



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNANBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIA DE EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HANNA NÓBREGA ALMEIDA

**Design morfológico das nanoestruturas de dióxido de titânio para  
produção fotoeletroquímica de hidrogênio**

Recife

2024

HANNA NÓBREGA ALMEIDA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Química.

**Área de concentração:** Inorgânica

**Orientadora:** Profa. Dra. Giovanna Machado

**Coorientador:** Dr. Felipe Leon Nascimento de Sousa

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Almeida, Hanna Nóbrega.

Design morfológico das nanoestruturas de dióxido de titânio para produção fotoeletroquímica de hidrogênio / Hanna Nóbrega Almeida. - Recife, 2024.

150f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

Orientação: Giovanna Machado.

Inclui referências e apêndices.

1. TiO<sub>2</sub> rutilo; 2. Hidrogênio; 3. Fotoeletroquímica. I. Machado, Giovanna. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

**HANNA NÓBREGA ALMEIDA**

**“DESIGN ESTRUTURAL E MORFOLÓGICO DAS NANOESTRUTURAS  
DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA PRODUÇÃO FOTOELETROQUÍMICA  
DE HIDROGÊNIO”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 22/11/2024

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente



GIOVANNA MACHADO  
Data: 22/11/2024 08:48:51-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof<sup>a</sup>. Giovanna Machado (Orientadora)**  
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Documento assinado digitalmente



GIOVANNIA ARAUJO DE LIMA PEREIRA  
Data: 25/11/2024 12:03:33-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof<sup>a</sup>. Giovannia Araújo de Lima Pereira**  
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente



BRAULIO SILVA BARROS  
Data: 23/11/2024 08:57:36-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Bráulio Silva Barros**  
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente



DENILSON DE VASCONCELOS FREITAS  
Data: 29/11/2024 11:29:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Dr. Denilson de Vasconcelos Freitas**  
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Documento assinado digitalmente



ANTONIO FERREIRA DA SILVA  
Data: 22/11/2024 20:24:50-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Antônio Ferreira da Silva**  
Universidade Federal da Bahia

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a todos que me ajudaram a completar mais essa etapa na minha jornada acadêmica. A meu esposo, Laudir, que não me deixou desistir e me incentivou a completar essa etapa, a minha mãe e meu pai que me apoiam em todas as minhas aventuras.

A minha orientadora, Prof. Dr. Giovanna Machado, que com muita paciência conseguiu me compreender e sempre foi muito solícita desde minha entrada no grupo de pesquisa. Por sempre ajudar a solucionar os problemas e fazer enxergar novas perspectivas e ideias. Também gostaria de agradecer ao meu Coorientador Felipe Leon pela grande ajuda, paciência e comprometimento, sendo extremamente importante para que esse trabalho tenha sido finalizado com sucesso, obrigada por não ter desistido de mim. Agradeço ao CETENE e os colegas de laboratório que contribuíram para que esse trabalho fosse bem sucedido.

### **Fontes de financiamento**

MCTI, FINEP, CNPq

### **Agradecimentos**

MCTI, Dr. Nielson (Microscopista do Departamento de Ciência dos Materiais da UFPE).

## RESUMO

Na transição energética, o hidrogênio verde é uma solução crucial para lidar com as mudanças climáticas e a escassez de recursos. Nesse contexto, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) se apresenta como um material fotoeletroativo viável para geração de  $\text{H}_2$ . Tal fotocatalisador possui densidades de corrente por absorção ( $J_{\text{abs}}$ ) e limite teórico para o fator de conversão solar-para-hidrogênio (%STH) de 1,25  $\text{mA cm}^{-2}$  e 1,3% para fase anatase, e 1,86  $\text{mA cm}^{-2}$  e 2,2%, para fase rutilo, respectivamente. Algumas são as estratégias para beneficiar os processos fotoeletroquímicos, como a seleção de fase cristalina, o controle morfológico e a redução de defeitos cristalinos. A dopagem com elementos de diferentes valências pode melhorar a mobilidade dos portadores de carga fotogerados, aperfeiçoando suas taxas de recombinação. Assim, neste trabalho, foram desenvolvidas estratégias para a produção de estruturas hierárquicas de  $\text{TiO}_2$  (nanofitas/esferulitas) de fase cristalina rutilo, objetivando o desenvolvimento de fotoânodos dedicados à evolução de oxigênio por meio da fotoeletrocatalise, com alta performance. Aplicando glicerol como um capturador de buracos, promovendo a foto(eleto)reforma, os fotoânodos preparados obtiveram densidades de fotocorrente de 1,54  $\text{mA cm}^{-2}$  (a 1,23 V vs. RHE) com 0,81% de eficiência fotocorrente de polarização aplicada (ABPE) e geração fotoeletroquímica de hidrogênio de 2,2  $\text{mL H}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , sob 1 Sol (filtro AM 1,5G, 100  $\text{mW cm}^{-2}$ ), apresentando alta estabilidade. Resultados estes próximos ao limite teórico. Junto a isso, a dopagem do material com diferentes íons ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ ) mostrou que não houve alteração da fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  e sugere a tendência da substituição de posições de  $\text{Ti}^{4+}$  por esses íons, levando a modificações morfológicas indicando a inserção de estados *intragap* na estrutura de bandas do  $\text{TiO}_2$ .

**Palavras-chave:**  $\text{TiO}_2$  rutilo; Hidrogênio; Fotoeletroquímica; Controle de fase cristalina; glicerol;

## ABSTRACT

In the energy transition, green hydrogen is a crucial solution to address climate change and resource scarcity. In this context, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) presents itself as a viable photoelectroactive material for H<sub>2</sub> generation. This photocatalyst has absorption current densities (J<sub>abs</sub>) and theoretical limit for the solar-to-hydrogen conversion factor (%STH) of 1.25 mA cm<sup>-2</sup> and 1.3% for anatase phase, and 1.86 mA cm<sup>-2</sup> and 2.2%, for rutile phase, respectively. There are some strategies to benefit photoelectrochemical processes, such as crystalline phase selection, morphological control and reduction of crystalline defects. Thus, doping with elements of different valences can improve the mobility of photogenerated charge carriers, improving their recombination rates. Thus, in this work, we present strategies to produce hierarchical TiO<sub>2</sub> structures (nanoribbons/spherulites) with a rutile crystalline phase, aiming at the development of photoanodes dedicated to oxygen evolution through photoelectrocatalysis, with high performance. Using glycerol as a hole scavenger, promoting photo(electro)reformation, the prepared photoanodes obtained photocurrent densities of 1.54 mA cm<sup>-2</sup> (at 1.23 V vs. RHE) with 0.81% applied bias photon-current efficiency (ABPE) and photoelectrochemical hydrogen generation of 2.2 mL H<sub>2</sub> cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, under 1 Sun (AM 1.5G filter, 100 mW cm<sup>-2</sup>), presenting high stability. These results are close to the theoretical limit. In addition, doping the material with different ions (K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup>) showed that there was no change in the crystalline phase of TiO<sub>2</sub> and suggests a tendency for Ti<sup>4+</sup> positions to be replaced by these ions, leading to morphological modifications indicating the insertion of intragap states in the TiO<sub>2</sub> band structure.

*Keywords:* TiO<sub>2</sub> rutile; Hydrogen; Photoelectrochemistry; Crystalline phase control; glycerol.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação simbólica do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos do tipo s para a formação de orbitais moleculares ligantes e antiligantes. Quando o número de átomos alinhados tende ao infinito, observa-se a formação de um quasi- -contínuo de níveis que é aproximado a um contínuo, constituindo-se o modelo de banda.	18
Figura 2 - Estrutura simplificada das bandas de energia a 0K. Representação ilustrativa de diagramas de bandas típicos para (a) condutores eletrônicos (b) semicondutores e (c) isolantes. O sombreado cinza indica a presença de estados ocupados que possuem capacidade de transporte de carga.	20
Figura 3 - Estrutura simplificada das bandas de energia à temperatura ambiente ( $\approx 298,15$ K). Representação esquemática de um diagrama de bandas para semicondutores extrínsecos (a) do tipo n e (b) p em comparação a (c) um intrínseco.	22
Figura 4 – Materiais de diferentes band gaps causando confinamento quântico para formar um poço quântico. O esquema mostra os níveis de energia do primeiro buraco e elétron, $E_{h1}$ e $E_{e1}$ , respectivamente.	24
Figura 5 – Representação de diferentes heteroestruturas. (a) Tipo 1; (b) tipo II, a mais tradicional. (c) tipo III, com gap quebrado; (d) esquema-z.	25
Figura 6 - Cargas associadas a um átomo de impureza de fosforo no silício. Os quatro elétrons no fosforo formam ligações covalentes tetraédricas semelhantes ao silício, e o quinto elétron está disponível para condução.	27
Figura 7 – Representação das cargas associadas a um átomo de impureza de boro no silício. A formação da lacuna positiva ocorre, pois, um elétron foi removido de uma ligação para completar as ligações tetraédricas do átomo de boro.	28
Figura 8 - Esquema do processo de fotocatalise e atuação do par $e^-_{BC}/h^+_{BV}$ fotogerado em processos de Oxidação e Redução.	33
Figura 9 - Esquema resumido para oxidação fotoeletrocatalítica usando um semicondutor tipo n (a) e a redução fotoeletrocatalítica em um semicondutor tipo p (b).	34
Figura 10 - Posição das bordas da BC e BV para semicondutores selecionados vs. vários potenciais de meia-reação padrão.	35
Figura 11 - Estrutura cristalográfica das principais fases do $TiO_2$ : anatase, rutilo e brookita.	38
Figura 12 - Representação esquemática da fotocatalise com $TiO_2$ : seta azul – energia bandgap ( $E_g$ ) de $TiO_2 \sim 3,0-3,2$ eV a depender da estrutura cristalina; seta vermelha – absorção de fótons com energia igual ou maior que $E_g$ e consequente excitação de elétrons ( $e^-$ ) para o CB deixando vacâncias carregadas positivamente, buracos ( $h^+$ ), no VB. $E_F$ é o nível de Fermi do $TiO_2$ . Os estados de energia verde dentro do bandgap do $TiO_2$ e próximos ao mínimo do CB podem ser criados devido à presença de vacâncias de oxigênio ( $V_{os}$ ), $Ti^{3+}$ e dopantes metálicos 3d (M); estados laranjas próximos ao máximo de VB podem ser criados após a dopagem com impurezas não metálicas (por exemplo, N, S, C).	45
Figura 13 - Mecanismo de fotocatalise da water splitting para produção de hidrogênio.	52

Figura 14 - Termodinâmica e energia livre de Gibbs (G) do fotocatalisador com luz e sem luz. ....	54
Figura 15 - Bandas de energia de diferentes semicondutores e sua relação com o potencial redox da água em pH = 0. ....	56
Figura 16 - Representação esquemática de um sistema de eletrocatalise para a produção de hidrogênio. ....	57
Figura 17 – Representação da fotoeletrocatalise usando um semicondutor tipo-n para produção de Hidrogênio via water splitting. ....	59
Figura 18 - Esquema de equipamento típico do método hidrotermal. ....	64
Figura 19 - Etapas gerais para a preparação hidrotérmica. ....	65
Figura 20 - Preparação de vidros com FTO para deposição de TiO <sub>2</sub> : (a) FTO com bordas recobertas com fita de politetrafluoretileno (PTFE) (b) FTO com filme de TiO <sub>2</sub> depositado após síntese hidrotérmica. ....	69
Figura 21 - Esquema de síntese hidrotérmica de filmes de TiO <sub>2</sub> . ....	70
Figura 22 - Fluxograma de etapas do refinamento usando o software GSAS-II. ....	73
Figura 23 - Imagem transversal de nanotubos e esferulitas hierárquicas. ....	77
Figura 24 - Evolução temporal das nanoestruturas em função do tempo de reação: (a) FTO puro, (b) 0,5 h, (c) 1,0 h, (d) 2,0 h, (e) 4,0 h, (f) 6,0 h) imagens hierárquicas das nanotubos e esferulitas (barra de escala de 1 μm (a), barra de escala de 5 μm, (b-e)). ....	78
Figura 25 - (a) Formação de nanotubos alinhados após 1h de reação. (b) Crescimento de esferulitas formando estruturas semelhantes a ramos de nanotubos (barra de escala de 1 μm (a), barra de escala de 5 μm, (b)). ....	78
Figura 26 – (a) Imagem transversal de mapeamento EDX de nanotubos e esferulitas hierárquicos (TiO <sub>2</sub> após 6h de reação hidrotérmica e tratamento térmico a 500 °C). (b) Espectro EDX de FTO/TiO <sub>2</sub> registrado durante a seção transversal. ....	79
Figura 27 - DRX do filme fino puro de TiO <sub>2</sub> /FTO (TiO <sub>2</sub> após 6h de reação hidrotérmica e tratamento térmico a 500 °C). ....	80
Figura 28 - Padrão experimental de DRX de FTO/TiO <sub>2</sub> após síntese hidrotérmica. ....	81
Figura 29 - Imagem MEV (a) e padrão DRX (b) para nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizadas na presença de 1% de fonte de SnCl <sub>4</sub> . ....	82
Figura 30 - Imagem MEV (a) e padrão DRX (b) para nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizadas na ausência de fonte de Sn <sup>4+</sup> . ....	82
Figura 31 - Imagens de MEV adquiridas após a reação hidrotermal conduzida apenas na presença do substrato de FTO e HCl 6,0 mol L <sup>-1</sup> durante os tempos reacionais de 0, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 e 6,0 h. ....	85
Figura 32 - Espectro Raman do sobrenadante da reação conduzida na ausência de fonte de titânio (IV), evidenciando a formação de [SnCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> . ....	86
Figura 33 - Nanoestruturas antes e depois da dopagem com íons de diferentes valências durante 6 horas de reação. (a-b) Dopagem com K <sup>+</sup> com 2,5% e 5% respectivamente; (c-d) dopagem com Ni <sup>2+</sup> com 2,5% e 5% respectivamente; (e-f) Dopagem com Co <sup>3+</sup> com 2,5% e 5% respectivamente. (g) Filme de TiO <sub>2</sub> sem dopagem (barra de escala de 10 μm (a-f), barra de escala de 5 μm, (g)). ....	88
Figura 34 - Imagem transversal de mapeamento EDX de nanotubos e esferulitas hierárquicos (TiO <sub>2</sub> após 6h de reação hidrotérmica e tratamento térmico a 500 °C). (a) Dopado com 2,5% de K <sup>+</sup> . (b) Dopado com 5% de K <sup>+</sup> . ....	89

Figura 35 - Imagem transversal de mapeamento EDX de nanotubos e esferulitas hierárquicos (TiO <sub>2</sub> após 6h de reação hidrotérmica e tratamento térmico a 500 °C). (a) Dopado com 2,5% de Ni <sup>2+</sup> . (b) Dopado com 5% de Ni <sup>2+</sup> . .....	90
Figura 36 - Imagem transversal do mapeamento EDX de nanotubos e esferulitas hierárquicos (TiO <sub>2</sub> após 6h de reação hidrotérmica e tratamento térmico a 500 °C). (a) Dopado com 2,5% de Co <sup>3+</sup> . (b) Dopado com 5% de Co <sup>3+</sup> . .....	92
Figura 37 - Difratogramas de raios-X para os filmes de TiO <sub>2</sub> dopados com 2.5% e 5.0% de (a) K <sup>+</sup> , (b) Ni <sup>2+</sup> e (c) Co <sup>3+</sup> . .....	93
Figura 38 – Espectro Raman do TiO <sub>2</sub> /FTO.....	97
Figura 39 – Comparação do espectro Raman das amostras dopadas com a TiO <sub>2</sub> /FTO.....	98
Figura 40 – Refinamento Rietveld para o TiO <sub>2</sub> /FTO. a) Refinamento com duas fases TiO <sub>2</sub> rutilo e SnO <sub>2</sub> e b) Refinamento com fase rutilo. ....	105
Figura 41 - Refinamento Rietveld para o FTO usado como suporte na síntese de TiO <sub>2</sub> , tendo como fase indexada o SnO <sub>2</sub> tetragonal. ....	106
Figura 42 - Refinamento Rietveld para o TiO <sub>2</sub> /FTO dopado com K <sup>+</sup> 2,5% (a - b) e 5,0% (c - d). Em a) e c) Refinamento com duas fases TiO <sub>2</sub> rutilo e SnO <sub>2</sub> e em b) e d) Refinamento com apenas a fase rutilo. ....	109
Figura 43 - Refinamento Rietveld para o TiO <sub>2</sub> /FTO dopado com Ni <sup>2+</sup> 2,5% (a - b) e 5,0% (c - d). Em a) e c) Refinamento com duas fases TiO <sub>2</sub> rutilo e SnO <sub>2</sub> e em b) e d) Refinamento com apenas a fase rutilo. ....	109
Figura 44 - Refinamento Rietveld para o TiO <sub>2</sub> /FTO dopado com Co <sup>3+</sup> 2,5% (a - b) e 5,0% (c - d). Em a) e c) Refinamento com duas fases TiO <sub>2</sub> rutilo e SnO <sub>2</sub> e em b) e d) Refinamento com fase rutilo.....	111
Figura 45 - Medições cronoamperométricas para fotoanodos FTO/TiO <sub>2</sub> com diferentes tempos de síntese hidrotérmica, de 0,5 h a 6 h. Seguido de tratamento térmico a 500°C por 30 minutos. ....	113
Figura 46 - Caracterização fotoeletroquímica: (a) voltametria de varredura linear (LSV) para a quebra da água (pH 7, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 molL <sup>-1</sup> ) (b) solução aquosa de glicerol LSV (pH 6, 10% v/v glicerol em água, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 molL <sup>-1</sup> ), (c) cronoamperometria a 1,23 V vs. RHE e iluminação luminosa (Xe, 150 W, AM 1,5 G) ciclos liga-desliga e (d) gráficos de Impedância Nyquist.....	114
Figura 47 - Caracterização fotoeletroquímica e geração de hidrogênio: cronoamperometria de longa duração a 1,23 V vs. RHE (Xe, 150 W, AM 1,5 G) .....	116
Figura 48 - Geração de PEC H <sub>2</sub> usando glicerol como capturador de buracos. ....	117
Figura 45 - Caracterização fotoeletroquímica: (a), (c) e (e) voltametria de varredura linear (LSV); (b), (d) e (f) cronoamperometria a 1,23 V vs. RHE e iluminação luminosa (Xe, 150 W, AM 1,5 G) ciclos liga-desliga. ....	120
Figura 46 - Gráficos de Impedância Nyquist: (a) K <sup>+</sup> 2,5% (b) K <sup>+</sup> 5,0% (c) Ni <sup>2+</sup> 2,5% (d) Ni <sup>2+</sup> 5,0% (e) Co <sup>3+</sup> 2,5% e (f) Co <sup>3+</sup> 5,0%. ....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo da notação Kröger-Vink.....	31
Tabela 2 - Sinais espectroscópicos para as amostras dopadas com 2,5% e 5,0% de K, em keV. ....	88
Tabela 3 - Sinais espectroscópicos para as amostras dopadas com 2,5% e 5,0% de Ni, em keV. ....	90
Tabela 4 - Sinais espectroscópicos para as amostras dopadas com 2,5% e 5,0% Co. ....	91
Tabela 5 - Comparação entre os íons dopantes.....	95
Tabela 6 - Atribuições das posições das ligações rutilo nos espectros Raman	98
Tabela 7 -Curvas experimentais calculadas pelo método de Williamson-Hall para as amostras de TiO <sub>2</sub> pura e dopadas com K <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> e Co <sup>3+</sup> , para amostras dopadas com 2,5% e 5,0% .....	101
Tabela 8 - Parâmetros geométricos para TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> dopado com K <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> e Co <sup>3+</sup> .....	103
Tabela 9 - Valores dos parâmetros de rede e quantitativos da amostra após o refinamento. ....	108
Tabela 10 - Comparação do desempenho de fotoanodos à base de TiO <sub>2</sub> sob condições padrão, filtro AM 1,5G e 100mWcm <sup>-2</sup> . ....	118
Tabela 11 - Parâmetros analisados na espectroscopia de impedância eletroquímica: resistência entre na interface FTO eTiO <sub>2</sub> (Rs), resistência (Rp) e capacitância na interface TiO <sub>2</sub> /solução eletrolítica. ....	121

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

$e_{BC}^-$  – Elétron na banda de condução

$h_{BV}^+$  – Buraco/lacunas de elétron na banda de valência

QW – Poço quântico

EPD – Deposição eletroforética

RhB – Rodamina B

FTO - Vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor

SRH - *Shockley-Read-Hall*

KV - *Kröger-Vink*

PEC - Fotoeletrocatalise semicondutora

PV - Células solares fotovoltaicas

SCL - Camada de carga espacial (camada de depleção)

RED – Redução

UV – Ultravioleta

NEMNs – Nanoestruturas de metais nobres

MO – Alaranjado de metila

NRs – Nanobastões

P25 – TiO<sub>2</sub> pristina comercial

HER - Reação de evolução do hidrogênio

OER - Reação de evolução do oxigênio

MOF - Estruturas metal-orgânicas

NPs – Nanopartículas

TOF – Do inglês: turnover frequency

STH - Eficiência geral da transformação da energia solar para hidrogênio

WE – Eletrodo de trabalho

CE – Contra eletrodo

RE – Eletrodo de referência

ABPE - Eficiência de fóton para corrente de potencial aplicado

IPCE - Eficiência incidente de fóton para corrente

APCE - Eficiência fóton-corrente absorvida

IQE - Eficiência quântica interna

CVD - Decomposição química a vapor

UDM - Modelo de deformação uniforme

USDM - Modelo de deformação uniforme de tensão

UDEDM - Modelo de deformação uniforme de densidade de energia

DRX – Difração de raio X

GOF – Do inglês: Goodness of Fit

ISCD – Do inglês: Inorganic Crystal Structure Database

COD – Do inglês: Crystallography Open Database

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDX – Do inglês: Energy-dispersive X-ray spectroscopy

SE – Elétrons secundários

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVOS.....	16
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1	SEMICONDUCTORES.....	17
3.1.1.	Definições formais.....	17
3.1.2.	Dopagens e formação de estados <i>intragap</i> .....	26
3.1.3.	Fotoeletrocatalise e oportunidade no <i>design</i> de semicondutores. 31	
3.1.4.	Vantagens do uso de agentes de sacrifício ( <i>hole-scavenger</i> ) na PEC de H <sub>2</sub> .....	36
3.1.5.	O dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) e PEC H <sub>2</sub> .....	38
3.1.6.	Formas para melhorar a absorção de radiação e aumentar a eficiência.....	42
3.2.	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA CATÁLISE.....	49
3.2.1.	Fotocatálise.....	51
3.2.2.	Eletrocatalise.....	56
3.2.3.	Fotoeletrocatalise.....	58
3.2.4.	Parâmetros de controle de fotoeletrocatalise.....	59
3.3.	MÉTODOS DE SÍNTESE.....	63
3.4.	HIPOTESE.....	67
4.	EXPERIMENTAL.....	68
4.1.	MATERIAIS.....	68
4.2.	OBTENÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TiO <sub>2</sub> SOBRE FTO.....	68
4.3.	DOPAGENS NO SISTEMA DE TiO <sub>2</sub> .....	70
4.4.	MEDIDAS FOTOELETROQUÍMICAS.....	70
4.5.	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	71
4.6.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL.....	72
4.6.1.	Difração de Raios-X.....	72
4.6.4.	Espectroscopia de ultravioleta-visível de reflectância difusa.....	74
4.6.5.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	74
4.6.6.	Espectroscopia Raman.....	75
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
5.1.	MORFOLOGIA.....	76
5.1.1.	Investigação e proposta de mecanismo de formação do TiO <sub>2</sub> ...	83

5.2. ANÁLISE ESTRUTURAL E QUÍMICA DO $\text{TiO}_2$ .....	92
5.3. CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA E GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	113
6. CONCLUSÕES .....	124
7. PERSPECTIVAS .....	124
REFERÊNCIAS .....	125
APÊNDICE .....	149

## 1. INTRODUÇÃO

O uso das energias renováveis, como a energia solar, é essencial para enfrentar as mudanças climáticas e a escassez de recursos naturais. Uma forma promissora de utilização da energia solar é através da fotocatalise, destacando-se nela o uso de materiais semicondutores, os quais permitem a absorção na região do espectro solar, garantindo o uso de uma fonte de energia renovável para diversas aplicações. Porém, para que essa energia seja aproveitada, é necessário meios para armazená-la (AHMAD et al., 2015; TAHIR et al., 2020).

Nesta perspectiva, o hidrogênio, produzido através da reação de dissociação da água (do inglês: *water splitting*) se destaca como um potencial vetor químico para acumulação de energia solar de forma limpa e sustentável (FUJISHIMA & HONDA, 1972; FUNK, 2001; TAHIR et al., 2020). Sendo armazenável e transportável, e sua energia acumulada pode ser convertida em eletricidade em uma célula combustível sem geração de gases poluentes, obtendo como subproduto apenas água (MOYA, 2016).

A produção de hidrogênio via *water splitting* pode ser desenvolvida por diversos processos catalíticos, com diferentes graus de maturidade tecnológica e potencial de produção. Tais processos incluem a eletrocatalise (NIKOLAIDIS & POULLIKKAS, 2017), fotocatalise (WANG et al., 2018) e fotoeletrocatalise (CHATTERJEE et al., 2022), a qual é uma tecnologia disruptiva e combina conceitos dos dois primeiros. Em teoria, a fotoeletrocatalise combina o processo convencional de fotocatalise à aplicação de um potencial externo, o qual favorece o processo de separação de cargas e, conseqüentemente, a geração de radicais (CHAUKE & RAPHULU, 2024).

Dentre os vários semicondutores que podem ser utilizados na fotoeletrocatalise, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um excelente candidato devido à sua alta estabilidade, não toxicidade e baixo custo. No entanto, o TiO<sub>2</sub> puro possui um amplo *bandgap* ( $E_g^{bulk} \sim 3,2$  eV, para fase anatase), o que limita sua região de absorção da radiação solar na região do ultravioleta, cerca de 5% do espectro solar total. Isso limita a performance dos catalisadores à base de TiO<sub>2</sub>, especialmente para aplicações como a produção de hidrogênio via *water splitting* (HIGASHIMOTO, 2019; NALDONI et al., 2018; ZHANG et al., 2016).

Além disso, o  $\text{TiO}_2$  enfrenta o desafio da alta taxa de recombinação de portadores de carga fotogerados, o que reduz sua atividade fotocatalítica. Para superar essas limitações, uma estratégia é o controle da fase cristalina e a dopagem de nanomateriais de  $\text{TiO}_2$ , que pode ser feita através da introdução de átomos externos ou intrínsecos. Caso não ocorra a mudança da fase cristalina, a depender do tipo de defeito cristalino/eletrônico adicionado, ou pela substituição de íons ou preenchimento de sítios intersticiais, a dopagem modifica a estrutura eletrônica do  $\text{TiO}_2$ , introduzindo estados eletrônicos *intragap*, que podem ser doadores ou aceitadores de carga. A criação desses estados melhora a mobilidade dos portadores de carga podendo ampliar a região de absorção de luz visível e aperfeiçoar suas taxas de recombinação (NALDONI et al., 2019; RAJARAMAN et al., 2020).

A morfologia também influencia na eficiência do catalisador. Diferentes morfologias de  $\text{TiO}_2$  foram relatadas como nanobastões, nanopartículas, nanohélices, nanotubos, nanofibras, entre outros. (KHAN et al., 2017; SINGH et al. 2020). Dentre elas os nanobastões atraem atenção por proporcionar maior mobilidade dos elétrons e maior comprimento de difusão. Além disso, a taxa de recombinação de pares elétron-buraco é menor em nanobastões quando comparados com nanopartículas (SAFAJOU et al. 2017; SINGH et al. 2020; ZHAO et al., 2018). Apesar das interessantes características elétricas, os nanobastões não são muito eficientes devido à sua área de superfície específica relativamente pequena, devido à baixa porosidade (HONG et al., 2018; ZHAO et al., 2018). Dessa forma, o ganho de performance das nanoestruturas de bastões de  $\text{TiO}_2$  conjugadas com outras morfologias, em associação ao controle de fase cristalina, é uma fronteira de pesquisa, podendo extrair o máximo da performance do semiconductor.

Neste sentido, este trabalho desenvolveu o controle morfológico das micro- e nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  formando filmes finos sobre substrato de vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) objetivando o desenvolvimento de fotoânodos dedicados à evolução de oxigênio por meio da fotoeletrocatalise. Foi avaliada a atividade fotoeletrocatalítica do  $\text{TiO}_2$  modificado, resultando em avanços significativos no uso da energia solar para produzir hidrogênio e outros processos de armazenamento de energia limpa.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Controlar morfologicamente as micro- e nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  formando filmes finos sobre substrato de vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) sob diferentes tempos de síntese, juntamente com a dopagem do sistema com íons metálicos de diferentes valências para criação e modificação de estados eletrônicos. Permitindo assim o desenvolvimento de fotoanodos com atividade fotoeletroquímica, dentro do sistema de produção de hidrogênio.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar parâmetros de controle de fase cristalina e morfologia do filme de  $\text{TiO}_2$  via reação hidrotermal;
- Avaliar inicialmente os efeitos da dopagem da estrutura do  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  com íons  $3d^n$  ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ), com  $n < 4$ , para avaliar as mudanças nas propriedades estruturais e fotoeletroquímicas;
- Avaliar os efeitos da dopagem da estrutura com íons de maior valência,  $n > 4$ , nas propriedades estruturais e fotoeletroquímicas;
- Caracterizar as propriedades óptica e estrutural dos fotoânodos;
- Investigar a morfologia das nanoestruturas por microscopias eletrônicas;
- Caracterizar a performance dos fotoânodos de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  com técnicas eletroquímicas como voltametria linear, espectroscopia eletroquímica de impedância;
- Quantificar a produção fotoeletroquímica de hidrogênio por cromatografia gasosa.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 SEMICONDUTORES**

##### **3.1.1. Definições formais**

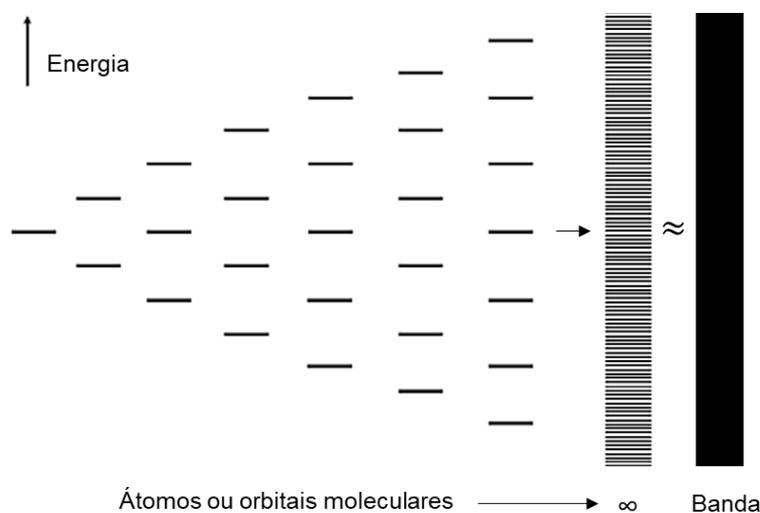
Um semicondutor pode ser definido como um material que apresenta condutividade elétrica determinável a qual, varia em função da temperatura (MELO & BIASI, 1975; YU & CARDONA, 2005; LATHE & PALVE, 2024). A principal diferença entre o comportamento de metais e semicondutores é o fato de que os metais apresentam um número constante de portadores de carga móveis em qualquer temperatura. Em um semicondutor puro, para que os portadores de carga se tornem livres, as cargas devem ser ativadas. Tal ativação necessita de energia, que pode ter como origem a agitação térmica. Enquanto, nos metais, devido à natureza de sua ligação química, os elétrons estão livres, podendo movimentar-se através da rede quando um campo elétrico é aplicado. O mar de elétrons da camada de valência tem fácil acesso a camada de condução podendo mover-se livremente (MELO & BIASI, 1975). Para compreender melhor os mecanismos de condução dos semicondutores, é importante conhecer um pouco de suas características físicas e, principalmente, ir mais a fundo nos princípios da teoria do orbital molecular.

Molecularmente, um sólido é constituído pela união de um número infinito de átomos ( $10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>) (YU & CARDONA, 2005), de forma que o seu alinhamento sucessivo leva à superposição dos orbitais adjacentes para a formação de ligações. Assim, dois orbitais moleculares surgem através da combinação linear de dois orbitais atômicos: um orbital molecular ligante e um orbital molecular antiligante. À medida que mais átomos são enfileirados na estrutura, surgem mais orbitais moleculares devido a interferência das funções de onda de seus orbitais atômicos, levando à formação de um conjunto de orbitais não-degenerados que apresentam baixa diferença de energia entre níveis consecutivos (OLIVEIRA, 1995; SMITH & NIE, 2010).

De modo aproximado, a teoria do orbital molecular sugere a formação de níveis de energia contínuo entre o orbital ligante de menor energia e o orbital antiligante de maior energia, a chamada banda, como representado na Fig. 1. À medida que a força de interação entre os átomos vizinhos aumenta, a diferença de energia entre os níveis também cresce, resultando em uma banda mais larga

(MELO & BIASI, 1975; YU & CARDONA, 2005). Com o aumento do número de átomos alinhados e a formação de orbitais moleculares, o número de níveis internos da banda e a densidade de estados (número de níveis em uma fração infinitesimal da largura da banda) também aumentam. Isso reduz a diferença de energia entre níveis consecutivos, tornando o modelo ainda mais próximo da realidade (MILLS & HUNTE, 1997; SHRIVER E ATKIN, 2003; BACCARO & GUTZ, 2018).

Figura 1 – Representação esquemática do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos do tipo s para a formação de orbitais moleculares ligantes e antiligantes. Quando o número de átomos alinhados tende ao infinito, observa-se a formação de um quasi contínuo de níveis que é aproximado a um contínuo, constituindo-se o modelo de banda.



Fonte: Adaptado de SHRIVER E ATKINS (2003).

De acordo com o tipo de orbital atômico que constitui a banda, ela pode ser classificada como uma “banda s”, representada na Fig. 1, uma “banda p” ou uma “banda d”. Como na mesma camada de valência os orbitais "d" possuem mais energia do que os orbitais "p" que, por sua vez, são mais energéticos que os "s", há frequentemente a formação de uma região vazia entre níveis ou orbitais moleculares, chamada de banda proibida. Essa diferença de energia é chamada de *bandgap* ( $E_g$ ). A presença da banda proibida (*bandgap*) depende da largura das bandas consecutivas e da diferença energética entre os tipos de orbitais que formam cada uma, tendo sua energia calculada através da Eq. (1). Forças

interatômicas intensas e energias de orbitais atômicos semelhantes tendem a causar a sobreposição das bandas (MELO & BIASI, 1975; STREETMAN, 2006).

$$E_g = E_c - E_v \quad (1)$$

sendo  $E_c$  a energia da parte inferior da banda de condução e  $E_v$  a energia superior da banda de valência.

Essa ocupação dos orbitais em bandas é ditada pela distribuição de Fermi-Dirac com a restrição de ocupação de apenas dois elétrons por nível, como mostrado na Eq. 2.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/kT}} \quad (2)$$

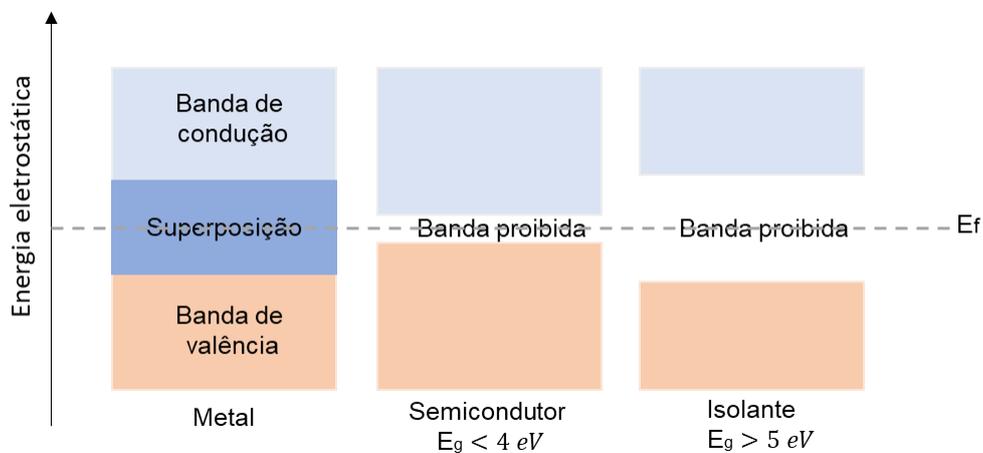
em que  $f(E)$  representa a probabilidade de um estado com energia "E" estar ocupado após o equilíbrio termodinâmico ser alcançado, T é a temperatura absoluta do sistema em Kelvin, k é a constante de Boltzmann e  $\mu$  representa o potencial químico total dos elétrons.

Quando a energia E é equivalente ao potencial químico do sistema ( $E = \mu$ ) a probabilidade de ocupação do estado atinge 50 %. Esse nível é chamado de nível de Fermi ( $E_f$ ). Tal nível não corresponde necessariamente a um nível real, podendo estar localizado no meio da banda proibida onde não há orbitais. A banda que se encontra logo acima do nível de Fermi é conhecida como Banda de Condução (BC). Esta banda, composta por orbitais de maior energia, tem uma baixa probabilidade de ocupação. Já a banda situada imediatamente abaixo do nível de Fermi é chamada de Banda de Valência (BV), apresentando uma maior probabilidade de ocupação, por ser formada por orbitais de menor energia. Nos sólidos, os elétrons só podem atuar como transportadores de carga quando existem estados eletrônicos vazios na banda, o que ocorre quando alguns elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução (NEAMEN, 2003; SMITH & NIE, 2010).

Nos metais, devido à largura das bandas e à proximidade energética entre os níveis superiores da BV e os níveis inferiores da BC, ocorre a sobreposição dessas bandas, com o nível de Fermi ( $E_f$ ) situado nessa região, como visto na Fig. 2. Os elétrons da BV podem alcançar a BC como estados termicamente

acessíveis. Assim, à temperatura ambiente (298,15 K), a BC se encontra incompletamente ocupada e a BV parcialmente preenchida. Dessa forma, sob a influência de um campo elétrico, é possível o transporte de carga (YU & CARDONA, 2005). Já nos isolantes, o nível de Fermi ( $E_F$ ) está dentro de um *bandgap* largo (Fig. 2), muito distante das bordas de qualquer uma das bandas e de qualquer estado com capacidade de transporte de carga. Os elétrons permanecem isolados na banda de valência cheia, não apresentando estados que permitam mobilidade frente a um campo elétrico (BACCARO & GUTZ, 2018; LATHE & PALVE, 2024).

Figura 2 - Estrutura simplificada das bandas de energia a 0 K. Representação ilustrativa de diagramas de bandas típicos para (a) condutores eletrônicos (b) semicondutores e (c) isolantes. O sombreado azul indica a presença de estados ocupados que possuem capacidade de transporte de carga.



Fonte: a autora (2024)

Em semicondutores, a distância entre a BC e a BV é pequena ( $E_g < 4 \text{ eV}$ ), com o nível de Fermi aproximadamente no centro do *bandgap* ( $E_f = \frac{1}{2} E_g$ ) (YU & CARDONA, 2005). A uma temperatura de 0 K, os semicondutores se comportam como isolantes, incapazes de conduzir corrente elétrica, pois suas bandas de valência estão completamente preenchidas. Ao aumentar a temperatura acima de 0 K, alguns elétrons da banda de valência ganham energia térmica suficiente para saltar para estados vazios na banda de condução. Dessa forma, os níveis inferiores da BC são termicamente acessíveis para elétrons no topo da BV à temperatura ambiente ( $\approx 298,15 \text{ K}$ ). Após a excitação, esses elétrons se

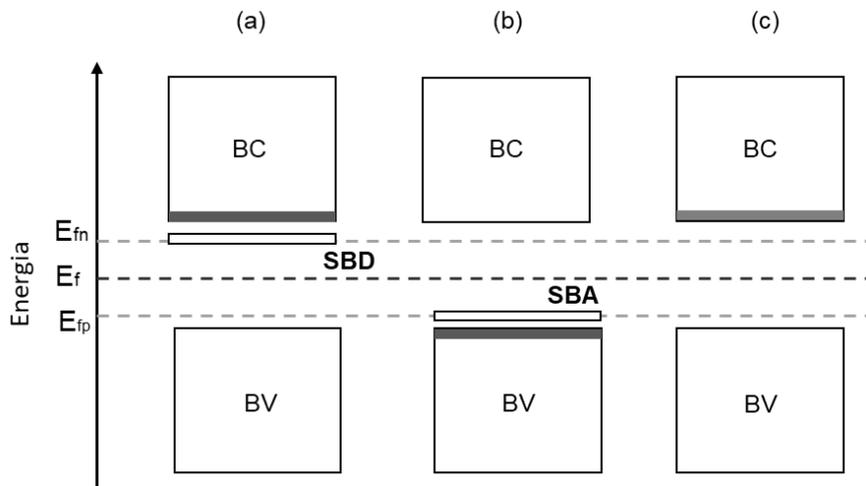
transformam em transportadores de carga ( $e_{BC}^-$ ), enquanto os estados vacantes deixados na BV, conhecidos como lacunas ( $h_{BV}^+$ ), conferem maior liberdade aos elétrons restantes. Esses níveis de transportadores de carga, formados puramente por excitação térmica, são chamados de níveis intrínsecos (BACCARO & GUTZ, 2018).

Sob as mesmas condições, a geração de transportadores de carga ( $e_{BC}^-$ - $h_{BV}^+$ ) em semicondutores lhes confere condutividade superior à de um isolante, sendo *gap* de energia entre o fundo da BC e o nível de Fermi ( $E_{BC} - E_f$ ), em qualquer temperatura, um parâmetro de diferenciação e determinante da condutividade de um semicondutor intrínseco. São exemplos de materiais classificados como semicondutores pelas respectivas larguras do *bandgap*  $E_g$  (eV) a 300 K o Ge (0,66), Si (1,12), GaAs (1,42), TiO<sub>2</sub> (Anatase) (3,2) e TiO<sub>2</sub> (rutilo) (3,02) (MADELUNG, 2004). Ao determinar na prática a população de elétrons excitados em semicondutores intrínsecos tradicionais, como o silício (Si) ou o arseneto de gálio (GaAs), é possível encontrar valores no intervalo entre  $10^6$  e  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup>. Esses valores são significativamente menores em comparação com o número de transportadores livres disponíveis em metais, que pode chegar à ordem de  $10^{28}$  cm<sup>-3</sup>. Portanto, aumentar a condutividade do material é essencial, existindo várias estratégias para isso, sendo a mais tradicional a dopagem (BACCARO & GUTZ, 2018; LATHE & PALVE, 2024).

A dopagem em um semicondutor consiste na adição de concentrações muito baixas de átomos que possuem um elétron de valência a mais ou a menos que seu elemento constituinte, havendo sua substituição na rede cristalina. Quando o átomo dopante introduzido no semicondutor tem um elétron a mais na camada de valência, o semicondutor é extrínseco e chamado de tipo n, enquanto aqueles dopados com elementos contendo um elétron a menos na valência são chamados de extrínsecos de tipo p (LATHE & PALVE, 2024). Nos semicondutores do tipo n (doador de elétrons ( $e^-$ )), os elétrons excedentes estão fracamente ligados aos átomos dopantes (com energia de ligação na ordem de décimos de eV). Isso facilita sua ionização e promoção para a banda de condução, sendo representados em diagramas de bandas como uma linha pontilhada ou uma sub-banda doadora (SBD), localizada cerca de 0,1 eV abaixo da BC. Isso não cria estados eletrônicos no meio do *bandgap*, mas indica a presença de elétrons que podem ser facilmente transportados e são os principais

transportadores de carga nesses semicondutores, como pode ser visto na Fig. 3. Já nos semicondutores do tipo p, a introdução de átomos com elétrons de valência a menos cria níveis aceptores de elétrons, fazendo com que o transporte de carga majoritário seja por lacunas ( $h^+$ ), representados por uma sub-banda receptora (SBA) logo acima da banda de valência (MELO & BIASI, 1975; BACCARO & GUTZ, 2018).

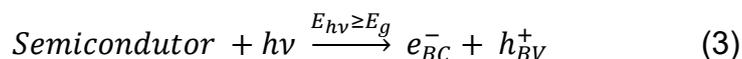
Figura 3 - Estrutura simplificada das bandas de energia à temperatura ambiente ( $\approx 298,15$  K). Representação esquemática de um diagrama de bandas para semicondutores extrínsecos (a) do tipo n e (b) p em comparação a (c) um intrínseco.



Fonte: adaptado de BACCARO & GUTZ (2018).

Como já discutido anteriormente, um semicondutor apresenta sua BC praticamente vazia enquanto sua BV está cheia. Deste modo, além do processo de dopagem, a condutividade desse material pode ser melhorada através de uma perturbação externa, como por exemplo, a absorção de fótons com energia maior ou igual ao do *bandgap* do semicondutor, promovendo assim a promoção de elétrons da BV para a BC, como pode ser representado na Eq. (3). Ao excitar o elétron da BV para a BC um par elétron/buraco ( $e^-_{BC}/h^+_{BV}$ ) é formado, o qual interage por força de Coulomb devido às respectivas cargas opostas, podendo ser tratado unitariamente como uma *quasi*-partícula: o *éxciton* (ROBERTS, 2017; EDVINSSON, 2018). Para que o *éxciton* seja formado é necessária uma energia mínima  $E_g$  e a conservação do momento. Quando a energia quantizada do fóton ( $E_{hv}$ ) absorvido for maior que  $E_g$  os elétrons excitados adquirem energia extra da

necessária para sua transição eletrônica entre bandas, conferindo aos elétrons mobilidade interorbital nas bandas que se caracteriza como a energia cinética do transportador fotogerado (ROBERTS, J., 2017).



