



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Kelly Taise Cabral Thomaz

Síntese de Fotoeletrodos de Hematita de Alto Desempenho Obtidos por Rotas Químicas para Aplicação na Reação de Quebra da Molécula da Água Induzida pela Luz Solar

CAMPINAS

2024

Kelly Taise Cabral Thomaz

Síntese de Fotoeletrodos de Hematita de Alto Desempenho Obtidos por Rotas Químicas para Aplicação na Reação de Quebra da Molécula da Água Induzida pela Luz Solar

**Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Doutora em Ciências**

Orientador(a): Prof. Dr. Flavio Leandro de Souza

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA
ALUNA KELLY TAISE CABRAL THOMAZ ORIENTADA PELO PROF. DR. FLAVIO
LEANDRO DE SOUZA**

CAMPINAS

2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

T368s Thomaz, Kelly Taise Cabral, 1991-
Síntese de fotoeletrodos de hematita de alto desempenho obtidos por rotas químicas para aplicação na reação de quebra da molécula da água induzida pela luz solar / Kelly Taise Cabral Thomaz. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Flavio Leandro de Souza.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Hematita. 2. Óxidos de ferro. 3. Fotoeletroquímica. I. Souza, Flavio Leandro de, 1977-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Synthesis of high-performance hematite photoelectrodes obtained by chemical routes for application in solar light induced water splitting

Palavras-chave em inglês:

Hematite

Iron oxides

Photoelectrochemistry

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Flavio Leandro de Souza [Orientador]

Juliano Alves Bonacin

Pablo Sebastian Fernandez

Ingrid Guadalupe Rodríguez Gutierrez

Nathalia Carolina Verissimo

Data de defesa: 30-04-2024

Programa de Pós-Graduação: Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9039-2217>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2631332964945201>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Flavio Leandro de Souza (Orientador)

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin (Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP)

Prof. Dr. Pablo Sebastian Fernandez (Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP)

Dra. Ingrid Guadalupe Rodríguez Gutierrez (Laboratório Nacional de Nanotecnologia - LNNano/CNPEM)

Dra. Nathalia Carolina Verissimo (Instituto de Eletroquímica. Departamento de Físico-Química – Universidade de Alicante - UA/ES)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **Kelly Taise Cabral Thomaz**, aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de abril de 2024.

AGRADECIMENTOS

Aos professores da banca examinadora, que aceitaram prontamente participar da avaliação deste trabalho e com certeza tiveram contribuições valiosas.

Ao Prof. Dr. Flávio Leandro de Souza pela bolsa concedida.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela disponibilidade da infraestrutura para execução dos trabalhos realizados nesta tese.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo nº 2017/11986-5 e 2021/07459-5) pelo apoio financeiro essencial para realização dessa pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 – pelo auxílio financeiro.

A todos os funcionários e docentes do Instituto de Química e da UNICAMP que de alguma maneira contribuíram durante minha passagem na universidade.

RESUMO

A obtenção de hidrogênio através da fotoeletrólise da água, utilizando a luz solar como fonte de energia, é uma maneira bastante interessante de tentar diminuir a dependência da sociedade da matriz energética atual, os combustíveis fósseis. Neste cenário, o óxido de ferro na fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tornou-se especialmente promissor na síntese de dispositivos capazes de promover a reação de fotoeletrólise da água, devido sua excelente estabilidade eletroquímica em ambiente aquoso, *gap* óptico favorável e grande disponibilidade na natureza. No entanto, sua baixa condutividade eletrônica e o curto tempo de vida das cargas fotogeradas levam a uma baixa eficiência na conversão de água em H_2 . Neste estudo, foram projetados fotoanodos baseados em filmes finos de hematita com diferentes dopantes (Hf^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} e Na^+), a rota sintética utilizada foi o método dos precursores poliméricos seguida de deposição em substrato condutor via *spin coating*. As soluções precursoras dos filmes finos foram depositadas sobre substrato de vidro comercial com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), seguido de duas etapas de tratamento térmico a 550°C por 30 minutos em ar e 750°C por 30 minutos em atmosfera controlada de N_2 . Na primeira parte do trabalho foram preparados filmes de hematita pura e hematita modificada com diferentes concentrações de háfnio (1,0%, 3,0%, 4,0% e 5%). Na segunda parte do trabalho foi realizada uma pequena modificação na síntese dos filmes, sendo utilizados os íons Na^+ , Nb^{5+} e Ta^{5+} , combinados de duas formas: Na^+ com Nb^{5+} e Na^+ com Ta^{5+} . Os resultados de densidade de fotocorrente mostraram que todos os eletrodos modificados exibiram desempenho fotoeletroquímico superior em comparação à hematita pura. Os eletrodos projetados alcançaram uma eficiência geral de 44% ($\text{Na}_{0,1}\text{HemNb}_{1,5}\text{FeNiO}_x$), 47% (4% Hf -Hem) e 58% ($\text{Na}_{0,1}\text{HemTa}_{1,0}\text{FeNiO}_x$). Os dados do IMPS indicam que as modificações suprimiram os processos de recombinação, aumentando significativamente a eficiência de separação de carga (CSE) e a eficiência quântica dos materiais (EQE).

