando sob iluminação uV monocromática.

## PARTE EXPERIMENTAL

Eletrodos de n-BaTiO<sub>3</sub> sintético foram preparados a partir de amostras monocristalinas crescidas e doadas gentilmente pelo Dr. J. P. Remeika (Bell Tel. Labs.). Os monocristais foram crescidos pelo método de fluxo que produz amostras planas com a superfície naturalmente polida e normal ao eixo c do cristal. O BaTiO<sub>3</sub>, originalmente um ótimo dielétrico, foi transformado em semiconductor tipo n após um tratamento térmico de redução a uma temperatura de 800°C num intervalo de 5 a 15 minutos, sob um fluxo gasoso de 8% H<sub>2</sub> + 92% N<sub>2</sub> a 1 atm., e então resfriado, bruscamente, à temperatura ambiente. Este tratamento resultou em eletrodos com coloração escura e resistividade variando de 2,4 x 10<sup>2</sup> a 5Ω . cm. Um contato ôhmico foi feito pela aplicação, por esfregamento, de um filme de Ga-In (10%Ga + 90%In) na superfície posterior da amostra. Um fio de cobre foi colado a seguir, usando-se epoxi de prata. O contato ôhmico e o fio foram encapsulados numa pastilha de resina de poliéster com um tubo de vidro na extremidade, ficando uma área útil, de 0,20cm<sup>2</sup> da amostra, exposta ao eletrólito e à iluminação.

As medidas eletroquímicas foram, efetuadas sob condições potencioestáticas, usando-se uma célula de três compartimentos, dispondo de uma janela plana de quartzo para incidência de luz. Como referência para medidas de potenciais foi usado um eletrodo saturado de calomelano (ESC.). O contra-eletrodo foi uma chapa de platina "bright" com área útil de 10cm<sup>2</sup>.

As medidas de fotocorrente com radiação uV de 10mW/cm<sup>2</sup> e λ = 3650 Å foram efetuadas, usando-se uma lâmpada de mercúrio de alta pressão. O feixe foi focalizado no semiconductor, através de um filtro passa-banda (λ = 3650 ± 100 Å) da ORIEL. A intensidade luminosa foi medida com um radiômetro da LASER PRECISION (RK 5100), conectado a um sensor piroelétrico (Rkp 541) com resposta plana entre 0,3 e 1,2 μm. Um eletrômetro digital (Keithley 616) foi usado para medir o potencial do contra-eletrodo em relação ao eletrodo saturado de calomelano. ESC.

O eletrólito no compartimento do catodo (Pt) foi purgado com N<sub>2</sub> de alta pureza. As soluções foram preparadas com reagentes P.A., comercialmente disponíveis. Antes de qualquer experiência as amostras eram lavadas com metanol (CH<sub>3</sub> OH) e água destilada.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 mostra as curvas características típicas I-V vs. ESC. do anodo de n-BaTiO<sub>3</sub> e do catodo de platina numa célula fotoeletroquímica, CFE, examinada no modo fotoeletrolítico de operação (compartimento

da platina dearificado). Essas características idependem da presença do O<sub>2</sub> dissolvido no compartimento do fotoeletrodo (anodo) e se interceptam num potencial de ~-1,0V. O ponto de interseção corresponde à condição de curto-circuito entre os eletrodos da célula, onde a corrente é anódica, e tem uma densidade Jcc = 0,11 mA/cm<sup>2</sup>. Isto indica que o n-BaTiO<sub>3</sub> pode fotoeletrolisar a água sem qualquer polarização externa aplicada à célula. De fato, comprovamos este resultado, experimentalmente, ao iluminar o fotoeletrodo com luz uV monocromática (λ = 3650 Å) de intensidade -10mW/cm<sup>2</sup> e com luz solar de intensidade -77mW/cm<sup>2</sup>.

O potencial de banda plana, V<sub>BP</sub>, do n-BaTiO<sub>3</sub> pode ser estimado da curva I-V vs. ESC do fotoeletrodo, como sendo igual ao potencial de fotocorrente nula, V<sub>0</sub>. Usando esta técnica, determinamos, em solução de NaOH 1M (pH = 13,3), um valor V<sub>BP</sub> = -1,3V vs. ESC. Este valor está coerente com o fato experimental de que o BaTiO<sub>3</sub> fotoeletrolisa a água sem o auxílio de qualquer polarização externa (4). Na Tabela I comparamos o valor de V<sub>BP</sub> encontrado neste trabalho com aqueles disponíveis da literatura.

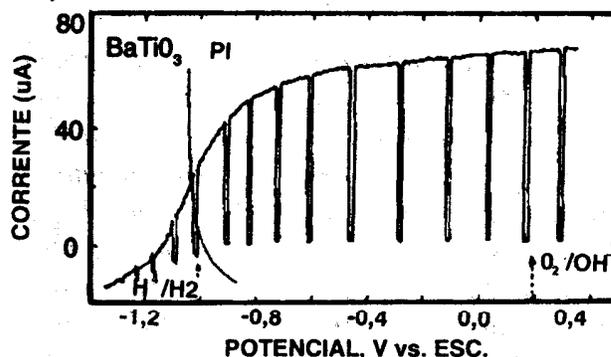


FIGURA 1 - Características I-V dos eletrodos de uma célula fotoeletrolítica n-BaTiO<sub>3</sub>/NaOH 1M/Pt.