A formação do *éxciton* faz com que os elétrons e lacunas ocupem estados excitados da BC e BV, respectivamente. Este processo dura alguns femtossegundos e é então seguido pela recombinação dos elétrons negativos excitados na BC com os buracos positivos gerados anteriormente BV, seja na superfície ou no volume da partícula, podendo liberar, por exemplo, energia térmica (KENFOUD et al., 2021). Caso contrário, esses portadores de carga fotoinduzidos ( $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ ) podem migrar para a superfície do condutor e iniciar reações redox ou de oxidação com moléculas adsorvidas ou reagentes na superfície se tiverem tempo ou energia suficientes. Nessa perspectiva, os semicondutores podem ser utilizados como fotocatalisadores em algumas reações (ELGOHARY et al., 2021).

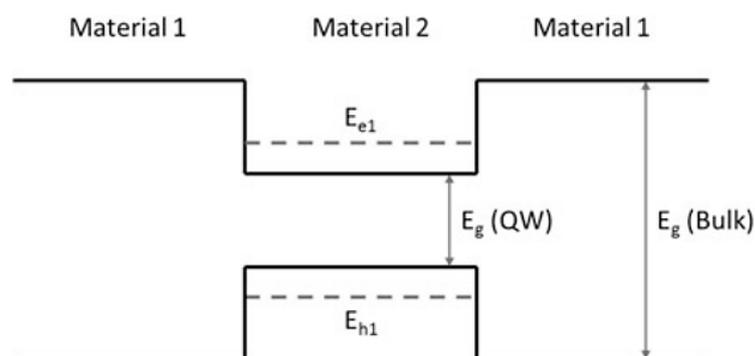
Uma transição é direta quando o vetor de onda do nível mais alto da BV coincide com o vetor de onda do nível mais baixo da BC, permitindo a transição direta apenas pela absorção de fótons (quando satisfeitas as regras ópticas de permissão de transição). Por sua vez, em uma transição indireta o processo de fotoexcitação depende não apenas da coincidência dos vetores de ondas dos níveis das bandas BC e BV, mas também da interação do elétron com um fônon (*quantum* de vibração da rede cristalina) para transferência de momento, reduzindo a probabilidade de ocorrência do fenômeno (BACCARO & GUTZ, 2018).

A transformação do semicondutor em catalisador ocorre pelo surgimento de sítios ativos na própria superfície, cujas funções são realizadas por elétrons livres e buracos na rede cristalina, criados após a excitação do elétron. Esses sítios ativos, portanto, desempenham o papel principal na direção do processo, sendo o catalisador (semicondutor) seu portador (ROBERTS, 2017; EDVINSSON, 2018). Uma das estratégias para melhorar a atuação catalítica dos semicondutores é através da obtenção de nanoestruturas. Como

consequência das baixas dimensões, obtêm-se maiores áreas de superfície e novas propriedades físicas são introduzidas no material devido a maior capacidade de ajuste dos estados eletrônicos no sistema nanoestruturado (GUPTA et al., 2021; GUPTA et al., 2021; ZHANG et al., 2017).

As propriedades eletrônicas e ópticas de um sistema são afetadas pelo confinamento quântico quando o tamanho físico do sistema se torna comparável ao comprimento de onda de Broglie dos elétrons e buracos (ROBERTS, 2017). Sistemas de confinamento quântico suportam altas taxas de transferência de carga interfacial devido ao aumento da energia termodinâmica dos pares elétron/buraco confinados. Para atingir tal estado, algumas técnicas epitaxiais são empregadas para produzir heteroestruturas em camadas que contêm materiais semicondutores de diferentes *bandgap* (e diferentes deslocamentos de banda). Por exemplo, quando uma fina camada de material (dezenas de nm) é disposta entre duas camadas de outro material com um *bandgap* maior, uma camada que confina os elétrons e buracos é formada; isso é conhecido como poço quântico (QW) e é representado na Fig. 4. O confinamento quântico dos elétrons e buracos leva a estados de energia que não são mais contínuos, mas são semidiscretos (EDVINSSON, 2018).

Figura 4 – Materiais de diferentes *bandgaps* causando confinamento quântico para formar um poço quântico. O esquema mostra os níveis de energia do primeiro buraco e elétron,  $E_{h1}$  e  $E_{e1}$ , respectivamente.

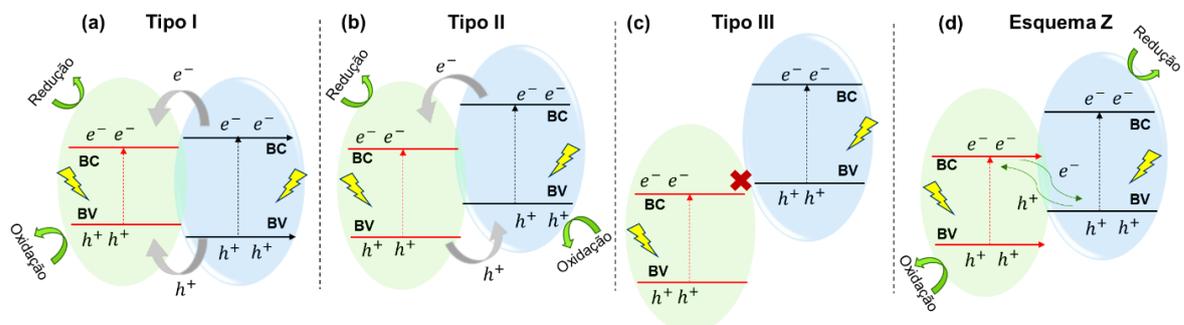


Fonte: adaptado de Roberts (2017).

Uma consequência interessante desse confinamento é que as funções de onda do elétron e do buraco têm uma sobreposição aumentada, o que resulta

em uma maior probabilidade de recombinação radiativa (ROBERTS, 2017). Um dos grandes problemas enfrentado pelos materiais semicondutores na fotocatalise são as grandes taxas de recombinação de carga foto gerada, e muito embora a dopagem do material melhore a mobilidade portadores de carga foto induzidos ( $e^-_{BC}/h^+_{BV}$ ) são necessárias modificações na estrutura do semicondutor a fim de evitar sua recombinação. Uma das estratégias é a formação de heteroestruturas (MI & WENG, 2015; LOW et al., 2017). Elas são formadas através da combinação de diferentes semicondutores e a sua adequação a um determinado processo está diretamente relacionada ao sentido da migração de cargas na interface de conexão entre os materiais, que ocorre devido à diferença de energia potencial das BC e BV em cada estrutura. Existem diversos tipos de heteroestruturas, algumas representadas na Fig. 5, que promovem diferentes alinhamentos de bandas entre os materiais envolvidos, como as de tipo I, II, III (LOW et al., 2017), tipo p-n (LETTIERI et al., 2021), esquema-Z (ZHOU; YU & JARONIEC, 2014) e junção *Schottky* (WEN et al., 2021). É importante que ocorra uma separação espacial dos transportadores de carga impedindo a rápida recombinação das cargas foto geradas. Um semicondutor com posições de bandas apropriadas atua como sequestrador de  $e^-$  e  $h^+$ , permitindo que estas cargas possam reagir separadamente (LOW et al., 2017).

Figura 5 – Representação de diferentes heteroestruturas. (a) Tipo I; (b) tipo II, a mais tradicional. (c) tipo III, com gap quebrado; (d) esquema-z.



Fonte: a autora (2024).

Vários tipos de heteroestruturas são reportadas na literatura. No trabalho de ZHOU et al. (2014), por exemplo, os autores desenvolveram um

fotocatalisador de heterojunção tipo II SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> utilizando um método de deposição eletroforética (EPD) seguido de calcinação, visando à degradação fotocatalítica de Rodamina B (RhB). As amostras demonstraram excelente atividade fotocatalítica devido à eficiente separação de elétrons e buracos proporcionada pela heterojunção tipo II entre TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>. Esse desempenho elevado deve-se à ótima cristalinidade e à área de superfície específica, que diminuem os centros de recombinação e oferecem maior área de superfície com sítios ativos para a reação fotocatalítica.

As heteroestruturas também são bastante estudadas na fotoeletrocatalise para produção de fotoanodos eficientes. GHRAIRI & BOUAICHA (2012) formaram um filme de TiO<sub>2</sub> em um FTO e o usaram como um fotoeletrodo. ALI & KHAN (2020), em seu trabalho, descreveram a deposição de TiO<sub>2</sub> em substratos de vidro FTO usando a técnica de deposição de camada atômica para fabricar a heterojunção TiO<sub>2</sub>/FTO. O desempenho elétrico da heterojunção TiO<sub>2</sub>/FTO foi investigado em várias temperaturas de 300 a 500 °C. Os resultados são valiosos para a fabricação e para a transformação de portadores interfaciais, que pode ser associada ao bom desempenho elétrico das heterojunções TiO<sub>2</sub>/FTO.

### **3.1.2. Dopagens e formação de estados *intragap***

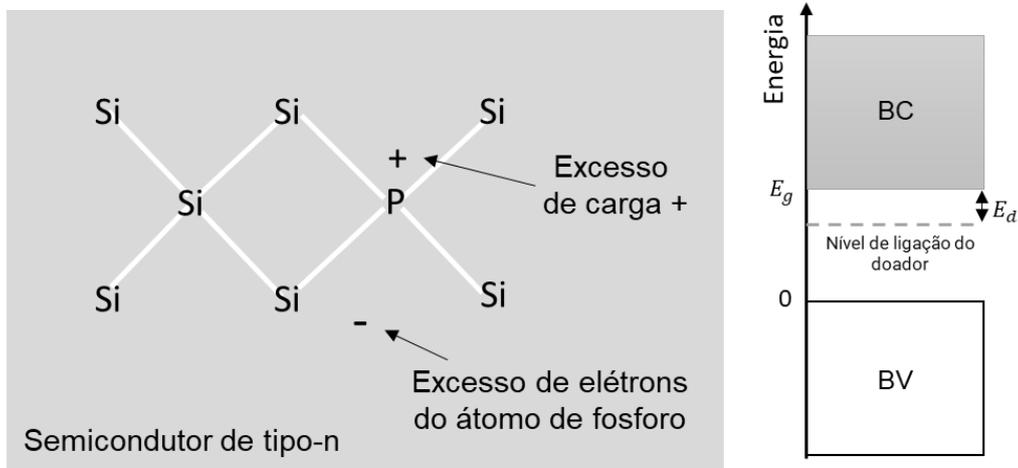
A estrutura atômica e a composição das nanoestruturas semicondutoras desempenham um papel vital na qualidade do sistema de catálise. Surpreendentemente, em alguns sistemas semicondutores, a alteração de um único átomo pode ter consequências profundas em suas propriedades. Em um semicondutor, uma deficiência estequiométrica de um constituinte agirá como uma impureza; tais semicondutores são conhecidos como semicondutores deficitários. Por outro lado, a adição deliberada de diferentes átomos a um semicondutor é chamada de dopagem (WINNACKER, 2022).

De uma maneira geral, átomos de impurezas que podem doar um elétron são chamados de doadores. Isso ocorre, por exemplo, quando um semicondutor que possui quatro elétrons de valência (ex. Silício), realizando 4 ligações covalentes com seus átomos vizinhos, é substituído por um átomo com cinco elétrons de valência (ex. fosforo). Isso faz com que reste um elétron de valência

do átomo da impureza após as quatro ligações covalentes serem estabelecidas com os vizinhos mais próximos do Silício. Assim, este quinto elétron está livre para condução (KITTEL, 2018). Desta maneira, um estado doador é formado, o qual é representado pela Fig. 6. Nele, o átomo da impureza, que nesse caso é o fósforo, possui carga positiva devido a perda de um elétron. O sistema como um todo permanece neutro uma vez que o elétron permanece no cristal. Assim, nesse caso, o átomo de fósforo é chamado de doador porque, quando ionizado, doa um elétron para a banda de condução (BACCARO & GUTZ, 2018).

Quando há considerável sobreposição de órbitas, uma "banda de impurezas" surge dos estados doadores ( $E_d$ ). O semiconductor conduz elétrons nessa banda, que saltam de um doador a outro. Esse processo de condução é facilitado em níveis menores de concentração doadora, especialmente com alguns átomos aceitadores presentes, garantindo que alguns doadores estejam sempre ionizados. É mais fácil para um elétron doador saltar para um doador ionizado (livre) do que para um ocupado, evitando que dois elétrons compartilhem o mesmo local durante o transporte de carga (WINNACKER, 2022).

Figura 6 - Cargas associadas a um átomo de impureza de fósforo no silício. Os quatro elétrons no fósforo formam ligações covalentes tetraédricas semelhantes ao silício, e o quinto elétron está disponível para condução.



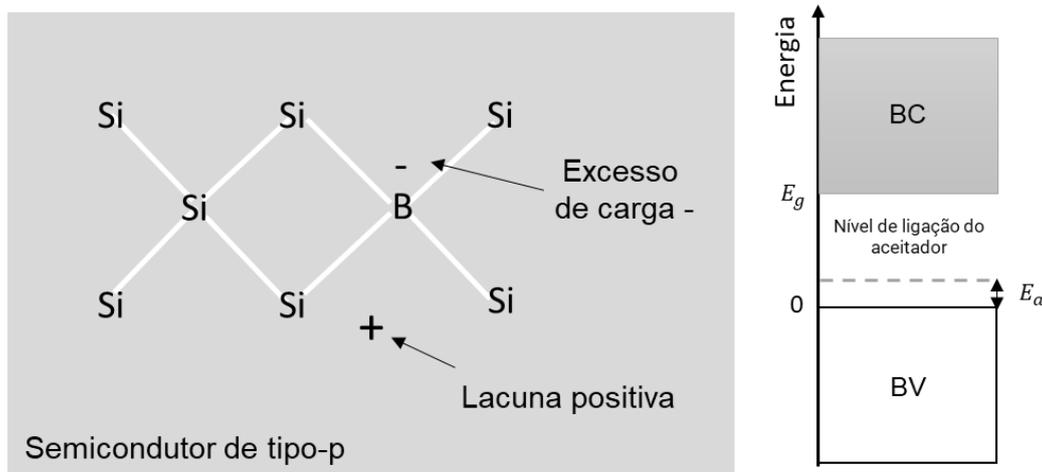
Fonte: adaptado de KITTEL (2018).

Por outro lado, um estado aceitador ( $E_a$ ) surge quando, por exemplo, o boro com apenas três elétrons de valência é incorporado como impureza no silício.

Para que o boro complete as ligações tetraédricas da estrutura do silício ele precisa pegar um elétron de uma ligação Si-Si, abandonando um buraco na banda de valência do silício, como representado na Fig. 7. O buraco positivo fica então disponível para condução. Deste modo, o átomo de boro é chamado de aceitador porque, quando ionizado, aceita um elétron da banda de valência. Quando um aceitador é ionizado, um buraco é liberado, o que requer uma entrada de energia. No diagrama de banda de energia usual, um elétron sobe quando ganha energia, enquanto um buraco afunda ao ganhar energia (KRÖGER & VINK, 1956; 1964; KITTEL, 2018).

Se os átomos doadores estiverem em quantidades significativamente maiores que os aceitadores, a ionização térmica dos doadores liberará elétrons na banda de condução, resultando em condutividade controlada por elétrons (cargas negativas), e o material será classificado como tipo n. Se predominarem os aceitadores, os buracos serão liberados na banda de valência, fazendo com que a condutividade seja controlada pelos buracos (cargas positivas), classificando o material como tipo p (KRÖGER & VINK, 1956; 1964).

Figura 7 – Representação das cargas associadas a um átomo de impureza de boro no silício. A formação da lacuna positiva ocorre, pois, um elétron foi removido de uma ligação para completar as ligações tetraédricas do átomo de boro.



Fonte: adaptado de KITTEL (2018).

A dopagem dos semicondutores leva a formação de defeitos no cristal, os quais podem formar tanto estados de energia adicionais no *bandgap* de

maneiras semelhantes à dos doadores e aceitadores, como podem atuar como armadilhas (*trap*), aumentando os centros de recombinação piorando sua performance na fotocatalise (REDFIELD et al., 1996). A recombinação por meio de defeitos é um processo de duas etapas em que os elétrons se recombinam com buracos por meio de níveis de energia defeituosos na banda proibida. Os defeitos são introduzidos na rede cristalina intencionalmente ou não. Os defeitos na rede cristalina semicondutora estabelecem uma região proibida e um elétron fica preso pelo estado de energia naquela região. Se um buraco adquire o mesmo estado de energia antes que o elétron seja reemitido para a banda de condução, ocorre a recombinação elétron-buraco. Esse tipo de recombinação também é chamado de recombinação *Shockley-Read-Hall* (SRH) (MEJIA et al., 2024).

Com o intuito de reduzir os centros de recombinação para melhorar atuação desses semicondutores com catalizadores, várias modificações já foram feitas em diversos tipos de materiais, de maneira controlada, com o intuito de criar defeitos que possam reduzir esse fenômeno (KRÖGER, 1964; WINNACKER, 2022).

Dentro de um sólido cristalino defeitos pontuais podem surgir seja através de equilíbrio termodinâmico (Schottky e Frenkel), substituição química, processos de oxidação-redução e por radiação energética. Tais defeitos podem ser classificados com vacâncias de cátions, cátions intersticiais, vacâncias de ânions e ânions intersticiais (BÖER & POHL, 2020). Assim, para entender e descrever propriedades de sólidos cristalinos que são dependentes da presença de defeitos pontuais, é necessário ser capaz de expressar as concentrações dos defeitos sob várias condições. Isso requer um sistema de notação para descrever os defeitos pontuais e os átomos constituintes da estrutura e suas cargas (SMYTH, 1999). O sistema mais amplamente empregado é a notação *Kröger-Vink* (KV) o qual define locais em cristais iônicos como intersticiais ou pertencentes a íons hospedeiros. Tal notação permite descrição e cálculos de combinações de defeitos nativos e externos, incluindo dopantes e substituintes (NORBY, 2009).

A nomenclatura KV denota espécies e defeitos em redes cristalinas por um símbolo com um subscrito e um sobrescrito:  $A_{\xi}^{\zeta}$ . O símbolo principal  $A$  fornece informações sobre a natureza da espécie, geralmente representada por uma

fórmula de elemento químico ou  $v$  para indicar uma vacância. O subscrito  $S$  indica a localização da espécie na rede cristalina, geralmente representada por uma fórmula que identifica o elemento químico ocupando aquele local no cristal perfeito ou "i" para denotar uma posição intersticial. O sobrescrito "c" indica a carga da espécie. Embora essa carga possa ser a carga real (indicada por um coeficiente "+ "ou "- "), a notação KV enfatiza especialmente a importância e a viabilidade de expressar a carga efetiva. Isso significa a carga real da espécie menos a carga que o cristal perfeito teria naquela localização. A carga efetiva positiva é representada por pontos ( $\bullet$ ), enquanto a carga efetiva negativa é indicada por barras ( $\prime$ ). Opcionalmente, uma carga efetivamente neutra pode ser indicada por um "x":  $x$  (GUTH, 2014; TILLEY, 2006; KRÖGER, 1964).

As representações da notação para os diferentes defeitos são mostradas na Tabela 1. As vacâncias ou sítios atômicos vazios são formadas pela remoção de um átomo neutro do cristal. Pela notação são indicados pelos símbolos  $V_M$  e  $V_X$ , onde,  $M$  é para metais e  $x$  para não metais, respectivamente. Átomos intersticiais são tratados como aditivos neutros e representados por  $M_i$  e  $X_i$  para metais e ametais, respectivamente. Já as impurezas neutras são representadas pelos símbolos de seus átomos e o sítio ocupado é escrito como subscrito. Um átomo de potássio por exemplo em um sítio de bromo no KBr seria escrito como  $K_{Br}$  (GUTH, 2014; GONZÁLEZ et al., 2001).

Os defeitos pontuais associados ou agrupados, por sua vez, são indicados colocando os componentes de tal grupo entre parênteses. Por exemplo,  $(V_M V_X)$  representaria um defeito no qual duas vacâncias estão associadas como um par de vacâncias. Os defeitos atômicos também podem possuir cargas de modo que a notação KV enfatiza especialmente a importância e a viabilidade de expressar a carga efetiva. Portanto, uma vaga em um sítio de sódio em NaCl iônico seria escrita como  $V'_{Na}$  e uma vaga em um sítio de cloro seria escrita como  $V^{\bullet}_{Cl}$ . O mesmo princípio se aplica aos outros defeitos atômicos. Assim,  $Zn_i^{2\bullet}$  indicaria um íon  $Zn^{2+}$  em um sítio intersticial que normalmente está desocupado e, portanto, sem qualquer carga preexistente. Da mesma forma, a substituição de um íon divalente como  $Ca^{2+}$  por  $Na^+$  monovalente produz uma carga eletrônica local aumentada por uma unidade positiva extra, que é então representada como  $Ca^{\bullet}_{Na}$  (NORBY, 2009; KRÖGER, 1964).

Tabela 1 – Resumo da notação Kröger-Vink

Tipos de defeito	Notação
Vacâncias metálicas e sítios metálicos	$V_M$
Vacâncias não metálicas e sítios não metálico	$V_x$
Metal intersticial	$M_i$
Não metal intersticial	$X_i$
Impureza metálica (A) no sítio metálico	$A_M$
Impureza não metálica (Y) no sítio não metálico	$Y_x$
Vacância neutra	$V_M^x, V_x^x$
Vacância de metal com carga negativa efetiva	$V_M'$
Vacância de não metal com carga positiva efetiva	$V_x^\bullet$
Metal intersticial com carga positiva efetiva	$M_i^\bullet$
Não metal intersticial com carga negativa efetiva	$X_i'$
Elétron livre	$e'$
Buraco positivo livre	$h^\bullet$

É possível, por exemplo, representar através da nomenclatura KV a formação dos estados doadores e aceitadores, para os semicondutores tipo-n e tipo-p, no silício semicondutor (Si). A estrutura ideal inicial contém Si no estado elementar neutro,  $Si^0$ , ou, na notação de KV,  $Si_{Si}^x$ . Átomos de boro (B) dissolvidos em silício são denotados  $B_{Si}^x$  no estado não excitado. Mas como o boro tem um elétron de valência a menos que os átomos de  $Si^0$  circundantes, ele aceita facilmente um da banda de valência da rede de Si para cumprir a regra do octeto e se torna  $B_{Si}'$ . O boro é, portanto, chamado de acceptor de elétrons (dopante acceptor) e o elétron ausente na banda de valência é chamado de buraco,  $h^\bullet$ . De forma semelhante, o fósforo forma um doador em silício,  $P_{Si}^x$  e o estado excitado é  $P_{Si}^\bullet$  quando ele doa um elétron para a banda de condução, o qual pode ser denominado como  $e'$  (SMYTH, 1999; KRÖGER & VINK, 1956; 1964).

### 3.1.3. Fotoeletrocatalise e oportunidade no *design* de semicondutores.

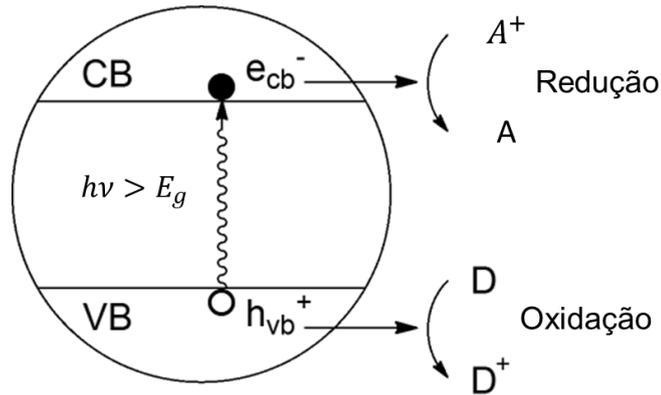
A grande versatilidade dos materiais semicondutores e a possibilidade de geração de elétrons, buracos e radicais aumentaram drasticamente a aplicabilidade da fotoeletrocatalise. É um processo derivado da combinação da fotocatalise heterogênea e técnicas eletroquímicas (LIANOS, 2017; YU et al.,

2025). A fotoeletrocatalise possui vantagem em relação ao processo fotocatalítico heterogêneo pois aplica um potencial adicional em um fotoeletrodo no qual o catalisador é suportado (BESSEGATO et al., 2015). Essa configuração permite maior eficiência na separação das cargas foto geradas devido à irradiação de luz com energia maior em comparação à energia da banda proibida do semiconductor, o que leva a um aumento no tempo de vida dos pares  $e_{BC}^-/h_{BV}^+$  (YU et al., 2025).

Ao longo das últimas décadas, novos materiais semicondutores que absorvem luz foram descobertos e estudados intensamente junto a diversos eletrocatalisadores, visando facilitar reações químicas de interesse. A propriedade de absorção de luz de um semiconductor é definida por seu *bandgap* entre a VB e CB. Após a excitação da luz, os portadores de carga ( $e^-$  e  $h^+$ ) conduzem reações de redução e oxidação, respectivamente, como ilustrado na Fig. 8. No entanto, na maioria dos casos, a superfície intrínseca de um material semiconductor é naturalmente inerte para iniciar reações químicas, resultando em uma barreira cinética considerável. Assim, a fotoeletrocatalise semicondutora (PEC) é uma abordagem promissora para converter diretamente a energia solar em energia química, usando a luz, promovendo reações químicas que são termodinamicamente inviáveis (BESSEGATO et al., 2015; LE BAHERS & TAKANABE, 2019).

De modo geral, os portadores de carga excitados produzidos em semicondutores devem se difundir através da fase sólida para atingir a interface sólido/líquido heterogênea antes da recombinação elétron-buraco no volume ou na superfície. Os princípios básicos de operação subjacentes aos sistemas PEC são muito semelhantes aos das células solares fotovoltaicas (PV), mas com a complexidade extra da catálise química durante a captura de portadores fotoexcitados. Quando os portadores de carga chegam à interface sólido/líquido, eles precisam superar a barreira cinética de transferência de carga para serem "coletados" enquanto conduzem uma reação redox (YU et al., 2024). Neste caso, um eletrocatalisador é empregado para diminuir a barreira cinética na superfície do semiconductor e, assim, facilitar as reações químicas desejadas, como mostrado na Fig. 9. No entanto, a interface de semicondutores com eletrocatalisadores é essencial.

Figura 8 - Esquema do processo de fotocatalise e atuação do par  $e^-_{CB}/h^+_{VB}$  fotogerado em processos de oxidação e redução.



Fonte: a autora (2024)

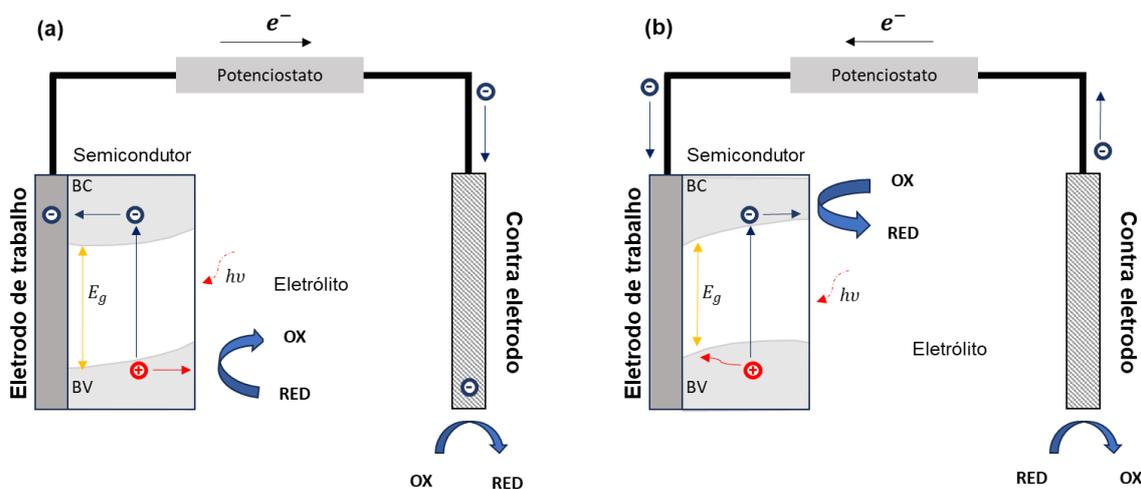
No processo, o semicondutor é fixado na superfície de um substrato condutor e usado como fotoeletrodo. Para entender melhor o mecanismo de fotoeletrocatalise, é necessário compreender alguns fenômenos que ocorrem na interface semicondutor/eletrólito. Quando um semicondutor está em contato com um eletrólito redox, há a formação de uma junção (junção *Schottky*) que causa a mudança no potencial eletroquímico (nível de Fermi) do semicondutor para atingir um equilíbrio na interface. Assim, uma curvatura de banda é criada dentro da fase semicondutora, e a extensão dessa curvatura depende da diferença do nível de Fermi do semicondutor e do eletrólito. Dentro do semicondutor, há uma região onde ocorre a flexão, conhecida como camada de carga espacial (SCL) ou camada de depleção, que é caracterizada pela depleção da maioria dos portadores (elétrons em um semicondutor do tipo n e lacunas em um semicondutor do tipo p) (LE BAHERS & TAKANABE, 2019; YU et al., 2025).

Aplicar um potencial de polarização é uma maneira eficaz de controlar o nível de Fermi de um semicondutor, melhorando a separação de carga na camada de depleção e facilitando as reações dos portadores de carga na superfície do semicondutor. Para um semicondutor do tipo n, como o  $TiO_2$ , se o potencial aplicado for maior que o potencial de banda plana, ( $E > E_{bp}$ ), do semicondutor (ou seja, o potencial no qual não há depleção e as bandas são planas), haverá um aumento da flexão de banda; assim, os elétrons são esgotados e os buracos são acumulados na superfície. Quando é aplicado um potencial externo igual a  $E_{bp}$ , as bandas são planas e todos os portadores de

carga são aniquilados por recombinação. Sob iluminação, os buracos fotogerados na superfície do semicondutor promoverão a oxidação de moléculas reduzidas (RED) nas quais o potencial formal é considerado mais negativo que a banda de valência do semicondutor (LE BAHERS & TAKANABE, 2019).

Para semicondutores do tipo p, como NiO por exemplo (VILLACHICALLAMOSAS et al., 2023), se um potencial externo aplicado for mais negativo do que o potencial de banda plana ( $E < E_{bp}$ ), ocorre um processo inverso a do semicondutor do tipo n. Neste caso, os elétrons são acumulados na superfície do semicondutor e os buracos são esgotados. Assim, as reações de redução ocorrem no fotocatalisador (chamado fotocátodo), enquanto as reações de oxidação ocorrem no contraeletrodo (YU et al., 2025; LETTIERI et al. 2021). Tal mecanismo é representado de forma esquemática na Fig. 9.

Figura 9 - Esquema resumido para oxidação fotoeletrocatalítica usando um semicondutor tipo n (a) e a redução fotoeletrocatalítica em um semicondutor tipo p (b).

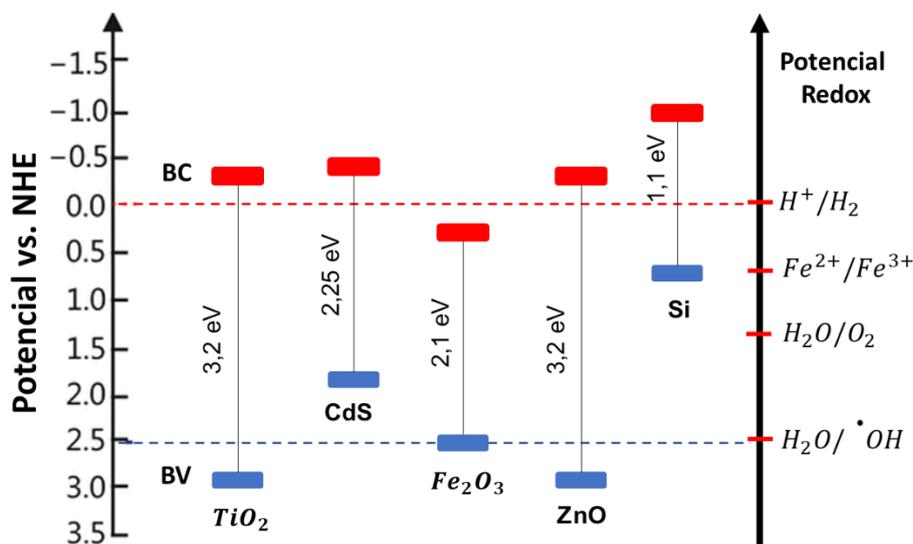


Fonte: a autora (2024).

A eficiência de uma reação redox específica dependerá dos valores relativos da energia da banda de condução (ou valência) do semicondutor e do potencial de eletrodo de redução (ou oxidação) da meia-reação específica. Na literatura, um número significativo de semicondutores foi investigado quanto ao seu potencial como catalisadores em reações fotoeletroquímicas, incluindo óxidos e não óxidos e com *bandgap* variando de  $\approx 1,4$  eV (GaAs) a  $\approx 3,5$  eV (SnO<sub>2</sub>) (ZHANG et al, 2009; LIANOS, 2017). Exemplos da posição de energia

das bordas da banda de condução e valência vs. vários potenciais de meia-reação padrão são relatados na Fig. 10.

Figura 10 - Posição das bordas da BC e BV para semicondutores selecionados vs. vários potenciais de meia-reação padrão.



Fonte: adaptado de KAPILASHRAMI et al. (2014).

Semicondutores como TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> são considerados fotocatalisadores que aceleram as reações químicas na presença de energia luminosa, pois possuem uma banda de valência ocupada (BV) junto com uma banda de condução desocupada (BC) (PEIRIS et al., 2021). O desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes e baratos é crucial para o processo fotoeletrocatalítico. Além disso, um dos fatores que permitem um aumento significativo da eficiência do processo é o uso de agentes de sacrifício no eletrólito (WANG et al., 2017). Agentes de sacrifício são compostos que atuam como doadores de elétrons ou eliminadores de buracos, reduzindo a tendência de recombinação de elétrons e buracos e acelerando o processo fotocatalítico. No processo de produção de hidrogênio via fotocatalise, a reação entre o buraco fotogerado e o agente de sacrifício é equivalente à oxidação da molécula de água no processo de divisão da água, promovendo até certo ponto a geração de hidrogênio.

O exemplo mais estudado de PEC é em relação a divisão da água, para produzir hidrogênio (H<sub>2</sub>) usando energia solar. Esse processo foi descoberto em 1972 pelos cientistas japoneses Kenchi Honda e Akira Fujishima. A primeira demonstração reconhecida de divisão da água acionada por energia solar foi a

observação de bolhas de oxigênio ( $O_2$ ) na superfície de um eletrodo de  $TiO_2$  irradiado com luz UV (FUJISHIMA & HONDA, 1972). Hoje, várias são as aplicações para esse processo, como exemplo no trabalho de KUSMIEREK (2020) que estuda a fotoeletrocatalise aplicada no tratamento de águas residuais. Enquanto isso, TU et al. (2014) relataram em seu trabalho a conversão fotocatalítica de  $CO_2$  em combustíveis de hidrocarbonetos renováveis.

#### **3.1.4. Vantagens do uso de agentes de sacrifício (*hole-scavenger*) na PEC de $H_2$**

Um dos fatores cruciais que limitam a aplicação em larga escala do  $TiO_2$  para a evolução fotocatalítica de  $H_2$  é sua baixa eficiência fotônica, devido à rápida recombinação de pares elétron-buraco. Como a reação de evolução fotocatalítica de  $H_2$  é impulsionada pelos elétrons fotoinduzidos, é necessária uma remoção rápida dos buracos fotogerados do fotocatalisador para suprimir a recombinação. Uma transferência rápida de buracos para o eletrólito pode ser alcançada pela introdução de captadores de buracos sacrificiais no meio de reação, as quais são conhecidas como *hole-scavengers*. Isso facilita a criação de radicais ativos e garante interações ótimas entre os agentes de sacrifício e a superfície do fotoanodo (REDDY, 2024). Essas espécies são energeticamente adequadas para uma captura direta dos buracos fotogerados do  $TiO_2$  ou para a reação com radicais  $\bullet OH$  intermediários. A captura de buracos causa a decomposição de moléculas orgânicas (via oxidação) ou uma mudança do estado de valência de compostos inorgânicos (HUANG et al., 2019).

Nessa perspectiva, uma nova rota de PEC surge, a qual integra a geração de hidrogênio no cátodo e a produção de produtos valiosos no ânodo para aumentar o valor econômico geral. Moléculas valiosas como  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $H_2O_2$  já foram geradas no ânodo em uma célula PEC com eficiência muito maior, enquanto alguns derivados de biomassa, como a glicose, com menor barreira termodinâmica e cinética, podem ser oxidadas para aumentar a eficiência geral da PEC (HUANG et al., 2019). Devido à sua simplicidade e disponibilidade, pequenos álcoois como o metanol e o etanol estão entre os agentes de sacrifício mais testados (XING et al., 2021). Além de que, em termos de cinética, geralmente, eles podem ser facilmente oxidados pelos buracos gerados na

fotoexcitação, conforme demonstrado em vários estudos PEC anteriores baseados em fotoanodos de  $\text{TiO}_2$  (HUANG et al., 2019; SHKROB & SAUER, 2014). Mais importante, da perspectiva da termodinâmica, a oxidação do álcool requer muito menos energia do que a oxidação da água.

No entanto, como a disponibilidade desses álcoois em águas residuais não é tão comum, as pesquisas agora estão se concentrando no glicerol (LIU et al., 2014; LAKSHMANA et al., 2018). Este poliálcool pode ser encontrado em grandes quantidades (faixa de  $\text{g L}^{-1}$ ) em águas residuais da indústria de biodiesel (DAUD et al., 2015; MUSSO et al., 2024), fornecendo um agente de sacrifício de baixo custo e, ao mesmo tempo, seu uso atrelado ao tratamento de águas residuais. No trabalho de WANG et al. (2017), por exemplo, os autores relatam uma melhor resposta a produção de hidrogênio através da reforma fotocatalítica do glicerol em solução aquosa. Eles mostram que ocorre um aumento da taxa de reação quando a concentração de glicerol no eletrólito cresce. Já no trabalho de MUSSO et al. (2024) os autores sintetizaram  $\text{TiO}_2$  dopado com nitrogênio ( $\text{N-TiO}_2$ ) o qual foi testado como um fotocatalisador em uma fotorreforma de glicerol puro e bruto a qual se mostrou eficiente sob luz UV e visível para produção de  $\text{H}_2$ .

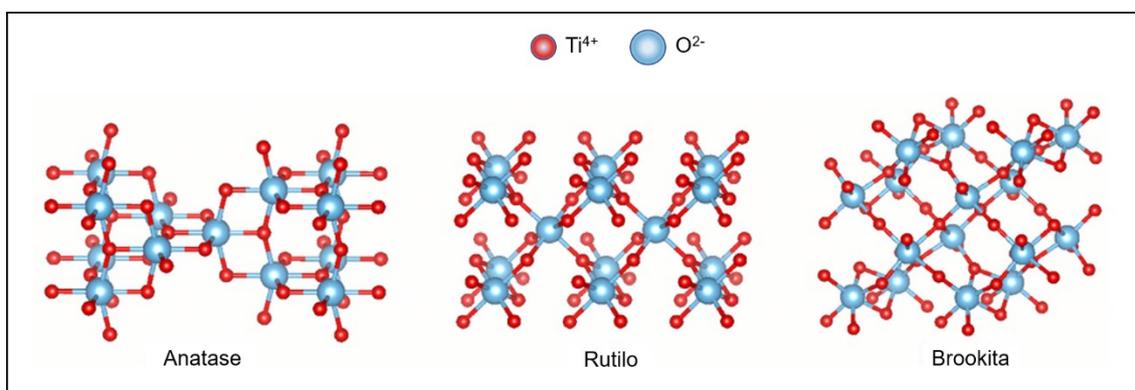
A utilização de glicerol no sistema fotoeletrocatalítico, além de aprimorar o desempenho da PEC de  $\text{H}_2$ , atuando como agente de sacrifício, também facilita a transformação do glicerol em produtos de alto valor agregado (LIU, 2024). Sendo um subproduto da produção de biodiesel e sabão, o glicerol é amplamente disponível e econômico. Sua valorização é incentivada pelo consenso global sobre a neutralização de carbono e pela alta rentabilidade, especialmente na produção seletiva de gliceraldeído (GAD) e di-hidroxiacetona (DHA), usados na síntese de cosméticos, polímeros e emulsificantes biodegradáveis (MENDOZA et al., 2020). Nesse contexto, a fotoeletrocatalise (PEC) utilizando glicerol como agente de sacrifício surge como um caminho promissor para a valorização simultânea do glicerol em produtos químicos de alto valor agregado e hidrogênio verde (YU, 2023).

### 3.1.5. O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e PEC H<sub>2</sub>

Para se obter um bom fotocatalisador o semiconductor precisa apresentar algumas propriedades desejadas, como por exemplo, ter o *bandgap* ideal, morfologia adequada, alta área de superfície e estabilidade. Após a descoberta, por Fujishima e Honda em 1972, do grande potencial do dióxido de titânio na fotocatalise, o TiO<sub>2</sub> tem sido o fotocatalisador mais investigado nos últimos tempos, devido à sua estabilidade de longo prazo, grande absorção, capacidade de separação de carga fotoproduzida, alto poder oxidante, natureza não tóxica e seu baixo custo (FUJISHIMA & HONDA, 1972; FAJRINA & TAHIR, 2019; HIGASHIMOTO, 2019).

As propriedades materiais das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, e, portanto, sua performance como fotocatalisador, estão em função de sua estrutura cristalina, do tamanho das nanopartículas e da morfologia e, portanto, são fortemente dependentes do método de síntese (REYES-CORONADO et al., 2008). O TiO<sub>2</sub> existe na natureza tanto na forma amorfa como em três formas polimórficas principais, sendo elas: anatase (tetragonal,  $E_g^{bulk} = 3,2 \text{ eV}$ ), rutilo (tetragonal,  $E_g^{bulk} = 3,0 \text{ eV}$ ) e brookita (ortorrômbica,  $E_g^{bulk} = 3,1 - 3,4 \text{ eV}$ ). A Fig. 11 mostra esquematicamente as diferentes estruturas cristalinas. É possível ver que em todas elas os átomos de titânio (Ti<sup>4+</sup>) são coordenados a seis átomos de oxigênio (O<sup>2-</sup>), formando octaedros (TiO<sub>6</sub>) (MOYA, 2016).

Figura 11 - Estrutura cristalográfica das principais fases do TiO<sub>2</sub>: anatase, rutilo e brookita.



Fonte: adaptado de BLAZHYNSKA et al. (2020).

As três estruturas cristalinas diferem pelos padrões de montagem das cadeias octaédricas (MOYA, 2016). Na fase anatase o parâmetro de rede entre os átomos de titânio (Ti-Ti) é maior que na fase rutilo, embora a distância Ti-O seja menor. A fase rutilo do TiO<sub>2</sub> é a mais estável sendo encontrada em maior quantidade, uma vez que a energia livre do *bulk* domina a energia livre total do sistema; no entanto, os métodos de preparação em solução do TiO<sub>2</sub> geralmente favorecem a estrutura anatase (GÜNNEMANN et al., 2018). Essas observações são atribuídas a dois efeitos principais: energia de superfície e precursor químico.

A fase anatase do TiO<sub>2</sub> é estável quando a energia de superfície é dominante. Desta forma, pode-se concluir que as morfologias preferidas para o rutilo, de um determinado tamanho, são aquelas que dão maior energia livre de *bulk* e menor energia superficial (YAMAKATA & VEQUIZO, 2019). Em dimensões de partículas muito pequenas, a energia da superfície é uma parte importante da energia total, além do mais, sabe-se que a energia da superfície do TiO<sub>2</sub> na fase anatase é menor do que a das fases rutilo e brookita (GÜNNEMANN et al., 2018). Os estudos envolvendo energia de superfície descrevem com precisão o tamanho limite de mudança de fases de cerca de 30 nm, onde nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na fase anatase se transformam na fase rutilo (NAVROTSKY, 2003; MANUPUTTY et al., 2021).

Por outro lado, a estabilidade da estrutura cristalina foi explicada com base em uma imagem molecular, onde a nucleação e o crescimento dos diferentes polimorfos de TiO<sub>2</sub> são determinados pela química do precursor, que depende dos reagentes usados (REYES-CORONADO et al., 2008). Um fator que complica a compreensão da formação de nanopartículas é a multiplicidade de condições experimentais utilizadas para a síntese das diferentes fases do TiO<sub>2</sub>, dificultando a comparação de mecanismos. Dentre as diversas condições de síntese reportadas, sabe-se que a fase anatase é obtida por reação em soluções aquosas contendo uma variedade de ácidos ou bases quando um precursor de alcóxido é utilizado. Nanopartículas de anatase de fase pura com diâmetros variando de 6–30 nm são geralmente preparadas a partir de isopropóxido de titânio (IV) e ácido acético (MAHMOUD et al., 2018). No entanto, quando ácidos mais fortes são usados, uma fração do produto geralmente consiste em nanopartículas de brookita.

De modo geral, a presença de íons  $\text{Cl}^-$  como mineralizador no sistema de síntese é favorável para o  $\text{TiO}_2$  rutilico, independentemente da fonte de  $\text{Cl}^-$ . Isso ocorre porque, devido as diferentes capacidades de coordenação e aos efeitos estéricos espaciais dos mineralizadores, a fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  pode ser adaptada por meio da alteração dos mineralizadores, o que afeta a ligação dos seis monômeros coordenados em diferentes modos de ligação. De acordo com a teoria do campo de ligantes (LIU et al., 2011), a nucleação e a cristalização do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase, rutilica ou brookita são fortemente afetadas pelos ligantes e reações de desidratação entre possíveis complexos de  $\text{Ti(IV)}$  ( $3d^0$ ) parcialmente hidrolisados existentes na solução, como  $(\text{Ti(OH)}_n(\text{A}_1)_m(\text{A}_2)_o)^{2-}$  (A: ânion,  $n + m + o = 6$ ). Um exemplo que demonstra a eficácia dos mineralizadores ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) na adaptação de fases do  $\text{TiO}_2$  foi dado por Liu et al (2009).

Em termos da atuação do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, a fase anatase exibe uma atividade catalítica maior do que a fase rutilo em muitas reações fotocatalíticas. Diferentes trabalhos na literatura demonstram que, do ponto de vista estrutural, a fase anatase é mais eficiente frente à fotocatalise, devido a uma maior mobilidade dos portadores na estrutura de bandas (OHNO et al., 2001; YAMAKATA & VEQUIZO, 2019; MIRONYUK et al., 2020). Isso faz com que a fase anatase promova uma melhor reação de oxidação e maior atividade para redução de água do que o rutilo, como visto na Fig. 15.