ABSTRACT

The generation of hydrogen through water photoelectrolysis, using sunlight as an energy source, is a particularly interesting way to reduce society's dependence on the current energy matrix, fossil fuels. In this scenario, iron oxide in the hematite phase ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) has become especially promising in the synthesis of devices capable of promoting the water photoelectrolysis reaction, due to its excellent electrochemical stability in aqueous environments, favorable optical gap, and abundant availability in nature. However, its low electronic conductivity and short lifetime of photo-generated charges lead to low efficiency. In this study, thin films of hematite with different dopants (Hf^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , and Na^+) were designed using the polymer precursor method and spin coating deposition. The precursor solutions of the thin films were deposited on a commercial glass substrate with a layer of fluorine-doped tin oxide (FTO), followed by two stages of heat treatment at 550°C for 30 minutes in air and 750°C for 30 minutes in a closed environment in a nitrogen atmosphere. In the first part of the work, films of pure hematite and modified with different concentrations of hafnium (1.0%, 3.0%, 4.0%, and 5%) were prepared. In the second part of the work, Na^+ , Nb^{5+} , and Ta^{5+} were used, combined in two ways: Na-Nb and Na-Ta. The photocurrent density results showed that all modified electrodes exhibited superior photoelectrochemical performance compared to pure hematite. The designed electrodes achieved an overall efficiency of 44% ($\text{Na}_{0.1}\text{HemNb}_{1.5}\text{FeNiO}_x$), 47% (4% Hf-Hem), and 58% ($\text{Na}_{0.1}\text{HemTa}_{1.0}\text{FeNiO}_x$). IMPS data indicate that the modifications suppressed recombination processes, significantly increasing charge separation efficiency (CSE) and the quantum efficiency of the materials (EQE).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raio X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
FIB-SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Íons Focalizados (<i>Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy</i>)
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
HER	Reação de evolução de hidrogênio (<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
IMPS	Espectroscopia de Fotocorrente de Intensidade Modulada (<i>Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy</i>)
LSV	Voltametria de Varredura Linear (<i>Linear Sweep Voltammetry</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M-S	Mott Schottky
OER	Reação de evolução de oxigênio (<i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
PEC	Célula fotoeletroquímica (<i>PhotoElectrochemical Cells</i>)
PPS	Solução precursora polimérica (<i>Polymeric Precursor Solution</i>)
RHE	Eletrodo padrão de hidrogênio (<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>)
RMS	Rugosidade quadrática média (<i>Root Mean Square</i>)
STEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo varredura (<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)
STH	Energia solar a gás hidrogênio (<i>Solar to Hydrogen</i>)
TCO	Óxido condutor transparente (<i>Transparent Conductive Oxide</i>)
UV-vis	Ultravioleta e visível
XPS	Espectrômetria de Fotoelétrons de raios X (<i>X-ray Photoelectron Spectrometer</i>)

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Nomenclatura utilizada nos eletrodos preparados de acordo com o teor de háfnio (Hf) incorporado a solução polimérica precursora.....	34
Tabela 2.2: Posições dos picos E_g e E_u e parâmetros obtidos a partir da deconvolução do espectro Raman utilizando laser vermelho como fonte de excitação.....	44
Tabela 2.3 J_{abs} , J_{ph} e η_{geral} determinados a partir de medidas ópticas e fotoeletroquímicas. O valor de N_D foi estimado a partir do gráfico de Mott-Schottky e o valor de V_{fb} a partir do modelo de aproximação de Gärtner-Butler.....	51
Tabela 3.1 J_{abs} , J_{ph} e η_{global} obtidos por medidas ópticas e fotoeletroquímicas. O valor de N_D foi estimado a partir do gráfico de Mott-Schottky e o V_{fb} da abordagem de Gartner-Butler.....	70