Tabela I

Comparação entre as várias determinações de V<sub>BP</sub> para o BaTiO<sub>3</sub>

Autores	Técnica	F. Cristal.	Eletrólito	V <sub>BP</sub> (ESC)
Neste Trabalho	V <sub>BP</sub> = V <sub>0</sub>	monocristal	NaOH 1M	-1,3 V
Nasby e Quinn	1/C <sup>2</sup> x V	monocristal	NaOH 2M	-0,8 V
Frese e Kennedy	1/C <sup>2</sup> x V	polícristal	NaOH 1M	-0,72 V
Kung et. all.	V <sub>BP</sub> = V <sub>0</sub>	monocristal	NaOH 1M	-1,15 V

Acreditamos que a discrepância entre o valor de V<sub>BP</sub> encontrados neste trabalho e no trabalho de Kung et. all. com aqueles encontrados por Nasby e Quinn e por Frese e Kennedy seja devido à diferença fundamental existente entre as técnicas de determinação utilizadas. Sugerimos, então, que a técnica de determinação de V<sub>BP</sub> a partir de gráficos Mott-Schottky, não fornece resultados confiáveis para o BaTiO<sub>3</sub>. Isto é explicável pelo fato da capacitância diferencial na interface sofrer influência de fatores tais como frequência do sinal e condição da superfície do eletrodo (8).

Pesquisas sobre este assunto estão em andamento em nosso laboratório.

A eletrólise da água promovida pelo sistema fotoeletroquímico em apreciação, sempre ocorre quando o n-BaTiO<sub>3</sub> é irradiado com fótons de energia, hv, maior ou igual à energia da banda proibida E<sub>G</sub>, do material (hv > E<sub>G</sub>). A produção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> pode ser compreendida pelo exame da Fig.2, onde está ilustrado o diagrama de nível de energia de uma célula fotoeletrolítica para os eletrodos em curto circuito. Neste caso, os níveis de Fermi do anodo semiconductor do eletrólito e do catodo de platina são iguais. Os pares eletroquímicos irreversíveis H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> e OH<sup>-</sup>/O<sub>2</sub> constituem as espécies aceitadoras (ou oxidadas) e doadoras (ou reduzidas) do eletrólito, respectivamente.

As reações de decomposição da água, são

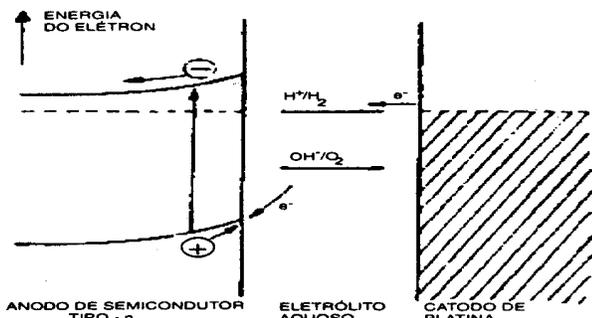
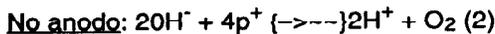
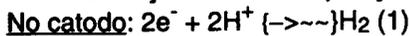


FIGURA 2 - Diagrama de energia para uma célula fotoeletrolítica.

Uma célula deste tipo é um sistema para armazenamento de energia química, uma vez que a produção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> representa a formação de combustível.

A partir das curvas da Fig. 1 foi obtida a característica I-V<sub>EF</sub> e I-V<sub>AP</sub> da célula, mostrada na Fig. 3. O potencial efetivo, V<sub>EF</sub>, é dado pela expressão abaixo

$$V_{EF} = V_{\text{eletrólise}} - V_{AP} = 1,23V - V_{AP} \quad (4)$$

Onde V<sub>eletrólise</sub> é o potencial termodinâmico reversível para a reação (3), e V<sub>AP</sub> é a tensão aplicada pela fonte externa, entre o eletrodo de trabalho de n-BaTiO<sub>3</sub> e o contra-eletrodo de Platina.