De outra forma, em muitos casos de fotocatalise, combinações das fases anatase e rutilo podem ser superiores a fase anatase puro. Possivelmente devido a uma menor energia do *bandgap* de rutilo ( $E_g = 3,0$  eV contra o da anatase  $E_g = 3,2$  eV), que levaria a uma maior quantidade de absorção da luz visível (PARAMASIVAM et al., 2012). Além disso, a fase rutilo mostra atividade catalítica superior a fase anatase no caso de oxidação de água (MAEDA, 2013). Já a fase brookita do  $\text{TiO}_2$  somente é estável a temperaturas muito baixas e, portanto, é pouco utilizado para fotocatalise (REDDY et al., 2003; MOYA, 2016).

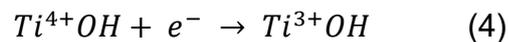
Um fato determinante na atuação do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador é sua morfologia. Diversos tamanhos, formas e dimensões de materiais a base de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizados, se destacando as nanoestruturas em diversas formas, esferas (BAI et al., 2010), cubos (BURDA et al., 2005), tubos (OLIVEIRA et al., 2018), fios (SUN et al., 2020), fibras (AN et al., 2008), filmes (GALVÃO et al., 2022), agulhas (ZHANG et al., 2015), flores (ALI et al., 2018); ROY, 2021),

ourios (ZHANG et al., 2015). Materiais nanoestruturados têm mostrado melhorias significativas em suas propriedades químicas e físicas em comparação com suas contrapartes macroscópicas. Assim, para maior eficiência na fotocatalise, o uso de nanomateriais é preferível, pois possuem uma área superficial maior e um caminho de difusão mais curto para os portadores de carga fotogerados (TAHIR et al., 2020).

A exemplo disso, o trabalho de LIU et al. (2011) os autores mostram que uma esfera com dimensionalidade zero tem uma área de superfície específica alta, resultando em uma taxa maior de decomposição fotocatalítica de poluentes orgânicos. Enquanto isso, NAKATA et al, 2011 apresentam que fibras ou tubos unidimensionais têm vantagens com relação à menor recombinação devido à curta distância para difusão de portadores de carga. São vários os trabalhos que mostram o aprimoramento do  $\text{TiO}_2$  para sua atividade fotocatalítica. Como por exemplo, o trabalho de FRANK & BARD (1977) fornece uma visão sobre a oxidação fotocatalítica de íons aquosos de sulfito e cianeto, a qual desencadeou a incorporação de  $\text{TiO}_2$  na purificação fotocatalítica de água. SONG et al., por sua vez, investiga a degradação de poluentes persistentes na água por meio da fotoeletrocatalise usando estruturas 3D do  $\text{TiO}_2$  no formato de nanocone. Este trabalho destaca que o ajuste da morfologia de um fotoeletrocatalisador na escala nanométrica não apenas promove a transferência de carga, mas também facilita o transporte de massa, o que melhora conjuntamente o desempenho do PEC na degradação de poluentes persistentes.

Enquanto isso, Kim et al. (2003), testaram as capacidades de desinfecção do  $\text{TiO}_2$  em patógenos bacterianos transmitidos por alimentos. Foi descoberto que tanto o tempo de iluminação quanto a concentração da suspensão de  $\text{TiO}_2$  foram fatores determinantes para a desinfecção fotocatalítica. De modo geral, um dos usos fotocatalíticos mais importantes do  $\text{TiO}_2$  é voltado para fins de produção de energia, através do processo *water splitting* com produção de hidrogênio (LIANOS, 2017). PENG et al. (2023) relatam a obtenção de matrizes de QDs p-ZnO/n- $\text{TiO}_2$  com heterojunção p-n pelo método solvotérmico e exibindo um excelente desempenho de PEC. No trabalho os autores obtêm uma fotocorrente de  $2,28 \text{ mA/cm}^2$  a  $1,23 \text{ V vs. RHE}$ , o que é 3,9 vezes maior que o de  $\text{TiO}_2$ .

A recombinação de portadores de carga é uma das principais limitações no processo fotocatalítico. A dopagem incorporada com metais e não metais possui a capacidade de subjugar a recombinação de elétrons e buracos foto gerados, garantindo a separação de portadores de carga. Ao mesmo tempo, isso poderia aumentar a captura de fotoenergia, estreitando a lacuna de banda do TiO<sub>2</sub> (PEIRIS et al., 2021). De acordo com os estudos espectroscópicos resolvidos no tempo, quase 90% dos elétrons e buracos são recombinados imediatamente após a fotoexcitação, deixando para trás apenas 10% dos portadores de carga para a continuação do processo fotocatalítico (GUO et al., 2019; SCHNEIDER et al., 2014). Isso é comum para a maioria dos materiais semicondutores, incluindo TiO<sub>2</sub> puro. Além da recombinação direta do portador de carga, é investigado que há grupos Ti<sup>4+</sup>OH na superfície do TiO<sub>2</sub>, funcionando como centros de captura de elétrons e são convertidos em espécies Ti<sup>3+</sup>OH (Eq. 4). Depois disso, Ti<sup>3+</sup>OH tende a atrair buracos e se comporta como centros de recombinação (SCHNEIDER et al., 2014; ANPO et al., 1985; DI VALENTIN et al., 2006).



### 3.1.6. Formas para melhorar a absorção de radiação e aumentar a eficiência

Muito embora o TiO<sub>2</sub> apresente inúmeras vantagens como fotocatalisador fornecendo um conjunto de propriedades materiais favoráveis, a eficiência do TiO<sub>2</sub> é prejudicada por seu amplo *bandgap* de ~3,2 eV que limita a absorção de luz na região UV do espectro solar (~4% da irradiância solar total), reduzindo, por tanto, a eficiência da fotocatalise. Além do mais, o TiO<sub>2</sub> apresenta alta recombinação de portadores de carga, apresentando uma dinâmica desfavorável de transferência de carga foto gerados (MIRONYUK et al., 2020).

Deste modo, com intuito de mitigar esses limites, diferentes abordagens têm sido exploradas para projetar um material mais eficaz, seja com engenharia de forma e facetas dos nanocristais, formação de heterojunções com outros semicondutores ou a deposição de cocatalisadores de metais nobres (Au ou Pt) para aumentar a separação de cargas através da formação de uma barreira *Schottky* interfacial (NALDONI et al., 2019). Em vista disso, é necessário de

alguma maneira alterar o estado químico da superfície do TiO<sub>2</sub> para melhorar a atividade fotocatalítica.

Com base no mecanismo de fotocatalise, as seguintes estratégias básicas de modificação de superfície podem ser identificadas para o desenvolvimento de fotocatalisadores altamente ativos baseados em TiO<sub>2</sub> (MIRONYUK et al., 2020):

- 1) redução da largura do *bandgap* por dopagem;
- 2) camadas de fotossensibilizadores de luz visível em TiO<sub>2</sub> para aumentar a parte disponível do espectro solar;
- 3) criação de heterojunções de superfície para melhorar a dinâmica do portador de carga;
- 4) introdução de cocatalisadores nanométricos para inibir processos de recombinação de cargas superficiais;
- 5) aumento da área de superfície disponíveis para melhorar a atividade fotocatalítica;
- 6) irradiação de faces altamente reativas para aumentar as áreas tensoativas e a capacidade redox.

Uma das estratégias amplamente usada para melhorar a atividade fotocatalítica dos nanomateriais de TiO<sub>2</sub> é modificar suas propriedades com nanoestruturas de metais nobres (NEMNs), tais como Pt, Au, Pd, Rh, e Ag. Este é um método promissor que permite aumentar a absorção de luz visível e a atividade fotocatalítica do nanomaterial (AWAZU et al., 2008; CHIH-CHIEH et al., 2015; PRAKASH et al., 2018). A presença de NEMNs melhoram as propriedades fotocatalíticas, pois, por um lado formam barreiras Schottky na interface que atuam como armadilhas de elétrons para suprimir a recombinação de portadores de carga fotogerada. Por outro lado, a absorção óptica dos nanocompósitos é estendida para a faixa do visível (WEN et al., 2011; NALDONI et al., 2019).

Esse fenômeno, também chamado de “fotocatálise plasmônica”, foi recentemente muito investigado para melhorar a resposta fotocatalítica de semicondutores de óxido metálico formando nanocompósitos com NEMNs sob irradiação de luz UV, bem como uma ampla gama de irradiações de luz visível (PRAKASH et al., 2018). Entretanto, embora metais nobres (particularmente Pt) sejam, de fato, tipicamente mais ativos do que suas contrapartes não nobres, sua adoção questiona o benefício econômico do uso de fotocatalisadores

baseados em  $\text{TiO}_2$  de baixo custo e para aplicação em larga escala (NALDONI et al., 2019).

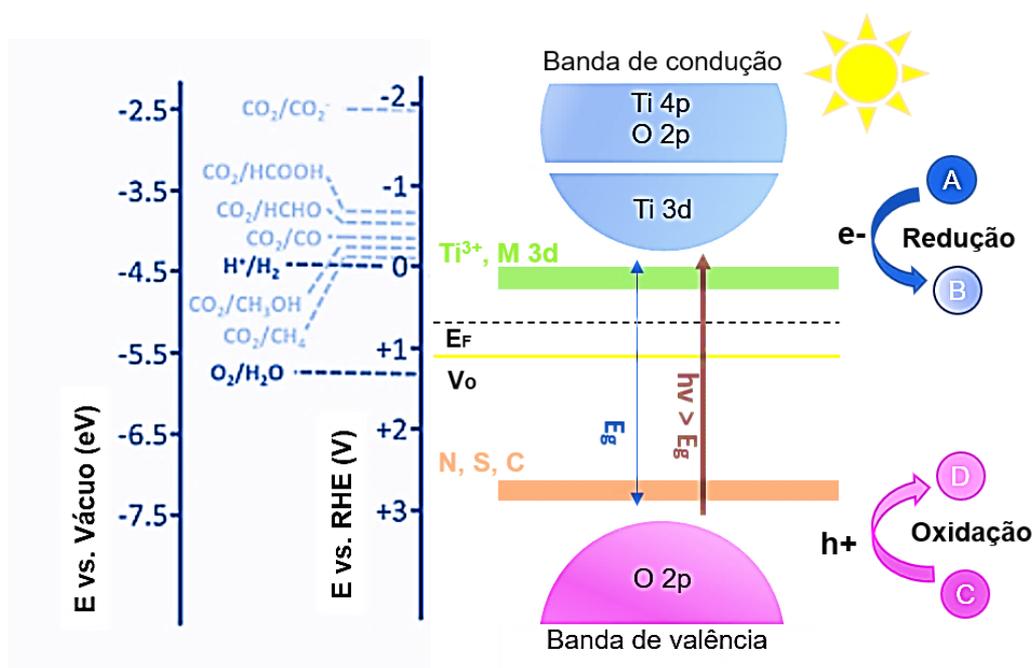
Uma outra maneira de superar a baixa absorção da luz visível é a dopagem dos nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  com átomos externos. A dopagem desses nanomateriais produz  $\text{TiO}_2$  com estruturas eletrônicas modificadas devido a introdução de estados eletrônicos adequados no intra-*bandgap*, modificando a absorção de luz do  $\text{TiO}_2$  e as suas propriedades óticas (MIRONYUK et al., 2020). Existem dois tipos de dopagem, a extrínseca e a intrínseca. As dopagens com átomos externos, ou extrínseca, são geralmente feitas ou com metais de transição (V, Cr, Mn, Fe e Cu) ou com não metais (N, C e S). A dopagem feita com metais de transição introduz átomos substitucionais dentro da estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  para gerar estados eletrônicos 3d em 0,5-1,5 eV abaixo a banda de condução (BC) do  $\text{TiO}_2$ , como mostrado na Fig. 12.

A modificação do  $\text{TiO}_2$  por meio de dopagem metálica pode efetivamente estender o espectro de absorção na faixa da luz visível, melhorando o desempenho fotocatalítico sob a irradiação solar. Numerosos íons metálicos foram investigados como potenciais dopantes, incluindo ferro (GONG et al., 2022), cromo (KERNAZHITSKY et al., 2013), manganês (WANG et al., 2014), cobalto (YOON et al., 2022), etc. A introdução de íons metálicos na estrutura do  $\text{TiO}_2$  pode melhorar a estrutura da banda de energia eletrônica do  $\text{TiO}_2$  e, assim, melhorar o desempenho fotocatalítico pela transferência efetiva de carga dos íons metálicos dopantes para os íons  $\text{Ti}^{4+}$ . Alguns artigos relataram que a dopagem de íons metálicos como  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  no  $\text{TiO}_2$  aumenta o desempenho fotocatalítico resultante (RASHAD et al., 2013).

Por sua vez, a dopagem com não metais (por exemplo, N, C e S) também apresenta grande potencial na formação de fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  eficientes e ativos para luz visível. Este fato ocorre, principalmente, devido à formação de estados eletrônicos 2p acima do BV capazes de produzir transição eletrônica eficiente de transferência de carga para o 3d da BC do  $\text{TiO}_2$  e, assim, proporcionando alta atividade fotocatalítica, como mostrado na Fig. 12. A exemplo disso, foi relatado no trabalho de ASAMI et al. (2001) que a dopagem N produz pós amarelos de  $\text{TiO}_2$  que exibem um desvio para o vermelho do início da absorção óptica até ~500 nm. No entanto, em alguns casos, as espécies N

ou C induzem apenas uma modificação da superfície de  $\text{TiO}_2$  em vez de dopagem em massa (MURPHY, 2006).

Figura 12 - Representação esquemática da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ : seta azul – energia *bandgap* ( $E_g$ ) de  $\text{TiO}_2 \sim 3,0\text{--}3,2$  eV a depender da estrutura cristalina; seta vermelha – absorção de fótons com energia igual ou maior que  $E_g$  e consequente excitação de elétrons ( $e^-$ ) para o BC deixando vacâncias carregadas positivamente, buracos ( $h^+$ ), no BV.  $E_F$  é o nível de Fermi do  $\text{TiO}_2$ . Os estados de energia verde dentro do bandgap do  $\text{TiO}_2$  e próximos ao mínimo do BC podem ser criados devido à presença de vacâncias de oxigênio ( $V_{os}$ ),  $\text{Ti}^{3+}$  e dopantes metálicos 3d (M); *estados laranjas próximos ao máximo de BV podem ser criados após a dopagem com impurezas não metálicas (por exemplo, N, S, C).*



Fonte: adaptado de NALDONI et al., 2018.

A dopagem intrínseca, por sua vez, tem atraído bastante interesse por não haver a introdução de átomos externos, os quais na sua maioria são metais nobres. Nessa dopagem são introduzidas vacâncias de oxigênio ( $V_{os}$ ), ocasionando a formação de centros de  $\text{Ti}^{3+}$  na rede do  $\text{TiO}_2$ . Recentemente, o  $\text{TiO}_2$  preto (do inglês: *Black titania*), obtido intrinsecamente, atraiu muito interesse devido ao seu alto potencial para a absorção do espectro visíveis e infravermelho próximo da luz solar (HU, 2012; WEI et al., 2015), sendo inicialmente produzido por meio de recozimento térmico de precursores de  $\text{TiO}_2$

em altas temperaturas (500 °C ou mais) e sob fluxo de hidrogênio (WANG, 2015; ZHU et al., 2015).

A construção de heterojunções é outra abordagem que auxilia na extensão do espectro de absorção de TiO<sub>2</sub> em direção à região da luz visível. O uso de metais nobres e óxidos semicondutores auxilia na melhoria efetiva da absorção óptica, estabilidade e separação de portadores de carga no fotocatalisador de TiO<sub>2</sub> (LI et al, 2016; PEIRIS et al., 2021). Independentemente do tipo da heterojunção, é importante obter o alinhamento adequado dos *bandgap* e bordas de banda, uma vez que o nível de energia relativo nas junções de interface determina a direção de separação de carga e seu transporte (LETTIERI et al., 2021).

Em seu trabalho sobre o estudo de heterojunções nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub>/ZnO, RUHUA ZHA et al. (2015) sintetizaram as nanoestruturas com morfologias de “pás de ventilador” e ouriços usando o método solvotérmico. A degradação do alaranjado de metila (MO) sob luz UV foi investigada, e um mecanismo foi proposto com base na estrutura de banda. As heterojunções TiO<sub>2</sub>/ZnO mostraram-se eficazes em minimizar a recombinação de portadores de carga foto gerados, com elétrons movendo-se em direção ao TiO<sub>2</sub> e buracos indo para o ZnO. Os elétrons foto gerados reagem com o oxigênio molecular dissolvido, enquanto os buracos são capturados por grupos hidroxila de superfície, gerando radicais hidroxila. Esses radicais atuam como potentes agentes oxidantes na degradação do MO.

Modificar a forma e dimensão da nanoestrutura pode ser útil para ajustar o intervalo de bandas. Entre várias dimensões, nanoestruturas unidimensionais (1D) se destacam devido ao seu alto espectro e confinamento na direção radial (GUPTA et al., 2021; ZHANG et al., 2017; ZHAO et al., 2013). Por essa razão, ao longo das dimensões confinadas, como os eixos x e z, ocorre a geração de partículas quânticas, tais como elétrons, prótons e fônons. Enquanto, ao longo da direção não confinada, como o eixo y, que não está sujeita a restrições dimensionais, ocorreria a transferência dessas partículas quânticas (GUPTA et al., 2021).

Nanoestrutura em 1D indicam que uma de suas dimensões está fora da faixa nano, ou seja, entre 1 e 100 nm, sendo o transporte de portadores de carga permitido ao longo dele. As nanoestruturas 1D do TiO<sub>2</sub> são conhecidas por

exibirem uma grande área específica, absorção/dispersão de luz aprimorada, propriedades de transporte de carga interfacial e alta eficiência de separação de carga. Essas nanoestruturas existem em várias formas/morfologias entre elas os nanobastões (NRs) são densamente compactados, sendo capazes de atuarem como um único cristal podendo estar envolvidos no transporte rápido de elétrons, reduzindo assim as chances de recombinação elétron/buraco (HONG et al., 2018; SANTHI et al., 2019; WATEGAONKAR et al., 2021).

Os NRs de TiO<sub>2</sub> exibem melhores propriedades de superfície e atividade fotocatalítica do que nanopartículas P25 esféricas ou comerciais (NPs) (CHAO, 2012; XU et al., 2015) e outras nanoestruturas 1D de TiO<sub>2</sub>, como nanotubos (NTs) (SHAHREZAEI et al., 2017). Apesar dessas excelentes características, os nanobastões não são muito eficientes devido à sua área de superfície específica relativamente pequena (ZHAO et al., 2018; HONG et al., 2018). Portanto, a fabricação de espécies tridimensionais (3D) de TiO<sub>2</sub> em forma de nanobastões verticais, como estruturas semelhantes a esferulitas, dente de leão e flores, pode ser utilizada para controlar a eficiência.

Essas nanoestruturas em 3D apresentam propriedades fotocatalíticas superiores às nanoestruturas 0D, 1D e 2D devido à sua maior área de superfície (CHAKRABORTY et al., 2022; KUMAR et al., 2020b). Nas últimas décadas, as nanoestruturas hierárquicas em 3D de TiO<sub>2</sub> foram estudadas significativamente devido ao seu maior tamanho, área superficial, porosidade e propriedade aprimorada de dispersão de luz (REDDY et al., 2021; LI et al., 2020). REDDY et al. (2021), em seu trabalho, sintetizam nanopartículas 3D de TiO<sub>2</sub> no formato de nanoflores as quais apresentam uma alta capacitância específica de 804 F g<sup>-1</sup> em uma densidade de corrente de 1 A g<sup>-1</sup>. Os autores demonstram que essa atividade eletroquímica superior da amostra foi alcançada devido à sua atraente morfologia semelhante a uma flor 3D.

A fabricação de fotocatalisadores com uma arquitetura hierárquica nas escalas micro/nanômetro foi identificada como uma excelente maneira de superar vários dos desafios relacionados aos aspectos termodinâmicos e cinéticos de um fotocatalisador (LI et al., 2016). Nanoestruturas hierárquicas são arquiteturas integradas que compreendem subunidades nanoescalares bem ordenadas com arquiteturas de zero, uma, duas ou três dimensões (0D, 1D, 2D, 3D). Isso incluiria nanoestruturas como pontos quânticos, nanofibras, nanorods,

nanofios, nanofolhas, nanoflores, nanoesferas etc., ou uma combinação dessas arquiteturas (ZHU et al., 2011). Uma estrutura hierárquica bem projetada com uma rede porosa interconectada pode facilitar o movimento de reagentes em direção aos sítios ativos localizados nas paredes dos poros, permitindo assim uma melhor difusão. Assim, a incorporação da morfologia e porosidade corretas em nanoestruturas pode contribuir muito para melhorar as propriedades, como melhor captação de luz, melhor cinética de difusão molecular, maior área de superfície e, portanto, um maior número de sítios ativos (REGHUNATH et al., 2021).

Microesferas de  $\text{TiO}_2$  hierárquicas com estrutura dendrítica e unidades nanotubulares foram fabricadas por meio de um método solvotérmico no trabalho de ZHENG et al. (2010). Devido à grande área de superfície e redes transparentes com poros, as microesferas de  $\text{TiO}_2$  produzidas exibiram excelente atividade fotocatalítica e têm grande potencial em diversas aplicações práticas, como células solares, suporte catalítico, tratamento de águas residuais etc. Microesferas de  $\text{TiO}_2$  anatase hierarquicamente estruturadas com facetas  $\{0,0,1\}/\{1,0,1\}$  coexpostas foram preparadas por um método hidrotérmico no trabalho de HUANG et al., 2023. Diferentes metais nobres (Au, Ag, Cu, Pt, Pd) foram usados para a modificação das microesferas. Os autores mostram através de mecanismo que as facetas de cristal  $\{1,0,1\}/\{0,0,1\}$  coexpostas e a modificação de metais nobres aumentaram sinergicamente a separação dos pares elétron-buraco fotogerados.

O impacto da estrutura de superfície na atividade fotocatalítica tem ganhado força devido à sua influência na captura e separação de portadores de carga (LIU et al., 2011; DUDZIAK et al., 2022). O controle detalhado sobre a estrutura de superfície pode ser obtido expondo as facetas específicas do cristal. Como resultado, os elétrons e buracos fotogerados podem ser efetivamente separados entre as diferentes facetas dos cristais semicondutores. O  $\text{TiO}_2$  é o fotocatalisador mais estudado, com as partículas expondo as facetas de cristal  $\{0,0,1\}$ ,  $\{1,0,0\}$ ,  $\{1,0,1\}$ ,  $\{1,1,0\}$ ,  $\{1,1,1\}$  e  $\{1,0,5\}$  (DUDZIAK et al., 2022). Os estudos realizados mostraram que a eficiência do processo fotocatalítico depende fortemente da natureza da faceta cristalina exposta na superfície do fotocatalisador, como mostrado nos estudos feitos por XIANG et al. (2010) e WU et al. (2012) LI et al. (2017) onde os autores notaram que um aumento do

conteúdo de {0,0,1} nas nanopartículas de anatase provocou um aumento na sua atividade fotocatalítica tanto para a divisão da água quanto para a degradação de poluentes orgânicos.

### 3.2. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA CATÁLISE

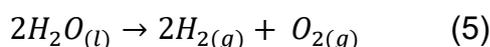
No tempo atual, existem muitos meios para a geração de H<sub>2</sub> a partir de recursos renováveis. Dentre esses processos estão o uso de biomassa por meio de processos termoquímicos e biológicos, e a separação de moléculas de água em seus dois elementos primários, gerando os gases hidrogênio (H<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>) (*water splitting*) seja por termólise, eletrólise ou fotoeletrólise (NIKOLAIDIS, POULLIKKAS, 2017). A biomassa é uma fonte renovável de energia primária derivada de material vegetal e animal, como cultivos e resíduos agrícolas. Embora o CO<sub>2</sub> seja liberado quando a biomassa é utilizada para produzir energia, essa quantidade de emissão gasosa é igual à quantidade que foi absorvida pelos organismos quando ainda estavam vivos (ACAR et al., 2016; NIKOLAIDIS, POULLIKKAS, 2017).

Os métodos termoquímicos e biológicos são os dois modos de produção de hidrogênio a partir da biomassa. Embora os processos biológicos sejam mais benéficos ao meio ambiente, visto que operam em condições amenas, eles fornecem taxas e rendimentos baixos (mol H<sub>2</sub>/mol de matéria-prima) de hidrogênio, dependendo das matérias-primas utilizadas (CETINKAYA et al, 2012; NIKOLAIDIS & POULLIKKAS, 2017). Por outro lado, os processos termoquímicos são muito mais rápidos e oferecem maior rendimento estequiométrico de hidrogênio, sendo a gaseificação uma opção promissora com base em considerações econômicas e ambientais. Em relação às desvantagens, os processos termoquímicos sofrem com as impurezas da matéria-prima e sua disponibilidade sazonal, com a consequente variação no conteúdo de H<sub>2</sub> (NIKOLAIDIS & POULLIKKAS, 2017).

Em contrapartida, a quebra da molécula de água (*water splitting*) é uma reação a qual a água se decompõe em hidrogênio e oxigênio quando exposta a uma fonte de energia, sendo o oxigênio puro o subproduto e o hidrogênio o produto principal. Se a quebra das moléculas de água ocorre por meio de seu aquecimento a altas temperaturas, o processo é chamado de termólise. Embora

o procedimento seja simples, a decomposição da água não é efetuada até que a temperatura esteja muito alta, geralmente acima de 2500 °C, o que implica em um grande consumo de energia (HOSSEINI & WAHID, 2020).

Uma outra maneira pela qual a reação pode suceder é através da passagem de corrente elétrica pela água, processo este chamado de eletrólise. A eletrólise pode ocorrer por meio de qualquer fonte elétrica, incluindo energia da rede elétrica, energia solar fotovoltaica, energia eólica, hidrelétrica ou nuclear (NIKOLAIDIS & POULLIKKAS, 2017). Uma unidade de eletrólise ou eletrolisador típico consiste em um cátodo e um ânodo imersos em um eletrólito onde, geralmente, após a aplicação da corrente elétrica, a água se divide e o hidrogênio é produzido no cátodo enquanto o oxigênio é produzido no lado do ânodo via a seguinte reação:



Quando a quebra das moléculas de água via eletrólise acontece fotoquimicamente o processo é conhecido com fotoeletrólise. A fotoeletrólise, em geral, é efetuada quando a energia da luz solar é absorvida por fotocatalisadores (materiais semicondutores), encadeando um processo de oxirredução que provoca a decomposição da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Particularmente, se um fóton com energia maior ou igual à de *bandgap* do semicondutor atinge a superfície semicondutora do ânodo, um par elétron-buraco é gerado e separado pelo campo elétrico entre o semicondutor e o eletrólito (NIKOLAIDIS & POULLIKKAS, 2017). Pode-se dizer que a fotoeletrolise foi uma das primeiras tecnologias a se utilizar da fotocatalise (fotoeletrocatalise), sendo os primeiros estudos iniciados por Fujishima e Honda em 1972 (FUJISHIMA & HONDA, 1972).

A divisão da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> usando luz solar atraiu muita atenção devido à abundância de recursos, água e luz solar. O critério mais importante é o alinhamento do *gap* eletrônico do material fotossensível com o potencial redox da água. Uma das maneiras mais promissoras de se utilizar a energia solar para a *water splitting* é a fotocatalise (WANG et al., 2018). Processos fotocatalíticos heterogêneos que empregam materiais semicondutores em pó possuem várias

vantagens sobre os sistemas fotoeletroquímicos, incluindo maior simplicidade e menor custo (ABE, 2013).

Embora seja uma área promissora existem muitos desafios a serem superados principalmente em relação a obtenção de um fotocatalisador eficiente. Os maiores problemas envolvendo os inúmeros sistemas fotocatalíticos, baseados em diversos semicondutores de óxido metálico já desenvolvidos, incluem a baixa absorção do espectro solar, altas taxas de recombinação elétron/buraco e alto custo do material. Por esse motivo essa área precisa ser explorada a fim de se obter sistemas mais eficazes e que possam ser empregados em larga escala.

### **3.2.1. Fotocatálise**

A fotocatálise é resultante de dois processos: o fotoquímico e o catalítico. Processos fotoquímicos ocorrem da mesma maneira que a fotossíntese, se utilizando da luz do sol como fonte de energia para as reações (WANG et al., 2018; HIGASHIMOTO, 2019). Já a catálise é um processo em que a taxa de uma reação química é aumentada pela adição de uma substância conhecida como catalisador mediante a redução da energia de ativação da reação sem ocorrer o consumo da substância (IUPAC, 1976; PAULINO, 2015).

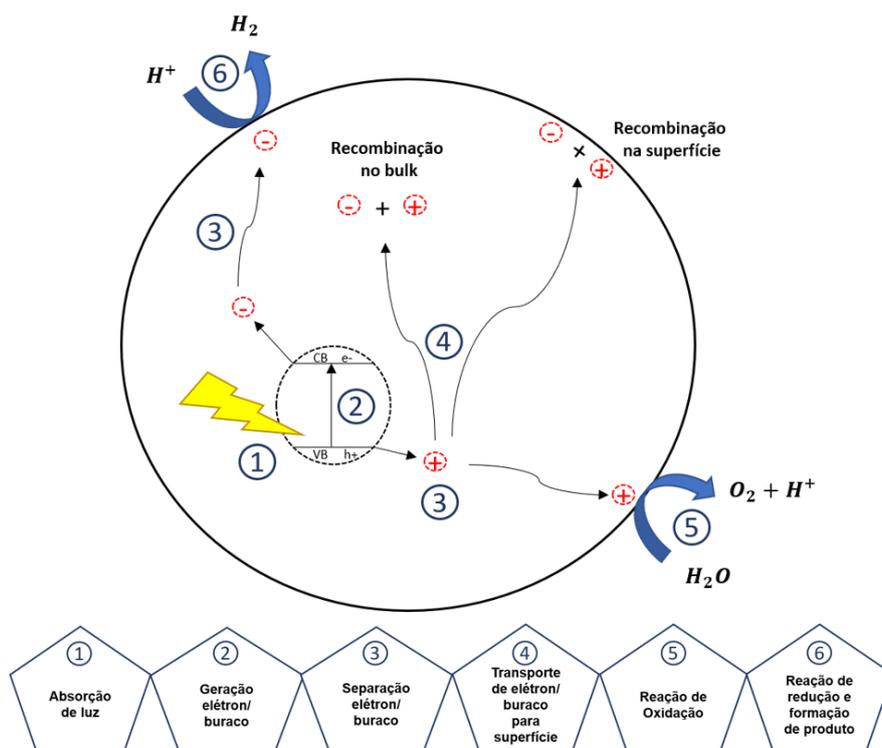
A quebra fotocatalítica da água é considerada uma fotossíntese artificial, onde a energia da luz é convertida em energia química, através da reação de divisão das moléculas de água, a qual promove o acúmulo de energia livre de Gibbs. Em geral, o sistema fotocatalítico requer reagente, fotocatalisador, fotorreator e fornecimento de luz para gerar hidrogênio. O reagente pode ser a água pura ou meio aquoso contendo reagente de sacrifício e no sistema não há a presença de um circuito elétrico contendo catodo e anodo, diferentemente de um processo fotoeletroquímico (FAJRINA & TAHIR, 2019).

O fotocatalisador, que tem como base um semicondutor por possuírem propriedades eletrônicas essenciais para o processo, deve absorver fótons (seja no infravermelho, ultravioleta ou visível), de modo que quanto maior for o comprimento de onda desses fótons maior a eficácia na captação da energia emitida pela luz solar. Para uma maior produtividade na obtenção de hidrogênio, é necessária uma interação eficiente entre luz, catalisador e reagentes

(ETACHERI et al., 2010; WANG et al., 2020). Normalmente, o semiconductor do fotocatalisador possui uma BV e em uma BC, que são separados um do outro por uma banda de energia proibida chamado de *bandgap* ( $E_g$ ).

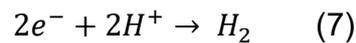
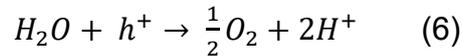
A fotocatalise começa com a absorção de luz de energia maior ou igual ao *bandgap* do fotocatalisador utilizado ( $h\nu > E_g$ ) provocando a excitação de elétrons na banda de valência preenchida diretamente para a banda de condução vazia, o que resulta no surgimento de um par  $e^-/h^+$ , como ilustrado na Fig. 13. Os elétrons foto-gerados estão envolvidos no processo de redução enquanto os buracos são consumidos no processo de oxidação (FAJRINA & TAHIR, 2019). São ao todo quatro processos principais, os quais se iniciam com a coleta de luz (estágio 1), seguido da excitação de carga (estágio 2), separação e transferência de carga do *bulk* para a superfície do material (estágio 3 e 4) e reações catalíticas de superfície (oxidação e redução) (estágio 5 e 6), como representado na Fig. 13.

Figura 13 - Mecanismo de fotocatalise da water splitting para produção de hidrogênio.

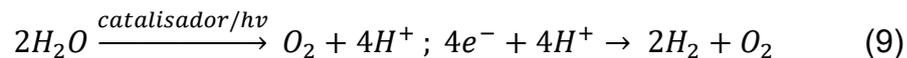
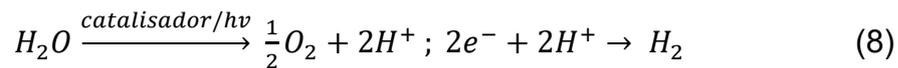


Fonte: adaptado de FAJRINA & TAHIR, 2019.

A reação de oxidação envolve a decomposição de água em  $H^+$  enquanto que na reação de redução o  $H^+$  ganha elétrons para produzir  $H_2$ , conforme mostrado na Eq. (6) e (7) respectivamente (ACAR et al., 2014; WEN et al., 2017). Além disso, a reação redox na superfície do fotocatalisador ocorre quando os potenciais de redução e oxidação estão acima e abaixo dos níveis de CB e VB, respectivamente.



A *water splitting* é um processo multieletrônico e endotérmico (ACAR et al., 2014). Além do mais, a transformação da água para  $H_2$  e  $O_2$  requer uma fonte de energia para superar a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta H^0 = 238 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (MAEDA, 2011), a qual será necessária para reorganizar os elétrons de valência da água durante a formação de  $H_2$  e  $O_2$ . A Eq. (8) apresenta a reação geral de dissociação da água e a Eq. (9) a reação total da *water splitting*.



Quando um semicondutor é exposto a luz com energia maior do que  $E_g$ , estimulando os elétrons irem para a BC e deixarem a BV, os elétrons e buracos fotoinduzidos se movem livremente, podendo ser deslocalizados dentro do semicondutor. Isso pode fazer com que os elétrons atinjam rapidamente o equilíbrio interno dentro do nível de energia em vez de atravessar o *bandgap*, uma vez que o tempo de relaxamento na banda de condução é mais curto se comparado com o tempo de atravessar o *bandgap*, conforme mostrado na Fig. 14 (LIU et al., 2014; SHEHZAD et al., 2018).

Sob irradiação de luz com energia maior que  $E_g$ , a força motriz termodinâmica máxima de elétrons e buracos para induzir reações fotocatalíticas são explicados nas Eqs. (10), (11) e (12). No entanto, quando o semicondutor está em equilíbrio térmico ( $\Delta H^0 = 0$ ),  $\Delta G$  torna-se zero, resultando em força líquida zero para iniciar a reação fotocatalítica. Isso indica que o calor não é a força

motriz para a geração de pares de elétrons/ buracos. Assim, para fotocatalise, a energia de reação é a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) fornecida por irradiações de luz para induzir a fotorreação (BUDAMA et al., 2018; TAKATA & DOMEN, 2019).

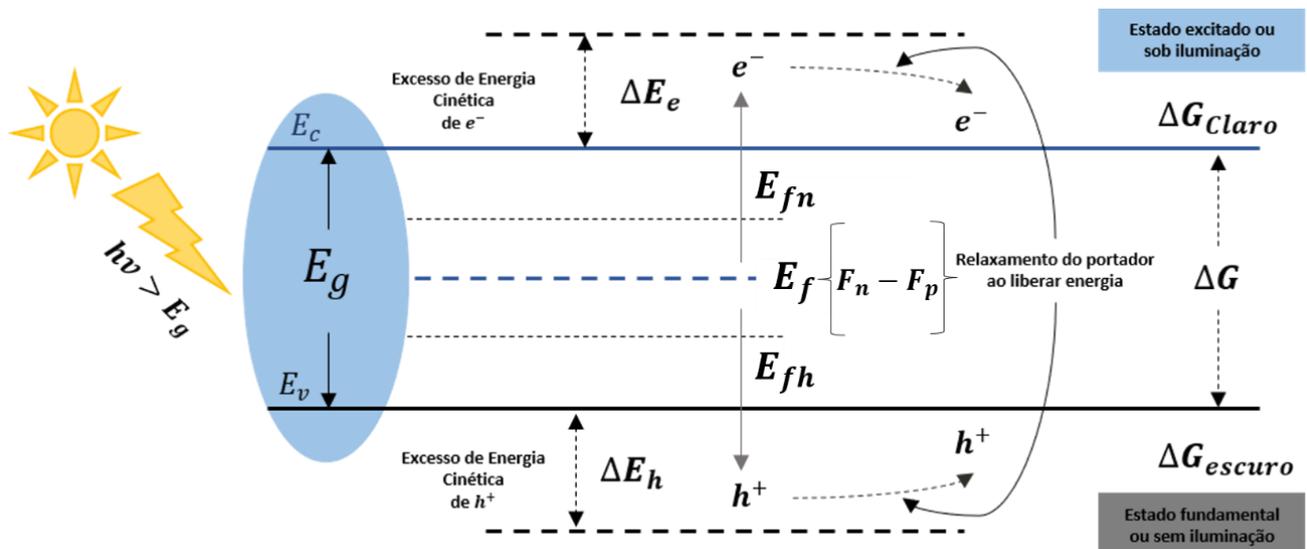
$$F_n = E_c + k_B T \ln \frac{n}{N_c} \quad (10)$$

$$F_p = E_v + k_B T \ln \frac{p}{N_v} \quad (11)$$

$$\Delta G = -|F_n - F_p| = -E_g - k_B T \ln \frac{np}{N_v N_c} \quad (12)$$

onde  $E_c$  e  $E_v$  são BC mínimo e maior nível de energia do BV, respectivamente,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta,  $N_c$  e  $N_v$  são densidades efetivas de estados em BC e BV, n e p são concentrações de portadores de elétrons e buracos, respectivamente.

Figura 14 - Termodinâmica e energia livre de Gibbs (G) do fotocatalisador com luz e sem luz.



Fonte: adaptado de FAJRINA & TAHIR, 2019.

Os elétrons e buracos fotogerados podem contar com diversos destinos. Os mesmos, por exemplo, podem ser separados e transitar dentro de suas respectivas bandas, seja por migração ou difusão, ficando disponíveis para reagir com as diversas espécies redox no sistema. A priori, este é o processo desejado para que a reação fotocatalítica ocorra, entretanto, existem diferentes

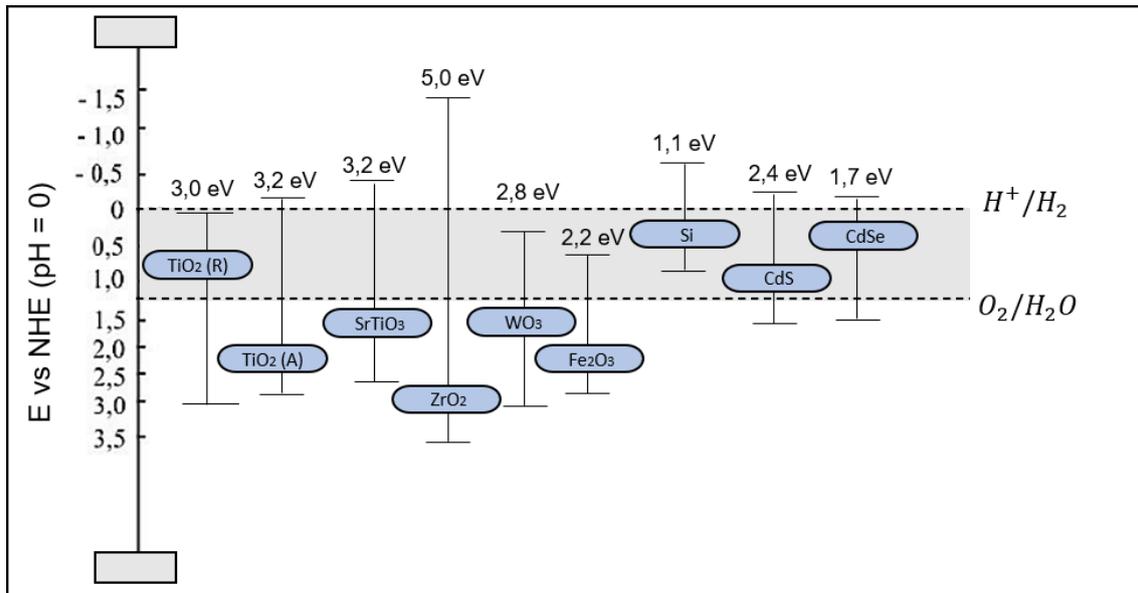
espécies redox no meio reacional que irão competir pelos portadores de cargas ( $e^-/h^+$ ), de modo que subprodutos podem ser gerados (ZHANG et al., 2015; ZHAO et al., 2017).

Por outro lado, um processo concorrente ao anterior ocorre. Nele, os pares elétrons/buracos fotogerados também podem se recombinar seja por transições diretas banda/banda ou por estados de armadilhas localizadas na superfície e no *bulk* (QIAN et al., 2018). Portanto, a recombinação dos portadores de carga fotogerados diminui a eficiência do fotocatalisador. Do ponto de vista do semicondutor, o máximo de eficiência da reação fotocatalítica é alcançado quando todos os portadores de carga fotogerados reagem com as espécies redox mais rápido do que se recombinam (FU et al., 2018; QIAN et al., 2018).

Por outro lado, para que a reação da *water splitting* seja termodinamicamente possível, é necessário que o semicondutor possua bandas de energia localizadas adequadamente. Primeiramente, sua banda de condução deve estar situada a um potencial mais negativo do que o potencial de redução de  $H^+/H_2$  (0 eV com respeito ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) a pH = 0), enquanto a banda de valência deve estar posicionada mais positivamente do que o potencial de oxidação de  $O_2/H_2O$  (+1,23 eV vs NHE a pH=0) (FU et al., 2018; IDRIS, 2019). Desta maneira, o *band gap* teórico mínimo para que ocorra a reação de dissociação da água, separando  $H_2O$  em  $H_2$  e  $\frac{1}{2} O_2$  é de 1,23 eV (JI et al., 2018; YAN et al., 2018).

A Fig. 15 apresenta a posição das bandas de energia de diferentes semicondutores em relação ao potencial redox da água. Observa-se que vários compostos, tais como o  $TiO_2$  (Anatase),  $SrTiO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$  e  $CdSe$ , possuem estruturas de bandas apropriadas para a reação de *water splitting*. Como destaque, o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) apresenta excelente estabilidade química em meio aquoso e posicionamento adequado das bandas de valência e condução, o que o torna um fotocatalisador promissor para a reação de dissociação da água (TIAN et al., 2017; QIAN et al., 2018; HIGASHIMOTO, 2019). Em contrapartida, percebe-se que a posição de banda do  $Fe_2O_3$  não está situada adequadamente em relação ao potencial redox da água e que o *bandgap* do Si é menor que o mínimo teórico para reduzir e oxidar a água (1,23 eV) de modo que esses semicondutores não apresentam nenhuma atividade fotocatalítica para a reação da dissociação da água.

Figura 15 - Bandas de energia de diferentes semicondutores e sua relação com o potencial redox da água em pH = 0.



Fonte: o autor.

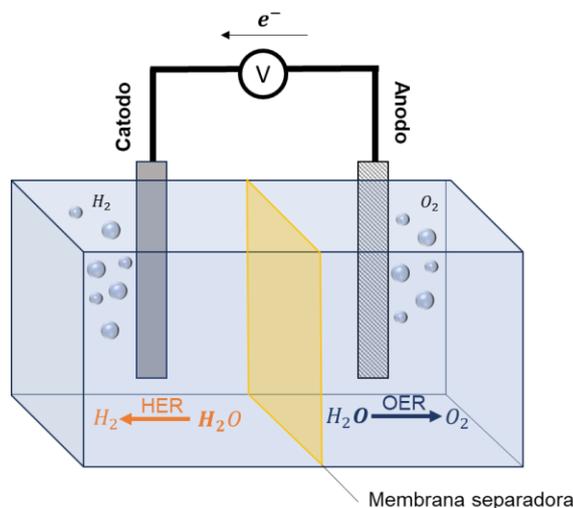
### 3.2.2. Eletrocatalise

A eletrocatalise combina conceitos de duas outras áreas: a eletroquímica e a catálise. O termo “eletrocatalise” é usado para a catálise heterogênea de reações de transferência de carga que ocorrem em uma interface eletrodo-eletrólito. Tal processo é representado na Fig. 16. As taxas dessas reações são influenciadas pela natureza do substrato (eletrodo), pela presença de um campo elétrico na interface eletrodo-eletrólito e pela natureza do eletrólito (PLETCHER, 1984; PAUL et al., 2021). Como qualquer outra reação química, a entrada de energia é necessária para superar a barreira em processos eletroquímicos para produzir hidrogênio a partir da água, o que é chamado de sobrepotencial ( $\eta$ ).

A técnica de divisão eletroquímica da água consiste na reação de evolução do hidrogênio (HER) no cátodo e na reação de evolução do oxigênio (OER) no ânodo, respectivamente, como mostrado na Fig. 16. Durante a reação de divisão da água, o eletrocatalisador desempenha três funções principais: (1) estabilizar elétrons e lacunas da recombinação, (2) fornecer locais de adsorção para moléculas de hidrogênio e oxigênio e (3) reduzir a energia de ativação para oxidação e redução da água (SULTAN et al., 2019; PAUL et al., 2021). Um

eletrocatalisador com alta área de superfície, maior condutividade e excelente estabilidade no meio eletrolítico é capaz de realizar as etapas mencionadas, aumentando a sustentabilidade das atividades HER e OER em qualquer meio.

Figura 16 - Representação esquemática de um sistema de eletrocatalise para a produção de hidrogênio.