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Esquema de uma célula fotoeletroquímica e dos processos envolvidos na fotoeletrólise da água utilizando como eletrólito solução NaOH 1M. (1) O semiconductor absorve os fótons emitidos pela radiação e ocorre a formação do par elétron-buraco, (2) migração dos buracos fotogerados em direção à superfície da junção semiconductor|eletrólito e (3) migração dos elétrons para o contraeletrodo através do circuito externo.....18
- Figura 1.2:** Representação esquemática das bandas de valência e condução em um metal, um semiconductor e um isolante.20
- Figura 1.3:** Localização das bandas de energia de alguns materiais semicondutores em relação aos potenciais de redução e oxidação da água.....22
- Figura 1.4:** Representação do diagrama de energia da interface semiconductor|eletrólito, para um semiconductor tipo *n*, sem iluminação (a) antes do contato com o eletrólito, (b) em equilíbrio após o contato com o eletrólito e (c) sob iluminação onde ocorre a formação dos níveis de *quasi* Fermi.....23
- Figura 1.5:** A esquerda a representação da célula unitária da hematita e a direita um dímero Fe₂O₉ onde as ligações Fe–O de diferentes tamanhos são representadas por cores diferentes.....25
- Figura 2.1:** Esquema da preparação da solução a base de óxido de ferro (α -Fe₂O₃) utilizada para a síntese dos fotoanodos de hematita dopada com Hf⁴⁺. Nesta rota de síntese (precursores poliméricos) o Hf⁴⁺ é inserido após a obtenção da solução precursora polimérica de hematita.....35
- Figura 2.2:** Esquema do procedimento de preparação dos fotoeletrodos a base de hematita utilizando solução polimérica e deposição por *spin-coating*.....37
- Figura 2.3:** Gráfico IMPS teórico de um fotoanodo típico para representar o cálculo e interpretação das constantes de taxa de transferência de carga e recombinação.....40
- Figura 2.4:** Difractogramas de raio X dos fotoeletrodos de hematita pura (Hem) e hematita modificada com diferentes concentrações de Hf⁴⁺ (X%Hf-Hem). Os picos identificados com asteriscos são atribuídos ao SnO₂ (cassiterita) da camada condutora do substrato.....41

Figura 2.5: Espectros Raman característicos adquiridos usando laser vermelho (638 nm) em temperatura ambiente para fotoanodos de hematita pura e hematita dopada com diferentes concentrações de Hf^{4+} (X%Hf-Hem).....	43
Figura 2.6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura em corte transversal dos eletrodos de (a) hematita pura (Hem), e hematita dopada com diferentes concentrações de Hf^{4+} (b) 1%Hf-Hem, (c) 3%Hf-Hem, (d) 4%Hf-Hem e (e) 5%Hf-Hem.....	44
Figura 2.7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados (FIB-SEM) da amostra de (a) hematita pura (Hem) e (c) hematita dopada com 4% de Hf^{4+} (4%Hf-Hem); e imagens de topografia gerada por microscopia de força atômica (AFM) dos eletrodos de (b) Hem e (d) 4%Hf-Hem.....	45
Figura 2.8: Imagens EDS-STEM que mostram a distribuição elementar de Fe (vermelho), O (verde), Sn (azul) e Hf (amarelo) no eletrodo 4%Hf-Hem.....	46
Figura 2.9: Espectros de XPS: (a) <i>Survey</i> e de alta resolução de (b) Fe2p, (c) O1s e (d) Hf4f, para eletrodos de filme fino de hematita pura (vermelho) e hematita modificada por diferentes concentrações de Hf^{4+} : 1,0% (azul), 3,0% (verde), 4,0% (preto), 5,0% (alaranjado).....	47
Figura 2.10: (a) Espectros de UV-vis; (b) gráficos de Tauc para determinação do <i>band gap</i> óptico; (c) Voltamogramas de varredura linear de eletrodos de hematita pura (Hem) e hematita modificada com diferentes concentrações de Hf^{4+} (X%Hf-Hem) utilizando como eletrólito solução aquosa de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ sob condição de iluminação solar simulada (100 mW cm ⁻²) e na ausência de iluminação, (d) Eficiência global (η_{global}) obtida pela razão entre $J_{\text{ph}}/J_{\text{abs}}$	49
Figura 2.11: Espectros de IMPS obtidos sob iluminação LED azul (30 mW cm ⁻²) em eletrólito NaOH 1,0 mol L ⁻¹ na faixa de frequência de 20,0 kHz a 0,01 Hz com modulação senoidal aplicada de 10% de amplitude com base na intensidade da fonte de LED. Para (a) Hematita pura (Hem), e dopada com 4,0% de Hf^{4+} (4%-Hf-Hem). Constantes de taxa de transferência de carga (K_{tr}), de recombinação de superfície (K_{rc}) e de constante de tempo $(RC)^{-1}$, eficiência de transferência ($\eta_{\text{transf.}}$) e CSExLHE obtidos de espectros de IMPS.....	53
Figura 2.12: Constantes de taxa de transferência de carga (K_{tr}), de recombinação de superfície (K_{rc}) e de constante de tempo $(RC)^{-1}$ e eficiência de transferência relativa (η_{transf}) obtidos de espectros de IMPS para fotoeletrodos de hematita pura e hematita modificada com Hf.....	54

Figura 3.1: Esquema da preparação da solução a base de óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com dupla modificação química, utilizada para preparação de eletrodos de hematita dopados com Na e Nb e dopados com Na e Ta. Os tracejados destacam a etapa de adição dos dopantes, o primeiro dopante (Na^+) antes da formação do polímero e o segundo dopante (Nb^{5+} ou Ta^{5+}) após a formação do polímero.....60