A eficiência de conversão n<sub>c</sub>, descrita para uma célula fotovoltaica de estado sólido é dada por:

$$n_c = P_{\text{máx}}/P_{\text{inc}} \quad (5)$$

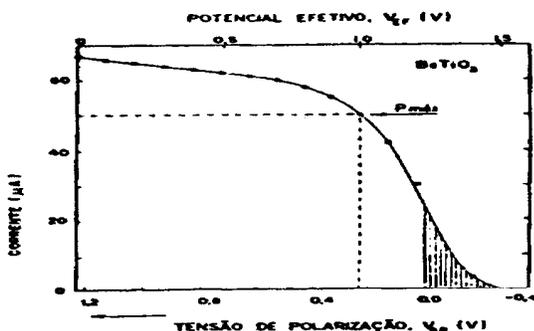


FIGURA 3 - Característica I-V<sub>EF</sub> e I-V<sub>AP</sub> da célula fotoeletrolítica n-BaTiO<sub>3</sub>/NaOH 1M/Pt. Área útil do eletrodo semiconductor: 0,20 cm<sup>2</sup>.

onde P<sub>máx</sub> é a potência elétrica máxima, fornecida pela célula e P<sub>inc</sub> é a potência luminosa incidente.

Para uma célula fotoeletroquímica, operando no modo fotoeletrolítico (com dois pares oxi-redutores) e produzindo, portanto, produtos químicos (em nosso caso H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é possível aplicar-se o modelo de eficiência de conversão, descrito para células de estado sólido, desde que se defina uma potência máxima efetiva P<sub>ef(máx)</sub>, produzida pela célula é da da por:

$$P_{ef(máx)} = I_{máx} V_{ef(máx)} \quad (6)$$

Onde I<sub>máx</sub> e V<sub>ef(máx)</sub> são, respectivamente, o fluxo de corrente e o potencial efetivo no ponto de potência máxima.

Por conseguinte, a equação geral para a eficiência de conversão de uma célula fotoeletroquímica, operando no modo fotoeletrolítico, pode ser escrita como:

$$n_c = \frac{I_{máx} V_{ef(máx)}}{P_{inc}} = \frac{I_{máx} (V_{\text{eletrólise}} - V_{AP(máx)})}{P_{inc}} \quad (7)$$

Substituindo em (7), dados obtidos da Fig. 3, foi determinada uma eficiência de conversão de 2,5% para a célula iluminada com luz ultravioleta, monocromática (= 3650 Å ± 100Å) de intensidade 10mW/cm<sup>2</sup>.

Pode-se observar da Fig. 3, que embora a célula funcione sem qualquer polarização externa aplicada ao fotoeletrodo, a potência máxima de saída e, portanto, a eficiência máxima de conversão só é obtida quando o eletrodo semi-conductor está polarizado com 0,23V em relação ao catodo de platina.

Nota-se da Eq. (7) que I<sub>máx</sub> V<sub>eletrólise</sub> é igual à potência armazenada como H<sub>2</sub>, enquanto I<sub>máx</sub> V<sub>AP(máx)</sub> representa a potência fornecida pela fonte externa. Portanto, se a tensão externa aplicada é negativa, energia química e energia elétrica podem ser obtidas pela conversão solar fotoeletroquímica. Olhando-se, então, para a Fig. 3, vê-se que a fotocorrente para valores de V<sub>AP</sub>>0 representa somente acumulação de energia na forma química (produção de H<sub>2</sub>), enquanto a fotocorrente para valores de V<sub>AP</sub><0 (área hachuriada) significa que, ambas, energia química e energia elétrica estão sendo armazenadas.

## CONCLUSÕES

No presente trabalho, é mostrado que uma célula eletroquímica com eletrodo semi-conductor de n-BaTiO<sub>3</sub>, em solução básica de NaOH 1M, pode fotoeletrolisar a água, gerando hidrogênio, quando exposta à luz solar, sem qualquer potencial externo aplicado. Este resultado está consistente com o valor do potencial de banda plana do n-BaTiO<sub>3</sub>, igual a - 1,3V vs ESC, determinado por medidas de fotocorrente para o fotoeletrodo imerso na mesma solução de NaOH 1M.

A eficiência de conversão solar, neste processo de geração de hidrogênio, foi determinado como sendo de 2,5% para a célula iluminada com luz ultravioleta monocromática (= 3650 Å ± 100 Å) com intensidade de 10 mW/cm<sup>2</sup>.

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Departamento de Física da UFC, onde as medidas foram efetuadas, e ao CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WATANABE, T., FUJISHIMA, A. and HONDA, K. - Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 355 (1976).
2. OKUDA, M., YOSHIDA, K. and TANAKA, N. - J. Appl. Phys. 15, 1599 (1976).
3. NASBY, R. D. and QUINN, R.K. - Mat. Res. Bull. 11, 985 (1976).
4. TCHERNEV, D.I. - Proc. Int. Conf. on Photochemical Conversion and Storage of.. Solar Energy, London, Ontário, 1976.
5. KENNEDY, J. H. and FRESE, K.W., - J. Electrochem. Soc. 123, 1683 (1976).
6. KUNG, H. H., JARRETT, H. S., SLEIGHT, A.W., and FERRETTI, A. - J. Appl. Phys. 48, 2463 (1977).
7. ELLIS, A.B. - Ph. D. Thesis, Cal. Inst. Techn., 1977.
8. TOMKIEWICZ, M. - J. Electrochem. Soc. 126, 1505 (1979).