Fonte: a autora (2024)

Tanto a reação de evolução de hidrogênio quanto a reação de evolução de oxigênio requerem catalisadores adequados para minimizar os sobrepotenciais objetivando produções eficientes de  $H_2$  e  $O_2$  (ZHU et al., 2019). Metais nobres como Pt, Ru e Pd são eletrocatalisadores ideais para a HER em termos de sobrepotencial. No entanto, o alto custo e a escassez os tornam escolhas impraticáveis, e a busca por eletrocatalisadores baratos é de fato uma área ativa de pesquisa (EFTEKHARI et al., 2017). Sendo assim, vários catalisadores a base de metais e livres de metais tem sido estudados, como o trabalhos de Qiu et al. (2019), no qual os autores desenvolveram um eletrocatalisador bimetálico (Ru, Cu) baseado em MOF (Estruturas metal-orgânicas), onde as partículas de Ru foram isoladas pelo Cu e ligantes orgânicos (ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico- $H_3BTC$ ). O material obtido possuía macroporos e mesoporos com uma distribuição fina de NPs de Ru sobre a superfície. Essas propriedades únicas permitiram que o eletrocatalisador atingisse uma alta densidade de corrente de  $25 \text{ mA/cm}^2$  em um sobrepotencial de  $22,7 \text{ mV}$  com um alto TOF ( $1,79 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}$  a

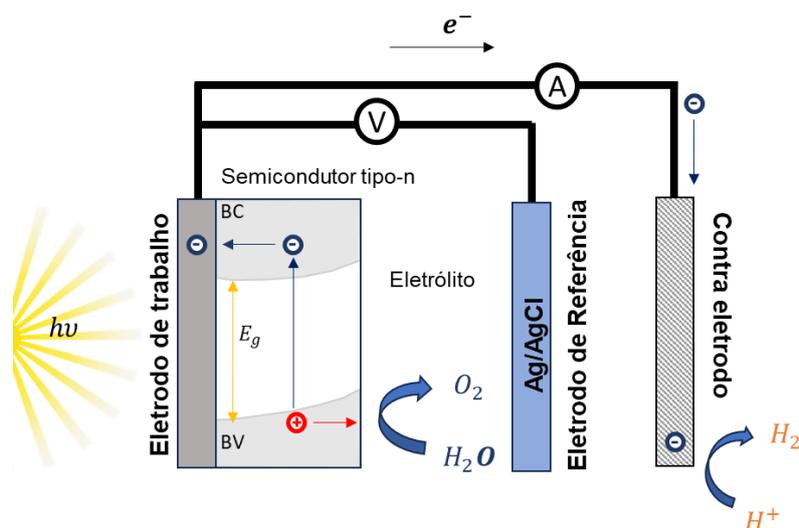
25 mV) que é quase o dobro em comparação com o Pt/C comercial para atividade HER.

### 3.2.3. Fotoeletrocatalise

A fotoeletrocatalise (PEC) da água, é uma forma limpa e sustentável de produzir hidrogênio, pois utiliza efetivamente a energia solar para fornecer o potencial termodinâmico de 1,23 V (CHATTERJEE et al., 2022) necessário para a divisão da água. Dessa forma, a energia solar pode ser armazenada como energia química em hidrogênio e, portanto, é uma tecnologia alternativa de coleta e armazenamento de energia (FERNANDEZ-IBANEZ et al., 2021). Entre os dispositivos de divisão de água fotoeletroquímica (solar), as células PEC contêm pelo menos um eletrodo de absorção de luz (geralmente um único semicondutor ou dois semicondutores em heterojunção) em sua forma mais simples (CHATTERJEE et al., 2022). O processo é assistido eletricamente usando um potencial externo, um suporte eletricamente condutor para o fotocatalisador conectado a um contra-eletrodo. Comparado à fotocatalise, o PEC aumenta a eficiência da produção de hidrogênio devido à prevenção da recombinação de carga entre pares de elétrons-buracos fotogerados graças ao potencial elétrico aplicado (LE BAHERS & TAKANABE , 2019).

A PEC consiste na imobilização de um fotocatalisador em um eletrodo que atuará como fotoanodo ou fotocátodo. No caso de um fotoanodo, quando a energia da radiação incidente é igual ou maior que a energia da banda proibida ( $h\nu \geq E_g$ ), um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, dando origem à geração de pares elétron-buraco. Um potencial de ânodo externo ou potencial de célula ou uma densidade de corrente constante ( $j$ ) é aplicada usando uma fonte de alimentação (FERNANDEZ-IBANEZ et al., 2021). Isso permite controlar o nível de Fermi de um semicondutor e, portanto, a flexão de banda, levando a uma separação eficiente dos pares  $e_{BC}^-/h_{BV}^+$  e reduzindo sua recombinação. Enquanto o  $h^+$  migra para a superfície do semicondutor para oxidar a água e produzir oxigênio, os elétrons fotogerados são transferidos para o contraeletrodo por meio de um circuito externo e reduzem os íons  $H^+$  contidos na solução gerando  $H_2$  (CHEN & JARAMILLO, 2010), como equacionado nas Eq. (6), (7), (8) e (9). O processo é exemplificado na Fig. 17.

Figura 17 – Representação da fotoeletrocatalise usando um semicondutor tipo-n para produção de Hidrogênio via water splitting.



Fonte: a autora (2024)

Para que a decomposição PEC direta da água ocorra, vários critérios importantes devem ser atendidos simultaneamente: o sistema semicondutor deve gerar voltagem suficiente após a irradiação para dividir a água; o *bandgap* deve fazer uso eficiente do espectro solar; os potenciais de borda de banda nas superfícies devem abranger os potenciais redox de hidrogênio e oxigênio; o sistema deve exibir estabilidade de longo prazo em eletrólitos aquosos; e, finalmente, a transferência de carga da superfície do semicondutor para a solução deve ser seletiva para a divisão da água, ao invés da corrosão, o suficiente para reduzir as perdas de energia devido ao sobrepotencial cinético (CHEN & JARAMILLO, 2010).

### 3.2.4. Parâmetros de controle de fotoeletrocatalise

A eficiência geral da transformação da energia solar para hidrogênio (STH) é o parâmetro mais importante para caracterizar um dispositivo PEC sobre condições de potencial zero. Os próprios sistemas de materiais são, na verdade, caracterizados pela maior eficiência STH que registraram; é o único valor pelo qual todos os dispositivos PEC podem ser classificados de forma confiável uns em relação aos outros (CHEN et al., 2013). Dizer que o potencial é zero significa que não há tensão aplicada entre o eletrodo de trabalho (WE) e o contraeletrodo

(CE), e toda a energia no processo de divisão da água está sendo fornecida apenas pela luz solar (SARASWAT et al., 2018).

Para processos diretos de conversão de energia solar para hidrogênio, a eficiência de STH é definida como energia química do hidrogênio produzido dividida pela entrada de energia solar da luz solar incidente no processo. A energia química do hidrogênio produzido pode ser calculada a partir da taxa de produção de hidrogênio (mmol H<sub>2</sub>/s) multiplicada pela mudança na energia livre de Gibbs por mol de H<sub>2</sub> ( $\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ/mol}$  a 25 °C) (CHEN & JARAMILLO, 2010). No denominador da definição STH, a entrada de energia solar da luz solar é a densidade de potência de iluminação incidente ( $P_{\text{total}}$ , em unidades de mW/cm<sup>2</sup>) multiplicada pela área do eletrodo iluminado (cm<sup>2</sup>). A fonte de iluminação deve corresponder de perto à forma e intensidade do padrão Air Mass 1.5 Global (AM 1.5 G) G173. A definição padrão para STH em relação a operações de dispositivos sob operações ocorrendo a um sol pode ser expressa pela Eq. 13.

$$STH = \left[ \frac{(\text{mmol H}_2/\text{s}) \times (237000 \text{ J/mol})}{P_{\text{Total}}(\text{mW/cm}^2) \times \text{Área}(\text{cm}^2)} \right] \quad (13)$$

A Eq. 13 calcula a potência de saída (numerador) com base na medição direta da taxa real de produção de H<sub>2</sub> por meio de um método analítico, que pode ser cromatografia gasosa ou espectrometria de massa (CHEN et al., 2013; SARASWAT et al., 2018). Alternativamente, a Eq. 14 usa a relação de que a potência é o produto da voltagem, corrente e da eficiência de Faraday para a evolução do hidrogênio ( $\eta_F$ ).

$$STH = \left[ \frac{J_{\text{SC}} (\text{mA/cm}^2) \times (1,23 \text{ V}) \times \eta_F}{P_{\text{Total}}(\text{mW/cm}^2)} \right] \quad (14),$$

em que  $j_{\text{sc}}$ , mA/cm<sup>2</sup>) é a densidade de fotocorrente de curto-circuito (normalizada para a área do eletrodo iluminado) e 1,23 V é o potencial de divisão termodinâmica da água (DE0 a 25 °C). A eficiência faradaica ( $\eta_F$ ) descreve a seletividade geral de um processo eletroquímico e é definida como a quantidade (mols) de produto coletado em relação à quantidade que poderia ser produzida a partir da carga total passada, expressa como uma fração ou uma porcentagem (KEMPLER & NIELANDER et al., 2023).

A aplicação de um potencial entre os eletrodos de trabalho e de contraeletrodo requer um novo valor de eficiência diferente do STH, uma vez que tal valor não reflete um verdadeiro processo de conversão solar em hidrogênio. Isso leva a definição de uma "eficiência de fóton para corrente de potencial aplicado" (ABPE), calculada com a Eq.15. Aplicar um potencial geralmente aumenta a corrente extraída do dispositivo. No entanto, deve-se considerar que aplicar um potencial acima do potencial de divisão termodinâmica da água (1,23 V) levanta dúvidas sobre se o PEC nessas condições é realmente mais vantajoso do que a eletrólise padrão no escuro. Embora a medição ABPE não seja uma verdadeira medição da conversão da energia solar em hidrogênio, ela funciona como uma medida de diagnóstico no desenvolvimento de materiais (CHEN & JARAMILLO, 2010).

$$ABPE = \left[ \frac{J_{ph} (mA/cm^2) \times (1,23 - |V_b|)(V) \times \eta_F}{P_{Total}(mW/cm^2)} \right] \quad (15)$$

onde  $J_{ph}$  é a densidade de fotocorrente obtida sob uma polarização aplicada  $V_b$ . Outro parâmetro importante é a eficiência incidente de fóton para corrente (IPCE). Ele descreve a fotocorrente coletada por fluxo de fótons incidente como uma função do comprimento de onda da iluminação. Em um sistema PEC, o IPCE é geralmente obtido por meio de uma medição de cronoamperometria (potenciostática) (CHEN & JARAMILLO, 2010). O IPCE leva em conta as eficiências dos três processos fundamentais envolvidos no PEC: absorbância de fótons, definida como a fração de pares elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ) gerados por fluxo de fótons incidente ( $\eta_{e^-/h^+}$ ), transporte de carga para a interface sólido-líquido ( $\eta_T$ ) e a eficiência da transferência de carga interfacial ( $\eta_I$ ). O IPCE, calculado pelas Eq. (16) e (17), é uma métrica valiosa, pois expressa a eficiência do dispositivo em termos de "elétrons extraídos por fótons incidentes".

$$IPCE = \eta_{e^-/h^+} \eta_T \eta_I \quad (16)$$

$$IPCE = \left[ \frac{J_{ph} (mA/cm^2) \times 1239,8 (V \times nm)}{P_{mono}(mW/cm^2) \times \lambda(nm)} \right] \quad (17)$$

onde  $1239,8 \text{ V nm}$  representa uma multiplicação da constante de Planck ( $h$ ) e  $c$  (velocidade da luz),  $P_{\text{mono}}$  é a iluminação calibrada e monocromática e  $\lambda$  é o comprimento de onda no qual esta potência de iluminação é medida.

Para entender o desempenho inerente de um material, muitas vezes é útil subtrair essas perdas e medir a eficiência com base apenas nos fótons absorvidos. Tal parâmetro é conhecido como eficiência fóton-corrente absorvida (APCE), que descreve a fotocorrente coletada por fóton incidente absorvido. APCE é sinônimo de eficiência quântica interna (IQE), e é representada pelas Ed. (18) e (19). Essa é uma quantidade particularmente útil para medir ao estudar filmes finos, pois ajuda a determinar o equilíbrio ideal entre o comprimento máximo do caminho para absorção de fótons versus a distância mínima efetiva de transporte  $e^-/h^+$  dentro do material.

$$APCE = IQE = \frac{IPCE}{\eta_{e^-/h^+}} = \eta_T \eta_I \quad (18)$$

$$APCE = \left[ \frac{|J_{ph} \text{ (mA/cm}^2\text{)}| \times 1239,8 \text{ (V x nm)}}{P_{\text{mono}} \text{ (mW/cm}^2\text{)} \times \lambda \text{ (nm)} (1-10^{-A})} \right] \quad (19)$$

em que  $A$  é a absorvância definida por  $\eta_{e^-/h^+}$  e é estimada pela Lei de Beer.

Diversos designs inovadores de PEC foram desenvolvidos para alcançar a divisão eficiente de água sob luz visível. Semicondutores como o  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  atraíram grande atenção devido à sua ampla faixa de absorção de luz e alta eficiência teórica de STH sob iluminação solar (SARASWAT et al., 2018). May et al. (2015), por exemplo, atingiram uma eficiência impressionante de 14% de STH na divisão de água para produzir  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , utilizando um material semiconductor de alto desempenho. O trabalho foi feito utilizando  $\text{AlInP}$  dopado com  $\text{GaInP}$  e um fotocatalisador em camadas ultrafinas de óxido/ $\text{PO}_x$  (<2 nm). Em outro estudo, KANG et al. (2017) demonstraram um fotoeletrodo ultrafino de  $\text{GaAs}$  com um potencial de início de 1,022 V (vs RHE) e densidade de fotocorrente de 23,1  $\text{mA/cm}^2$ . No trabalho, os autores apresentam um STH para a divisão de água de 13,1% a qual foi demonstrada conectando um fotocátodo p-n de  $\text{GaAs}$  e um fotoanodo n-p de  $\text{GaAs}$ .

Em relação ao  $\text{TiO}_2$  a Tabela 10 resume o desempenho de fotoanodos à base de  $\text{TiO}_2$  sob condições padrão, com filtro AM 1,5G e  $100\text{mWcm}^{-2}$ . Tal

fotocatalisador possui densidades de corrente entre  $J_{abs} = 1,25$  a  $1,86 \text{ mA cm}^{-2}$ , onde o limite teórico para o fator de conversão solar-para-hidrogênio (%STH) é 2,2% (fase rutilo) e 1,3% (fase anatase) (MANZOLI et al., 2020). No trabalho de Wang et al. (2019), os autores relataram um fotoanodo CdS/TiO<sub>2</sub> NTA o qual exibiu um desempenho PEC muito melhorado na divisão de água, atingindo densidade de fotocorrente e eficiência de conversão de STH de  $4,56 \text{ mA/cm}^2$  a  $1,23 \text{ V vs. RHE}$  e 5,61%, respectivamente. Enquanto isso, WOO & SUNG (2016) investigaram o desempenho de filmes de titânia (TiO<sub>2</sub>) dopada com Ti e N na PEC para divisão da água sob luz solar, obtendo um STH de 0.68%. Muitos são os desafios a serem enfrentados para melhorar a performance do TiO<sub>2</sub> na fotoeletrocatalise obtendo melhores eficiências no processo de transformação da energia solar em energia química através do hidrogênio.

### 3.3. MÉTODOS DE SÍNTESE

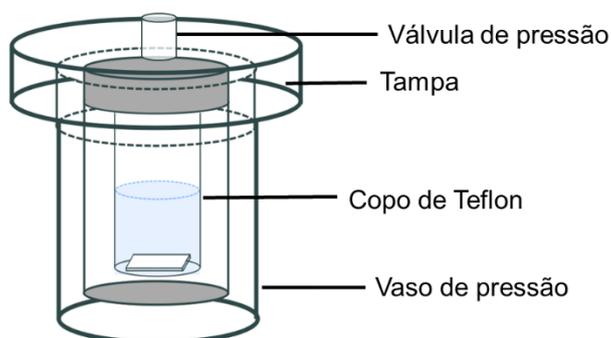
O uso de materiais nanoestruturados permitiram uma considerável melhora de suas propriedades químicas e físicas se comparados com suas contrapartes macro. Deste modo, para uma maior eficiência na fotocatalise é desejado o uso de nanomateriais, uma vez que, eles possuem uma maior área superficial e um menor caminho para a difusão dos portadores de cargas fotogerados (TAHIR et al., 2020). Nas últimas décadas, muitos métodos têm sido relatados para a produção de materiais nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>, como por exemplo, os solvotérmicos (MAMAGHANI et al., 2019), decomposição química a vapor (CVD) (IWAMURA et al., 2020), por microemulsões (CHEN et al., 2014), usando a hidrólise de TiCl<sub>4</sub> ou alcóxidos (RAB et al., 2018), *sputtering* (MEYMIAN et al., 2019), pelo processo sol-gel (NATEQ & CECCATO, 2019), processos eletroquímicos (WANG et al., 2019) e métodos hidrotermais (MAMAGHANI et al., 2019; XINLI et al., 2019).

Nos últimos anos, os métodos hidrotermais vêm ganhando evidência, principalmente pelo fato de uma série de materiais poderem ser sintetizados sob condições de baixa pressão e temperatura ( $T < 350^\circ\text{C}$  e  $P < 100 \text{ Mpa}$ ) se comparado com outros métodos (SUCHANEK & RIMAN, 2006; DARR, et al., 2017). A síntese hidrotermal é um processo homogêneo ou heterogêneo que tem com intuito de cristalizar materiais diretamente da solução. Entretanto, esse

termo também é usado para descrever processos conduzidos em condições ambientes. As sínteses geralmente ocorrem à pressão autógena, que corresponde à pressão de vapor saturado da solução na temperatura e composição especificadas da solução hidrotérmica (YANG & PARK, 2019).

O método hidrotermal possui como sistema reacional uma solução aquosa em um recipiente especial de reação, como mostrado na Fig. 18), o qual precisa ser fechado para criar um ambiente de reação de alta temperatura e pressão. A reação ocorre sob aquecimento do sistema e pressurização (ou a pressão de vapor gerado por ele mesmo). O processo dissolve e recristaliza uma substância pouco solúvel ou insolúvel em condições normais. As etapas gerais de preparação do método hidrotérmico são mostradas na Fig. 19.

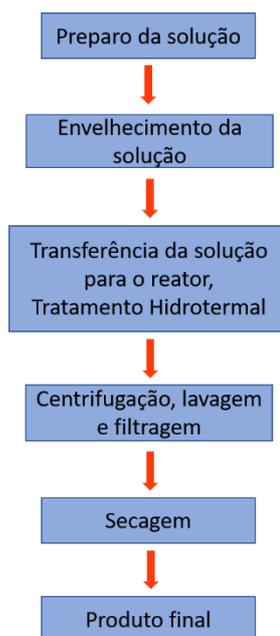
Figura 18 - Esquema de equipamento típico do método hidrotermal.



Fonte: a autora (2024)

As principais etapas do crescimento cristalino sob condições hidrotermais são: primeiro os reagentes são dissolvidos no meio hidrotermal entrando na solução na forma de íons ou grupos moleculares; em sequência, os íons ou moléculas são separados pela diferença de temperatura entre as partes superiores e inferiores do reator sendo transportados para a região de baixa temperatura. Lá, a semente do cristal cresce para formar uma solução supersaturada; em seguida, os íons ou grupos moleculares são adsorvidos, decompostos e desorvidos na interface de crescimento; posteriormente, o material adsorvido se move na interface; e finalmente, a matéria dissolvida cristaliza.

Figura 19 - Etapas gerais para a preparação hidrotérmica



Fonte: adaptado de YANG & PARK, 2019.

A síntese hidrotérmica de  $\text{TiO}_2$  oferece muitas vantagens tanto sobre os métodos sintéticos convencionais como sobre os não convencionais. É possível obter por meio de síntese hidrotérmica nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  de diversas formas como nanoesferas, nanotubos, nanobastões, filmes, fibras e etc. O uso de processos hidrotermais possui muito menos etapas de processamento, consumindo menos tempo e energia, uma vez que as etapas como a calcinação, mistura e moagem, em alta temperatura, não são necessárias ou são minimizadas (SHIPRA & MANOJ, 2012; YANG & PARK, 2019).

São inúmeros os trabalhos na literatura que reportam a síntese de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  através dos métodos hidrotermais. MANJUNATH et al. (2018), por exemplo, sintetiza nanopartículas de anatase (35 nm), a  $130^\circ \text{C}$  por 2 dias através do método hidrotérmico assistido por líquido iônico. Nesse trabalho, o  $\text{TiO}_2$  obtido exibiu excelente atividade fotocatalítica para a degradação do corante orgânico azul de metileno. Já no trabalho de FENG & YAM (2023) filmes de nanoestrutura de  $\text{TiO}_2$  não estequiométrica de anatase transformados a partir de titanatos foram fabricados usando o método hidrotérmico alcalino em diferentes durações de tratamento. Os resultados demonstraram que a morfologia do material em nanofolha era superior à morfologia do nanofio e o

tratamento hidrotérmico de tempo relativamente curto foi benéfico para as propriedades de divisão de água.

A capacidade de precipitar pós já cristalizados diretamente da solução regula tanto a taxa quanto a uniformidade de nucleação, crescimento e envelhecimento, resultando em melhor controle do tamanho e morfologia dos cristalitos, além de reduzir os níveis de agregação significativamente, fato que não seria possível com muitos outros processos de síntese (DARR et al., 2017). A eliminação/redução de agregados combinada com estreitas distribuições de tamanho de partícula nos materiais de partida leva a propriedades otimizadas e reproduzíveis do material devido ao melhor controle da microestrutura (SUCHANEK & RIMAN, 2006; CAI et al., 2018).

A morfologia cristalina dos  $\text{TiO}_2$  sob condições hidrotermais está intimamente relacionada com as condições de crescimento. Os mesmos cristais podem apresentar diferentes morfologias sob diferentes condições hidrotermais, sendo muito importante estudar a morfologia do cristal para prever o mecanismo de crescimento do mesmo (YANG & PARK, 2019). Além disso, a morfologia afeta diretamente na atividade fotocatalítica do material, entretanto há controvérsias quanto ao melhor formato dessas nanoestruturas (CAI et al., 2018).

O trabalho de CAI et al. (2018), por exemplo, estuda a atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio de suspensões de  $\text{TiO}_2$  com diferentes morfologias. Neste trabalho, os autores mostram que as suspensões contendo misturas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com diferentes formatos exibem uma atividade fotocatalítica melhor se comparado com as suspensões contendo um único formato de nanopartículas. Além disso, os resultados enfatizaram a importância da estabilidade e agregação da dispersão coloidal em relação a atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio, mostrando que a mistura de partículas de diferentes formas pode ajudar a conduzir um sistema de produção de hidrogênio fotocatalítico mais eficiente.

### 3.4. HIPOTESE

Portanto, este trabalho fundamenta-se na premissa de que, com o controle morfológico adequado, obtendo nanoestruturas heteroestruturadas entre o semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ) e o FTO é possível obter um fotoânodo eficiente para a produção de hidrogênio via PEC. A ideia é reduzir vários dos problemas relacionados a fotocatalise com semicondutores. Assim, através da aplicação de um potencial de polarização, é possível diminuir a barreira cinética na superfície do semicondutor e, assim, facilitar na captura e separação de portadores de carga, conduzindo a reação redox desejada. Junto a isso a heterojunção entre  $\text{TiO}_2$  e o FTO criam uma barreira para a recombinação desse par  $e^-/h^+$  fotogerado, potencializando o efeito fotoeletrocatalítico.

Junto a isso, a escolha de um eletrólito que atue como agente de sacrifício (atuando como doador de elétrons ou eliminador de buracos), como o glicerol, é um dos fatores que permitem um aumento significativo a eficiência do processo pois ele permite reduzir a tendência de recombinação de elétrons e buracos. Além disso, por ser uma área não tão explorada, o controle da morfologia e da fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  em sua fase rutilo pode trazer contribuições importantes para o estudo da fotoeletrocatalise. Outro fator importante é a inserção de estados *intragap* através do controle da concentração de defeitos cristalinos no  $\text{TiO}_2$  e conseguir provar a influência das dopagens de menor valência tanto na fotorresposta quanto na morfologia do material.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS

O diisopropóxido de titânio (IV) (TTIP – 99,9%), cloreto de níquel (II) ( $\text{NiCl}_2$ , 98%), cloreto de cobalto (II) hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ , > 99%), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ , 37%), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 99%) e solução extran® foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). O Cloreto de Níbio(V)  $\text{NbCl}_5$  foi obtido da CBMM, Brasil, enquanto o Glicerol didestilado (Gly), álcool isopropílico, etanol e acetona foram adquiridos da Dynamic. Como substrato para crescimento das nanoestruturas de interesse, vidro de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ( $30 \Omega \text{ cm}^{-1}$ ), um óxido condutor transparente, foi adquirido da Solaronix. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico, não havendo a necessidade de purificação adicional. Em todos os experimentos utilizou-se água deionizada ( $18,3 \Omega \text{ cm}^{-1}$ ), obtida a partir de um sistema de purificação Synergy (Millipore, EUA).

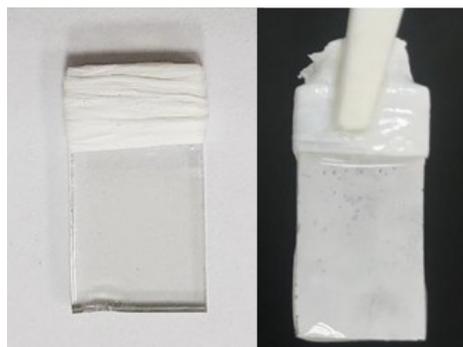
### 4.2. OBTENÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE $\text{TiO}_2$ SOBRE FTO

O crescimento de estruturas hierárquicas de nanobastões/esferulitas de  $\text{TiO}_2$  em vidro FTO foi realizado em procedimento hidrotérmico. Pedacos de vidro condutor FTO, com medidas de 2 x 1 cm, foram previamente limpos com solução extran® 10% v/v em água, seguida de limpeza em acetona e álcool isopropílico por 10 minutos sob ultrassom de baixa potência. Para manter os contatos elétricos, uma das bordas do vidro condutor foi recoberta com fita de politetrafluoretileno (PTFE) (Fig.20), objetivando minimizar danos ao filme de FTO e evitando etapas adicionais para obtenção de contatos elétricos. A peça foi colocada com o lado condutor voltado para cima em um reator de teflon de 25 mL. Em seguida, foram adicionados 15 mL de solução de ácido clorídrico 6 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo diisopropóxido de titânio (IV) 0,075 mol  $\text{L}^{-1}$ , como pode ser visto na Fig. 21.

Visando compreender a dinâmica do crescimento das nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ , sobre o substrato de FTO, a reação foi conduzida nos tempos de 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h e 6 h a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , em autoclave de aço inoxidável. Uma tendência verificada experimentalmente, foi que para tempos superiores a 6 h, foi observada baixa tração mecânica do filme de óxido. Dessa forma, avaliou-se a performance fotoeletroquímica dos fotoânodos produzidos nestes tempos reacionais.

Após etapa hidrotermal, os eletrodos passaram por um segundo tratamento térmico, visando a seleção da fase  $\text{TiO}_2$  e principalmente a melhoria das propriedades mecânicas do filme. Sendo realizado em forno tubular (Sanchis) a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos para não danificar o filme de FTO. Para todos os tratamentos térmicos, a taxa de aquecimento foi fixada em  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Figura 20 - Preparação de vidros com FTO para deposição de  $\text{TiO}_2$ : (a) FTO com bordas recobertas com fita de politetrafluoretileno (PTFE) (b) FTO com filme de  $\text{TiO}_2$  depositado após síntese hidrotérmica.



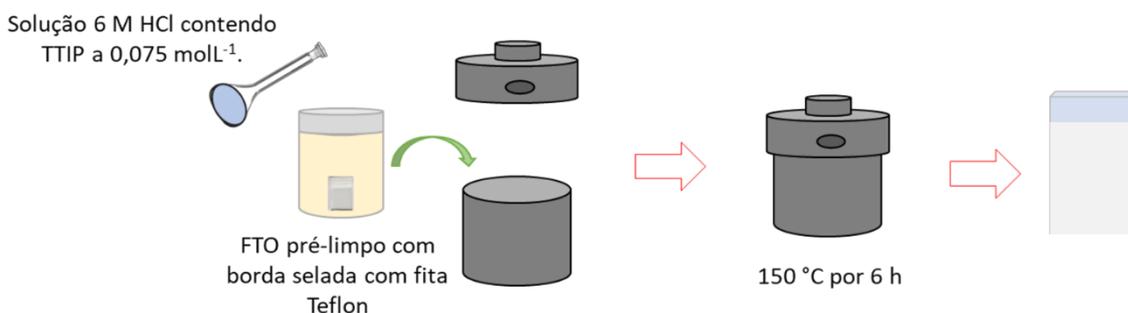
Fonte: a autora (2024)

Após o tratamento térmico os eletrodos foram guardados para caracterizações fotoeletroquímicas, estruturais e morfológicas. Os sobrenadantes das reações também foram guardados para adicionais caracterizações, visando compreender o crescimento das nanoestruturas de dióxido de titânio.

#### 4.3. DOPAGENS NO SISTEMA DE TiO<sub>2</sub>

Visando a modificação da estrutura de bandas do semicondutor, via inserção de defeitos cristalinos e eletrônicos, foram desenvolvidas dopagens do sistema de TiO<sub>2</sub> com íons do 4<sup>o</sup> período da tabela periódica. Permitindo avaliar o efeito da substituição por íons de menor e maior estado de oxidação que o Titânio (IV). Para obtenção de filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com íons de metais, foram preparadas diversas soluções estoque a 0,1 mol L<sup>-1</sup> em HCl 6 mol L<sup>-1</sup> contendo íons M<sup>n+</sup>, onde M<sup>n+</sup> = Nb<sup>5+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>. O procedimento experimental para obtenção do filme seguiu a mesma preparação descrita para os filmes de TiO<sub>2</sub> (tópico 4.2, pg. 74), com a adição de volumes das soluções estoque que permitissem a dopagem com níveis de 2,5% e 5,0% em % mol. O vaso reacional de teflon® foi então colocado em autoclave de aço inoxidável e mantido a 150°C por 6 horas.

Figura 21 - Esquema de síntese hidrotérmica de filmes de TiO<sub>2</sub>



Fonte: a autora (2024)

#### 4.4. MEDIDAS FOTOELETROQUÍMICAS

Todos os testes eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm) com controle via interface com o *software* NOVA 2.1.6. Foi utilizada uma célula de quartzo PEC de três eletrodos (Pine, modelo RRP329), onde um fio de platina foi utilizado

como cátodo, eletrodo de referência de Ag|AgCl (3,5 mol L<sup>-1</sup> KCl) e como fotoânodo os eletrodos de TiO<sub>2</sub>/FTO. As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas utilizando luz solar simulada (Newport, modelo 69907) equipada com lâmpada Xenon (Xe, 150 W) e filtro AM1.5G (81094). A densidade de potência de irradiação (100 mW cm<sup>-2</sup>, correspondente a 1 sol) foi calibrada por um fotodiodo com capacidade de resposta conhecida.

Uma solução contendo glicerol 10% (v/v) e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3 M (pH 6) foi usada como capturador de buracos de elétron (agente químico de sacrifício) e eletrólito inerte de suporte, respectivamente. Em sequência foram realizados experimentos de espectroscopia impedância eletroquímica (EIS), voltametria linear (curva IV) e cronoamperometria em ciclos com iluminação e sem iluminação (on/off). Os experimentos de EIS foram realizados no mesmo potenciostato/galvanostat e seus espectros ajustados matematicamente pelo *software* Nova 2.1.6. A faixa de frequência foi de 100 kHz - 100 mHz com amplitude de sinal de 10 mV (pico a pico). As voltametrias lineares foram registradas desde o potencial de circuito aberto, em turnos com iluminação e sem iluminação, até 1 V vs. Ag|AgCl, com taxa de varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup>. A cronoamperometria foi registrada com potencial aplicado ( $V_{app}$ ) de 0,679 V vs Ag|AgCl, seguindo a expressão:

$$V = V_{Ag|AgCl} + 0.059 \cdot pH + V_{app} \quad (20)$$

Para experimentos de verificação de estabilidade a longo período de utilização, foram aplicados 1,23 V vs. RHE durante 10 h.

#### 4.5. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Para determinar a geração de hidrogênio, foi acoplado à célula de quartzo PEC (25 mL) uma tampa de 4 compartimentos (Pine, modelo AF01CKT1004). Ao reator foram adicionados 10 mL de solução de glicerol + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o sistema foi purgado por 10 minutos com fluxo de argônio, visando a diminuição da concentração de gases dissolvidos na solução eletrolítica e oxigênio e hidrogênio no reator. Foi utilizada uma configuração de três eletrodos: TiO<sub>2</sub>/FTO como eletrodo de trabalho (1,0 cm<sup>2</sup>), fio de Pt como contraeletrodo, Ag/AgCl (3,5 molL<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> KCl saturado). Foi utilizado um procedimento cronoamperométrico, aplicando 1,23 V vs. RHE em cinco turnos de 2 h no eletrodo de trabalho. Os produtos da reação foram quantificados por cromatografia gasosa, utilizando cromatógrafo gasoso Agilent modelo 7820A e coluna HP-MOLESIEVE (30 m) equipada com detector de condutividade térmica (TCD). Os gases gerados foram medidos em um intervalo de tempo de 10 minutos utilizando uma seringa estanque a gases (Hamilton 1750SL, 500 µL). Assim, para cada intervalo de tempo, uma alíquota de 300 µL foi coletada do *headspace* do reator.

## 4.6. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

### 4.6.1. Difração de Raios-X

Para a análise da estrutura cristalina das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foi utilizado o difratômetro de raios X Bruker D8 Advance. As medidas foram obtidas utilizando a linha K<sub>α</sub> do cobre (K<sub>α</sub> Cu λ=1,5406 Å) na faixa de 10° ≤ 2θ ≤ 90° com passo de 0,02° e a velocidade de análise foi de 0,02° passos por segundo. Os filmes de TiO<sub>2</sub> dopados e não dopados foram caracterizados, assim como os filmes comerciais de FTO.

Para análise qualitativa das fases cristalinas foram utilizadas as fichas cristalográficas dos bancos de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e *Crystallography Open Database* (COD).

### 4.6.2. Análise de parâmetros microestruturais usando williamson-hall

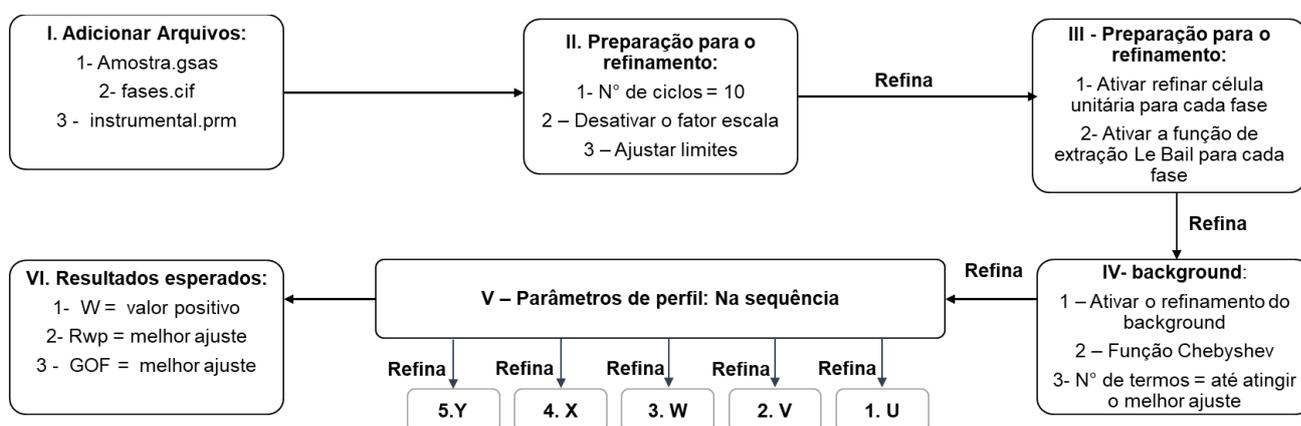
A investigação das propriedades elásticas tais como os tamanhos dos cristalitos, tensões estruturais intrínseca e densidade de energia associadas as dopagens de um nanomaterial pode ser feita através da metodologia de *Williamson-Hall*. A análise de *Williamson-Hall* foi desenvolvida por meio de três modelos, o modelo de deformação uniforme (UDM), o modelo de deformação uniforme de tensão (USDm) e o modelo de deformação uniforme de densidade de energia (UDEDm). Tal escolha ocorre pois os modelos são adequados para a faixa de trabalho de valores de 2θ entre 20° a 70°.

### 4.6.3. Refinamento de Rietveld

Para o desenvolvimento do processo de refinamento Rietveld foi utilizado o software GSAS\_II (*Argonne National Laboratory*), versão 5783. Os parâmetros gerais a serem refinados foram: o fator de escala, a curva de Background (polinômio de Chebyshev-1), o deslocamento da amostra (erro de altura), os parâmetros das células unitárias e os parâmetros instrumentais da forma de pico (U, V, W, X, Y, Z), onde U, V e W são termos de perfil de pico gaussiano e X, Y e Z são de perfil de pico Lorentziano. Foram usados como dados de entrada das fases as fichas cristalográficas obtidas no Crystallography Open Database (COD) tanto para o TiO<sub>2</sub> rutilo (COD: 9015663) tanto para o SnO<sub>2</sub> (COD: 21000062). O padrão para obtenção dos dados instrumentais utilizado no refinamento foi o do Silício.

A Fig. 22 apresenta o fluxograma das etapas de refinamento utilizando o software GSAS-II. Com as fichas das fases identificadas no formato (.cif), o difratograma da amostra em estudo no formato (.gsas) e do arquivo de parâmetros do equipamento em (.prm), é possível iniciar o refinamento pelo método de Rietveld (MATOS et al., 2021). Em geral, o resultado de um bom refinamento apresenta o resíduo ponderado ( $R_{wp}$ ) menor que 10% e o GOF menor que 2, indicando um bom ajuste entre os padrões.

Figura 22 - Fluxograma de etapas do refinamento usando o software GSAS-II.



Fonte: a autora (2024)

#### 4.6.4. Espectroscopia de ultravioleta-visível de reflectância difusa

Os espectros de absorção na região ultravioleta até o visível (UV-Vis) dos filmes nanoestruturados foram adquiridos por reflectância difusa obtidos através de espectrofotômetro UV-vis CARY 300 (Agilent). Para estas análises de reflectância difusa foi utilizada uma esfera integradora. Utilizando resolução espectral de 1 nm.

A energia do band gap é geralmente determinada a partir de espectros de reflectância difusa (MAKUŁA et al., 2018). É possível obter o gap óptico de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> através do método Tauc. Este método baseia-se no pressuposto de que o coeficiente de absorção dependente de energia  $\alpha$  pode ser expresso pela seguinte equação:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (21)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton,  $E_g$  é a energia do *bandgap* e  $B$  é uma constante. O fator  $\gamma$  depende da natureza da transição eletrônica e é igual a 1/2 ou 2 para os intervalos de bandas de transição direta e indireta, respectivamente. Sendo importante conhecer a estrutura cristalina do semicondutor para a correta seleção do tipo de transição. A partir da extrapolação da região linear da curva de Tauc é possível determinar o valor experimental do *bandgap* óptico. Assim, tomando atenção aos valores numéricos de modo que reflita ao tipo de semicondutor e transição esperada.

#### 4.6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para avaliar a morfologia do TiO<sub>2</sub> obtida em cada etapa de formação do filme e o efeito dos dopantes na estrutura cristalina. Para a aquisição das imagens foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Mira3 (Tescan) equipado com detector para espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX, do inglês: Energy-dispersive X-ray spectroscopy) (Oxford). A análise foi realizada no modo de elétrons secundários (SE) com tensão de aceleração de 20 kV e 25 kV com diferentes ampliações. Também foi possível obter a composição química

elementar qualitativa da amostra através do detector de EDX acoplado ao MEV, obtendo mapas da composição da amostra.

#### **4.6.6. Espectroscopia Raman**

Os espectros e imagens Raman foram obtidos com um microscópio Alpha300 RA - Raman-AFM (Oxford Instruments), equipado com laser  $\lambda = 532$  nm, para estudar os modos de espalhamento dos grupos que compõe as nanoestruturas produzidas, além de permitir a correlação com os padrões de difração de raios-X obtidos.

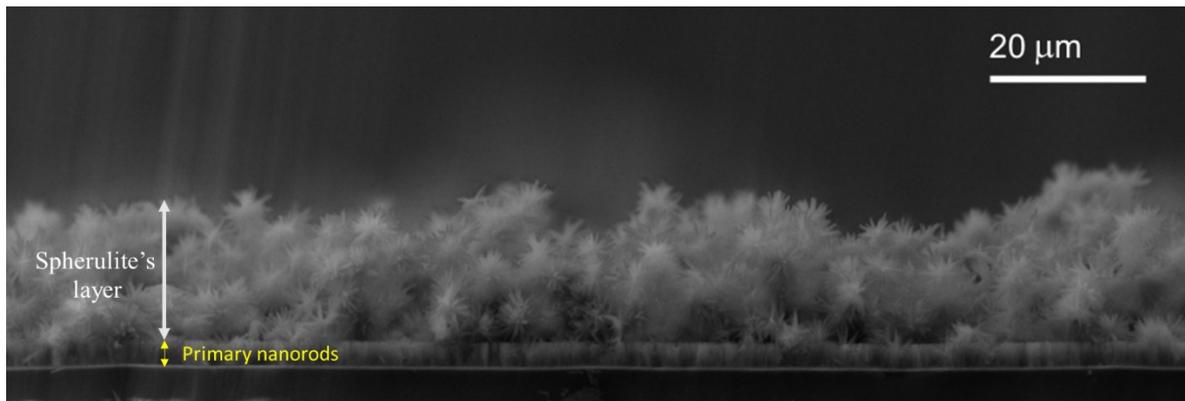
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação hidrotermal desenvolvida no trabalho envolve etapas de hidrólise do diisopropóxido de titânio (IV) a fim de formar unidades ativas em etapa de condensação. Tais unidades são fundamentais para o crescimento das nanoestruturas e importante para entendimento dos processos associados na dopagem e ação do semicondutor. Diversos processos são inerentes a abordagem hidrotermal, tais como a ação da temperatura e pressão em condições fora das previstas no diagrama de fases da água, e conseqüentemente seu impacto no direcionamento das estruturas formadas durante a reação. O trabalho será apresentado de forma que evidencie as etapas de produção e caracterização dos fotoânodos, associado com a investigação sobre os mecanismos de crescimento e impacto na performance do nanomaterial para produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio.

### 5.1. MORFOLOGIA

A automontagem das nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  sobre substratos de FTO permitiu a obtenção de estruturas mais eficientes do óxido por conta da heterojunção semicondutor/semicondutor, formando catalisadores mais eficientes devido ao alinhamento da energia de Fermi dos semicondutores (HEZAM et al, 2017; ZHANG & JARONIEC, 2018). A partir da reação hidrotermal partindo de diisopropóxido de titânio (IV) foi possível obter a estrutura hierárquica de nanobastões e esferulitas, como mostrado na Fig. 23. Sendo obtida após a reação hidrotermal por 6 h. Verifica-se a formação de uma primeira interface com o FTO, formada por nanobastões de  $\text{TiO}_2$  com  $3,10 \pm 0,05 \mu\text{m}$  de comprimento,  $n = 500$ . E a partir do prolongamento desses nanobastões, verificou-se o crescimento de estruturas do tipo esferulita, caracterizando a direção preferencial para o crescimento, totalizando uma espessura de  $19,92 \pm 1,16 \mu\text{m}$ .

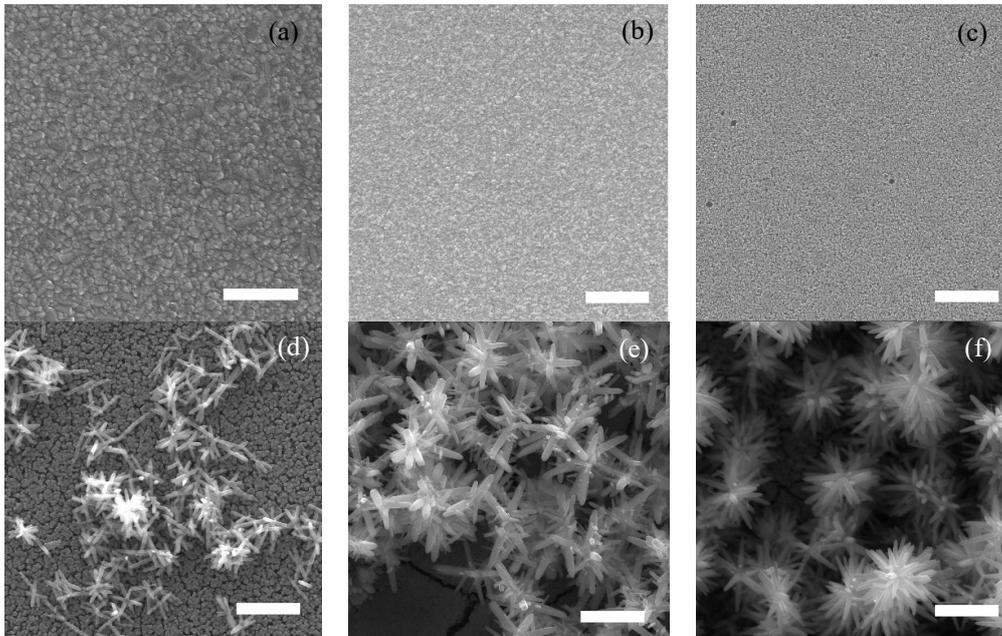
Figura 23 - Imagem transversal de nanotubos e esferulitas hierárquicas.