Figura 3.2: Perfis de densidade de fotocorrente de voltametria linear de (a) fotoeletrodos de filmes finos de hematita dopada com concentrações de 0,1%, 0,5% e 1,0% de Na^+ ; (b) fotoeletrodos com concentrações de 0,1% de Na^+ e 1,0%, 1,5% de Ta^{5+} ; (c) fotoeletrodos com concentrações de 0,1% de Na^+ e 1,0%, 1,5%, 3,0% de Nb^{5+} . Resultados obtidos sob iluminação AM1.5G 100 mW cm^{-2} em eletrólito NaOH 1 mol L^{-1} 65

Figura 3.3: (a) Difractogramas de raios X de fotoeletrodos de hematita pura (Hem), hematita dopada com Na^+ e Nb^{5+} (NaHemNb) e hematita dopada com Na^+ e Ta^{5+} (NaHemTa); (b) Resultados de *survey* e gráficos de alta resolução para (c) Fe 2p, (d) O 1s, (e) Nb 3d e (f) Ta 4f.....66

Figura 3.4: (a-c) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) em corte transversal; (d-f) Mapas topográficos gerados por microscopia de força atômica (AFM); Microscopia eletrônica de varredura por feixe de íons focalizados (FIB-SEM). As amostras representadas são: Hematita dopada apenas com Na^+ ; Hematita dopada com Na^+ e Nb^{5+} ; e Hematita dopada com Na^+ e Ta^{5+} 68

Figura 3.5: (a-b) Curvas I vs. V obtidas por voltametria de varredura linear para fotoeletrodos de hematita modificada com duas combinações de dopantes, a primeira, Na^+ e Nb^{5+} e a segunda combinação Na^+ e Ta^{5+} . Durante as medidas foi utilizado como eletrólito solução aquosa de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sob condição de iluminação solar simulada (100 mW cm^{-2}) e na ausência de iluminação (c-d) Valores de eficiência global (η_{global}) para todos os materiais sintetizados.....70

Figura 3.6: Gráficos de espectroscopia de fotocorrente modulada (IMPS) de (a) Hem, (b) $\text{Na}_{0,1}\text{Hem}$, (c) $\text{Na}_{0,1}\text{HemNb}_{1,5}$ e (d) $\text{Na}_{0,1}\text{HemTa}_{1,0}$, adquiridos no intervalo de potencial de 0,7 e $1,5 \text{ V}_{\text{RHE}}$, frequência de 0,1 e 20.000 Hz sob iluminação LED azul (470 nm).....72

Figura 3.7: (a-c) Constante de eficiência de transferência de carga (η_{transf}) em função do potencial aplicado. (d-f) Valores de eficiência de separação de carga (CSE) vs. eficiência de

coleta de luz (LHE). (g-i) Valores de eficiência quântica externa (EQE). Os valores de η_{transf} , CSE_xLHE e EQE foram extraídos da análise de IMPS.....73

Figura A1: Cronoamperometria com potencial aplicado de 1,23 V_{RHE} sob iluminação solar simulada (AM 1,5 – 100 mW cm⁻²) em eletrólito NaOH 1M, para fotoeletrodos de hematita pura e hematita dopada com 4,0% de Hf⁴⁺88

Figura A2. Gráfico de Mott-Schottky para os fotoeletrodos de hematita pura e hematita modificada com diferentes concentrações de Hf⁴⁺. Registrados na frequência de 1 kHz com um potencial variável de -0,75 a 0,75 vs. Ag/AgCl, convertido para eletrodo reversível de hidrogênio.....89

Figura A3: Curvas de densidade de fotocorrente sob iluminação utilizando como eletrólito solução aquosa de NaOH 1M com e sem H₂O₂ 0,5M para todos os materiais sintetizados.....90

Figura B1: Espectros de alta resolução de Espectroscopia de fotoelétrons de raio X (XPS) deconvolvidos (a-d) Fe 2p e (e-h) O 1s de fotoanodos de hematita modificada com Na/Nb (NaHemNb) e hematita modificada com Na/Ta (NaHemTa).....91

Figura B2: (a) Imagem de corte transversal do fotoeletrodo de hematita pura obtido por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e (b) mapa topográfico gerados por microscopia de força atômica (AFM) do filme de hematita pura. Óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi o substrato utilizado para a fabricação dos eletrodos.....91

Figura B3: Perfis de absorbância do substrato FTO e dos fotoeletrodos (a) dopados com Na⁺ e Ta⁵⁺ e (b) dopados com Na⁺ e Nb⁵⁺. Gráficos Tauc dos fotoanodos Hem, Na_{0,1}HemTa_{1,0} e Na_{0,1}HemNb_{1,5} com ajustes lineares extrapolados. As intercepções dos ajustes lineares em y = 0 indicam os valores estimados de *band gap* óptico para os fotoanodos.....92

Figura B4: Voltamogramas de varredura linear com iluminação transiente para fotoeletrodos de hematita pura (Hem), (a) hematita dopada com Na⁺ e Ta⁵⁺ (Na_xHemTa_y) e (b) hematita dopada com Na⁺ e Nb⁵⁺ (Na_xHemNb_y), sob iluminação AM1.5G 100 mW cm⁻² em eletrólito de NaOH 1 mol L⁻¹.....93

Figura B5: Medidas de cronoamperometria a 1,23 V_{RHE} sob iluminação solar simulada de 100 mW cm⁻², durante 3 horas ininterruptas, para hematita pura, Na_{0,1}Hem e os fotoanodos otimizados, Na_{0,1}HemNb_{1,5}NiFeO_x e Na_{0,1}HemTa_{1,0}NiFeO_x.....93

Figura B6: Gráficos de Mott-Schottky na frequência de 1 kHz em solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ e com potencial variável de 0,2 - 1,8 V _{RHE}	94
Figura B7: Perfis de densidade de fotocorrente de voltametria linear dos fotoeletrodos sob iluminação solar simulada 100 mW cm ⁻² AM1.5G em NaOH 1 mol L ⁻¹ (curvas coloridas) e em NaOH 1M + H ₂ O ₂ 0,5M (curvas pretas) do eletrodo de (a) hematita pura; (b) hematita dopada com Na ⁺ ; (c-f) hematita dopada com Na ⁺ e Nb ⁵⁺ ; (d-e) hematita dopada com Na ⁺ e Ta ⁵⁺	94
Figura B8: Potencial de banda plana (V _{fb}) estimado a partir de voltamogramas de varredura linear medidos em solução de NaOH 1M + H ₂ O ₂ 0,5M.....	95
Figura B9: Gráficos de espectroscopia de fotocorrente modulada por intensidade (IMPS) dos fotoeletrodos otimizados (a) Na _{0.1} HemTa _{1.0} NiFeO _x e (c) Na _{0.1} HemNb _{1.5} NiFeO _x obtidos no intervalo de potencial de 0,7 V a 1,4 V vs. RHE, medido sob Iluminação monocromática (λ = 470 nm) de 30 mW cm ⁻² em eletrólito NaOH 1,0 mol L ⁻¹	96
Figura B10: Gráficos das constantes de transferência de carga (k _{tr}), constante de recombinação de superfície (k _{rec}) e constante de célula de tempo (RC) ⁻¹ obtidas a partir dos espectros de IMPS.....	96

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3 OBJETIVOS.....	29

CAPÍTULO II

Obtenção de filmes finos de hematita preparados com solução precursora polimérica utilizando Hf^{4+} como agente dopante

1 INTORDUÇÃO.....	32
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4 CONCLUSÃO.....	55

CAPÍTULO III

Obtenção de filmes finos de hematita preparados com solução precursora polimérica utilizando duas combinações de agentes dopantes

1 INTRODUÇÃO.....	58
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	60
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4 CONCLUSÃO.....	75

CAPÍTULO IV

Considerações finais e perspectivas.....	76
--	----

REFERENCIAS.....	78
-------------------------	-----------

APÊNDICE A.....	88
------------------------	-----------

APÊNDICE B.....	91
------------------------	-----------

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Devido principalmente a intensificação dos fenômenos naturais que estão causando diversas alterações climáticas na Terra, aliado a fatores econômicos e a natureza finita dos combustíveis fósseis, o atual panorama energético é marcado por uma tendência de transição para fontes de energia menos prejudiciais ao meio ambiente como energia solar ou eólica.^{1,2} Nesse cenário o hidrogênio representa uma opção ideal como combustível químico, pois pode ser gerado diretamente por meio de processos ambientalmente amigáveis como a fotoeletrólise da água. A água e o sol são duas fontes naturais abundantes e de baixo custo, que quando combinados a materiais semicondutores é possível gerar hidrogênio e oxigênio, pela reação de redução e oxidação da água.

Dessa forma, o gás H_2 aparece como uma promissora fonte de energia, por apresentar uma elevada densidade energética, cerca de 120,7 kJ/g, liberando cerca de 2,5 vezes mais energia que a gasolina³ outro ponto positivo é que sua combustão gera como subproduto apenas água. Entretanto, atualmente mais de 80,0 % do H_2 produzido origina-se de reações que ainda envolvem a utilização de combustíveis fósseis⁴, esse H_2 é classificado como cinza e não é considerado uma forma limpa de energia.