Fonte: a autora (2024)

Objetivando investigar o percurso reacional para crescimento e formação desse tipo de estrutura para o dióxido de titânio, foram registradas imagens de MEV dos filmes de  $\text{TiO}_2$  crescidos sob o substrato de FTO em diferentes tempos de reação (0.5 h, 1.0 h, 2.0 h, 4.0 h, 6.0 h). Onde os resultados são apresentados na Fig. 24. Aos 0.5 h de reação, não é observada a formação do filme no MEV, conforme mostrado na Fig. 24b. Nessa etapa, os filmes apresentam aspectos semelhantes ao FTO puro (Fig. 24a). A partir de 1h de reação (Fig. 24c), é possível perceber a formação dos nanobastões. Percebe-se que o aumento do tempo de reação provoca uma mudança na morfologia do filme de  $\text{TiO}_2$ , de modo que a partir de 2 h de reação se formam nanobastões alinhados verticalmente. Após 2h de reação é possível perceber a formação de nanoestruturas de diferente morfologia acima dos nanobastões, contudo sendo continuidade destes. Sendo descritas como morfologia esferulítica. Para maiores tempos de reação, como 4h verificou-se a densificação das estruturas esferulíticas (Fig 24e) e após 6 h de reação verificou-se a hierarquização completa de nanobastões e esferulitas (Fig. 24f). Para tempos de reação hidrotérmica mais longos que 6.0 h, ocorre dano à fita de poliamida o que prejudica a formação do filme, além de que, o filme se torna bastante espesso e frágil a tração.

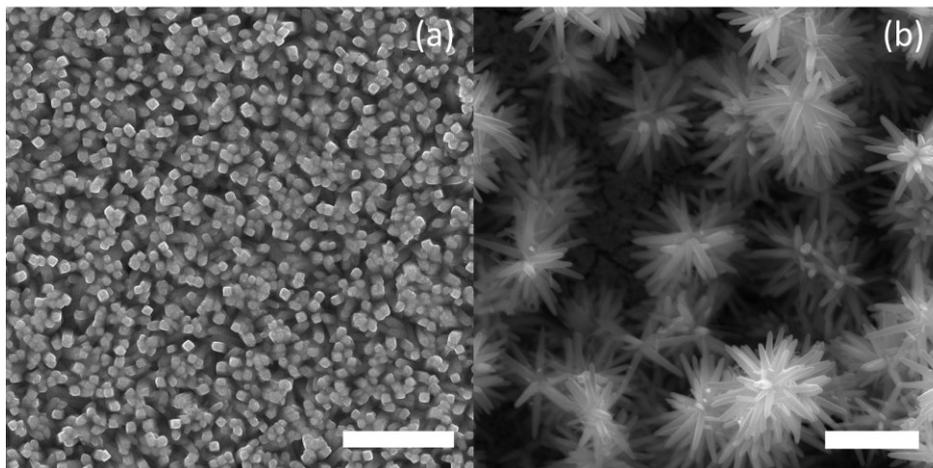
Figura 24 - Evolução temporal das nanoestruturas em função do tempo de reação: (a) FTO puro, (b) 0,5 h, (c) 1,0 h, (d) 2,0 h, (e) 4,0 h, (f) 6,0 h) imagens hierárquicas das nanotubos e esferulitas (barra de escala de 1  $\mu\text{m}$  (a), barra de escala de 5  $\mu\text{m}$ , (b-e)).



Fonte: a autora (2024)

De modo comparativo, a Fig. 25 mostra a visão superior dos nanobastões (Fig. 25a) e das estruturas conjugadas de nanobastões com esferulitas (Fig. 25b).

Figura 25 - (a) Formação de nanotubos alinhados após 1h de reação. (b) Crescimento de esferulitas formando estruturas semelhantes a ramos de nanotubos (barra de escala de 1  $\mu\text{m}$  (a), barra de escala de 5  $\mu\text{m}$ , (b)).

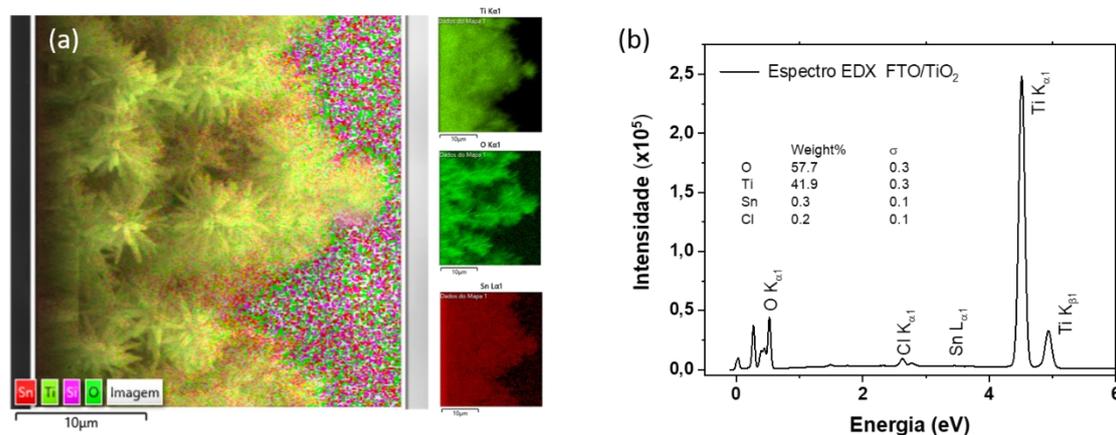


Fonte: a autora (2024)

A formação de esferulitas é comum para óxidos de zinco (KALE et al., 2013; WANG et al., 2023), porém a direção dos planos e modulação morfológica é função da dopagem com  $\text{Sn}^{4+}$ , onde o FTO é a fonte de  $\text{Sn}^{4+}$ , e a correspondência estrutural para o sistema  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  permite a formação de uma liga homogênea de semicondutores (BAKAR et al., 2021; HEZAM et al., 2017; WANG et al., 2017). Assim, verifica-se a regra fundamental do  $\text{Sn}^{4+}$  para obter o sistema conjugado de nanobastões e esferulitas. Tal afirmação é baseada na investigação por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).

A partir do mapeamento EDX elemental (Fig. 26a) para FTO/ $\text{TiO}_2$  transversal foi possível verificar a distribuição uniforme da rede que hospeda os elementos químicos titânio e oxigênio, além do estanho. O espectro EDX (Fig. 26b) mostra os sinais espectroscópicos associados à linha do oxigênio: O  $\text{K}_{\alpha 1}$  0,525, linhas de titânio: Ti  $\text{K}_{\alpha 1}$  4,511,  $\text{K}_{\beta 1}$  4,932,  $\text{L}_{\alpha 1}$  0,452 linhas e linha de estanho: Sn  $\text{L}_{\alpha 1}$  3,444, valores em keV.

Figura 26 – (a) Imagem transversal de mapeamento EDX de nanotubos e esferulitas hierárquicos ( $\text{TiO}_2$  após 6h de reação hidrotérmica e tratamento térmico a 500 °C). (b) Espectro EDX de FTO/ $\text{TiO}_2$  registrado durante a seção transversal.



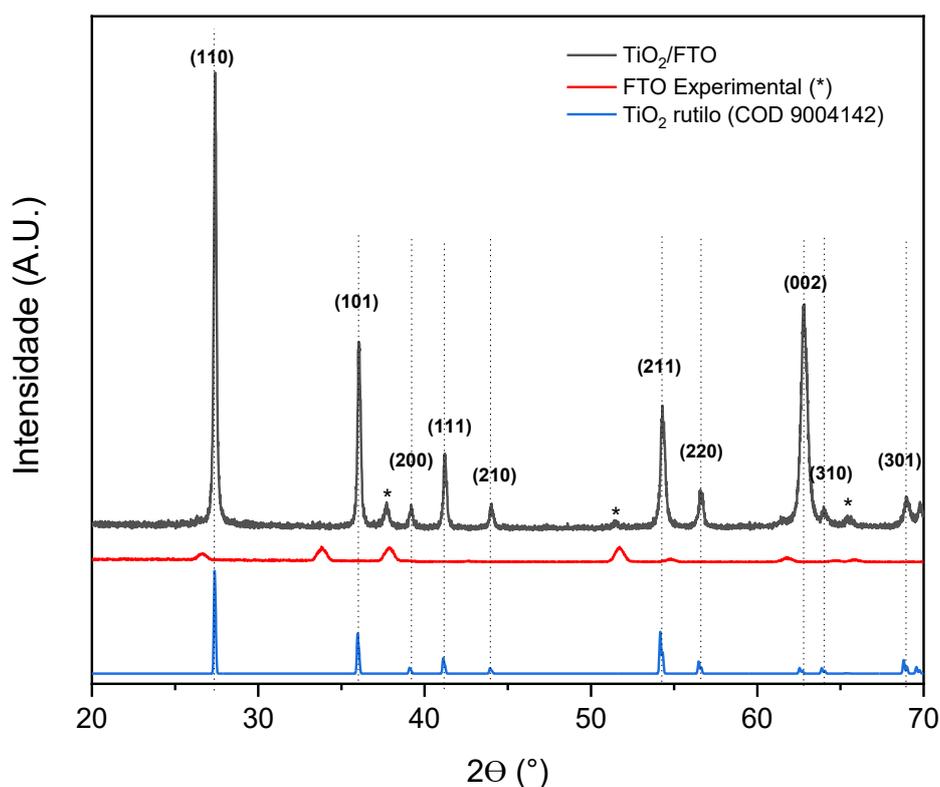
Fonte: a autora (2024)

Dessa forma, evidenciou-se a influência da presença do íon  $\text{Sn}^{4+}$  na morfologia das nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ . Como a fase cristalina é fundamental para conhecer os processos de formação do éxciton, foram investigadas a estrutura cristalina das nanoestruturas obtidas e avaliada a influência do  $\text{Sn}^{4+}$  na

morfologia, em experimentos controlados na ausência e na presença dos íons estanho (IV).

O padrão de difração de raios-X (DRX) do filme fino puro de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  é mostrado na Fig. 27, o qual apresenta uma estrutura cristalina rutilo do dióxido de titânio. É possível verificar no padrão experimental do FTO valores de  $2\theta$  em  $26.60^\circ$ ,  $33.88^\circ$ ,  $37.88^\circ$ ,  $51.58^\circ$ ,  $54.62^\circ$ ,  $61.919^\circ$  e  $65.78^\circ$  associados aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310), e (301) (JCPDS card N°. 01-0625) (KUMARA et al., 2014). Com a formação do dióxido de titânio sobre a superfície de FTO picos de difração são observados em valores de  $2\theta$  de  $27.49^\circ$ ,  $36.01^\circ$ ,  $39.26^\circ$ ,  $41.21^\circ$ ,  $44.05^\circ$ ,  $54.25^\circ$ ,  $56.55^\circ$ ,  $62.84^\circ$ ,  $64.10^\circ$  e  $68.99^\circ$  associados aos planos de difração (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (301) e (112) respectivamente (JCPDS card N°. 21-1276). Tais picos estão associados a estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  rutilo (ALI et al., 2018; DU & SUN, 2014).

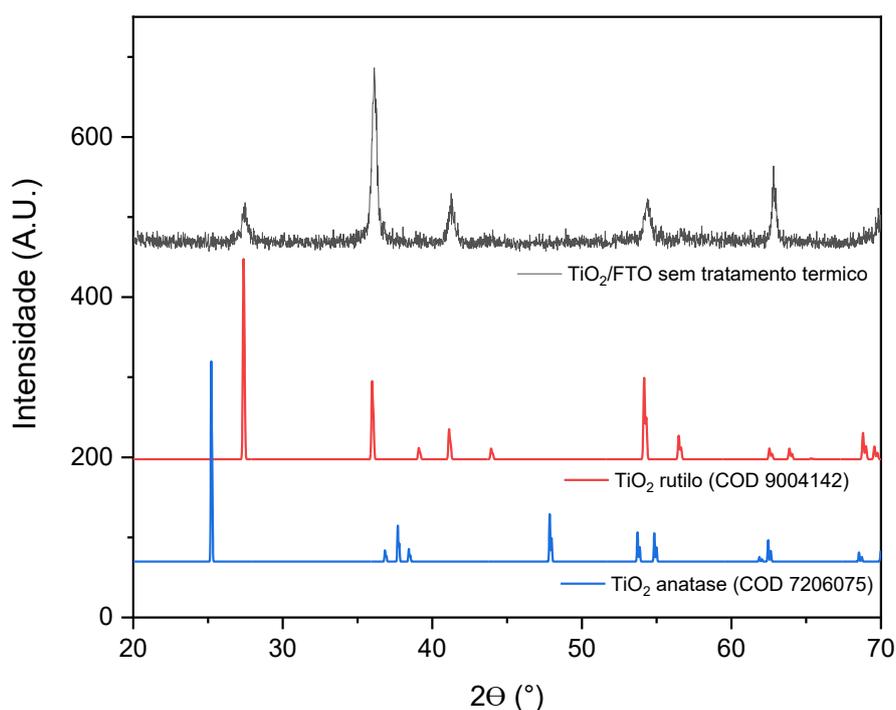
Figura 27 - DRX do filme fino puro de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  ( $\text{TiO}_2$  após 6h de reação hidrotérmica e tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$ ).



Fonte: a autora (2024)

O resultado é surpreendente no sentido de obter a fase cristalina rutilo em preferência a anatase, numa faixa de temperatura reacional (150 °C) muito mais baixa do que a transição de fase prevista em 500 °C. A fase cristalina anatase é comumente obtida nas sínteses de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>, sendo um semicondutor de *bandgap* indireto. Para investigar o efeito do FTO na seleção de fases foram obtidos padrões de DRX do FTO/TiO<sub>2</sub> após reação hidrotérmica, mas sem tratamento térmico a 500 °C, e o resultado é apresentado na Fig.28. Sendo verificada apenas a fase rutilo do TiO<sub>2</sub>.

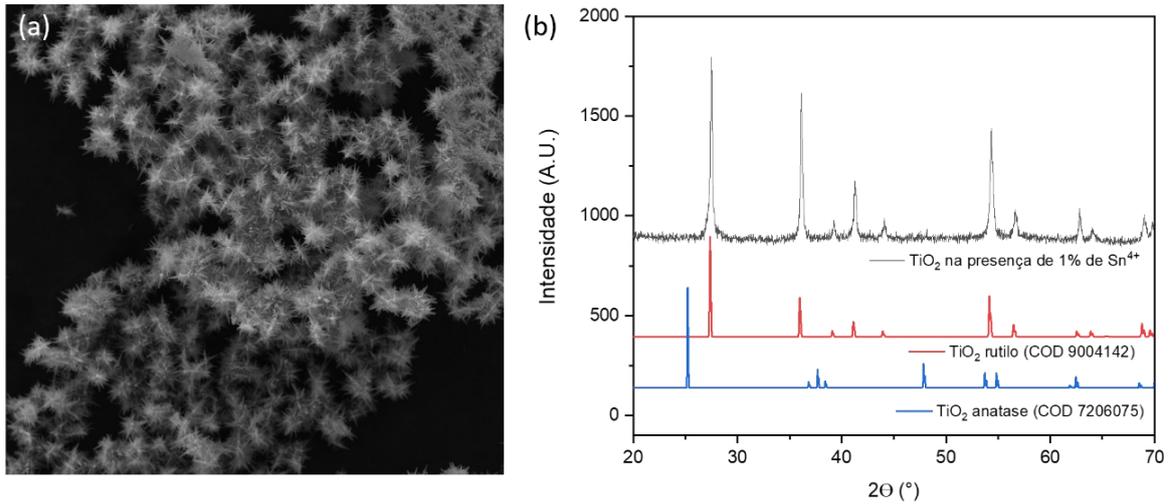
Figura 28 - Padrão experimental de DRX de FTO/TiO<sub>2</sub> após síntese hidrotérmica.



Fonte: a autora (2024)

Complementarmente, a reação hidrotérmica do TiO<sub>2</sub> foi desenvolvida sem FTO na presença de 1% de Sn<sup>4+</sup> (Fig. 29) e ausência do precursor de estanho (Fig. 30). Com a presença do precursor Sn<sup>4+</sup> em solução, foi observada a formação da estrutura típica de rutilo TiO<sub>2</sub> (Fig. 25a) e estruturas esferulíticas como aquelas formadas no FTO (Fig. 25b).

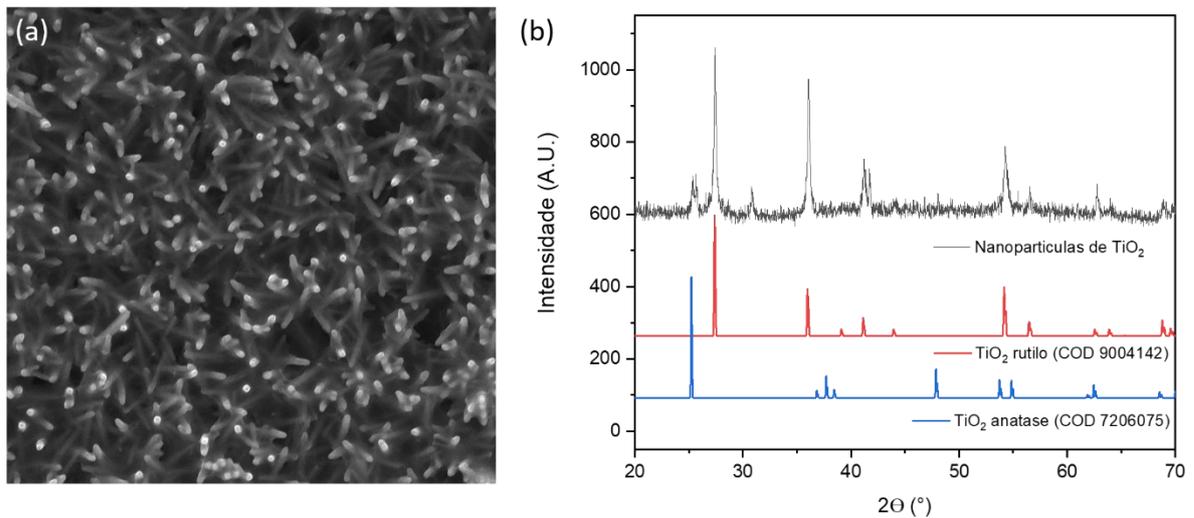
Figura 29 - Imagem MEV (a) e padrão DRX (b) para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas na presença de 1% de fonte de  $\text{SnCl}_4$ .



Fonte: a autora (2024)

As nanoestruturas obtidas na ausência de  $\text{Sn}^{4+}$  apresentaram um padrão de difração predominantemente associado ao  $\text{TiO}_2$  rutilo, mas picos em  $2\theta$  de 25,40° associados aos planos (101) da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  (Fig. 30 (b)).

Figura 30 - Imagem MEV (a) e padrão DRX (b) para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas na ausência de fonte de  $\text{Sn}^{4+}$ .

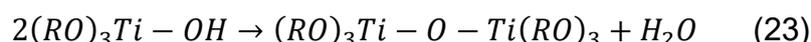
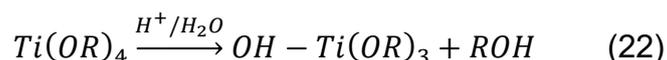


Fonte: a autora (2024)

A morfologia das partículas obtidas é semelhante aos nanobastões (Fig. 30 (b)) tal como é observado em outros sistemas hidrotérmicos (ZHANG et al., 2015). Assim, é possível mostrar que o efeito da concentração de  $\text{Cl}^-$ , e presença de  $\text{Sn}^{4+}$  direcionam o crescimento preferencial apenas da fase rutilo do  $\text{TiO}_2$ . A alta concentração de cloreto aumenta a simetria do complexo cloro de titânio (IV), melhorando a seletividade para a formação da fase rutilo (REYES-CORONADO et al., 2008; PARK et al., 2012).

### 5.1.1. Investigação e proposta de mecanismo de formação do $\text{TiO}_2$

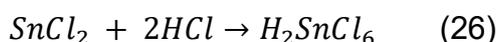
O mecanismo de crescimento do  $\text{TiO}_2$  segue com duas etapas principais de hidrólise (Eq. 22) e condensação (Eq. 23) e (Eq. 24). A partir da interação com a superfície do FTO formam-se os primeiros núcleos de  $\text{TiO}_2$  que levam ao crescimento da estrutura. Este mecanismo permite a formação dos nanobastões, como verificado nas Fig. 24b e 24c, com a reação conduzida por 30 min e 1h (ATEŞ et al., 2020; NAWARATNA et al., 2012).



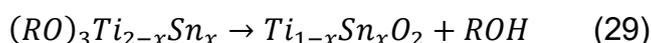
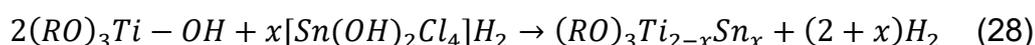
Termodinamicamente, a anatase é a estrutura com menor energia total e geralmente é a obtida nas sínteses de  $\text{TiO}_2$ . Porém, em condições hidrotermais à altas concentrações de  $\text{HCl}$  (superiores a  $3 \text{ mol L}^{-1}$ ), pode ocorrer um processo de recristalização por dissolução de  $\text{TiO}_2$  para formar complexos de cloro de titânia como  $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}(\text{OH}_2)_3]^+$  que pode ser deslocado para  $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ . A última estrutura, de maior simetria na coordenação octaédrica, orienta preferencialmente para a fase rúflica do  $\text{TiO}_2$  (REYES-CORONADO et al., 2008). Assim, aumentando o crescimento anisotrópico ao longo da direção  $[001]$ , resultando na formação de matrizes de nanobastões de  $\text{TiO}_2$  (PARK et al., 2012). Isso é evidente no DRX, Fig. 27, com o pico (002) com maior intensidade do que observado para a estrutura padrão rúflica mostrando a orientação preferida dos nanobastões cristalinos. O aumento do pico (002) revela que as hastes de  $\text{TiO}_2$

rutilicas crescem ao longo da direção [001] e as hastes são altamente alinhadas em uma direção (LIU & AYDIL, 2009; MENG et al., 2014), o que é consistente com as observações MEV.

O comportamento anfotérico do FTO ( $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ ) leva à dissolução parcial em meio ácido ou alcalino. A reação hidrotermal é conduzida em meio ácido  $\text{HCl}$   $6 \text{ molL}^{-1}$  e em temperaturas superiores as previstas no diagrama de fases da água, no caso  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Oferecendo condições suficientes para ataque químico do substrato. Onde propõe-se que ocorra a formação *in situ* de  $\text{SnCl}_4$  (Eq. 25) e via concentração de cloretos a formação de hexahaloestano  $\text{SnCl}_6^{2-}$  (Eq. 26) (KOWALEWSKA & BŁAŻEJOWSKI, 1986). Entretanto com a hidrólise do cloreto de estanho ocorre a formação do  $[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  (Eq. 27) (ANTSYSHKINA et al., 2011):



A formação de grupos octaédricos  $[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  é adicionada à estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  durante a etapa de recristalização, levando à extensão dos nanobastões até as esferulitas, de estrutura rutilica de  $\text{TiO}_2$  (Eq. 28 e 29).

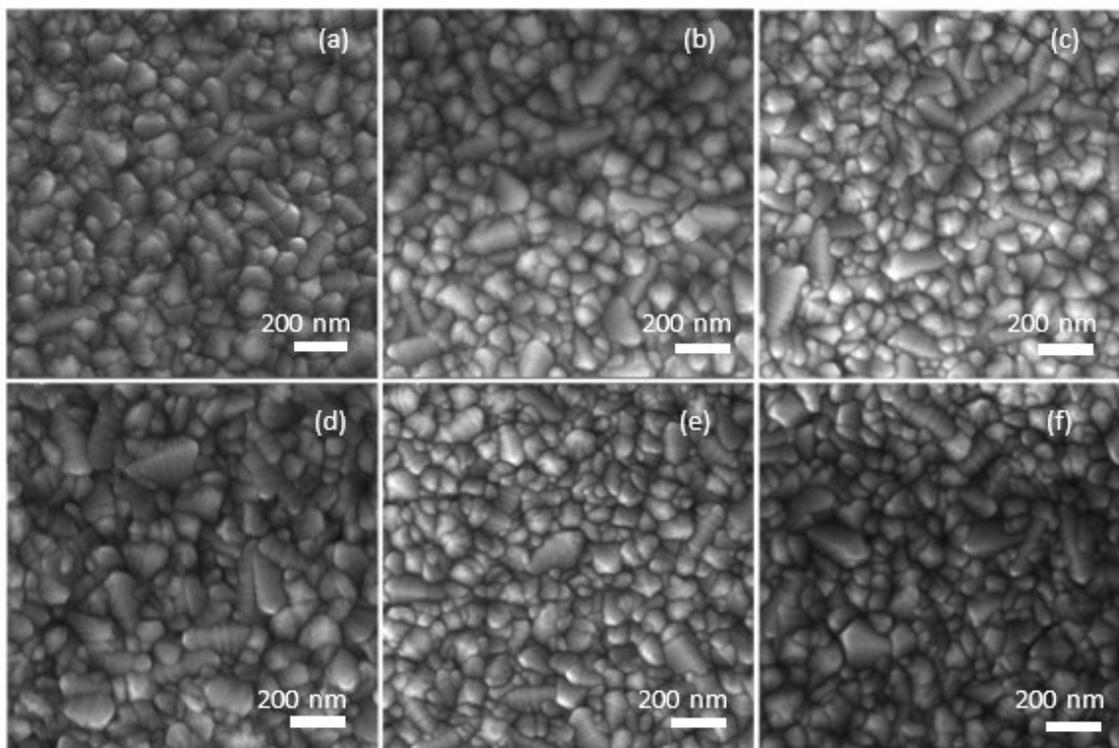


Assim, a regra fundamental dos íons  $\text{Sn}^{4+}$  para obtenção do sistema conjugado de nanobastões e esferulitos foi verificada e complementou a tendência de formação da fase rutilo  $\text{TiO}_2$  devido à relação  $[\text{Cl}^-]/[\text{Ti}^{4+}]$  (STEPANOVA et al., 2023). Onde os íons de estanho (IV) assumem posições de titânio (IV),  $(\text{Sn}_{\text{Ti}^{4+}}^{4+})$ , não promovendo defeitos eletrônicos associados a carga do íon. No entanto, os orbitais envolvidos na discretização de estados, conduz a uma modificação na estrutura de bandas.

Para evidenciar o ataque químico do  $\text{HCl}$  ao substrato de FTO, levando ao desgaste do filme e disponibilizando íons  $\text{Sn}^{4+}$  na solução, foram realizados experimentos nos tempos reacionais selecionados (0, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 e 6,0 h).

As imagens de MEV (Fig. 31) mostram que com o aumento do tempo reacional, mudanças na morfologia dos poliedros do FTO podem ser observadas. O processo de desgaste químico forma cavidades evidentes desde 1h de reação (Fig. 31c) e tornam-se mais pronunciadas durante maiores períodos de reação hidrotermal (Fig. 31d–f).

Figura 31 - Imagens de MEV adquiridas após a reação hidrotermal conduzida apenas na presença do substrato de FTO e HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> durante os tempos reacionais de 0, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 e 6,0 h.

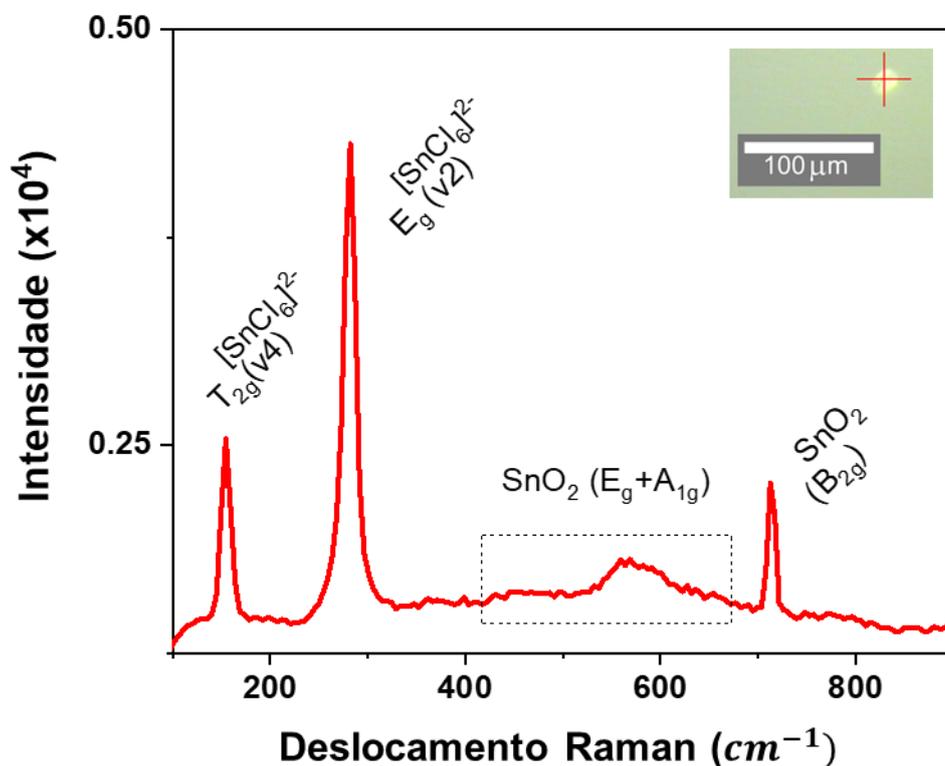


Fonte: a autora (2024)

A formação do ânion hexahaloestano ( $\text{SnCl}_6^{2-}$ ) foi avaliada por meio do conhecimento da composição química do sobrenadante da reação entre TTIP em HCl, na presença do substrato de FTO. A solução que ao iniciar a reação é transparente, torna-se levemente amarelada ao final das 6 h reacionais. A partir da neutralização, via sucessivas etapas de evaporação, e concentração do sobrenadante fez-se análise por espectroscopia Raman. Foram obtidos pequenos cristais amarelos e seus espectros Raman evidenciaram modos ativos  $T_{2g}$  ( $152\text{ cm}^{-1}$ ) e  $E_g$  ( $281\text{ cm}^{-1}$ ) associados com a estrutura do grupo  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ . Estando o espectro apresentado na Fig. 32. Este comportamento observado está em concordância com os valores reportados como resultados de experimentos

e cálculos (DUROCHER & DORAIN, 1974; SHIHADA et al., 2004; STEIN et al., 2023).

Figura 32 - Espectro Raman do sobrenadante da reação conduzida na ausência de fonte de titânio (IV), evidenciando a formação de  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ .



Fonte: a autora (2024)

Adicionalmente, também foi verificado a presença de modos de espalhamento associados com os modos  $E_g + A_{1g}$  e  $B_{2g}$  da estrutura do  $\text{SnO}_2$  (ZHAO et al., 2015).

### 5.1.2. Dopagem e seu efeito na morfologia no $\text{TiO}_2$

A dopagem de óxidos metálicos semicondutores é uma das abordagens usadas para melhorar a dinâmica dos carreadores de carga e aperfeiçoar a performance fotoeletrocatalítica (NALDONI et al., 2019). A substituição de posições atômicas de íons de diferentes estados de oxidação e polarizabilidade permitem o aumento do tempo de recombinação de carga dentro da estrutura de

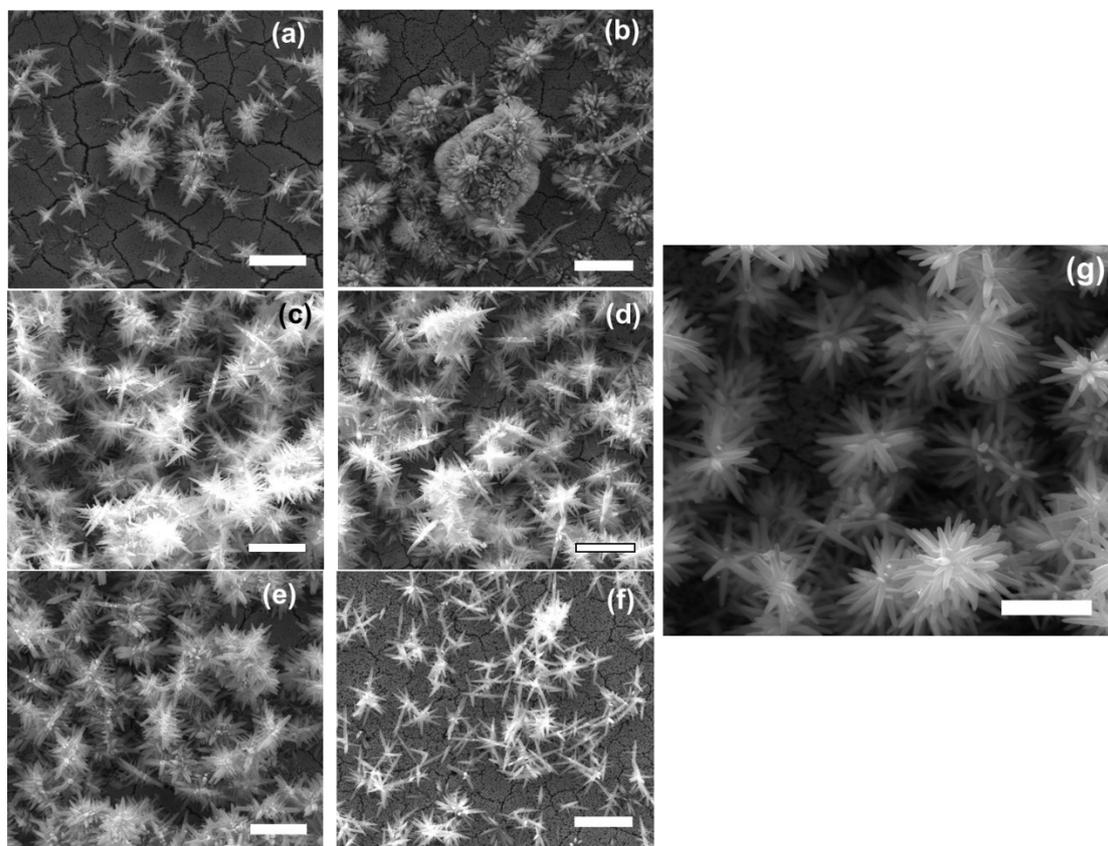
bandas dos semicondutores, tornando possível a transferência de carga fotogerada (MIRONYUK et al., 2020). Como observado neste trabalho, o  $\text{Sn}^{4+}$  (Íon completo  $[\text{Ne}] 3d^{10}$ ) tem atuação para formação da estrutura de nanobastões/esferulitas. Dessa forma, foram selecionados íons do quarto período da tabela periódica, sendo seus núcleos eletrônicos semelhantes ao  $[\text{Ar}] = 3s^2 3p^6$ , diferenciados quanto ao preenchimento dos orbitais 3d:  $\text{K}^+ d^0$ ,  $\text{Ti}^{4+} d^0$ ,  $\text{Co}^{3+} d^6$  e  $\text{Ni}^{2+} d^8$ . Alcançando níveis de dopagens da ordem de 2.5% e 5.0%.

A modificação estrutural e morfológica das nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Para as amostras dopadas com íons  $\text{M}^{n+}$  de diferentes valências, onde  $\text{M}^{n+} = \text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , as imagens de MEV são mostradas na Fig. 33. É possível perceber que tanto o íon quanto o nível de dopagem influenciam na morfologia do filme. Independentemente do íon, observa-se a formação de nanotubos hierárquicas e esferulitas, assim como foi observado anteriormente para as amostras não dopadas.

Na Fig. 33a e 33b são mostrados os MEVs dos filmes dopados com  $\text{K}^+$ . Percebe-se claras diferenças em relação aos filmes não dopados de  $\text{TiO}_2$  (Fig. 33g), onde, na dopagem com  $\text{K}^+$ , há uma tendência das esferulitas formarem estruturas aglomeradas semelhante a um buquê. Tais estruturas aparecem tanto nos filmes dopados a 2,5% quanto a 5%, porém, com um nível de dopagem maior, esses buquês se tornam maiores e mais vultosos. Além disso, o filme com 2,5% de dopagem apresenta uma densidade menor por unidade de área das esferulitas.

O arranjo dos íons  $\text{K}^+$  na estrutura do  $\text{TiO}_2$  foi investigado através do EDX (Fig. 34). Verificou-se a distribuição uniforme dos íons  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{K}^+$  na formação das nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ , como pode ser observado na Fig. 34, embora a concentração do potássio seja baixa comparado ao Ti e O. O espectro EDX (Fig. 34 (b) e (d)) mostra os sinais espectroscópicos para dopagem com 2,5% e 5,0% de K associados à linha de oxigênio ( $\text{K}_{\alpha 1}$ ), titânio ( $\text{K}_{\alpha 1}$ ,  $\text{K}_{\beta 1}$ ,  $\text{L}_{\alpha 1}$ ), estanho ( $\text{L}_{\alpha 1}$ ) e potássio ( $\text{K}_{\alpha 1}$ ), o que é resumido na Tabela 2, valores em keV.

Figura 33 - Nanoestruturas antes e depois da dopagem com íons de diferentes valências durante 6 horas de reação. (a-b) Dopagem com  $K^+$  com 2,5% e 5% respectivamente; (c-d) dopagem com  $Ni^{2+}$  com 2,5% e 5% respectivamente; (e-f) Dopagem com  $Co^{3+}$  com 2,5% e 5% respectivamente. (g) Filme de  $TiO_2$  sem dopagem (barra de escala de 10  $\mu m$  (a-f), barra de escala de 5  $\mu m$ , (g)).



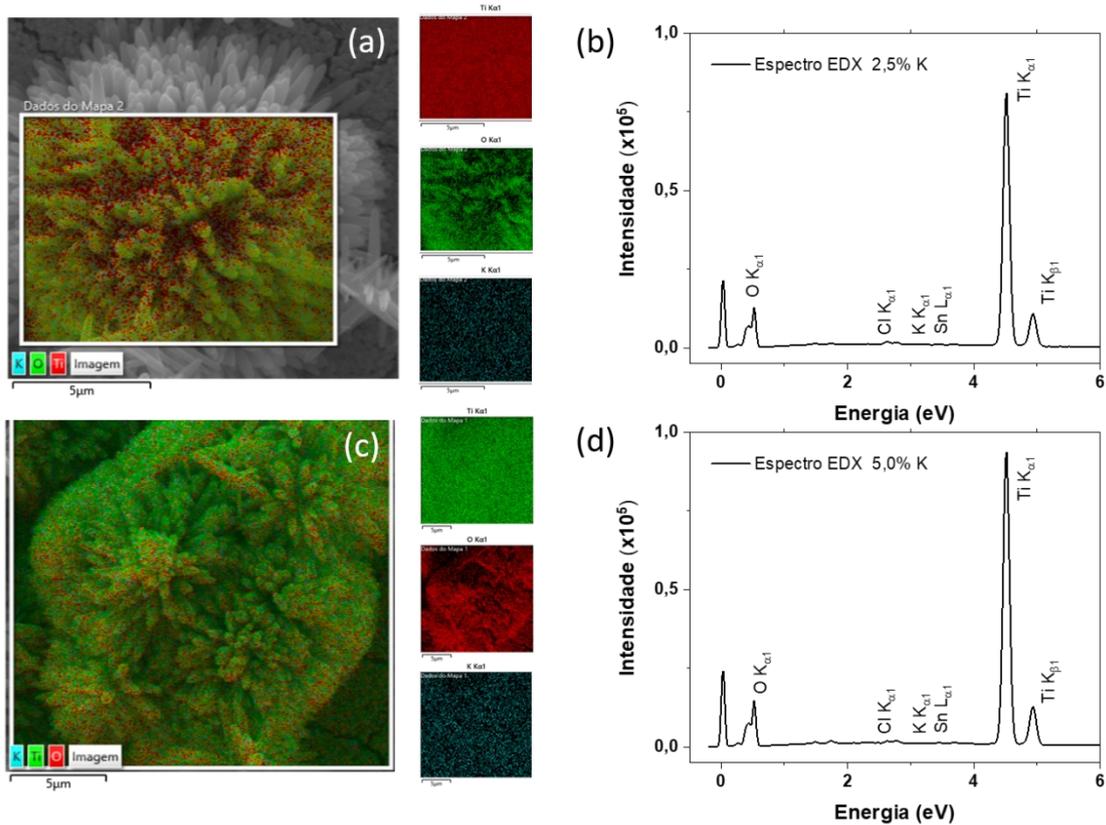
Fonte: a autora (2024)

Tabela 2 - Sinais espectroscópicos para as amostras dopadas com 2,5% e 5,0% de K, em keV.

	2,5% K				5,0% K			
	Ti	O	Sn	K	Ti	O	Sn	K
$K_{\alpha 1}$	4,52	0,52		3,31	4,52	0,52		3,18
$K_{\beta 1}$	4,94				4,94			
$L_{\alpha 1}$	0,42		3,44		0,44		3,46	

Fonte: a autora (2024)

Figura 34 - Imagem transversal de mapeamento EDX de nanotubos e esferulitas hierárquicos (TiO<sub>2</sub> após 6h de reação hidrotérmica e tratamento térmico a 500 °C). (a) Dopado com 2,5% de K<sup>+</sup>. (b) Dopado com 5% de K<sup>+</sup>.



Fonte: a autora (2024)

Como pode ser visto na Fig. 33c e 33d a introdução de Ni<sup>2+</sup> na estrutura do TiO<sub>2</sub> modifica as esferulitas em relação ao filme não dopado (Fig. 33g). Tanto as imagens da dopagem com Ni<sup>2+</sup> 2.5% quanto 5% apresentam estruturas mais ramificadas onde há crescimento de ramificações hierárquicas nas esferulitas. A principal diferença entre os dois níveis de dopagem é a maior concentração de esferulitas para o filme a 2.5%.

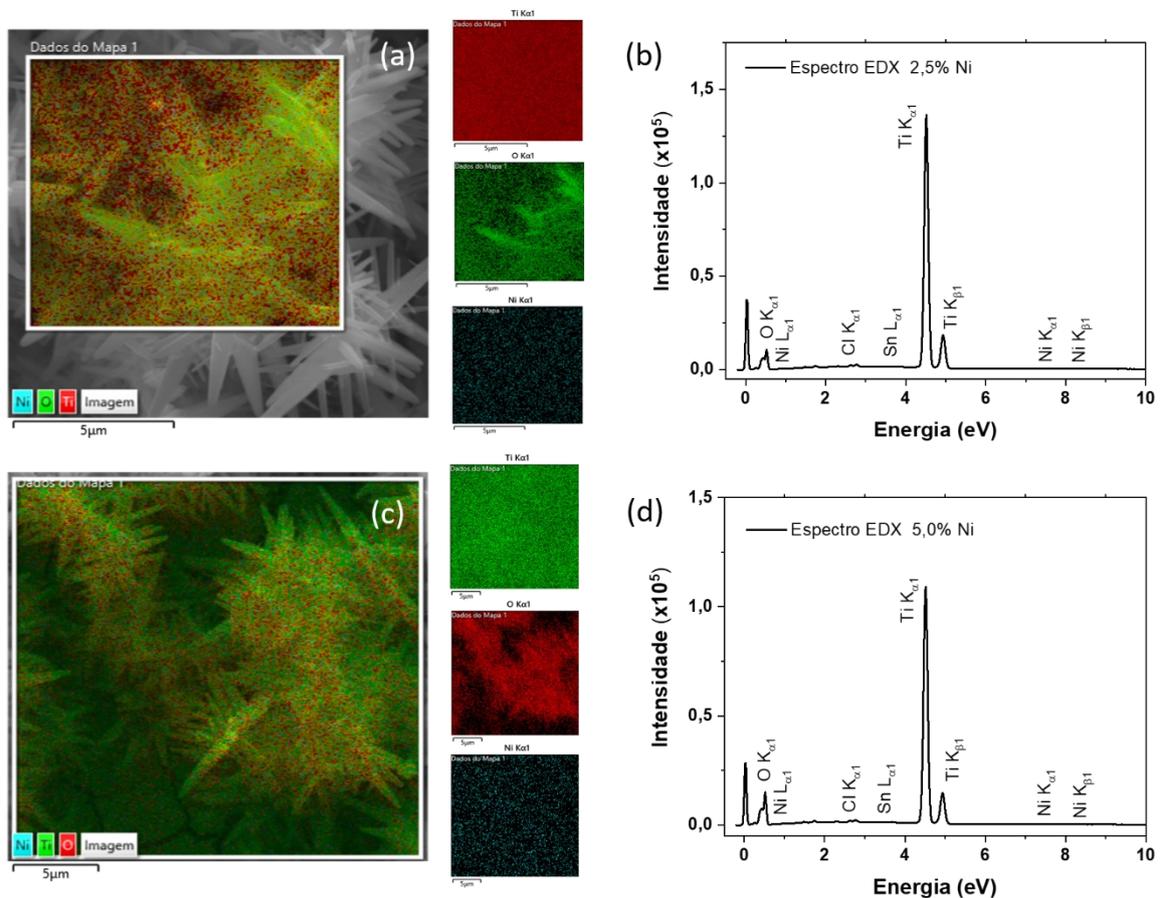
Em relação ao arranjo dos íons de Ni<sup>2+</sup> é possível perceber pelas imagens de EDS (Fig. 35a) que o mesmo se distribui uniformemente em toda a estrutura dos nanotubos e esferulitas, assim como o Ti<sup>4+</sup> e o O<sup>2-</sup>, porém em uma proporção menor. A Fig. 35 (b) e (d) e a Tabela 3 resumem os sinais espectroscópicos para dopagem com 2,5% e 5,0% de K associados à linha de oxigênio (K<sub>α1</sub>), titânio (K<sub>α1</sub>, K<sub>β1</sub>, L<sub>α1</sub>), estanho (L<sub>α1</sub>), níquel (K<sub>α1</sub>, K<sub>β1</sub>, L<sub>α1</sub>), com valores em keV.

Tabela 3 - Sinais espectroscópicos para as amostras dopadas com 2,5% e 5,0% de Ni, em keV.

	2,5% Ni				5,0% Ni			
	Ti	O	Sn	Ni	Ti	O	Sn	Ni
$K_{\alpha 1}$	4,52	0,52		7,50	4,52	0,52		7,46
$K_{\beta 1}$	4,94			8,30	4,94			8,24
$L_{\alpha 1}$	0,42		3,44	0,85	0,42		3,44	0,85

Fonte: a autora (2024)

Figura 35 - Imagem transversal de mapeamento EDX de nanotubos e esferulitas hierárquicos ( $\text{TiO}_2$  após 6h de reação hidrotérmica e tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$ ). (a) Dopado com 2,5% de  $\text{Ni}^{2+}$ . (b) Dopado com 5% de  $\text{Ni}^{2+}$ .