O hidrogênio cinza é aquele obtido a partir dos combustíveis fósseis, como a reforma a vapor do metano, sem que haja captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS, do inglês - *Carbon Capture, Utilization and Storage*). A maior parte do hidrogênio produzido no mundo ainda é cinza uma alternativa para reduzir o impacto ambiental causado pela produção de hidrogênio cinza é essa técnica ser acompanhada de tecnologias que capturam e armazenam o carbono produzido, resultando no chamado hidrogênio azul.⁵

O H_2 obtido por meio de tecnologias renováveis e de forma ambientalmente amigável, é classificado como H_2 verde e é considerado uma fonte limpa de obtenção de energia. A fotoeletrólise da água é considerada uma das formas mais promissoras de produção de hidrogênio, e o hidrogênio obtido por esse método é considerado hidrogênio verde. O processo de fotoeletrólise da água basicamente envolve o uso de um material fotossensível, água e como fonte de energia, que pode ser a luz solar por exemplo. A conversão direta de fótons solares em energia química (por meio da divisão da água em sua forma primitiva, H_2 e O_2) fornecendo energia é normalmente chamada de fotossíntese artificial.

O processo de fotossíntese artificial ocorre em dispositivos referidos como células fotoeletroquímicas (PEC – do inglês *PhotoElectrochemical Cells*), que são dispositivos compostos por dois eletrodos imersos em um eletrólito, sendo pelo menos um destes eletrodos um material semiconductor fotoativo.^{6,7} O domínio dessa tecnologia de geração de energia limpa tornou-se um dos temas mais interessantes dos últimos anos.^{8,9} Após quatro décadas da divulgação dos estudos de Fujishima e Honda¹⁰ sobre fotoeletrólise da água, onde os pesquisadores utilizaram TiO₂ (semiconductor tipo *n*) como um fotoeletrodo, a ciência tem feito progressos substanciais para comercializar esta tecnologia.¹¹

Entre os materiais disponíveis para comporem o fotoeletrodo, algumas características do óxido de ferro na fase hematita (α -Fe₂O₃) tornam esse material um promissor candidato. O apelo da hematita reside em sua abundância, baixo custo, já que o Fe é um dos elementos mais abundantes na Terra, e *band gap* favorável em torno de 1.9 e 2.1 eV, que permite que esse material absorva em uma ampla faixa do espectro visível.¹² No entanto, seu uso prático enfrenta desafios optoeletrônicos e de interface devido à mobilidade limitada dos portadores de carga e à rápida recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados.^{13,14}

Para resolver essas limitações, são exploradas várias estratégias para melhorar o desempenho da hematita, tais como, técnicas de nanoestruturação, que envolve a fabricação de nanobastões ou nanopartículas, que resultam em um material com maior área superficial o que pode impactar de forma positiva na absorção de luz, melhorando sua eficiência.^{15–18} A dopagem com elementos como estanho, silício, titânio ou zircônio com a intenção de modificar a estrutura eletrônica, melhorando a separação dos portadores de carga e as propriedades de transporte de carga. Além disso, modificações superficiais com cocatalisadores ou camadas de passivação também são utilizadas para atenuar a recombinação superficial.^{19,20}

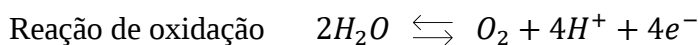
Porém, apesar dos esforços experimentais na área, alcançar uma elevada eficiência com materiais a base de hematita continua a ser um desafio. No entanto, os avanços contínuos da ciência e engenharia de materiais são promissores, e a hematita ainda é considerada como um componente que apresenta grandes vantagens para o desenvolvimento de sistemas eficientes de fotoeletrólise da água assistido por energia solar. Com mais inovação e otimização de processos de síntese, os sistemas PEC que utilizam hematita como fotoeletrodo podem ser um caminho mais sustentável para a produção de hidrogénio verde contribuindo para um futuro de energia limpa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

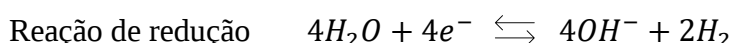
2.1 Fotoeletrolise da água

O H₂ obtido por meio de tecnologias renováveis e de forma ambientalmente amigável, é classificado como hidrogênio verde e é considerado uma fonte limpa de obtenção de energia. Nesse cenário, a produção de H₂ verde tem sido bastante investigada para realizar a transição energética tão necessária, ou seja, a redução do consumo de combustíveis fósseis e a implementação do uso de energia de fontes renováveis ou menos prejudiciais ao meio ambiente. Uma tecnologia bastante promissora é a reação de fotoeletrolise da água, que tem como produto os gases O₂ e H₂. Essa reação pode ser representada basicamente por duas semirreações, a reação de produção de O₂ (OER – do inglês, *Oxygen Evolution Reaction*) associada ao processo de oxidação da água e a reação de produção de H₂ (HER – do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*) associada ao processo de redução, conforme demonstradas nas equações abaixo:

Em meio ácido,



Em meio básico,



A absorção de fótons com energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor resulta em pares elétron-buraco potencialmente aptos a participarem das reações redox com as moléculas de água. A reação de redução com a produção de um mol de H₂ no catodo envolve 2 elétrons, enquanto a reação de oxidação necessita de 4 buracos, sendo, portanto, a etapa limitante da produção de H₂. Em condições normais de temperatura e pressão (298 K e 1 bar) o valor da tensão da célula eletroquímica, E⁰ é 1,229 V o que corresponde a uma energia livre de Gibbs teórica de 237,0 kJ/mol, sendo assim, essa é uma reação termodinamicamente desfavorável, dessa forma são comumente empregados materiais fotocatalisadores para melhorar o desempenho desse

processo e promover as reações de geração das moléculas de H_2 . Uma excelente opção para fornecer a energia necessária para a fotoeletrolise da água é a utilização da energia solar.

Basicamente, as etapas do processo de fotoeletrólise da água utilizando uma PEC envolvem a absorção de fótons (emitidos pela luz solar) pelo material semicondutor e a consequente formação do par elétron-buraco. A energia dos fótons causa a excitação dos elétrons (e^-) da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, ao sair da banda de valência esses elétrons deixam lacunas/buracos eletrônicos (h^+).²¹ Os elétrons e os buracos são separados espacialmente devido à presença de um campo elétrico, dessa forma os buracos migram para a superfície do semicondutor, onde possibilitam que a reação de oxidação da água e produção de oxigênio ocorra e os elétrons migram para um contra eletrodo, através de um circuito externo, onde ocorre então a reação de redução ou produção de H_2 , esses processos são ilustrados na Figura 1.

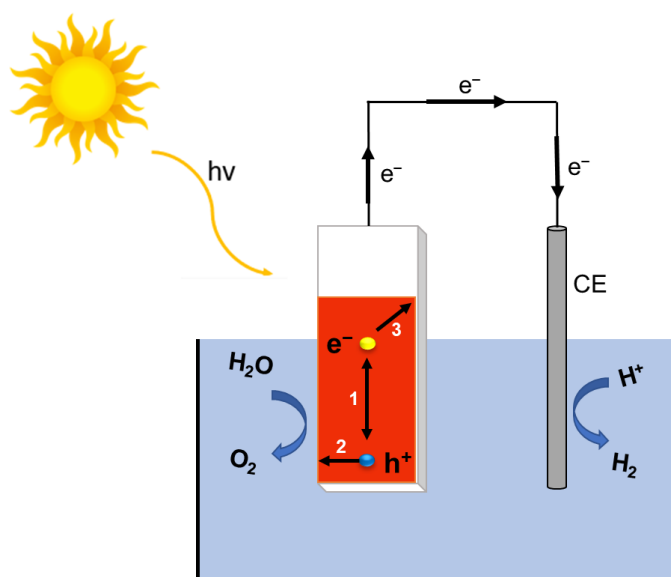


Figura 1.1: Esquema de uma célula fotoeletroquímica e dos processos envolvidos na fotoeletrólise da água. (1) O semicondutor absorve os fótons emitidos pela radiação e ocorre a formação do par elétron-buraco, (2) migração dos buracos fotogerados em direção à superfície da junção semicondutor|eletrólito e (3) migração dos elétrons para o contraeletrodo através do circuito externo.

Semicondutores são usados como fotoanodos e/ou fotocátodos em PEC para conduzir a reação de fotoeletrólise da água através da absorção de energia luminosa, dessa forma, os

principais requisitos para que o semicondutor possa ser utilizado como fotoeletrodo em PEC é posição de bandas favoráveis para a reação de oxidação da água, boa eficiência de absorção de luz e transporte de carga. Outros fatores importantes são: a baixa toxicidade, alta estabilidade, que seja um material abundante na Terra e sua utilização seja economicamente viável. Diferentes materiais já foram estudados com a finalidade de fabricação de eletrodos, devido ao bom desempenho apresentado em processos fotoeletroquímicos, tais como, TiO_2 , BiVO_4 , ZrO_2 , Fe_2O_3 entre outros.^{3,22,23}

2.2 Semicondutores

De acordo com a teoria de bandas ou teoria do orbital molecular, em uma molécula os orbitais atômicos se sobrepõem formando dois novos orbitais moleculares, um orbital ligante e um antiligante. Como em um sólido uma quantidade muito grande de átomos interage, os inúmeros orbitais moleculares ligantes e antiligantes formados, de energia semelhante, podem ser considerados como uma única faixa contínua de energia, chamada de banda. A banda de menor energia preenchida com elétrons é chamada de banda de valência (BV) e a banda de maior energia parcialmente ocupada ou desocupada é chamada de banda de condução (BC) essas bandas são separadas por uma energia E_g de uma banda proibida (*band gap*) onde não pode haver elétrons.²⁴