Fonte: a autora (2024)

Para os filmes dopados com  $\text{Co}^{3+}$  observa-se a formação de esferulitas bastante ramificadas. Verificou-se que com o aumento da concentração de  $\text{Co}^{3+}$  (Fig. 33f) houve a redução na formação das esferulitas deixando a estrutura da

base de nanobastões mais exposta. Para as estruturas de TiO<sub>2</sub> dopadas com 2.5% de Co<sup>3+</sup>, observou-se a formação de estruturas alongadas na ordem de 10 μm com ramificações a partir dos pilares principais (Fig. 33e). Já para as dopagens dopadas com 5.0% de Co<sup>3+</sup> ocorreu a formação da base de nanobastões de TiO<sub>2</sub> e o prolongamento de estruturas alongadas da ordem de 5 μm.

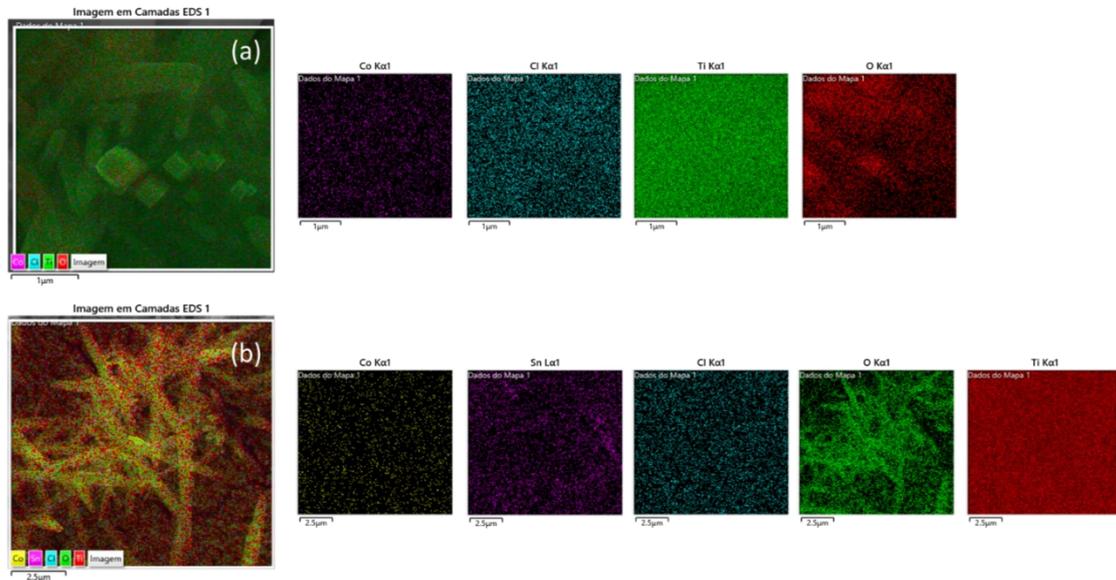
A disposição dos íons de Co<sup>3+</sup> pode ser visto na Fig. 36 onde também é possível observar uma uniformidade na distribuição desse íon. Percebe-se também, através da Fig. 36a, que há uma maior definição da concentração do Ti<sup>4+</sup> na dopagem a 5% em concordância com a diminuição das esferulitas para essa concentração de Co<sup>3+</sup>. Os espectros EDX (Fig. 36 (b) e (d)) mostram os sinais espectroscópicos para dopagem com 2,5% e 5,0% de Co (K<sub>α1</sub>), o que é resumido na Tabela 4.

Tabela 4 - Sinais espectroscópicos para as amostras dopadas com 2,5% e 5,0% Co.

	2,5% Co				5,0% Co			
	Ti	O	Sn	Co	Ti	O	Sn	Co
<b><i>K<sub>α1</sub></i></b>	4,52	0,52		7,50	4,52	0,52		7,46
<b><i>K<sub>β1</sub></i></b>	4,94				4,94			
<b><i>L<sub>α1</sub></i></b>	0,42		3,44		0,42		3,44	

FONTE: a autora (2024)

Figura 36 - Imagem transversal do mapeamento EDX de nanotubos e esferulitas hierárquicos (TiO<sub>2</sub> após 6h de reação hidrotérmica e tratamento térmico a 500 °C). (a) Dopado com 2,5% de Co<sup>3+</sup>. (b) Dopado com 5% de Co<sup>3+</sup>.



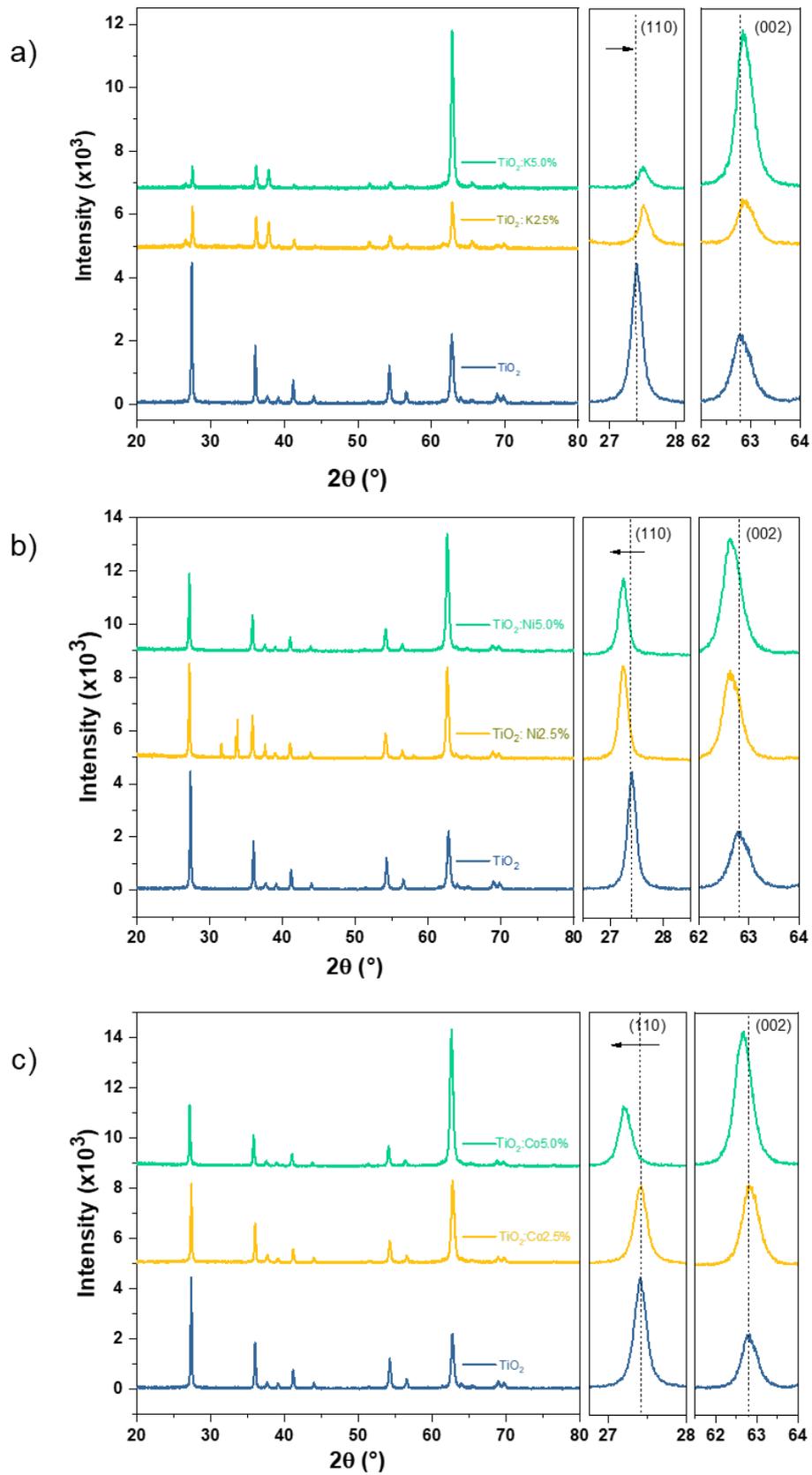
Fonte: a autora (2024)

Dessa forma, pode-se evidenciar que a adição dos íons de menor valência que o Titânio (IV) modificam a morfologia das nanoestruturas obtidas. O que impactará na performance fotoeletroquímica do material. Em seguimento dos filmes dopados foram investigados por difração de raios-X a fim de verificar mudanças estruturais.

## 5.2. ANÁLISE ESTRUTURAL E QUÍMICA DO TiO<sub>2</sub>

A partir do processo de dopagem não foi possível observar mudanças na estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub> rutilo (Fig. 37), não ocorrendo a formação de fases secundárias, como titanatos, para as amostras dopadas com K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup>. Embora uma pequena variação ou deslocamento dos valores de 2θ no TiO<sub>2</sub> dopados com K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup> possa ser vista muito facilmente, o que indica uma ligeira modificação no material de TiO<sub>2</sub> devido à dopagem desses elementos. Tais modificações se dão principalmente devido a mudanças na rede da molécula hospedeira, bem como defeitos de cristal, lacunas de oxigênio, centros F, deslocamentos de borda etc. (WAGHCHAURE et al., 2021).

Figura 37 - Difratoogramas de raios-X para os filmes de  $\text{TiO}_2$  dopados com 2.5% e 5.0% de (a)  $\text{K}^+$ , (b)  $\text{Ni}^{2+}$  e (c)  $\text{Co}^{3+}$ .



Fonte: a autora (2024)

A evolução microestrutural das amostras dopadas com  $K^+$  são apresentadas nos difratogramas da Fig. 37a. Através do gráfico é possível perceber deslocamentos nos valores de  $2\theta_{(110)}$  de  $27,49^\circ$  para  $27,51^\circ$  tanto para as dopagens com  $K^+$  a 2,5% quanto para as dopagens com 5,0%, ocorrendo um diminuição na intensidade relativa à medida que a dopagem com  $K^+$  aumenta. Se verifica também um deslocamento mais para direita nos valores de  $2\theta_{(002)}$  de  $62,84^\circ$  para  $62,86^\circ$  tanto para as dopagens de 2,5% quanto para as de 5,0% de  $K^+$ . Também é perceptível uma mudança na intensidade do pico em  $2\theta_{(002)}$  onde a dopagem com  $K^+$  com 2,5% tem seu pico reduzido em relação ao  $TiO_2$  puro e quando a dopagem aumenta para 5,0% o pico se intensifica ficando maior que o pico do  $TiO_2$  puro.

Tais diferenças são associadas as tensões cristalinas criadas devido a presença do  $K^+$ , que por ser um cátion grande ( $\sim 1,51 \text{ \AA}$ ) em relação ao  $Ti^{4+}$  ( $\sim 0,56 \text{ \AA}$ ) sua presença acaba alterando a estrutura do  $TiO_2$  causando um estresse residual devido a diferença de volume (RASHAD et al., 2013). Além disso a diferença de cargas entre esses íons causa um desbalanceamento de carga no sistema levando possível formação de vacâncias de oxigênio, o que afeta diretamente o arranjo da rede durante a substituição do  $K^+$  pelo  $Ti^{4+}$ . Tais fatos fazem a dopagem com  $K^+$  fugir à regra e causar deslocamentos para valores maiores de  $2\theta$ , indicando que houve modificação no material (CHEUNG et al., 2007; SINGH et al., 2018).

Pelas imagens de DRX (Fig. 37b) para as dopagens com  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ), é possível observar deslocamentos em valores de  $2\theta_{(110)}$   $TiO_2$  de  $27,49^\circ$  para  $27,27^\circ$ , tanto para as dopagens de 2,5%  $Ni^{2+}$  como para as dopagens de 5,0%  $Ni^{2+}$ , com diminuição da intensidade. Ao mesmo tempo foi verificado o deslocamento dos valores de  $2\theta_{(002)}$   $TiO_2$  de  $62,84^\circ$  para  $62,63^\circ$ , para as relativa dopagens de 2,5%  $Ni^{2+}$  e 5,0%  $Ni^{2+}$ , ocorrendo um aumento da intensidade do pico de difração. Tais comportamentos são associados ao limite de modificação estrutural associado a tensão da rede cristalina causada pela diferença de tamanho entre o  $Ni^{2+}$  ( $\sim 0,69 \text{ \AA}$ ) e o  $Ti^{4+}$  ( $\sim 0,56 \text{ \AA}$ ). Diminuir o ângulo  $2\theta$  pode significar que os parâmetros de rede estão aumentando durante a substituição de  $Ti^{4+}$  por  $Ni^{2+}$  ocorrendo uma pequena expansão da célula unitária de  $TiO_2$ , mas sem alterar a estrutura cristalina, respeitando a Lei de Bragg

(WAGHCHAURE et al., 2021). Tal observação indica que o  $Ni^{2+}$  de fato substitui o  $Ti^{4+}$  na rede.

Para as dopagens com  $Co^{3+}$  ( $d^6$ ), deslocamentos nos valores de  $2\theta_{(110)}$   $TiO_2$  foram observados (Fig. 37c) partindo de  $27,49^\circ$  para  $27,40^\circ$  e  $27,21^\circ$ , com as dopagens de 2,5%  $Co^{3+}$  e 5,0%  $Co^{3+}$ , respectivamente, seguido da diminuição da intensidade relativa. Ao mesmo tempo foi verificado o deslocamento dos valores de  $2\theta_{(002)}$   $TiO_2$  desde  $62,84^\circ$  para  $62,81^\circ$  e  $62,66^\circ$ , com as dopagens de 2,5%  $Co^{3+}$  e 5,0%  $Co^{3+}$ , respectivamente, porém com o aumento da intensidade do pico de difração. Na verdade, o raio iônico do  $Co^{3+}$  é maior que o do  $Ti^{4+}$  tetraedro ( $Co^{3+} = \sim 0,69 \text{ \AA}$ ,  $Ti^{4+} = \sim 0,56 \text{ \AA}$ ). Como consequência, isso leva a pequenas mudanças na célula unitária do  $TiO_2$  durante a substituição de  $Ti^{4+}$  por  $Co^{3+}$  podendo causar um aumento dos parâmetros da rede sem modificar a estrutura cristalina (FOMEKONG & SARUHAN, 2019). Além disso, nos óxidos de Cobalto o  $Co^{3+}$  ocupa clusters octaédricos  $[CoO_6]$  possuindo estrutura coríndon (Tabela 5) diferentemente da estrutura do  $Ti^{4+}$  o qual possui estrutura tetragonal (DIAS, MORELLI & MAESTRELLI, 2016). Tais alterações corroboram com as mudanças no crescimento das nanoestruturas nas dopagens com cobalto a 5,0% (Fig. 33 f) formando filmes com esferulitas mais espaçadas e menos ramificadas à medida que aumenta a concentração de  $Co^{3+}$ .

Tabela 5 - Comparação entre os íons dopantes

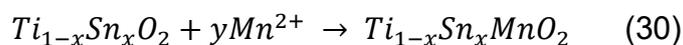
Íon	Carga do íon	Raio Iônico (Å)	Raio Cristalino (Å)	Coordenação
$Ti^{4+}$	+4	0,42	0,56	IV
$K^+$	+1	1,37	1,51	IV
$Ni^{2+}$	+2	0,55	0,69	IV
$Co^{3+}$	+3	0,54	0,685	VI

Fonte: SHANNON (1976).

A partir dos resultados de MEV e DRX, evidenciou-se a influência da dopagem no crescimento das nanoestruturas, sendo mais evidente nas amostras dopadas com  $K^+$  (Fig 33 a-b e 37a) e as dopadas com  $Co^{3+}$  (Fig. 33 e-

f e 37c). Para o caso da dopagem com K<sup>+</sup> isso ocorre dado o maior volume do íon e sua diferença de carga em relação ao Ti<sup>4+</sup>. No caso das amostras dopadas com Co<sup>3+</sup> a diferença no crescimento das nanoestruturas pode ser explicada devido ao fato do cobalto formar estruturas cristalinas com simetria diferente do rutilo (tetragonal).

A partir dos difratogramas de raios-X verificou-se que não há modificação da estrutura do TiO<sub>2</sub> rutilo com as dopagens de K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup>, sendo apenas verificados deslocamentos de 2θ, considerando os ângulos correspondentes aos conjuntos de planos (*hkl*) do TiO<sub>2</sub> rutilo. Tal verificação é complementar ao mecanismo de propagação das estruturas de TiO<sub>2</sub> dopadas com estanho (Eq. 29) e permite estender o conceito para as dopagens com K<sup>+</sup> (d<sup>0</sup>), Co<sup>3+</sup> (d<sup>6</sup>) e Ni<sup>2+</sup> (d<sup>8</sup>), seguindo a Equação 30.



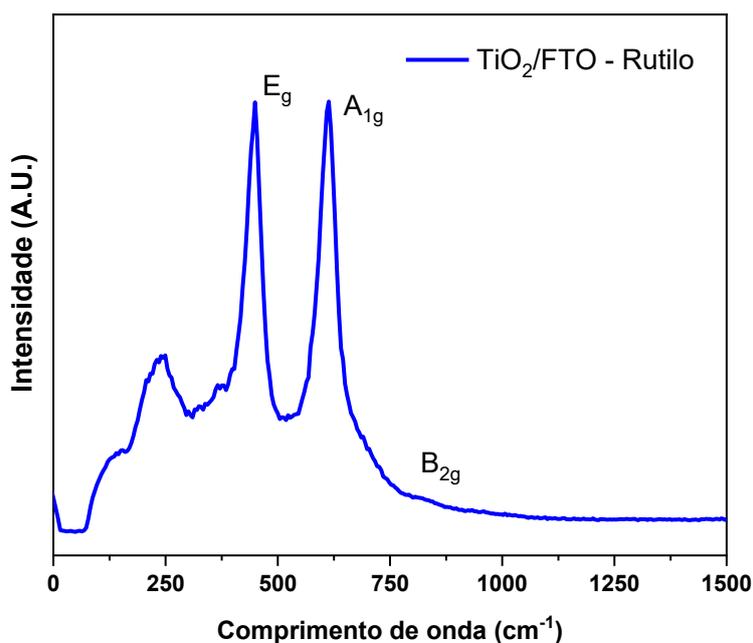
Tal fato sugere a tendência da substituição de posições de Ti<sup>4+</sup> na estrutura por K<sup>+</sup>, Co<sup>3+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, levando a modificações morfológicas e inserindo estados *intragap* na estrutura de bandas do TiO<sub>2</sub>. A Teoria da Rede Aleatória de Zachariasen, a qual é bem aplicada para estruturas de alta entropia, pode ajudar a justificar a substituição de cátions na estrutura do TiO<sub>2</sub>. Os cátions formadores de rede possuem raios iônicos para uma coordenação (IV) de 0,56 Å Ti<sup>4+</sup> (d<sup>0</sup>), 1,51 Å K<sup>+</sup> (d<sup>0</sup>), 0,69 Å Co<sup>3+</sup> (d<sup>6</sup>), 0,69 Å Ni<sup>2+</sup> (d<sup>8</sup>), e 0,69 Å Sn<sup>4+</sup> (d<sup>10</sup>). (SHANNON, 1969;1970). Com exceção do K<sup>+</sup> que possui raio maior que o íon hospedeiro e é o único cátion da série classificado como ácido macio, de acordo com a polarizabilidade de Pearson, todos os demais cátions são de relativa alta dureza, dessa forma a substituição de cátions via defeitos de Frenkel é favorável (MÉNÉTREY et al., 2004; RICHARD, 2004).

Além disso, as estruturas cristalinas do K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO são semelhantes, variando suas coordenações de octaédricas para os óxidos de titânio, estanho, níquel e cobalto para tetraédrica no óxido de potássio. Tal semelhança facilita a substituição dos cátions na estrutura do TiO<sub>2</sub> sem causar muitas distorções de rede (CRIŞAN et al., 2015; HU, PAN & WANG, 2020). A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se a influência do cátion dopante na morfologia final do óxido obtido, indicando a

influência da força motriz de cristalização, que impede o crescimento em direções cristalográficas preferenciais (AYED et al., 2016).

De forma a confirmar a presença da fase rutilo como única fase cristalina presente, as interfaces de TiO<sub>2</sub> foram investigadas por espectroscopia Raman, permitindo acesso a informações sobre poliedros de coordenação de TiO<sub>2</sub> (Fig. 38). A fase cristalina rutilo do TiO<sub>2</sub> possui modos ativos em números de onda em 236 cm<sup>-1</sup> (banda larga), 447 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>) (LUBAS et al., 2014).

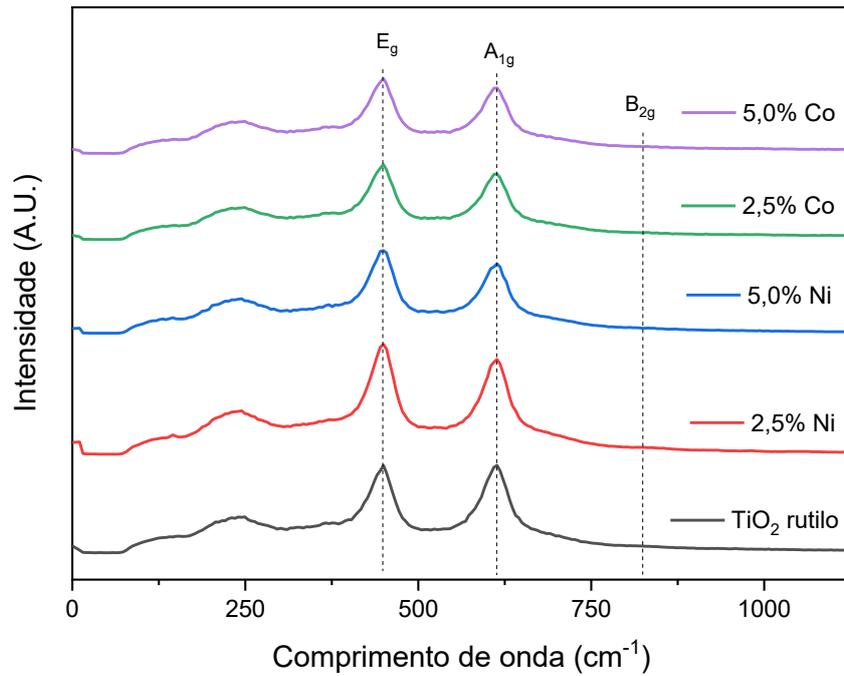
Figura 38 – Espectro Raman do TiO<sub>2</sub>/FTO



Fonte: a autora (2024)

Sendo, mais uma evidência da única fase cristalina: TiO<sub>2</sub> rutilo. Tendo os dados sumarizados pela Fig. 39 e pela Tabela 6 que a amostra de TiO<sub>2</sub>/FTO realmente corresponde a fase rutilo do TiO<sub>2</sub> corroborando com os resultados apresentados anteriormente. A mesma análise foi desenvolvida para as amostras dopadas. Onde, após as dopagens com os íons de K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup> não se verificou mudanças de fase cristalina do material, de acordo com os modos de espalhamento verificados nos espectros Raman (Fig. 39 e Tabela 6). Sendo os modos de espalhamento associados a fase rutilo.

Figura 39 – Comparação do espectro Raman das amostras dopadas com a  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ .



Fonte: a autora (2024)

Tabela 6 - Atribuições das posições das ligações rutilo nos espectros Raman.

Modo de banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda Larga	$E_g$	$A_{1g}$	$B_{2g}$
$\text{TiO}_2/\text{FTO}$	237	449	612	827
2,5% Ni	238	448	613	836
5,0% Ni	237	448	613	833
2,5% Co	237	448	612	825
5,0% Co	239	449	613	832

Fonte: a autora (2024)

Dessa forma, a partir dos difratogramas obtidos e das análises iniciais, foi aplicada a metodologia de Williamson-Hall para investigar propriedades elásticas tais como os tamanhos dos cristalitos, tensões estruturais intrínseca e densidade

de energia associadas as dopagens. A análise de Williamson-Hall foi desenvolvida por meio de três modelos, o modelo de deformação uniforme (UDM), o modelo de deformação uniforme de tensão (USDM) e o modelo de deformação uniforme de densidade de energia (UDEDM). Sendo também calculado o tamanho do cristalito pela equação de Scherrer.

A Tabela 7 apresenta as curvas experimentais calculadas pelo método de Williamson-Hall e a Tabela 8 mostra o sumário das propriedades elásticas obtidas para o modelo de melhor Fit (UDM). O método de Williams Hall pode apresentar resultados diferentes entre UDM, USDM e UDEDM devido às maneiras distintas como cada modelo aborda a deformação e o estresse em materiais. O UDM assume que a deformação é uniformemente distribuída por todo o material sem contabilizar especificamente as variações no estresse. Enquanto que, o USDM considera a distribuição uniforme do estresse, o que implica que o estresse é uniformemente distribuído por todo o material. Por sua vez, o UDEDM foca na densidade de energia da deformação, que leva em conta a energia armazenada no material devido à deformação e está intimamente relacionada às propriedades elásticas do material.

Essas diferentes abordagens podem levar a variações nos valores calculados de estresse, deformação e energia, especialmente ao considerar as densidades do plano atômico e a precisão dos valores do módulo de Young. Analisando os resultados adquiridos pelo modelo UDM, Tabelas 7, percebe-se que tal modelo foi o que apresentou o melhor ajuste linear dos dados, resultando em maiores  $R^2$  para todas as amostras. Em quanto que, os demais modelos apresentaram valores de  $R^2$  em sua maioria abaixo de 0,6 indicando baixo ajuste ao modelo.

Desta maneira, partir dos dados da Tabela 8 para o modelo UDM percebe-se que o tamanho do cristalito do rutilo diminui quando o mesmo é dopado com  $K^+$  e  $Ni^{2+}$  e concomitantemente ocorre a redução na tensão dentro do cristal. Tal fato pode estar relacionado com a deformação na rede nos cristais quando os íons de  $K^+$  e  $Ni^{2+}$  substituíram o  $Ti^{4+}$  na rede. Essa substituição leva a um desbalanceamento de cargas no sistema, uma vez que os íons tem carga menor que o  $Ti^{4+}$ , o que pode levar ao surgimento de vacâncias de oxigênio ( $V_{Os}$ ). A presença de  $V_{Os}$  faz com que a rede seja comprimida devido aos espaços vazios criados na rede cristalina. Isso pode ter levado a um reajuste na rede cristalina

que levou a uma diminuição do tamanho do cristalito de modo que o novo arranjo reduziu as deformações na rede.

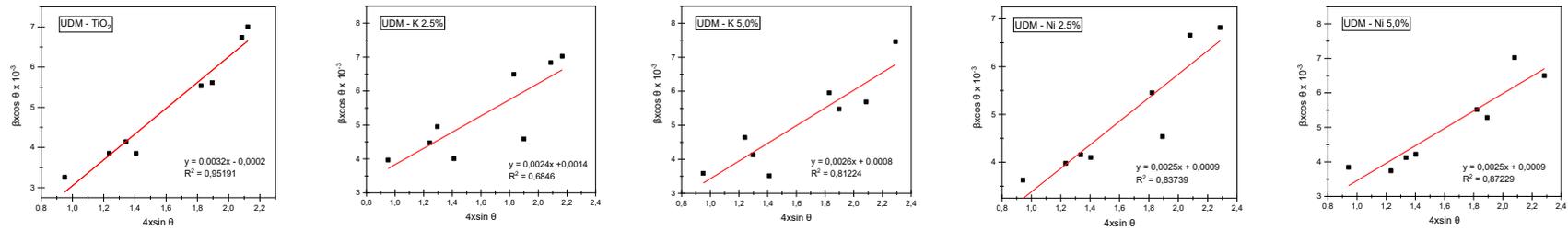
Nas amostras dopadas com  $\text{Co}^{3+}$  percebe-se que ocorreu um aumento no tamanho do cristalito apenas para as dopagens a 2,5%, o qual volta a reduzir na dopagem a 5,0%, embora a tensão no cristal tenha permanecido praticamente a mesma. Isso pode estar relacionado ao fato do  $\text{Co}^{3+}$  ser um íon cuja estrutura cristalina de seu óxido é a que mais se difere do  $\text{Ti}^{4+}$  e sua pequena presença na rede acaba gerando uma expansão da mesma por gerar maior discordância. Quando se aumenta a quantidade desse íon na rede provavelmente se tem um aumento das  $V_{\text{O}}$ s no sistema a mesma se reajusta reduzindo um pouco as deformações e levando a redução no tamanho do cristalito devido a presença de espaços vazios. Isto mostra que o íon  $\text{Co}^{3+}$  substitui os íons  $\text{Ti}^{4+}$  substitutivamente (PURUSHOTHAN & KRISHNA, 2015). A flutuação no tamanho do cristalito é devida às deformações da rede, que são produzidas durante a síntese de  $\text{TiO}_2$  não dopado e dopado (PARVEEN et al., 2017).

Ainda do modelo UDM, o valor positivo da inclinação da reta indica que os cristais estão em modo de tração e os valores negativos são os resultados da deformação compressiva. As amostras de  $\text{TiO}_2$  rutilo, tanto a não dopada quanto as dopadas com K, Ni e Co, apresentam inclinação da reta positivas constatando que os cristais estão em modo de tração. Isso ocorre porque como os átomos substitucionais na rede são maiores que o átomo de  $\text{Ti}^{4+}$  isso provoca uma tensão por tração na rede. Durante a síntese das amostras podem ocorrer diferentes tipos de confinamentos que potencializaram a deformação conhecida como deformação intrínseca (MAURYA et al., 2011; HOSSAIN & AHMED, 2023).

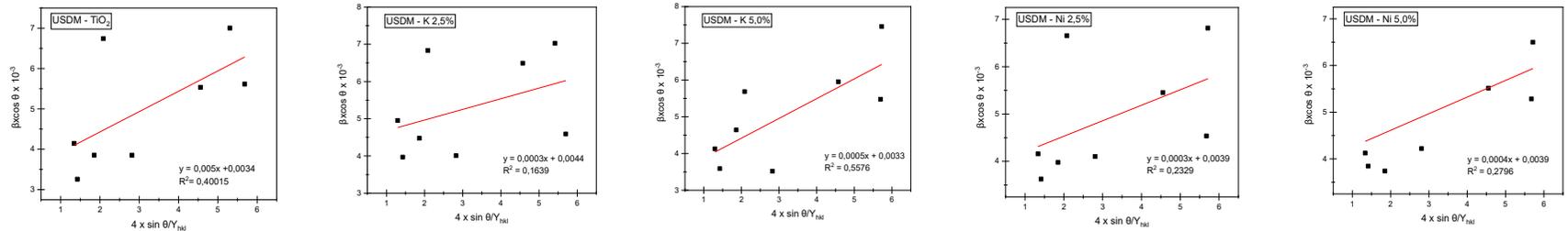
Os valores menores de densidade de deformação e deslocamento aumentam a mobilidade do portador livre na rede hospedeira. Durante os relaxamentos de energia térmica dentro da amostra, certas deformações são produzidas dependendo do gradiente de temperatura em diferentes direções, o que é a causa do aumento e diminuição da deformação. Além disso, uma vez que a deformação está inversamente relacionada com o tamanho do cristalito, a variação no tamanho do cristalito alterará as deformações relacionadas dentro da amostra. (KUZNETSOV ET AL., 2009; PRABBU ET AL., 2013; PURUSHOTHAN & KRISHNA, 2015).

Tabela 7 -Curvas experimentais calculadas pelo método de Williamson-Hall para as amostras de TiO<sub>2</sub> pura e dopadas com K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup>, para amostras dopadas com 2,5% e 5,0%

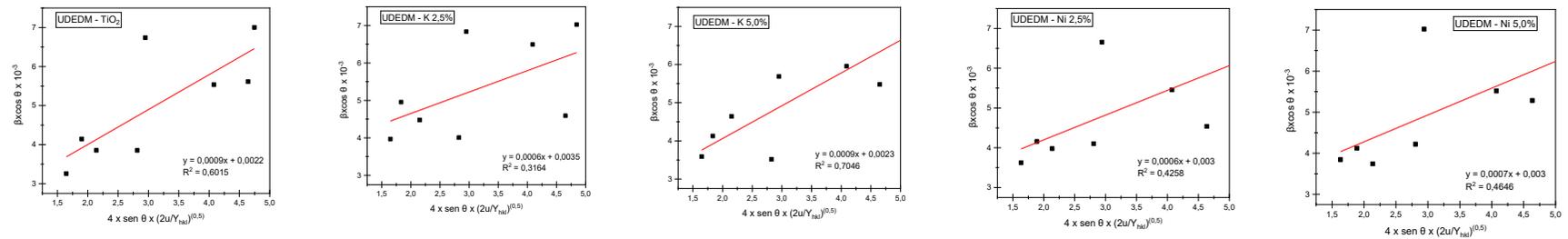
UDM



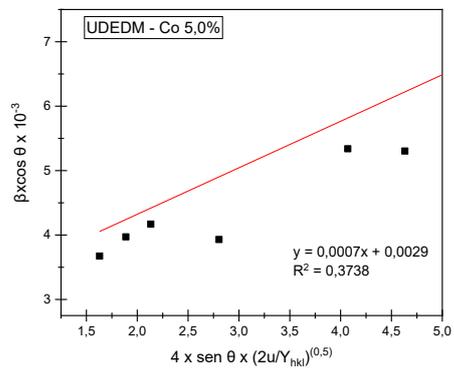
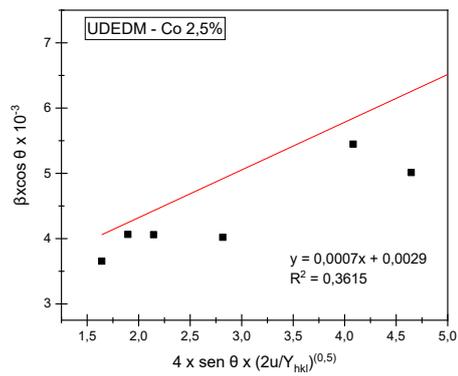
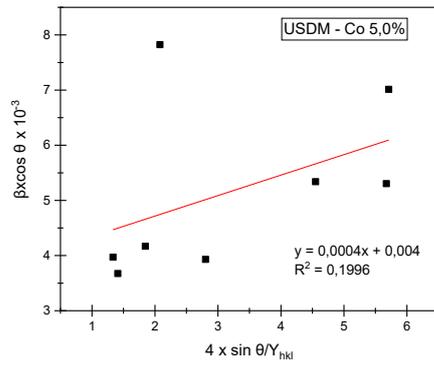
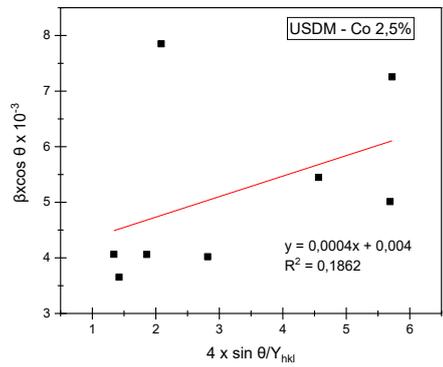
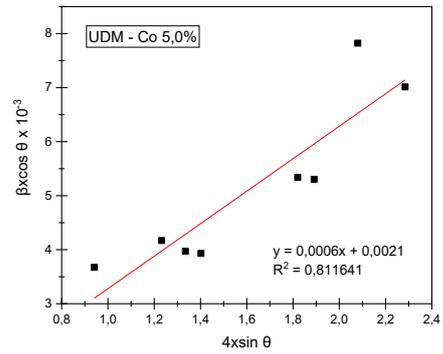
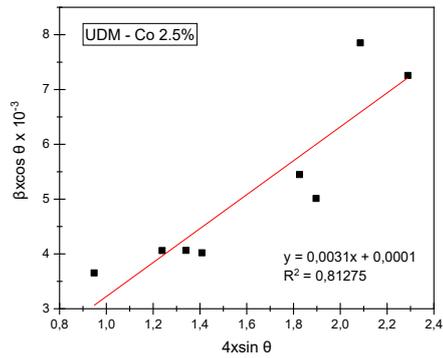
USDM



UEDM



Continuação da Tabela 7.



Fonte: a autora (2024)

Tabela 8 - Parâmetros geométricos para TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> dopado com K<sup>+</sup>, Mn<sup>+2</sup> e Co<sup>+3</sup>

Amostra	UDM		Scherrer
	D(nm)	$\varepsilon \times 10^{-3}$	D(nm)
TiO <sub>2</sub>	724,00	3,20	19,71
2,5%K	103,44	2,40	16,79
5,0%K	181,02	2,60	18,13
2,5%Ni	160,91	2,50	13,82
5,0%Ni	160,91	2,50	12,92
2,5%Co	1448,20	3,10	16,05
5,0%Co	482,72	3,00	13,18

Fonte: a autora (2024)

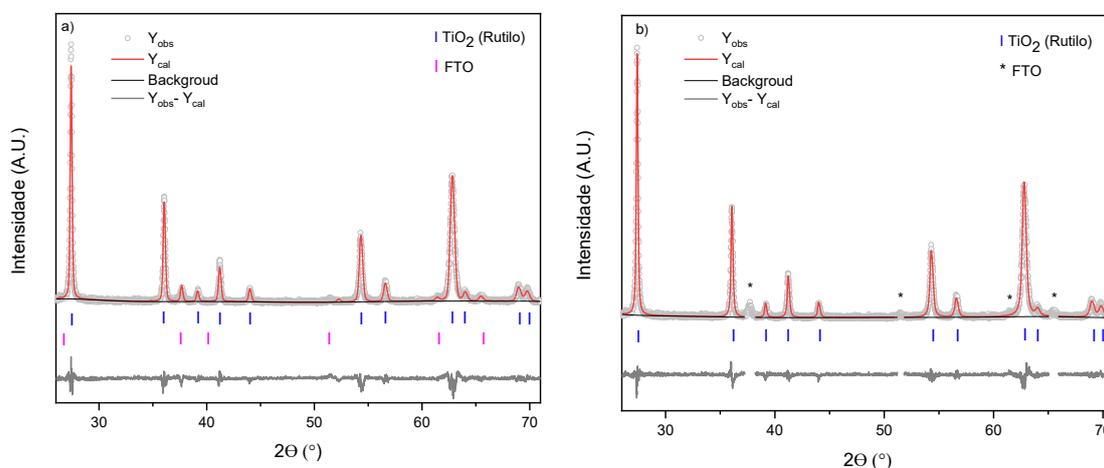
Outro método bastante utilizado para prever o tamanho do cristalito e as tensões na rede cristalina é o refinamento de Rietveld. A Fig. 40 apresenta os difratogramas refinados para TiO<sub>2</sub>/FTO obtidos a partir do software GSAS-II tanto considerando duas fases em (a) (rutilo e a referente ao SnO<sub>2</sub> do FTO) quanto considerando uma fase, apenas o TiO<sub>2</sub> rutilo em (b). O refinamento confirma a presença da estrutura tetragonal da fase rutilo do TiO<sub>2</sub>, embora outros picos referentes ao FTO (SnO<sub>2</sub>) apareçam no difratograma, como observado na Fig. 40. O erro residual ponderado ( $R_{wp}$ ) e o erro residual ( $R_p$ ) foram levados em consideração para acompanhar o progresso, sendo usados como indicadores da melhoria do refinamento. A qualidade do refinamento,  $\chi^2$  (qui-quadrado reduzido), indica o erro estatístico.

Para o refinamento considerando duas fases (Fig.40a) foi obtido um valor para  $R_{wp}$  de 19,6%, de GOF de 2,33 e de  $\chi^2$  de 5,41. Além disso a amostra apresenta 98,4% de TiO<sub>2</sub> rutilo e apenas uma pequena fração do FTO. Vale ressaltar que para o FTO considerou-se que óxido de estanho dopado com flúor tem fase muito semelhante com o SnO<sub>2</sub> tetraedro, assim como relatado na literatura e comprovado no refinamento do FTO na Fig. 41 (CHING-PRADO, WATSON & MIRANDA, 2018). No refinamento feito considerando apenas a fase rutilo (Fig. 40b) foi obtido um valor de  $R_{wp}$  de 16%, GOF de 1,96 e  $\chi^2$  3,82. Embora os resultados dos refinamentos obtidos não apresentem valores de  $R_{wp}$  menores que 10% e o GOF menores que 2, pela Fig. 40 observa-se um bom ajuste visual entre os padrões. Além disso, o refinamento revela que não houve residuais de fase os quais não foram ponderados, apresentando valores de  $RF^2$  e RF (que calculam fatores R de reflexão) ambos de 0,0%. Os valores de alguns parâmetros obtidos após o refinamento são mostrados na Tabela 9.

De acordo com o trabalho de TOBY (2006), em muitas situações, embora valores baixos dos erros e dos residuais indiquem um melhor ajuste de um modelo aos dados, não garantem um modelo correto ou de boa qualidade. Isso porque, não há uma maneira simples de distinguir um bom ajuste de outro que está simplesmente errado com base em fatores R ou outros valores de discrepância. Esses valores de discrepância são apenas um critério para julgar a qualidade dos ajustes de Rietveld; de maior importância é a “razoabilidade química” do modelo. Além disso, a análise gráfica de um ajuste é muito valiosa, podendo revelar discrepâncias que os fatores R por si só podem não perceber.

Para valores de  $\chi^2 \gg 1$  dois problemas podem ser relacionados, o primeiro seria em relação ao formato dos picos ou do background que não estariam sendo modelados corretamente enquanto o modelo cristalográfico não pode mais ser melhorado. O segundo seria a existência de problemas cristalográficos sistemáticos com o modelo. Para ambos é necessária uma análise mais detalhada para saber como esses recursos estão afetando o ajuste das intensidades integradas antes de saber se o modelo resultante pode ser confiável (TOBY, 2006; TSUBOTA & KITAGAWA, 2017).

Figura 40 – Refinamento Rietveld para o  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . a) Refinamento com duas fases  $\text{TiO}_2$  rutilo e  $\text{SnO}_2$  e b) Refinamento com fase rutilo.

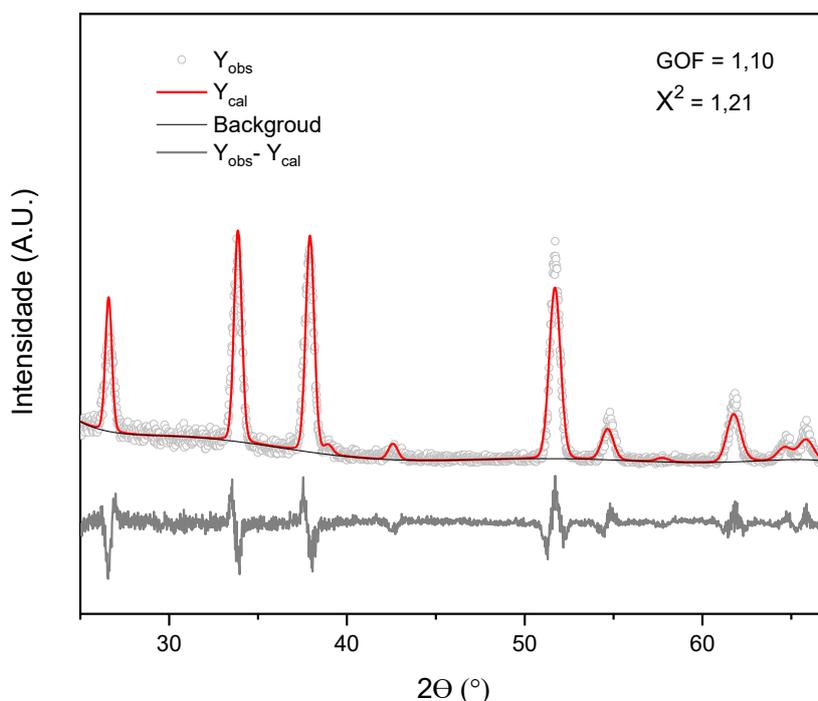


Fonte: a autora (2024)

Existem alguns sistemas que não podem ser bem descritos por modelos convencionais; o resultado pode ser muito útil, embora seja apenas aproximado, mas novamente é necessária uma análise para compreender a adequação dos resultados. No caso deste trabalho, como a presença de  $\text{Sn}^{4+}$  influencia diretamente no crescimento da estrutura do  $\text{TiO}_2$  e sua presença no  $\text{TiO}_2$  é confirmada no DRX (Fig. 27) o ajuste da fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  não se torna tão trivial uma vez que a amostra obtida é texturizada, possuindo átomos organizados preferencialmente em um determinado conjunto de planos. Tal fato pode ser observado pela grande intensidade do pico associado ao plano de difração [002], o qual foge a proporção em relação aos demais picos se comparado com a fase

rutilo tradicional (Fig.27). Deste modo, a maneira mais importante de determinar a qualidade de um ajuste de Rietveld é visualizar graficamente os padrões observados e calculados e garantir que o modelo seja quimicamente plausível, isso porque o refinamento é um julgamento matizado que envolve aspectos quantitativos e qualitativos.

Figura 41 - Refinamento Rietveld para o FTO usado como suporte na síntese de  $\text{TiO}_2$ , tendo como fase indexada o  $\text{SnO}_2$  tetragonal.



Fonte: a autora (2024)

A Tabela 9 resume os resultados do refinamento para as amostras de  $\text{TiO}_2$  não dopada e dopadas com  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ . Pelo resultado observa-se que não ocorreram mudanças significativas nos parâmetros da célula unitária e conseqüentemente no seu volume, observando-se um leve aumento do volume quando o nível de dopagem aumenta para o K e Ni. Além disso, observa-se que mesmo com a presença de FTO a fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  predomina para todas as amostras.

Para as amostras dopadas com  $\text{K}^+$  a 2,5% e 5,0% os resultados do refinamento são mostrados na Fig. 42 e Tabela 9. No refinamento considerando duas fases, para a amostra dopada com 2,5% de  $\text{K}^+$  o valor de  $R_{wp}$  foi de

17,179%, GOF de 2,13 e de  $\chi^2$  de 4,54. Já as amostras dopadas com 5,0% esses valores foram de  $R_{wp} = 22,8\%$ , GOF = 2,81 e  $\chi^2 = 7,91$ . No refinamento feito considerando apenas a fase rutilo (Fig. 42 (b) e (d)) foram obtido um valor de  $R_{wp}$  de 16,7%, GOF de 2,30 e  $\chi^2$  5,31 e  $R_{wp}$  de 19,9 %, GOF 2,56 de e  $\chi^2$  6,65 para as dopagens de 2,5% e 5,0% respectivamente.

Observa-se através da Tabela 9 e pela Fig. 42 (a) e (b) que a amostra dopada com 2,5% de  $K^+$  apresenta um teor maior do  $Sn^{4+}$  em sua composição. Isso pode ser visto através da fração das fases obtidas com o refinamento (Tabela 9) e pela maior intensidade dos picos do FTO junto ao surgimento de novos picos referentes ao mesmo. Tal fato fez com que o refinamento feito com as duas fases gerasse resultados um pouco melhores do que o realizado com apenas a fase rutilo. Já para a amostra dopada com 5,0% de  $K^+$  percebe-se pelas Fig. 42 (c) e (d) que o pico de difração referente ao plano (002) tem sua intensidade bem mais elevada se compararmos com uma amostra rutilo padrão e até mesmo com o  $TiO_2$  puro obtido neste trabalho.

Isso corrobora com o fato que o  $K^+$  por ser um cátion grande e de carga bem diferente da do íon o qual ele substitui acaba distorcendo a rede cristalina do  $TiO_2$  levando a direções preferenciais de um determinado conjunto de planos (GOH et al., 2004; TING et al., 2002). Essa ideia é reforçada através dos valores de microtensões (Tabela 8 e 9) os quais são maiores para a amostra com o maior teor de  $K^+$  além dos resultados mostrados na Fig. 33b onde há uma formação de nanoestruturas aglomeradas semelhantes a um buquê, diferente do que ocorre como o  $TiO_2$  não dopado (mudança morfológica).

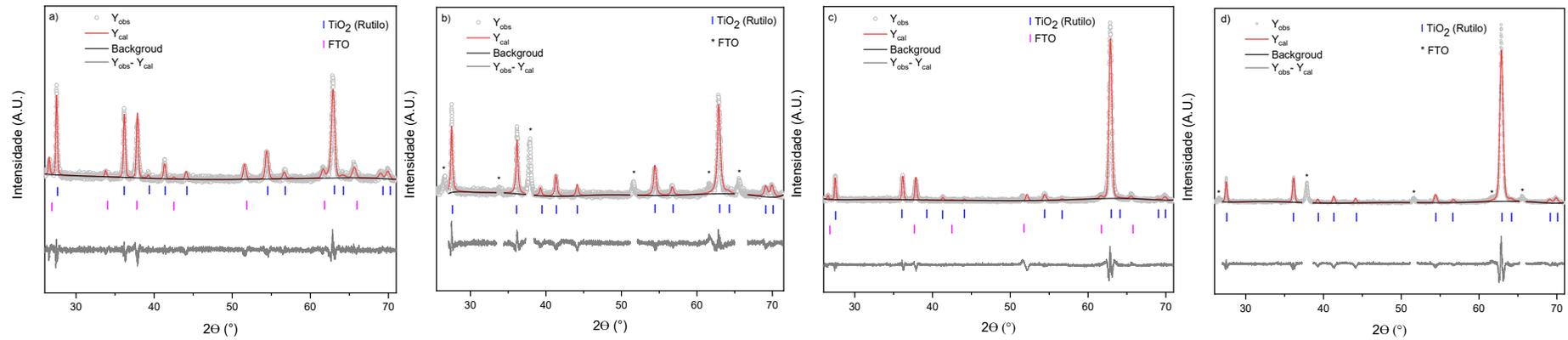
Tabela 9 - Valores dos parâmetros de rede e quantitativos da amostra após o refinamento.

Amostra	Fração das fases (Wt)		Parâmetros de célula (Å)		D (nm)	Microtensões ( $\epsilon \times 10^{-6}$ )
	Rutilo (TiO <sub>2</sub> -COD 9015663)	FTO (SnO <sub>2</sub> -COD 21000062)	a	c		
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,980	0,016	4,595	2,957	643,0	989,6
<b>2,5% K</b>	0,882	0,118	4,589	2,955	144,0	323,6
<b>5,0% K</b>	0,958	0,042	4,603	2,960	325,3	1000,0
<b>2,5% Ni</b>	0,963	0,037	4,599	2,960	303,7	1074,8
<b>5,0% Ni</b>	0,999	0,001	4,606	2,960	492,8	903,3
<b>2,5% Co</b>	0,995	0,005	4,598	2,957	1473,5	913,5
<b>5,0% Co</b>	0,997	0,003	4,597	2,956	938,0	1151,0

Fonte: a autora (2024)

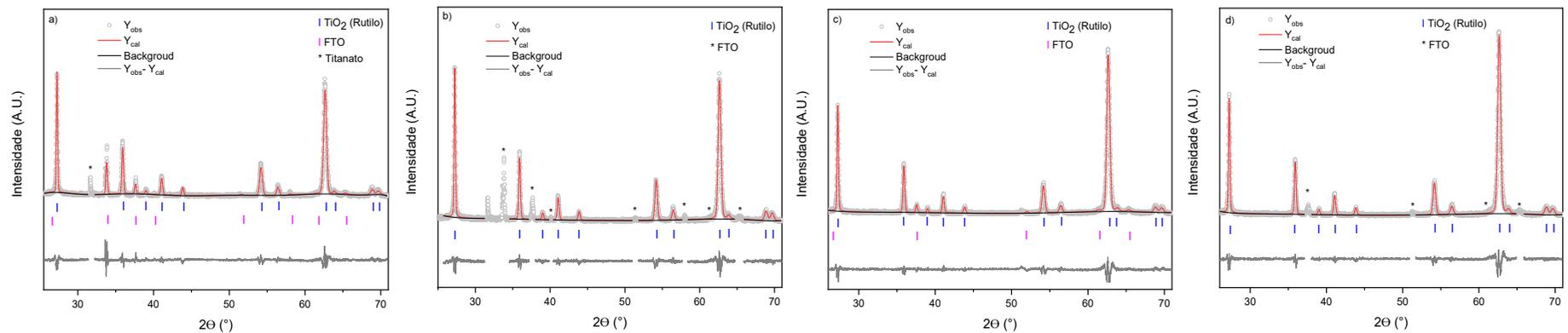
Em relação as amostras dopadas com Ni<sup>2+</sup> a 2,5% e 5,0% os resultados do refinamento são mostrados na Fig. 43 e Tabela 9. Os valores de R<sub>wp</sub>, GOF e  $\chi^2$  para 2,5% de dopagem, considerando duas fases refinadas, foram de 19,3% 2,53 e 6,42, respectivamente. Já para as amostras dopadas com 5,0% os valores foram de 20,2%, 2,52 e 6,34, respectivamente. Para o refinamento considerando apenas a fase rutilo do TiO<sub>2</sub> apresentados graficamente nas Fig. 43 (c) e (d) os valores de R<sub>wp</sub>, GOF e  $\chi^2$  para a dopagem 2,5% foram de 15,5%, 2,19 e 5,06, respectivamente e para dopagem com 5,0% Ni foram de 17,6%, 2,26 e 5,11, respectivamente.

Figura 42 - Refinamento Rietveld para o  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  dopado com  $\text{K}^+$  2,5% (a - b) e 5,0% (c - d). Em a) e c) Refinamento com duas fases  $\text{TiO}_2$  rutilo e  $\text{SnO}_2$  e em b) e d) Refinamento com apenas a fase rutilo.



Fonte: a autora (2024)

Figura 43 - Refinamento Rietveld para o  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  2,5% (a - b) e 5,0% (c - d). Em a) e c) Refinamento com duas fases  $\text{TiO}_2$  rutilo e  $\text{SnO}_2$  e em b) e d) Refinamento com apenas a fase rutilo.



Fonte: a autora (2024)

Percebe-se que o melhor refinamento tanto para dopagem 2,5% quanto 5,0% de Ni ocorreu considerando apenas a fase rutilo do TiO<sub>2</sub>. De acordo com a Tabela 9 as amostras dopadas com Ni possuem um teor acima de 95% dessa fase. Assim como ocorreu na dopagem com o K, observa-se um crescimento preferencial em direção aos planos (002) quando a dopagem com Ni aumenta de 2,5% para 5,0% e em contrapartida observa-se uma redução da intensidade dos picos 2 $\theta_{(110)}$ .

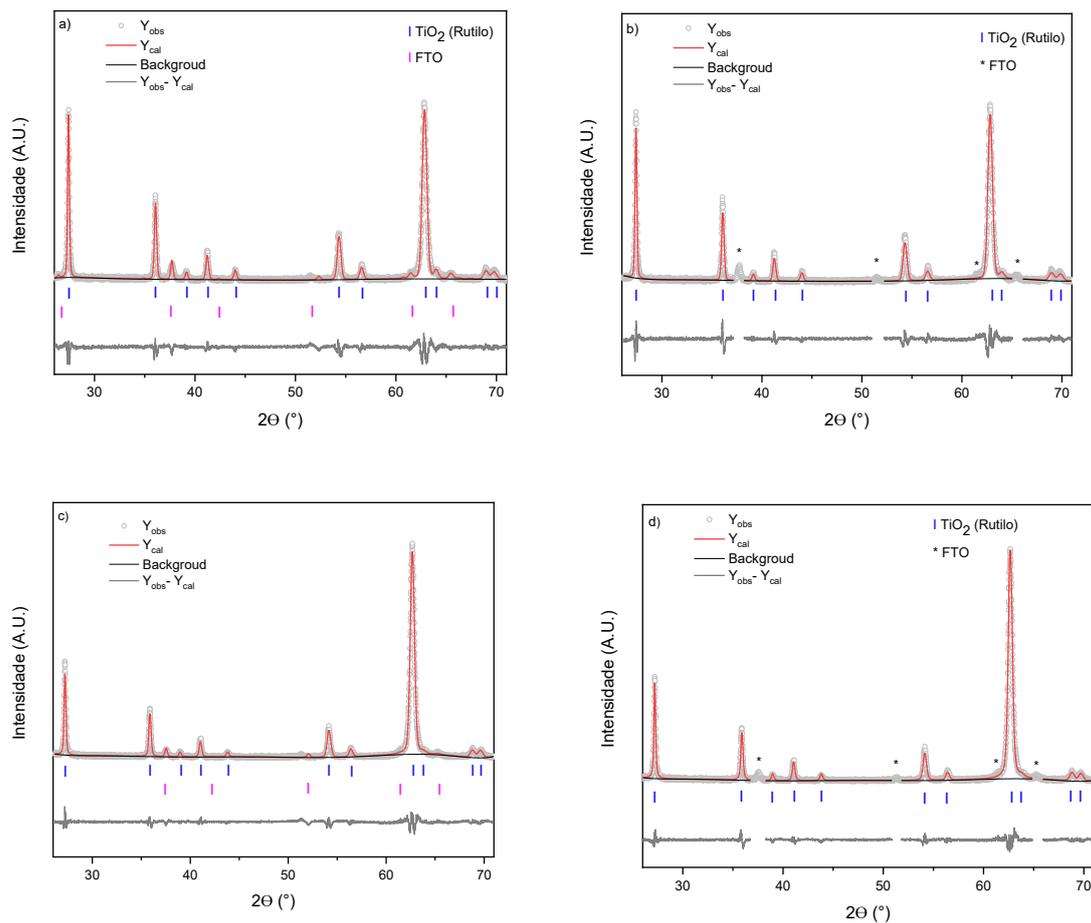
Os resultados do refinamento para as amostras dopadas com Co<sup>3+</sup> são mostrados na Fig. 44 e Tabela 8. Os valores de R<sub>wp</sub>, GOF e  $\chi^2$  para 2,5% de dopagem, considerando duas fases refinadas, foram de 20,5%, 2,52 e 6,35, respectivamente. Já para as amostras dopadas com 5,0% os valores foram de 20,1%, 2,60 e 6,75, respectivamente. Para o refinamento considerando apenas a fase rutilo do TiO<sub>2</sub>, Fig. 44 (c) e (d), os valores de R<sub>wp</sub>, GOF e  $\chi^2$  para a dopagem 2,5% foram de 20,2%, 2,59 e 6,70, respectivamente e para dopagem com 5,0% Co foram de 15,6%, 2,11 e 4,47, respectivamente.

Observa-se pela Fig. 44 e pelos resultados da Tabela 9 que a amostra dopada com 2,5% de Co a presença de Sn<sup>4+</sup> é maior na estrutura do TiO<sub>2</sub> e com o aumento da dopagem para 5,0% os picos do DRX referentes ao FTO são reduzidos à medida que os íons de Co<sup>3+</sup> entram na rede do TiO<sub>2</sub>. Assim como acontece nas dopagens com K<sup>+</sup> e Ni<sup>2+</sup> observa-se o aumento do pico referente ao plano (002), nas dopagens a 5%, indicando que o aumento da dopagem leva a um direcionamento do crescimento do cristal e diminui a influência do Sn<sup>4+</sup> na rede do material e leva a redução das esferulitas no sistema, aumentando a influência dos nanobastões que crescem na direção [001]. Morfologicamente isso é percebido pois na dopagem a 5,0% a concentração de esferulitas na superfície dos nano bastões diminui bastante em relação a amostra não dopada e a dopada com 2,5% de Co (Fig. 33).

Embora os resultados do refinamento não tenham apresentado valores de R<sub>wp</sub> abaixo de 10% e  $\chi^2$  não se encontra na faixa de 1,0 a 2,0 ele corroborou com as discussões anteriores, comprovando a influência do Sn<sup>4+</sup> na formação das esferulitas e no crescimento preferencial do cristal (LIU et al., 2011; FRESNO et al., 2006). Além disso, o refinamento comprova a influência das dopagens com os íons K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup> principalmente direcionando o cristal nos planos (002) evidenciando que realmente eles substituem o Ti<sup>4+</sup> na rede cristalina. Esse fato

talvez tenha sido o maior problema encontrado durante o ajuste do refinamento, uma vez que o refinamento se baseia em conhecer inicialmente a fase do seu material como ponto de partida para os ajustes do algoritmo. No caso deste trabalho a presença dos diferentes íons na estrutura do  $\text{TiO}_2$  resultaram em um difratograma com proporções entre os picos referentes ao  $\text{TiO}_2$  bem diferente daquele esperado para o  $\text{TiO}_2$  rutilo tradicional.

Figura 44 - Refinamento Rietveld para o  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  dopado com  $\text{Co}^{3+}$  2,5% (a - b) e 5,0% (c - d). Em a) e c) Refinamento com duas fases  $\text{TiO}_2$  rutilo e  $\text{SnO}_2$  e em b) e d) Refinamento com fase rutilo.



Fonte: a autora (2024)

Além disso, o refinamento revela que não houve residuais de fase que não foram ponderados, nem no refinamento feito considerando as duas fases,  $\text{TiO}_2$  rutilo e a fase do FTO, nem no refinamento considerando apenas a fase rutilo do

TiO<sub>2</sub>, apresentando valores de RF<sup>2</sup> e RF (que calculam fatores R de reflexão) ambos de 0%. Deste modo a razoabilidade química do modelo é confirmada.

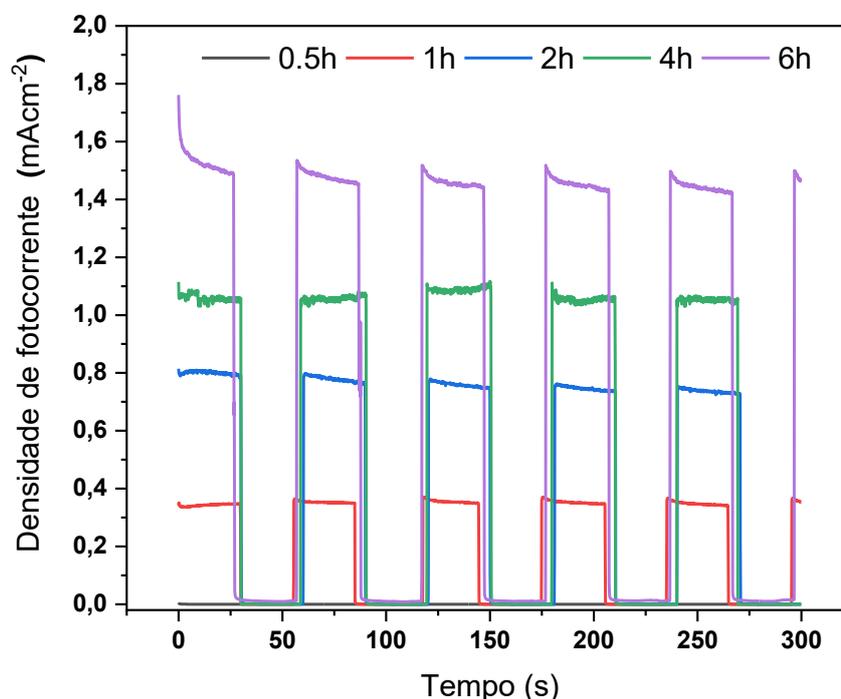
Comparando os resultados do refinamento de Rietveld com os obtidos pelo modelo de Williamson-Hall para a amostra não dopada percebe-se da Tabela 8 e 9 que os valores obtidos do tamanho do cristalito pelo refinamento e pelo modelo UDM são relativamente próximos (643 nm e 724 nm, respectivamente). Também é possível perceber que as tendências observada nos modelos de Williamson-Hall em relação ao tamanho D do cristalito são vistas no resultado do refinamento, onde as amostras dopadas com K (2,5% e 5,0%), as dopadas com Ni (2,5% e 5,0%) e Co (5,0%) apresentam valores menores para D que a amostra não dopada.

Em relação aos valores de deformação  $\epsilon$ , os resultados do refinamento revelam que no geral os valores encontrados para as amostras dopadas, com exceção do K 2,5%, são parecidos com a amostra não dopada. Já no modelo de Williamson-Hall existe uma tendência dessas tensões diminuírem com a dopagem, embora os valores de D também tenham diminuído. Vale ressaltar que ambos os métodos resultam em aproximações as quais não apresentaram 100% de ajuste, sendo esses resultados apenas aproximações do que teríamos na realidade.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA E GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os desempenhos fotoeletroquímicos de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  com diferentes tempos de reação são apresentados na Fig. 45, onde percebe-se uma fotorresposta crescente desde  $0,35 \text{ mAcm}^{-2}$  (1 h) para  $1,54 \text{ mAcm}^{-2}$  (6 h). Para estas medidas foi utilizado o sistema de eletrólitos baseado em glicerol e sulfato de sódio. O primeiro atuando como capturador de buraco e elétron, agindo como agente químico de sacrifício, e o segundo como eletrólito de suporte inerte. As amostras foram irradiadas com condições padrão: 1 Sol (lâmpada Xe 150 W, filtro AM 1,5G,  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ). O fotoanodo  $\text{FTO/TiO}_2$  produzido com tempo de 6h foi avaliado para produção de  $\text{H}_2$  via PEC (Fig. 46).

Figura 45 - Medidas cronoamperométricas para fotoanodos de  $\text{FTO/TiO}_2$  com diferentes tempos de síntese hidrotérmica, de 0,5 h a 6 h.

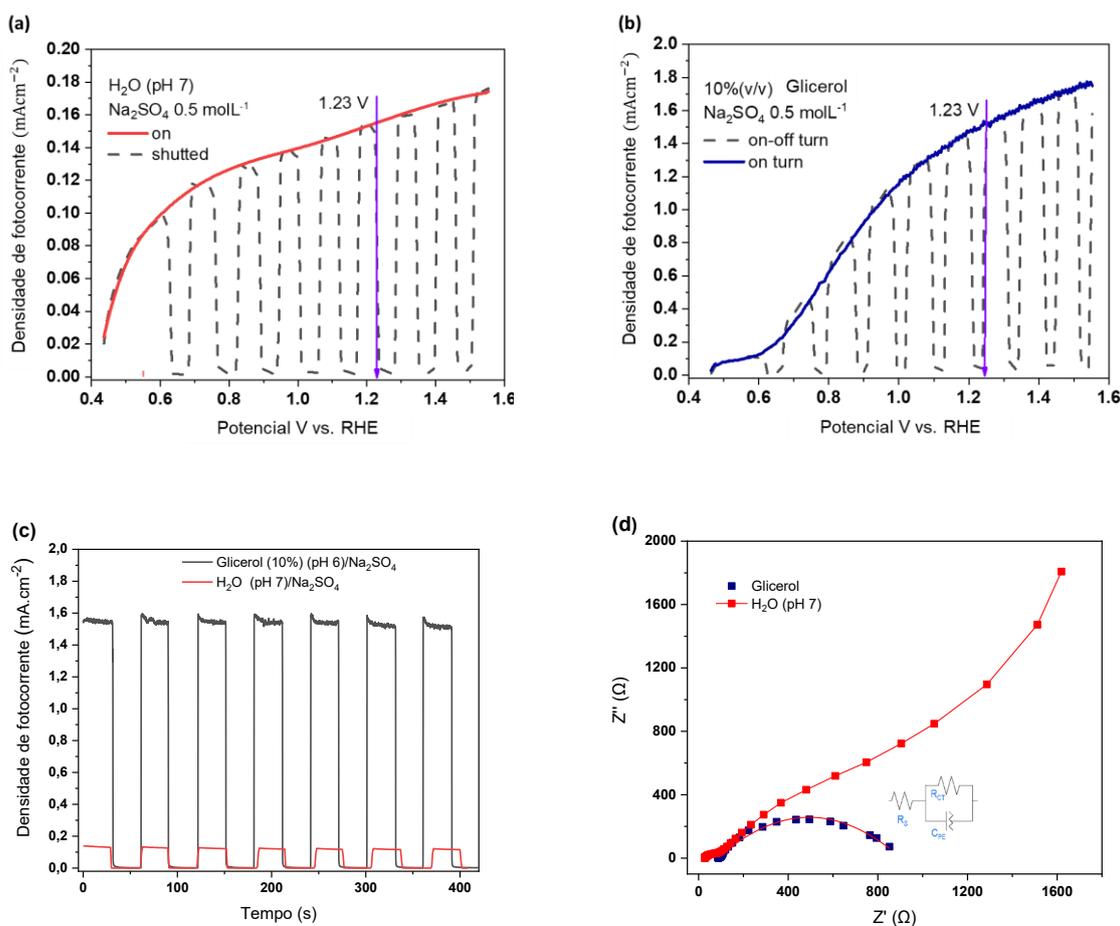


Fonte: a autora (2024).

As propriedades fotoeletroquímicas e o desempenho de geração de hidrogênio dos fotoanodos desenvolvidos foram avaliados usando dois sistemas eletrolíticos: o primeiro baseado exclusivamente na quebra da água (*water splitting*) (pH 7,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ ) e o segundo baseado na utilização de uma

solução aquosa de glicerol (pH 6, 10% v/v de glicerol em água, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) agindo como capturador de elétrons e buraco. As Figuras 46a e 46b mostram voltametria de varredura linear (LSV) em ciclos com e sem iluminação (ciclos on-off) e sob iluminação constante, sendo medida a partir do potencial de circuito aberto.

Figura 46 - Caracterização fotoeletroquímica: (a) voltametria de varredura linear (LSV) para a quebra da água (pH 7, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) (b) solução aquosa de glicerol LSV (pH 6, 10% v/v glicerol em água, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>), (c) cronoamperometria a 1,23 V vs. RHE e iluminação luminosa (Xe, 150 W, AM 1,5 G) ciclos liga-desliga e (d) gráficos de Impedância Nyquist.



Fonte: a autora (2024)

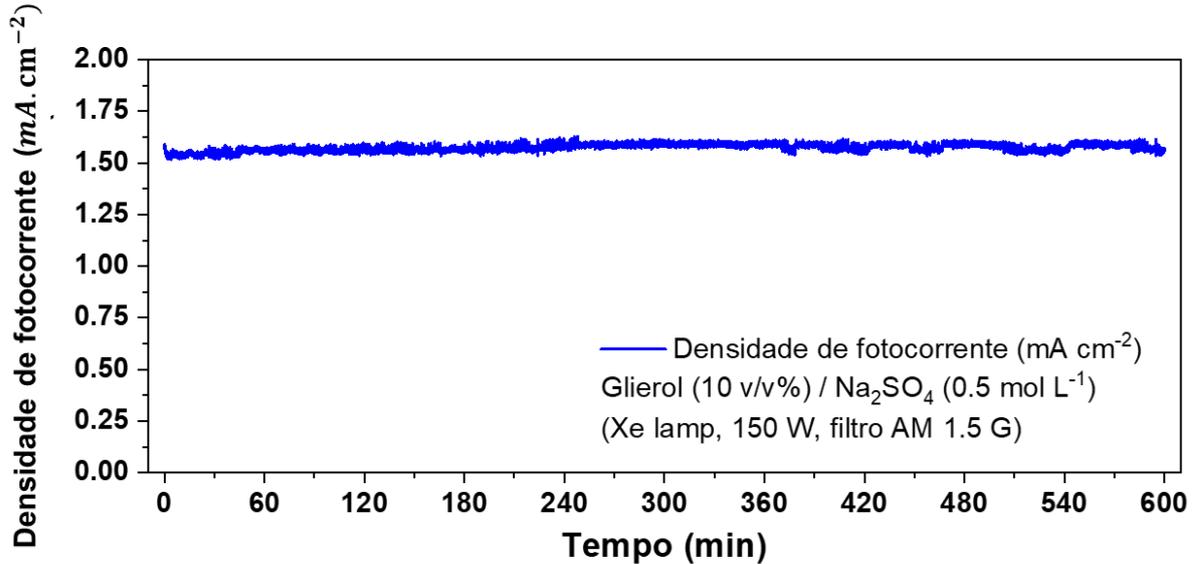
O processo de *watter splitting* foi verificado como um comportamento típico de semicondutor, atingindo 0,15 mAcm<sup>-2</sup> a 1,23 V vs. RHE (Fig. 46a). A ação do

glicerol como eliminador de buracos aumenta a resposta da fotocorrente na faixa de potencial totalmente elétrico, atingindo  $1,54 \text{ mAcm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs. RHE}$  (Fig. 46b). A cronoamperometria (Fig. 46c) mostrou densidade de corrente constante em ciclos on-off. O uso de glicerol aumentou significativamente a densidade da fotocorrente em 13 vezes, quando comparado com a quebra da água, atingindo um valor constante de  $1,54 \text{ mAcm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs RHE}$ . Isso ocorre, pois, a fotoeletrocatalise na presença do glicerol é termodinamicamente mais favorável, com menores alterações de energia livre de Gibbs e entalpia em comparação à divisão da água. O uso de glicerol em vez de água pode levar a uma maior eficiência e a produtos com valor agregado adicional, tornando-se uma opção mais atraente para a produção de hidrogênio e valorização de resíduos.

A Figura 46d mostra o gráfico de Nyquist para os fotoanodos FTO/TiO<sub>2</sub> sob iluminação para os sistemas de água e solução de glicerol. A espectroscopia de impedância eletroquímica permite avaliar as características elétricas para transferência de carga na interface, o que é feito com base no circuito equivalente de Randles, avaliando tanto a resistência quanto a capacitância da interface dos semicondutores. A resistência entre FTO/TiO<sub>2</sub>  $R_s = 89 \Omega$ , foi maior que a resistência original do FTO, e tal modificação está associada ao ataque com HCl durante a síntese hidrotérmica. A resistência para transferência de carga ( $R_{CT}$ ) e capacitância ( $C_{PE}$ ) na interface da solução de TiO<sub>2</sub> atingiram valores de  $792 \Omega$  e  $1,13 \text{ mF}$ , respectivamente. A análise via EIS para o sistema em meio aquoso contendo apenas o eletrólito em pH neutro destaca a maior resistência à transferência de elétrons nas interfaces semicondutoras e seus efeitos de dupla camada capacitiva, além dos fatores termodinâmicos associados com os 4 é um mecanismo de a evolução do oxigênio via anódica (BARAM & EIN-ELI, 2010).

A cronoamperometria durante longos tempos de operação, utilizando solução de glicerol como eliminador de buracos, como mostrado na Fig. 47, mostra a viabilidade dos fotoanodos desenvolvidos. Mesmo após 12 h, não foram observados processos de fotocorrosão, mantendo a densidade de fotocorrente anódica de  $1,54 \text{ mAcm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs RHE}$ . Os ciclos de geração de H<sub>2</sub> (Fig. 48) obtidos a partir da integração dos picos cromatográficos apresentaram taxas de produção de  $2,2 \text{ mLcm}^{-2}\text{h}^{-1}$ . São valores relevantes que mostram a eficiência e operabilidade dos fotoanodos.

Figura 47 - Caracterização fotoeletroquímica e geração de hidrogênio: cronoamperometria de longa duração a 1,23 V vs. RHE (Xe, 150 W, AM 1,5 G)



Fonte: a autora (2024)

A eficiência de referência é a eficiência de conversão solar em hidrogênio (%STH). Este parâmetro descreve a eficiência geral de um fotoanodo de separação de água PEC quando exposto à iluminação da massa de ar solar 1,5 Global (AM 1,5G). O STH pode ser calculado usando a seguinte expressão:

$$STH = \left[ \frac{j(\text{mAcm}^{-2}) \times (1.23 \text{ V}) \times \eta_F}{P_{\text{total}}(\text{mWcm}^{-2})} \right]_{AM\ 1.5\ G} \quad (31)$$

onde  $j$  é a densidade de fotocorrente ( $\text{mAcm}^{-2}$ ), potencial elétrico termodinâmico para o par  $\text{H}_2/\text{O}_2$  de 1,23 V a 25 °C, e entrada de energia solar é a densidade de potência de iluminação incidente  $P_{\text{total}}$ , em unidades de  $\text{mWcm}^{-2}$ .  $\eta_F$  é a eficiência faradaica para a evolução do hidrogênio. (Filtro AM 1,5 G, padrão G173 da American Society of Testing and Materials).

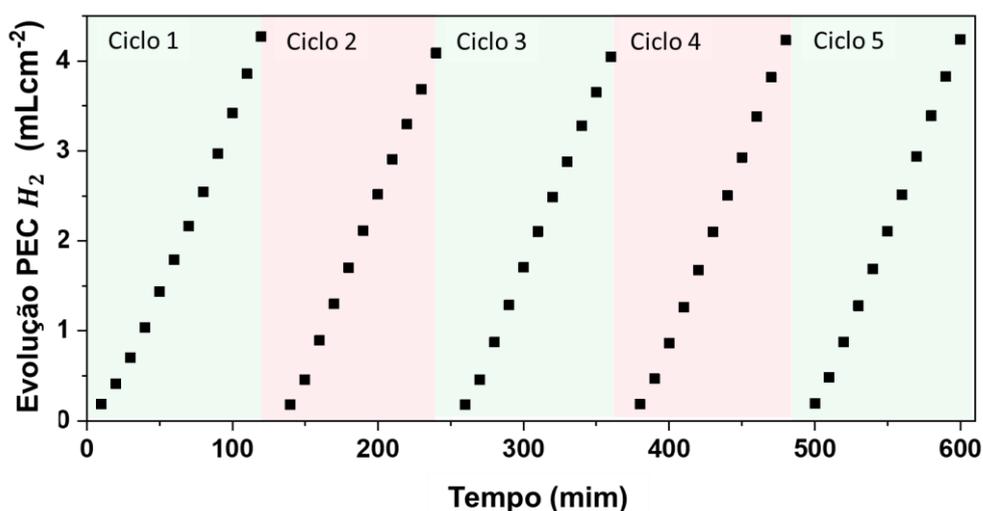
A eficiência fóton-corrente de polarização aplicada (ABPE) pode ser calculada pela equação seguinte:

$$ABPE = \left[ \frac{j(\text{mAcm}^{-2})(1.23\text{V} - V_{\text{app}})}{P(\text{mWcm}^{-2})} \right]_{AM\ 1.5\ G} \quad (32)$$

onde  $V_{app}$  é a tensão aplicada entre o eletrodo de trabalho (WE) e o contra-eletrodo (CE), sem exceder o potencial termodinâmico de divisão da água (1,23 V) (CHEN et al., 2010; WARREN, 2012).

A eficiência de conversão solar em hidrogênio (STH) foi calculada considerando que todos os elétrons e buracos de elétrons foram utilizados no processo fotoredox, além da eficiência faradaica utilizando medidas de  $H_2$  por cromatografia. Para esta medição foram utilizadas apenas condições de *water splitting* (pH 7,  $Na_2SO_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ ). Obtenção de um valor de %STH de 0,01%, que está muito longe do %STH teórico para a fase rutilo de 2,2%. O aumento dos potenciais elétricos associados à região de depleção do semicondutor e as múltiplas etapas mecánísticas para quebrar a molécula de água tornam o potencial de 1,23 V termodinamicamente inviável, para a divisão da água (CHEN et al., 2010).

Figura 48 - Geração de PEC  $H_2$  usando glicerol como capturador de buracos.



Fonte: a autora (2024).

Utilizando glicerol como eliminador de buracos, o fotoanodo desenvolvido alcançou 51% de eficiência faradaica e 0,81% de eficiência de polarização fóton-corrente aplicada (ABPE), uma vez que é uma eficiência diagnóstica do material. A Tabela 10 apresenta uma comparação de eficiência para diferentes fotoanodos baseados em  $TiO_2$ . Fotoanodos baseados em  $TiO_2$  foram sintetizados usando deposição de camada atômica, serigrafia e técnicas hidrotérmicas, resultando em uma fotocorrente máxima de  $0,96 \text{ mAcm}^{-2}$  e ABPE

de 0,52% (AHMAD et al., 2020; HWANG et al., 2009; KIM & KANG, 2013; MEENA et al., 2022). Os presentes resultados são interessantes, especialmente considerando a alta densidade de corrente anódica e o uso de um sistema capturador de buracos à base de glicerol. Onde o processo envolve a geração de hidrogênio através da fotoeletroquímica (produto catódico) e o processamento da glicerina para seus produtos de oxidação (produtos anódicos), incluindo o ácido fórmico (NAVARRO et al., 2024). Onde o ácido fórmico é uma molécula importante para o transporte de hidrogênio.

Tabela 10 - Comparação do desempenho de fotoanodos à base de TiO<sub>2</sub> sob condições padrão, filtro AM 1,5G e 100mWcm<sup>-2</sup>.

Referência	Método de síntese	Fase TiO <sub>2</sub>	Capturador de buraco / eletrólito	Densidade de fotocorrente (mAcm <sup>-2</sup> )	STH <sub>AM1.5</sub>	ABPE <sub>AM 1.5</sub>
HWANG et al. (2009)	Deposição de camada atômica Si/TiO <sub>2</sub>	Anatase	1 M KOH (pH 13)	0.25	-	0.54
YAN et al. (2023)	Screen-printing FTO/TiO <sub>2</sub>	Anatase	Tampão de acetato (0.1 M) and 1.0 M NaClO <sub>4</sub> (pH 5.0)	0.1	0.07	-
AHMAD et al. (2020)	Hidrotermal FTO/TiO <sub>2</sub>	Rutilo	1 M KOH (pH 13)	0.2	-	0.33
MEENA et al. (2022)	Doctor blade ITO*/TiO <sub>2</sub>	Anatase/rutilo	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (pH 9)	0.05	-	0.02
KIM & KANG (2013)	Eletrosíntese Ti/TiO <sub>2</sub>	Anatase	1 M KOH (pH 13)	0.96	-	0.52
WARREN (2012)	Deposição química de vapor sob pressão atmosférica (APCVD) FTO/TiO <sub>2</sub>	Anatase/ Rutilo	Sulfato 0.5 M (pH 7)	2.06	-	0.81
<b>Este Trabalho</b>	Hidrotermal FTO/TiO <sub>2</sub>	Rutilo	Glicerol (10%)/ sulfato (0.5 M) (pH 6)	1.54	0.96	0.81

\*ITO: óxido de índio e estanho, FTO: óxido de estanho dopado com flúor.

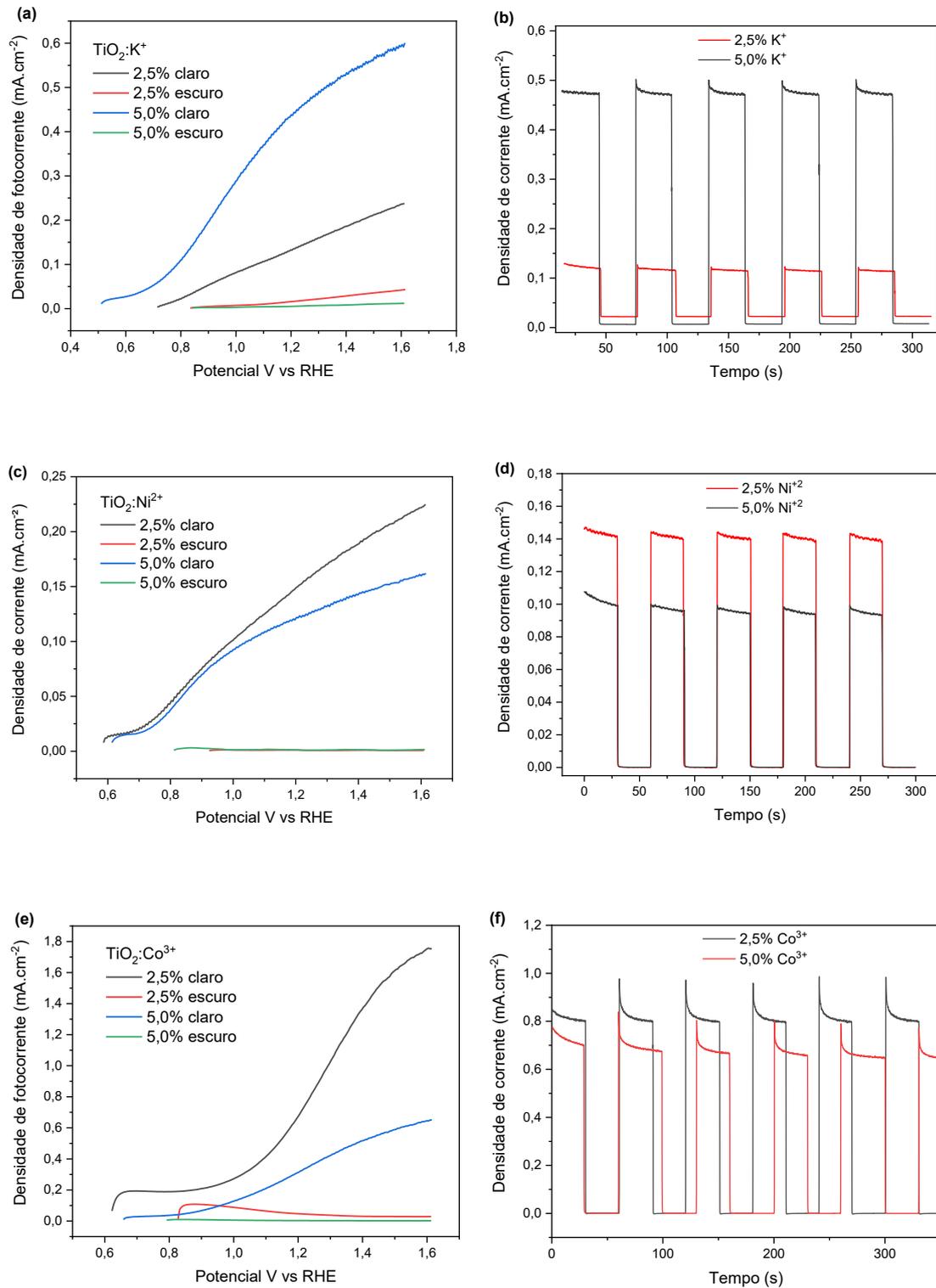
A Fig. 45 apresenta os desempenhos fotoeletroquímicos de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> dopados com K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup>, os quais foram avaliados usando como sistema eletrolítico uma solução aquosa de glicerol (pH 6, 10% v/v de glicerol em água, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) agindo como um eliminador de buracos. As Fig. 45 (a), (c) e (e) mostram voltametria de varredura linear (LSV) sob iluminação constante, sendo medida a partir do potencial de circuito aberto, enquanto a Fig. 45 (b), (d) e (f) apresentam os resultados de cronoamperometria.

Percebe-se da Fig. 45a que a densidade de corrente da amostra dopada com 5,0% de K é maior que para dopada com 2,5%, atingindo 0,45 mAcm<sup>-2</sup> a 1,23 V vs. RHE em comparação com 0,14 mAcm<sup>-2</sup> a 1,23 V vs. RHE da amostra de menor dopagem. A cronoamperometria (Fig. 45b) mostrou densidade de corrente constante em ciclos on-off. A amostra com maior dopagem de K (5,0%) apresenta um valor de densidade da fotocorrente 4 vezes maior que a amostra dopada a 2,5% de K, atingindo um valor constante de 0,48 mAcm<sup>-2</sup> a 1,23 V vs RHE.

Já para as amostras dopadas com Ni observa-se da Fig. 45c que o aumento da dopagem de 2,5% para 5,0% diminuiu a densidade de corrente da amostra atingindo valores de 0,16 mAcm<sup>-2</sup> e 0,12 mAcm<sup>-2</sup> (a 1,23 V vs. RHE), respectivamente. A Fig. 45d corrobora com o resultado do LSV mostrando na cronoamperometria que a amostra com menor dopagem apresenta um valor de densidade da fotocorrente 1,4 vezes maior que a dopagem a 5,0% de Ni, atingindo um valor constante de 0,14 mAcm<sup>-2</sup> a 1,23 V vs RHE.

Seguindo a mesma tendência, as amostras dopadas com Co tenderam a diminuir a densidade de fotocorrente com o aumento da dopagem, chegando a 0,76 mAcm<sup>-2</sup> e 0,34 mAcm<sup>-2</sup> (a 1,23 V vs. RHE) para as amostras a 2,5% e 5,0%, respectivamente. Em relação aos resultados de cronoamperometria, Fig. 45f, as amostras dopadas com 2,5% de Co apresentam uma densidade de fotocorrente certa de 1,2 vezes maior que as amostras com maior dopagem, chegando a 0,8 mAcm<sup>-2</sup> a 1,23 V vs RHE.

Figura 49 - Caracterização fotoeletroquímica: (a), (c) e (e) voltametria de varredura linear (LSV); (b), (d) e (f) cronoamperometria a 1,23 V vs. RHE e iluminação luminosa (Xe, 150 W, AM 1,5 G) ciclos liga-desliga.



Fonte: a autora (2024)

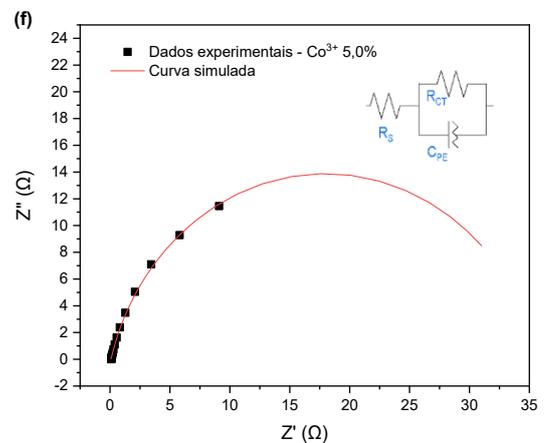
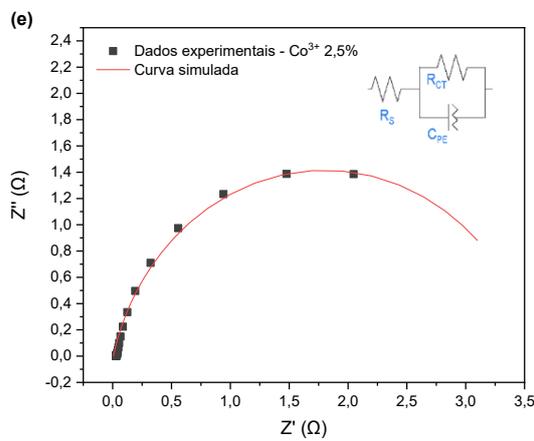
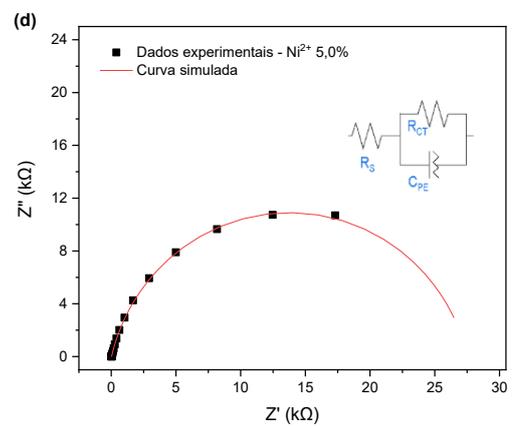
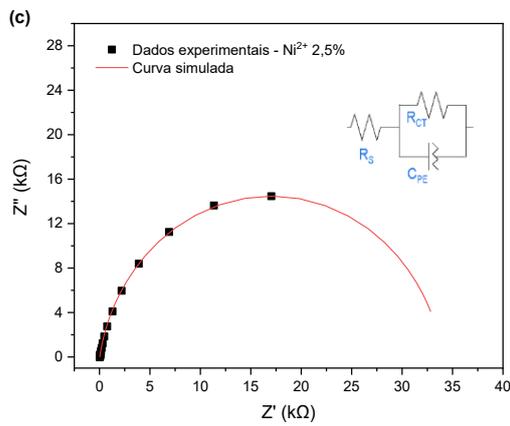
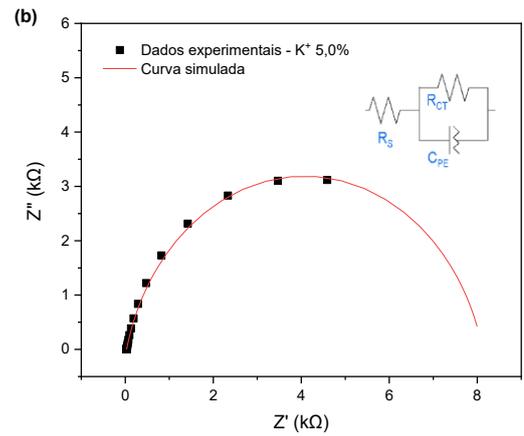
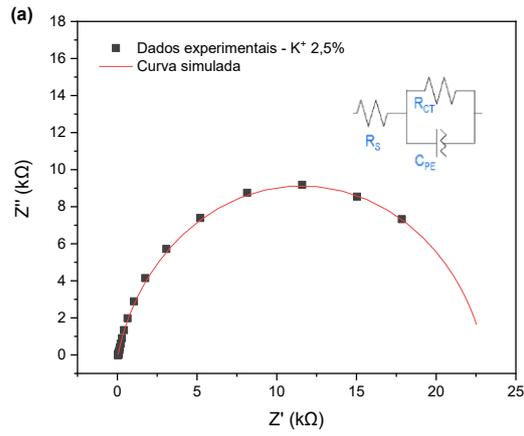
A Fig. 46 mostra o gráfico de Nyquist para os fotoanodos FTO/TiO<sub>2</sub> dopados com 2,5% e 5,0% de K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup>, sob iluminação em solução de glicerol. Os parâmetros analisados estão resumidos na Tabela 11. Embora os resultados anteriores de densidade de corrente tenham mostrado que o aumento da dopagem com K<sup>+</sup> favoreceu a resposta da fotocorrente a Fig. 46 e Tabela 10 mostram que a dopagem piorou essa resposta se compararmos com o TiO<sub>2</sub> puro.

No geral, as amostras dopadas tanto com K, Ni e Co apresentaram uma resistência do sistema (R<sub>s</sub>) menor que a do TiO<sub>2</sub> puro, indicando menor dano na interface FTO com o potenciostato. Já a resistência relacionada a transferência de elétrons na interface entre o filme de TiO<sub>2</sub> e o eletrólito, as amostras dopadas chegam a apresentar valores 45 vezes maiores que a amostra pura se olharmos para a amostra dopada com 5,0% de Co.

Tabela 11 - Parâmetros analisados na espectroscopia de impedância eletroquímica: resistência entre na interface FTO eTiO<sub>2</sub> (R<sub>s</sub>), resistência (R<sub>p</sub>) e capacitância na interface TiO<sub>2</sub>/solução eletrolítica.

Amostra	R <sub>s</sub> (Ω)	R <sub>p</sub> (Ω)	C <sub>PE</sub> (mF)				
<b>FTO/TIO<sub>2</sub></b>	89	792	1,13				
<b>2,5% K</b>	33,7	12500	2,26	<b>5,0% Ni</b>	28,1	14000	1,89
<b>5,0% K</b>	109	13600	3,51	<b>2,5% Co</b>	28,6	3720	2,79
<b>2,5% Ni</b>	28,6	4170	1,89	<b>5,0% Co</b>	89,4	36400	0,60

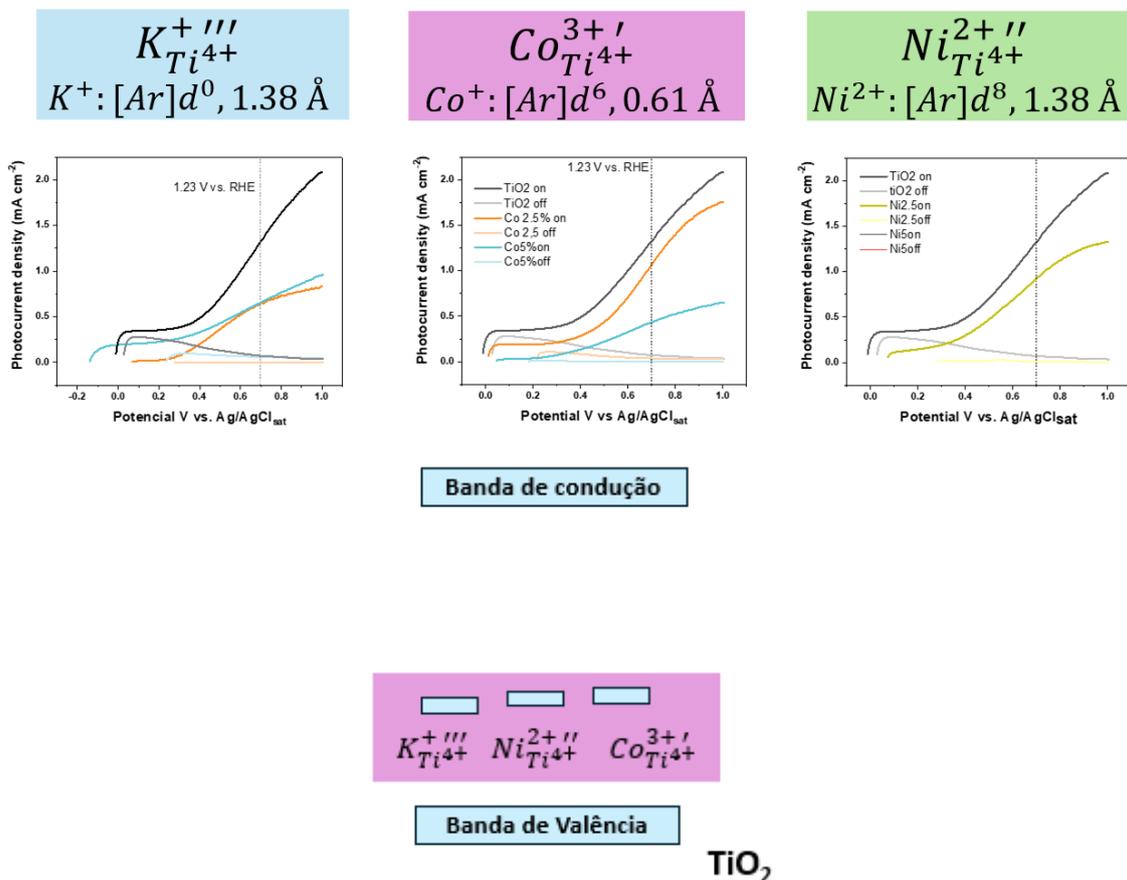
Figura 50 - Gráficos de Impedância Nyquist: (a)  $K^+$  2,5% (b)  $K^+$  5,0% (c)  $Ni^{2+}$  2,5% (d)  $Ni^{2+}$  5,0% (e)  $Co^{3+}$  2,5% e (f)  $Co^{3+}$  5,0%.



Fonte: a autora (2024)

Dos resultados da caracterização fotoeletroquímica e de impedância, percebemos que as amostras dopadas com K, Ni e Co, apresentaram respostas de fotocorrente bem inferiores se comparada com a amostra de TiO<sub>2</sub> pura (1,54 mAcm<sup>-2</sup> a 1,23 V vs RHE) e maior resistência a transferência de elétrons. Isso ocorre devido ao tipo de defeito cristalino adicionado ao sistema:  $K_{Ti^{4+}}^{+''''}$ ,  $Ni_{Ti^{4+}}^{2+''}$  e  $Co_{Ti^{4+}}^{3+}'$  (Fig. 47). Tanto o K, Ni e Co possuem menos elétrons que o Ti, e desta forma eles acabam inserindo elétrons adicionais no sistema semiconductor, ocupando o estado *intragap*, como mostrado na Fig.47. Assim, a formação do éxciton, provocada pela excitação de um elétron, é prejudicada pois seu estado de destino está ocupado. Além disso, um ponto de recombinação de carga próxima a banda de valência é criado. Desta forma, observa-se pelos resultados que quanto mais próximo a carga do íon dopante é do Ti<sup>4+</sup>, melhor é a fotoresposta, como é observado para o Co<sup>3+</sup>.

Figura 47 – Posicionamento das bordas das bandas do TiO<sub>2</sub> e de seus respectivos defeitos eletrônicos inseridos.



Fonte: a autora (2024)

## 6. CONCLUSÕES

Condições experimentais para obter fotoanodos baseados em nanoestruturas hierárquicas de TiO<sub>2</sub> de nanorods/esferulitos com uma única fase cristalina foram exploradas. Tais estruturas são uma inovação no caso do TiO<sub>2</sub> rutilo e mostraram-se com inúmeras vantagens para o processo de fototeletrocatalise. O uso de glicerol como um removedor de buracos permitiu que a fotocorrente aumentasse em 13 vezes, atingindo 1,54 mA cm<sup>-2</sup> (a 1,23 V vs. RHE) com 0,81% de ABPE e geração de PEC H<sub>2</sub> de 2,2 mL H<sub>2</sub> cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> e estabilidade de longa duração. Além de que, tais resultados se destacam por estarem muito próximos do limite teórico para TiO<sub>2</sub> rutilo, de 1,86 mA cm<sup>-2</sup> e 2,2% de STH.

Além disso, os objetivos gerais foram alcançados, onde foi possível modificar morfologicamente as micro e nanoestruturas do TiO<sub>2</sub> utilizando íons metálicos de diferentes valências. O trabalho mostrou que a dopagem com íons de menor valência influenciam tanto a morfologia do material quanto a sua atividade fotoeletrocatalítica, indicando que esses íons ao adicionar elétrons ao sistema acabam criando pontos de recombinação próximo abanda de valência uma vez que o excesso de elétrons atrapalha a formação do *éxciton*. Desta maneira, os fotoanodos rutilos FTO/TiO<sub>2</sub> alcançaram resultados interessantes que podem ser amplamente empregados para conversão fotoelétrica no futuro.

## 7. PERSPECTIVAS

- Completar a caracterização estrutural do material;
- Determinar o grau de modificação estrutural por XPS e EPR, em função da dose de radiação gama;
- Dopagem do TiO<sub>2</sub> com íons de maior valência como Nióbio, Cromo, Manganês;
- Realizar medidas de Mott–Schottky;

## REFERÊNCIAS

ABU, M. J. et al. Synthesis of high purity titanium silicon carbide from elemental powders using arc melting method. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 47, p. 86-92, 2014.

AHMAD, A. et al. Enhanced photoelectrochemical water splitting using gadolinium doped titanium dioxide nanorod array photoanodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 4, p. 2709–2719, 1 jan. 2020.

ALI, S. M. & KHAN, M. A. M. Annealing effects on structural, optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub>/FTO heterojunction. **Applied Physics A**, v. 126, n. 6, 28 maio 2020.

ALI, W. et al. Morphological control of 1D and 3D TiO<sub>2</sub> nanostructures with ammonium hydroxide and TiO<sub>2</sub> compact layer on FTO coated glass in hydrothermal synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 48–55, ago. 2018.

AN, H. et al. Synthesis and characterization of thermally stable nanotubular TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry. C**, v. 112, p. 18772-18775, 2008.

ANPO, M.; SHIMA, T. & KUBOKAWA, Y. ESR and photoluminescence evidence for the photocatalytic formation of hydroxyl radicals on small TiO<sub>2</sub> particles. **Chemistry Letters**, v. 14, n. 12, p. 1799–1802, 1 dez. 1985.

ANTSyshKINA, A. S. et al. Synthesis and structure of tin tetrachloride adducts with crown ether: Crystal structure of [Sn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] · 18C<sub>6</sub> and [Sn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] · 18C<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 530–538, 1 abr. 2011.

ARIFIN, K. et al. Improvement of TiO<sub>2</sub> nanotubes for photoelectrochemical water splitting: Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 7, p. 4998–5024, jan. 2021.

ATEŞ, S.; AYDIN, E. B. & YAZICI, B. The corrosion behavior of the SnO<sub>2</sub>-coated mild steel in HCl solution at different temperature. **Journal of adhesion science and technology**, v. 35, n. 4, p. 419–435, 17 ago. 2020.

AYED, S. et al. Structural and optical properties of ZnO/TiO<sub>2</sub> composites. **Superlattices and Microstructures**, v. 91, p. 118–128, 1 mar. 2016.

BACCARO, A. L. B. et al. Photoelectrocatalysis on semiconductors: from the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339. 2018.

BAI, H.; LIU, Z. & SUN, D. D. Hierarchically multifunctional TiO<sub>2</sub> nano-thorn membrane for water purification. **Chemical Communications.**, v. 46, p. 6542-6544, 2010.

BAKAR, A. et al. A comprehensive study of titanium-doped tin oxide rutile for structural and optical properties. **Physica B: Condensed Matter**, v. 619, p. 413210, out. 2021.

BARAM, N. & YAIR EIN-ELI. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Porous TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Applications. **Journal of physical chemistry. C./Journal of physical chemistry. C.**, v. 114, n. 21, p. 9781–9790, 11 maio 2010.

BESSEGATO, G. G. et al. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 415–441, 4 jun. 2015.

BÖER, K. W. & POHL, U. W. Crystal Defects. **Springer eBooks**, p. 1–52, 1 jan. 2020.

BURDA, C. et al. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025–1102, abr. 2005.

CHAKRABORTY, A. et al. TiO<sub>2</sub> nanoflower photocatalysts: Synthesis, modifications and applications in wastewater treatment for removal of emerging organic pollutants. **Environmental Research**, v. 212, p. 113550, 1 set. 2022.

CHATTERJEE, P. et al. Photovoltaic/photo-electrocatalysis integration for green hydrogen: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 261, p. 115648, 1 jun. 2022.

CHAUKE, N. M & RAPHULU, M. A review: Simultaneous "one-pot" pollution mitigation and hydrogen production from industrial wastewater using photoelectrocatalysis process. **Materials Today Catalysis**. V. 5, 2024.

CHEN, C. & WANG, Z.-Y. Synthesis and Crystal Growth Mechanism of Titanium Dioxide Nanorods. **Journal of Inorganic Materials**, v. 27, n. 1, p. 45–48, 29 fev. 2012.

CHEN, Z. et al. Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 1, p. 3–16, 1 jan. 2010.

CHEN, Z. et al. Efficiency Definitions in the Field of PEC. **SpringerBriefs in energy**, p. 7–16, 1 jan. 2013.

CHENG, C.; REN, W. & ZHANG, H. 3D TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> hierarchically branched nanowires on transparent FTO substrate as photoanode for efficient water splitting. **Nano Energy**, v. 5, p. 132–138, abr. 2014.

CHEUNG, K. Y. et al. Long K-Doped Titania and Titanate Nanowires on Ti Foil and FTO/Quartz Substrates for Solar-Cell Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 4, p. 555–562, 26 jan. 2007.

CRIŞAN, M. et al. The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO<sub>2</sub> structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 3088–3095, fev. 2016.

DELIGOZ, E.; COLAKOGLU, K. & CIFTCI, Y. O. Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe. **Physica B: Condensed Matter**, 373, n. 1, p. 124–130, 1 mar. 2006.

DEY, S. & ROY, S. C. Designing TiO<sub>2</sub> nanostructures through hydrothermal growth: influence of process parameters and substrate position. **Nano Express**, v. 2, n. 1, p. 010028, 1 mar. 2021.

DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G. & SELLONI, A. Electronic Structure of Defect States in Hydroxylated and Reduced RutileTiO<sub>2</sub>(110) Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 16, 18 out. 2006.

DING, Y. & NAGPAL, P. Standalone anion- and co-doped titanium dioxide nanotubes for photocatalytic and photoelectrochemical solar-to-fuel conversion. **Nanoscale**, v. 8, n. 40, p. 17496–17505, 2016.

DU, J.; SUN, H. Polymer/TiO<sub>2</sub> Hybrid Vesicles for Excellent UV Screening and Effective Encapsulation of Antioxidant Agents. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 16, p. 13535–13541, 6 ago. 2014.

DUDZIAK, S.; KOWALKIŃSKA, M. & ZIELIŃSKA-JUREK, A. Crystal Facet Engineering of TiO<sub>2</sub> from Theory to Application. **IntechOpen eBooks**, 17 maio 2023.

DUROCHER, D. & DORAIN, P. B. Phonon density of states and the vibronic spectra of impurities in K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-type single crystals. **Journal of chemical physics online/The Journal of chemical physics/Journal of chemical physics**, v. 61, n. 4, p. 1361–1368, 15 ago. 1974.

EDVINSSON, T. Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 9, p. 180387, set. 2018.

EFTEKHARI, A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11053–11077, abr. 2017.

ELGOHARY, E. A. et al. A Review of the Use of Semiconductors as Catalysts in the Photocatalytic Inactivation of Microorganisms. **Catalysts**, v. 11, n. 12, p. 1498, 1 dez. 2021.

FENG, T. & YAM, F. K. The influence of hydrothermal treatment on TiO<sub>2</sub> nanostructure films transformed from titanates and their photoelectrochemical water splitting properties. **Surfaces and Interfaces**, v. 38, p. 102767, jun. 2023.

FERNANDEZ-IBANEZ, P. et al. New trends on photoelectrocatalysis (PEC): nanomaterials, wastewater treatment and hydrogen generation. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 34, p. 100725, dez. 2021.

FOMEKONG, R. L. & SARUHAN, B. Synthesis of Co<sup>3+</sup> Doped TiO<sub>2</sub> by Co-precipitation Route and Its Gas Sensing Properties. **Frontiers in Materials**, v. 6, 10 out. 2019.

GALVÃO, R.A. et al. Hydrogen production by the layer-by-layer assembled films of PAni-TiO<sub>2</sub>-AuNPs. **Materials Today Chemistry**, v. 26, p. 101072–101072, 14 ago. 2022.

GHRAIRI, N. & BOUAICHA, M. Structural, morphological, and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by the electro phoretic deposition technique. **Nanoscale Res Lett** 7, v. 357. 2012.

GILMORE, C. J., KADUK J. A. & SCHENK, H. Powder diffraction. **International Tables for Crystallography**, v. H. ch. 3.5, p. 283-284. 2019.

GINELL, K. et al. **Materials for Learning Use of GSAS-II**. Crystallographic Education section of Powder Diffraction. 2019.

GOH, G. K. L.; DONTU, S. K. & PALLATHADKA, P. K. Cracking and Orientation of Solution-Deposited Rutile TiO<sub>2</sub> Films. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 15, p. 2857–2861, 1 jul. 2004.

GONG, X. et al. Introduction of cation vacancies and iron doping into TiO<sub>2</sub> enabling efficient uranium photoreduction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, p. 126935–126935, 17 ago. 2021.

GONZÁLEZ, G. B. et al. Neutron diffraction study on the defect structure of indium–tin–oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 5, p. 2550–2555, 1 mar. 2001.

GUO, Q. et al. Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 50, p. 1901997, 18 ago. 2019.

GUPTA, T. et al. Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. **Materials Today Chemistry**, v. 20, p. 100428, 1 jun. 2021.

GUTH, U. Kröger-Vinks Notation of Point Defects. **Springer eBooks**, p. 1159–1160, 1 jan. 2014.

HEZAM, A. et al. Heterogeneous growth mechanism of ZnO nanostructures and the effects of their morphology on optical and photocatalytic properties. **CrystEngComm**, v. 19, n. 24, p. 3299–3312, 2017.

HONG, S. et al. Comprehensive Study on the Morphology Control of TiO<sub>2</sub> Nanorods on Foreign Substrates by the Hydrothermal Method. **Crystal Growth & Design**, v. 18, n. 11, p. 6504–6512, 17 set. 2018.

HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, Alan G. **Inorganic Chemistry**. 3. ed. Harlow: Pearson Education, 2008.

HU, T.; LI, J. & WU, Q. Construction of TiO<sub>2</sub> Hierarchical Nanostructures from Nanocrystals and Their Photocatalytic Properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 9, p. 3448–3453, 15 ago. 2011.

HU, Y. et al. Lattice distortion induced internal electric field in TiO<sub>2</sub> photoelectrode for efficient charge separation and transfer. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, 1 maio 2020.

HUANG, H. et al. Noble Metal Modified TiO<sub>2</sub> Hierarchically Structured Microspheres with Enhanced Photocatalytic Activity. **Catalysts**, v. 13, n. 6, p. 995–995, 12 jun. 2023.

HUANG, L.-W.; VO, T.-G.; CHIANG, C.-Y. Converting glycerol aqueous solution to hydrogen energy and dihydroxyacetone by the BiVO<sub>4</sub> photoelectrochemical cell. **Electrochimica Acta**, v. 322, p. 134725, 1 nov. 2019.

HUANG, J.; ZHUANG, M. & LEE, C. Non-Gaussian precision metrology via driving through quantum phase transitions. **Physical review. A/Physical review, A**, v. 97, n. 3, 16 mar. 2018.

HWANG, Y. J.; BOUKAI, A. & YANG, P. High Density n-Si/n-TiO<sub>2</sub>Core/Shell Nanowire Arrays with Enhanced Photoactivity. **Nano Letters**, v. 9, n. 1, p. 410–415, 14 jan. 2009.

ISAAK, D. G. et al. Elasticity of TiO<sub>2</sub> rutile to 1800 K. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 26, n. 1, p. 31–43, 23 nov. 1998.

JIANG, X. & WANG, T. Influence of Preparation Method on Morphology and Photocatalysis Activity of Nanostructured TiO<sub>2</sub>. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 12, p. 4441–4446, 17 maio 2007.

KALE, R. B. & LU, S.-Y. Hydrothermal growth and characterizations of dandelion-like ZnO nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 444–449, dez. 2013.

KANG, D. et al. Printed assemblies of GaAs photoelectrodes with decoupled optical and reactive interfaces for unassisted solar water splitting. **Nature Energy**, v. 2, n. 5, 27 mar. 2017.

KAPILASHRAMI, M. et al. The Optical Property and Electronic Structure of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Renewable Energy Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9662–9707. 2014.

KEMPLER, P. A. & NIELANDER, A. C. Reliable reporting of Faradaic efficiencies for electrocatalysis research. **Nature Communications**, v. 14, n. 1, 1 mar. 2023.

KERNAZHITSKY, L. et al. A comparative study of optical absorption and photocatalytic properties of nanocrystalline single-phase anatase and rutile TiO<sub>2</sub> doped with transition metal cations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 198, p. 511–519, 1 fev. 2013.

KHAN, S., B. et al. Morphological influence of TiO<sub>2</sub> nanostructures (nanozigzag, nanohelics and nanorod) on photocatalytic degradation of organic dyes. **Applied Surface Science**, v. 400, p. 184-193. 2017.

KIBLER, L. A. Hydrogen Electrocatalysis. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 5, p. 985–991, 12 maio 2006.

KIM, H. S. & KANG, S. H. Effect of Hydrogen Treatment on Anatase TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 34, n. 7, p. 2067–2072, 20 jul. 2013.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. Wiley, 9 jul. 2018.

KRÖGER, F. A., “The Chemistry of Imperfect Crystals”, North-Holland, Amsterdam, p. 1039. 1964.

KRÖGER, F.A. & VINK, H.J. Relations between Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In: Seitz, F. and Turnbull, D., Eds., **Solid State Physics**, v. 3, Academic Press, New York, p. 307-435. 1956.

KRÖGER, F.A. **The Chemistry of Imperfect Crystals**. North-Holland, Amsterdam, and Wiley, New York. 1964.

KUMAR, M. P.; JAGANNATHAN, R. & RAVICHANDRAN, S. Photoelectrochemical System for Unassisted High-Efficiency Water-Splitting Reactions Using N-Doped TiO<sub>2</sub>Nanotubes. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 7, p. 9030–9036. 2020.

KUMARA, G. R. A. et al. Preparation of Fluoride-Doped Tin Oxide Films on Soda–Lime Glass Substrates by Atomized Spray Pyrolysis Technique and Their Subsequent Use in Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 30, p. 16479–16485, 8 abr. 2014.

KUSMIEREK, E. Semiconductor Electrode Materials Applied in Photoelectrocatalytic Wastewater Treatment—an Overview. **Catalysts**, v. 10, n. 4, p. 439, 18 abr. 2020.

KUZNETSOV, A. Y., et al. Size dependence of rutile TiO<sub>2</sub> lattice parameters determined via simultaneous size, strain, and shape modeling. **Applied Physics Letters**, 94(19), 193117. 2009.

LALASARI, L. H. et al. Electrical, optical and structural properties of FTO thin films fabricated by spray ultrasonic nebulizer technique from SnCl<sub>4</sub> precursor. **AIP Conference Proceedings**. 2018.

LATHE, Ajay; PALVE & ANIL, M. **Types and Properties of Semiconductors**. In: **Handbook of Semiconductors**. 1. ed. CRC Press, 2024. p. 14. eBook ISBN 9781003450146.

LE BAHERS, T. & TAKANABE, K. Combined theoretical and experimental characterizations of semiconductors for photoelectrocatalytic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 40, p. 212–233, set. 2019.

LE BAHERS, T. & TAKANABE, K. Combined theoretical and experimental characterizations of semiconductors for photoelectrocatalytic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 40, p. 212–233, set. 2019.

LETTIERI, S. et al. Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review. **Materials**, v. 14, n. 7, p. 1645, 27 mar. 2021.

LETTIERI, S. et al. Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review. **Materials**, v. 14, n. 7, p. 1645, 27 mar. 2021.

LI, M. et al. Nanosheets: Ultrathin Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets for High-Performance Photocatalytic Hydrogen Production (Small 16/2017). **Small**, v. 13, n. 16, abr. 2017.

LI, X. et al. Comprehensively improved hydrogen sensing performance via constructing the facets homojunction in rutile TiO<sub>2</sub> hierarchical structure. **Sensors and Actuators B Chemical**, v. 350, p. 130869–130869, 7 out. 2021.

LI, X.; YU, J. & JARONIEC, M. Hierarchical photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 9, p. 2603–2636, 2016.

LIANOS, P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 235–254, ago. 2017.

LIANOS, P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 235–254, ago. 2017.

LIU, B.; AYDIL, E. S. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 11, p. 3985–3990, 26 fev. 2009.

LIU, Y. et al. Innovations in Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Water Splitting: Pathways to Efficiently Convert Biomass into Renewable Energy and Chemicals. **ChemCatChem**, 19 abr. 2024.

LIU, B. et al. Mesoporous TiO<sub>2</sub> core shell spheres composed of nanocrystals with exposed high-energy facets: facile synthesis and formation mechanism. **Langmuir**, v. 27, p. 8500-8508, 2011.

LIU, G. et al. Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties. **Chemical Communications**, v. 47, n. 24, p. 6763, 2011.

LIU, G. et al. Nanosized anatase TiO<sub>2</sub> single crystals for enhanced photocatalytic activity. **Chemical Communications** v. 46, n. 5, p. 755–757, 2010.

LOVE, A. A treatise on the mathematical theory of elasticity. **Hal.science**, v. 1, 2016.

LOW, J. et al. Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, v. 29, n. 20, p. 1601694. 2017.

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, dez. 2014.

MA, X. G. et al. Pressure-induced phase transition and elastic properties of TiO<sub>2</sub> polymorphs. **physica status solidi (b)**, v. 246, n. 9, p. 2132–2139, 6 jul. 2009.

MADELUNG, O. **Semiconductors: Data Handbook**. Springer; 3rd 2004. Softcover Reprint of the Original 3rd 2004 ed. 2013.

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 4, p. 237–268, 1 dez. 2011.

MAHMOOD, T. et al. Electronic, elastic, optical properties of rutile TiO<sub>2</sub> under pressure: A DFT study. **Physica B Condensed Matter**, v. 407, n. 6, p. 958–965, 6 jan. 2012.

MANZOLI, M. et al. Brookite, a sometimes under evaluated TiO<sub>2</sub> polymorph. **RSC Advances**, v. 12, n. 6, p. 3322–3334, 1 jan. 2022.

MATOS, S. R. C. et al. Método de Rietveld para quantificação de fases em resíduos para uso como materiais cimentícios suplementares (MCS). In **Proceedings of the 7° Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção**, p. 3-5. Porto Alegre, RS, Brasil. Nov. 2021.

MAURYA, A. et al. Structural, optical and charge transport study of rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystals at two calcination temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 33, p. 8433–8440, ago. 2011.

MEENA, B. et al. Rational design of TiO<sub>2</sub>/BiSbS<sub>3</sub> heterojunction for efficient solar water splitting. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 49, p. 101775, fev. 2022.

MEJIA, E. A. et al. General algorithm for characterization of donor-acceptor pair recombination processes in solid-state materials. **Optical Materials Express**, v. 14, n. 9, p. 2122–2122. 2024.

MELLO, H. A. DE, & BIASI, R. S. de. **Introdução à Física dos Semicondutores**. São Paulo: Edgard Blücher. 1975.

MÉNÉTREY, M. et al. Formation of Schottky Defects at the Surface of MgO, TiO<sub>2</sub>, and SnO<sub>2</sub>: A Comparative Density Functional Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12858–12864, ago. 2004.

MENDOZA, A. et al. Selective production of dihydroxyacetone and glyceraldehyde by photo-assisted oxidation of glycerol. **Catalysis Today**, v. 358, p. 149–154, 1 dez. 2020.

MENG, X. et al. Formation Mechanism of Rutile TiO<sub>2</sub> Rods on Fluorine Doped Tin Oxide Glass. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 11, p. 8839–8844, 29 ago. 2014.

MILLER, E. L. et al. Progress in new semiconductor materials classes for solar photoelectrolysis. v. 34, n. 14, p. 1215–1222, 14 jan. 2010.

MILLS, A. & LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 1, p. 1–35, jul. 1997.

MURUGESAN, S. et al. X-ray diffraction Rietveld analysis and Bond Valence analysis of nano titania containing oxygen vacancies synthesized via sol-gel route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 225, p. 320–330, 1 mar. 2019.

MUSA, M. Z. et al. Fabrication and structural properties of flower-like TiO<sub>2</sub> nanorod array films grown on glass substrate without FTO layer. **Materials Letters**, v. 273, p. 127902, ago. 2020.

MUSSO, M. et al. Hydrogen production from pure and crude glycerol photoreforming using platinum supported on TiO<sub>2</sub> and N-TiO<sub>2</sub>. **Materials Letters**, v. 357, p. 135714–135714, 12 dez. 2023.

NAKATA, K. & FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, set. 2012.

NAKATA, K. et al. Fabrication and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays modified with phosphate. **Chemistry Letters**, v. 40, p. 1107-1109, 2011.

NARESH KUMAR REDDY, P. et al. High electrochemical activity of 3D flower like nanostructured TiO<sub>2</sub> obtained by green synthesis. **Applied Surface Science**, v. 561, p. 150092, set. 2021.

NATH, D.; SINGH, F. & DAS, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, p. 122021, jan. 2020.

NAVARRO, M.; COSTA, J. & FELIPE. Concepts behind the Redox Photocatalysis with Quantum Dots. **ChemCatChem**, 14 fev. 2024.

NAWARATNA, G.; LACEY, R. & FERNANDO, S. D. Effect of hydrocarbon tail-groups of transition metal alkoxide based amphiphilic catalysts on transesterification. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 2, p. 364–372, 8 nov. 2011.

NEAMEN, D. **Semiconductor Physics and Devices**, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

NORBY, T. A Kröger-Vink Compatible Notation for Defects in Inherently Defective Sublattices. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 47, n. 1, p. 19–25, 31 jan. 2010.

OLIVEIRA, M. DE C. **Estudo de confinamento quântico em semicondutores 11-vi: poços quânticos e pontos quânticos**. Campinas, SP: [s.n.]. 1995. Tese

(Doutorado) – Curso de Física, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

OLIVEIRA, W. F. et al. Titanium dioxide nanotubes functionalized with Cratylia mollis seed lectin, Cramoll, enhanced osteoblast-like cells adhesion and proliferation. **Materials Science and Engineering C**, v. 90, p. 664–672, 3 maio 2018.

PARK, K. W. et al. Enhancement of cyclability of urchin-like rutile TiO<sub>2</sub> submicron spheres by nanopainting with carbon. v. 22, n. 31, p. 15981–15981, 17 jul. 2012.

PAUL, S. C. et al. Nanomaterials as electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reaction: Exploitation of challenges and current progressions. **Polyhedron**, v. 193, p. 114871, jan. 2021.

PEIRIS, S. et al. Recent development and future prospects of TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 68, n. 5, p. 738–769, 7 abr. 2021.

PENG, Z. et al. ZnO quantum dots decorated TiO<sub>2</sub> nanorod p-n heterojunction for efficient photoelectrocatalysis. **Chemical Engineering Science**, v. 282, p. 119260, dez. 2023.

PEREZ-MATO, J. M. et al. Magnetic symmetry analysis: A toolkit for magnetic crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, v. 49, n. 4, p. 1206-1216. 2016.

PETERSON, V. K. Lattice parameter measurement using Le Bail versus structural (Rietveld) refinement: A caution for complex, low symmetry systems. **Powder Diffraction**, v. 20, n. 1, p. 14–17, mar. 2005.

PLETCHER, D. Electrocatalysis: present and future. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 14, n. 4, p. 403–415, jul. 1984.

PRABBU, Y. T. et al. X-ray analysis and Williamson-Hall size strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 4, p. 21–28. 2013.

PURUSHOTHAN, E., & KRISHNA, N. G. X-ray determination of crystallite size and effect of lattice strain on the Debye-Waller factors of Ni nano powders using high energy Ball Mill. **Chemistry and Materials Research**, 7(2), 1–6. 2015.

QIU, T. et al. Highly exposed ruthenium-based electrocatalysts from bimetallic metal-organic frameworks for overall water splitting. **Nano Energy**, v. 58, p. 1–10, 1 abr. 2019.

RAFIQUE, M. et al. Hydrogen Production Using TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts: A Comprehensive Review. **ACS Omega**, v. 8, n. 29, p. 25640–25648, 14 jul. 2023.

RASHAD, M. M. et al. The structural, optical, magnetic and photocatalytic properties of transition metal ions doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 581, p. 71–78, dez. 2013.

REDDY, I. N. et al. Hole scavenger effect on hexagonal ZnO nanostructures decorated with SnO<sub>2</sub> nanoparticles for generating high current densities via photoelectrochemical activity. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 167, p. 112729–112729, 14 jun. 2024.

REDFIELD, D. & BUBE, R. **Photo-induced Defects in Semiconductors**. Cambridge University Press. 1996.

REGHUNATH, S.; PINHEIRO, D. & KR, S. D. A review of hierarchical nanostructures of TiO<sub>2</sub>: Advances and applications. **Applied Surface Science Advances**, v. 3, p. 100063, mar. 2021.

REYES-CORONADO, D. et al. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, n. 14, p. 145605, 5 mar. 2008.

RICHARD. Defects in Solids. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, 7 set. 2005.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71. 1969.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152. 1967.

ROBERTS, J. An Introduction to Semiconductors and Quantum Confinement. Using Imperfect Semiconductor Systems for Unique Identification. **Springer Theses**, p. 9-23, 2017.

SAFAJOU, H. et al. Enhanced photocatalytic degradation of dyes over graphene/Pd/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: TiO<sub>2</sub> nanowires versus TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 498, p. 423–432, jul. 2017.

SAKATA, M., & COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld refinement method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, n. 6, p. 554–563. 1979.

SANTHI, K. et al. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanorods by hydrothermal method with different pH conditions and their photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 500, p. 144058, jan. 2020.

SAPOVAL, B; HERMANN, C. **Physics of Semiconductors**. Springer; 1995<sup>a</sup> edição. 1994.

SARASWAT, S. K.; RODENE, D. D. & GUPTA, R. B. Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 89, p. 228–248, 1 jun. 2018.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 19 set. 2014.

SHAHREZAEI, M. et al. Study of synthesis parameters and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanostructures. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 12, n. 1, p. 45–61, 30 nov. 2016.

SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. **Acta Crystallographica**. B 25, 925 (1969): B 26. 1046 (1970).

SHANNON, R. D. Bond Distances in Sulfides and a Preliminary Table of Sulfide Crystal Radii. **Industrial chemistry library**, p. 53–70, 1 jan. 1981.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1 set. 1976.

SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 925–946, 1 maio 1969.

SHIHADA, A.; ABUSHAMLEH, A. S. & WELLER, F. Crystal Structures and Raman Spectra of *cis*-[SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O, *cis*-[SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O, [Sn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O, and [HL][SnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)] $\cdot$ 2.5H<sub>2</sub>O (L=3-acetyl-5-benzyl-1-phenyl-4, 5-dihydro-1, 2, 4-triazine-6-one oxime, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 630, n. 6, p. 841–847. 2004.

SHKROB, I. A.; SAUER, M. C. Hole Scavenging and Photo-Stimulated Recombination of Electron–Hole Pairs in Aqueous TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 33, p. 12497–12511, 24 jul. 2004.

SHRIVER, D.F. & ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SINGH, A. et al. Structural, morphological, optical and photocatalytic properties of green synthesized TiO<sub>2</sub> NPs. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 3, p. 100033, jun. 2020.

SINGH, T. et al. Sulfate-Assisted Interfacial Engineering for High Yield and Efficiency of Triple Cation Perovskite Solar Cells with Alkali-Doped TiO<sub>2</sub> Electron-Transporting Layers. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 14, p. 1706287, 22 jan. 2018.

SIVAKAMI, R.; DHANUSKODI, S. & KARVEMBU, R. Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO<sub>2</sub> by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 152, p. 43–50, jan. 2016.

SMITH, A. M. & NIE, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 2, p. 190–200, 2010.

SONG, R. et al. Highly Efficient Degradation of Persistent Pollutants with 3D Nanocone TiO<sub>2</sub>-Based Photoelectrocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 143, n. 34, p. 13664–13674, 19 ago. 2021.

SRINIVASAN, S.; H. WROBLOWA & J. O'M. BOCKRIS. Electrocatalysis. **Advances in Catalysis**, p. 351–418, 1 jan. 1967.

STEIN, P. et al. Local symmetry breaking and low-energy continuum in K<sub>2</sub>ReCl<sub>6</sub>. **Physical review. B./Physical review. B**, v. 107, n. 21, 6 jun. 2023.

STREETMAN, B.G. **Solid State Electronic Devices**, 6th ed. Upper Saddle River, NJ: PrenticeHall, Inc., 2006.

SULTAN, S. et al. Single Atoms and Clusters Based Nanomaterials for Hydrogen Evolution, Oxygen Evolution Reactions, and Full Water Splitting. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 22, p. 1900624, 2 maio 2019.

SUN, Y. et al. Enhancing visible-light photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub> nanowire composites by one-step hydrothermal process. **Materials Letters**, v. 279, p. 128506–128506, 12 ago. 2020.

TILLEY, Richard. **Understanding Solids**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.  
TING, C.-C.; CHEN, S.-Y. & LIU, D.-M. Preferential growth of thin rutile TiO<sub>2</sub> films upon thermal oxidation of sputtered Ti films. **Thin Solid Films**, v. 402, n. 1-2, p. 290–295, jan. 2002.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 01, p. 67–70. 2006.

TOBY, B. H., & VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all-purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544-549. 2013.

TOURNET, J. et al. III–V Semiconductor Materials for Solar Hydrogen Production: Status and Prospects. **ACS Energy Letters**, v. 5, n. 2, p. 611–622, 20 jan. 2020.

TSUBOTA, M. & KITAGAWA, J. A necessary criterion for obtaining accurate lattice parameters by Rietveld method. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 13 nov. 2017.

TU, W.; ZHOU, Y. & ZOU, Z. Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects. **Advanced Materials**, v. 26, n. 27, p. 4607–4626, 26 maio 2014.

UBAS, 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, dez. 2014.

VERBRUGGEN, S. W. TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of**

**Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 64–82, set. 2015.

VIJAYALAKSHMI, R. & RAJENDRAN, K. V. Effect of K<sup>+</sup> Doping on the Phase Transformation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **AZojomo**, V. 6, November 2010.

VILLACHICA-LLAMOSAS, J.G. et al. Photoreforming of glycerol to produce hydrogen from natural water in a compound parabolic collector solar photoreactor. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 11, n. 6, p. 111216–111216, 10 out. 2023.

VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all-purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, n. 4, p. 1137-1137. 2014.

WAGHCHAURE, R. H. et al. Transition metals Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> modified titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) film sensors fabricated by CPT method to sense some toxic environmental pollutant gases. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 98, n. 9, p. 100126–100126, 1 set. 2021.

WALKER, D. et al. O<sub>2</sub> volumes at high pressure from KClO<sub>4</sub> decomposition: D<sup>0</sup> as a siderophile element pump instead of a lid on the core. **Geochemistry Geophysics Geosystems**, v. 3, n. 11, p. 1–26, 1 nov. 2002.

WANG, C. et al. Improved Hydrogen Production by Glycerol Photoreforming over Ag<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Mixed Oxide Synthesized by a Sol-gel Method. **Energy Procedia**, v. 105, p. 1657–1664, 1 maio 2017.

WANG, L. et al. Fabrication of Predominantly Mn<sup>4+</sup> - Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles under Equilibrium Conditions and Their Application as Visible-Light Photocatalysts. Chemistry - **An Asian Journal**, v. 9, n. 7, p. 1904–1912, 18 maio 2014.

WANG, Y. et al. Crystallization, morphology, optical properties, tear properties and antibacterial properties of nano zinc oxide composites. **Journal of Polymer Research**, v. 30, n. 9, 18 ago. 2023.

WANG, Z.; GAUVIN, R. & DEMOPOULOS, G. P. Nanostructural and photoelectrochemical properties of solution spin-coated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-TiO}_2$  nanorod forest films with an improved photovoltaic performance. **Nanoscale**, v. 9, n. 22, p. 7650–7665, 1 jan. 2017.

WARREN, S. C. 2012, pp. 293–316.

WATEGAONKAR, S. B. et al. Influence of Tin Doped  $\text{TiO}_2$  Nanorods on Dye Sensitized Solar Cells. **Materials**, v. 14, n. 21, p. 6282–6282, 21 out. 2021.

WEN, Q. et al. Schottky Heterojunction Nanosheet Array Achieving High-Current-Density Oxygen Evolution for Industrial Water Splitting Electrolyzers. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 46, 24 out. 2021.

WINNACKER, A. Donors and Acceptors. **Springer eBooks**, p. 39–49. 2022.

WOO, S.-R. & SUNG, Y.-M. Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting of Micro-Arc Oxidized  $\text{TiO}_2$  via Anatase/Rutile Phase Control and Nitrogen Doping. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 5, p. H278–H285, 2016.

WU, Q. et al. Is Photooxidation Activity of {001} Facets Truly Lower Than That of {101} Facets for Anatase  $\text{TiO}_2$  Crystals?. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 51, p. 26800–26804, 13 dez. 2012.

XIANG, Q.; LV, K.; YU, J. Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase  $\text{TiO}_2$  nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, n. 3-4, p. 557–564, 7 jun. 2010.

XING, C. et al. A Direct Z-Scheme for the Photocatalytic Hydrogen Production from a Water Ethanol Mixture on CoTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterostructures. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 1, p. 449–457, 1 jan. 2021.

XU, H. et al. Low-dimensional nanostructured photocatalysts. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 4, n. 3, p. 159–182, 1 set. 2015.

YOON, Y. H. et al. Transition metal-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> films fabricated through cellulose nanocrystal template synthesis: studies of physicochemical, spectrophotometric properties, and photocatalytic degradation activity. **Cellulose**, v. 29, n. 17, p. 9199–9215, 13 set. 2022.

YU, J. et al. First PEM photoelectrolyser for the simultaneous selective glycerol valorization into value-added chemicals and hydrogen generation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 327, p. 122465, jun. 2023.

YU, W. et al. Photoelectrochemical cells | Photoelectrocatalysis. **Elsevier eBooks**, 1 jan. 2023.

ZHA, R.; NADIMICHERLA, R. & GUO, X. Ultraviolet photocatalytic degradation of methyl orange by nanostructured TiO<sub>2</sub>/ZnO heterojunctions. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 12, p. 6565–6574, 2015.

ZHANG, H.; CHEN, G. & BAHNEMANN, D. W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 29, p. 5089, 2009.

ZHANG, L. & JARONIEC, M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 2–17, fev. 2018.

ZHANG, X. et al. Heterostructures construction on TiO<sub>2</sub> nanobelts: A powerful tool for building high-performance photocatalysts. **Applied Catalysis B-environmental**, v. 202, p. 620–641, 1 mar. 2017.

ZHANG, Y. et al. An electrochemical investigation of rutile TiO<sub>2</sub> microspheres anchored by nanoneedle clusters for sodium storage. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 24, p. 15764–15770, 1 jan. 2015.

ZHAO, J.; HOLMES, M. A. & OSTERLOH, F. E. Quantum Confinement Controls Photocatalysis: A Free Energy Analysis for Photocatalytic Proton Reduction at CdSe Nanocrystals. **ACS Nano**, v. 7, n. 5, p. 4316–4325, 24 abr. 2013.

ZHAO, Y. et al. 1D Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–1, 2013.

ZHENG, Z. et al. Strategic Synthesis of Hierarchical TiO<sub>2</sub> Microspheres with Enhanced Photocatalytic Activity. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 37, p. 11266–11270, 25 ago. 2010.

ZHOU, P.; YU, J. & JARONIEC, M. All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems. **Advanced Materials**, v. 26, n. 29, p. 4920–4935, 1 ago. 2014.

ZHU, J. et al. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 851–918, 28 out. 2019.

## APÊNDICE RESUMO SIMPLIFICADO

Este trabalho é fundamentado na tese de doutorado de Hanna Nóbrega Almeida, aluna do programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, sob orientação da Professora Dra. Giovanna Machado, e financiado pelo CNPQ por meio da bolsa GM/GD-Cotas do Programa de Pós-Graduação. O uso de energias renováveis, como a energia solar, é essencial para enfrentar as mudanças climáticas e a escassez de recursos naturais. Uma forma promissora de utilização da energia solar é através da fotocatalise destacando-se o uso de materiais semicondutores que absorvem na região do espectro solar, garantindo o uso de uma fonte de energia renovável para diversas aplicações. Entre essas aplicações está a transformação de energia solar em energia química por meio da quebra da molécula da água ( $H_2O$ ) para a produção de hidrogênio ( $H_2$ ). O hidrogênio, por sua vez, armazena a energia solar e pode ser convertido em eletricidade em uma célula combustível, sem gerar gases poluentes, apenas água como subproduto. As nanoestruturas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) são plataformas versáteis para fotocatalise e fotoeletrocatalise com aplicações que vão desde a produção de hidrogênio até a fotodegradação de corantes. Baseado nisso, neste trabalho, explicamos como controlamos a forma e tamanho das micro e nanoestruturas de  $TiO_2$  para criar filmes finos em vidro condutor, baseado em óxido de estanho dopado com flúor (FTO), usando a síntese hidrotérmica. Com isso, foi possível criar um sistema muito eficiente com a fase cristalina rutilica do  $TiO_2$ . Usando glicerol para ajudar na reação e o controle certos elementos químicos ( $Cl^-$  e  $Sn^{4+}$ ), o dispositivo produzido mostrou excelentes resultados, como alta densidade de corrente ( $1,54 \text{ mA cm}^{-2}$ , a  $1,23 \text{ V vs. RHE}$ ), boa eficiência na conversão de luz em corrente elétrica (ABPE = 0,81%), e boa produção de hidrogênio ( $2,2 \text{ mL H}_2 \text{ cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) representando 51% de eficiência faradaica. Tudo isso sob condições de luz solar simulada e com estabilidade de longa duração. Assim, os fotoanodos de FTO/ $TiO_2$  rutilo alcançaram resultados interessantes que podem ser amplamente empregados para conversão fotoelétrica no futuro.