Para haver uma corrente elétrica com cargas se movendo em uma dada direção, os elétrons precisam ser excitados para um nível de energia maior, onde eles podem se mover livremente. O número de elétrons que são promovidos da camada de valência para a camada de condução depende do valor de E_g . O tamanho do *gap* caracteriza os materiais como semicondutores, condutores ou isolantes. Nos metais o valor de E_g é tão pequeno que chega a ser praticamente inexistente, dessa forma as BV e BC formam como se fosse uma única banda parcialmente preenchida onde os elétrons podem migrar facilmente para níveis de energia maiores, resultando em uma alta condutividade. Por outro lado, em um material isolante E_g é muito grande e os elétrons não podem ser promovidos da BV para a BC, por esse motivo esses materiais não apresentam condutividade eletrônica.²⁴

A condutividade elétrica de um semicondutor é estabelecida pela mobilidade das cargas geradas e ocorre quando o material absorve energia maior que E_g , dessa forma elétrons da banda de valência podem ser excitados para a banda de condução deixando uma densidade de carga positiva (h^+) na banda de valência dando início as transferências eletrônicas. Nos

semicondutores puros ou chamados semicondutores intrínsecos, o nível de Fermi ($T=0\text{ K}$) está localizado exatamente entre as BV e BC, no meio da região proibida, conforme mostrado na Figura 2, o número de elétrons é igual ao número de h^+ . Em geral, um semiconductor intrínseco apresenta baixa condutividade elétrica.

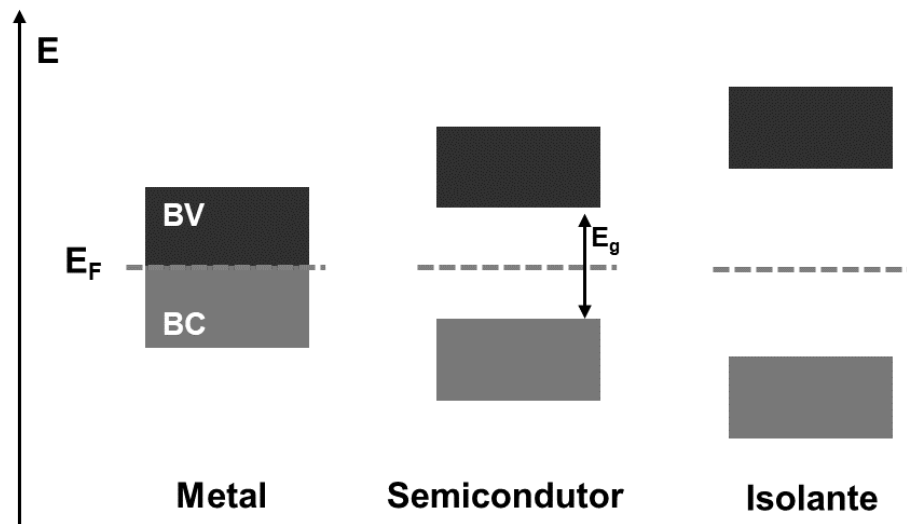


Figura 1.2: Representação esquemática das bandas de valência e condução em um metal, um semiconductor e um isolante.

Fonte: Adaptado de L. Smart et al.²⁰

Para aumentar a condutividade elétrica de um semiconductor são adicionados dopantes (impurezas) na rede cristalina, dessa forma é obtido um semiconductor extrínseco.²⁵ Dependendo da natureza da espécie química adicionada ao semiconductor, se doador de elétrons ouceptor de elétrons, o semiconductor pode ser extrínseco tipo *n* ou tipo *p*, criando níveis de energia no material e um deslocamento da posição da energia de Fermi, sendo deslocada para próximo da banda de condução no caso dos semicondutores tipo *n* ou deslocada para próximo da banda de valência no caso dos semicondutores tipo *p*.

Em semicondutores extrínsecos tipo *n*, devido a incorporação de dopantes doadores de elétrons, os portadores de carga majoritários são os elétrons, dessa forma os níveis de energia são criados próximos à BC fazendo com que com uma pequena quantidade de energia seja suficiente para esses elétrons alcançarem a BC e iniciem a condutividade elétrica do material. Em semicondutores extrínseco tipo *p*, devido a incorporação de dopantes aceptores de elétrons, as cargas positivas (buracos) são os portadores majoritários, dessa forma os níveis de energia

são criados próximos a banda de valência e elétrons da banda de valência podem ser facilmente excitados para esse novo nível de energia aumentando a concentração de cargas positivas na BV. Nas duas situações a condutividade aumenta devido a maior concentração de portadores de carga, seja de elétrons ou buracos.²⁶

Em relação a utilização de materiais semicondutores na reação de fotoeletrolise da água, como o potencial teórico para que a reação ocorra é 1,23 eV, o semiconductor deve possuir um valor de E_g maior que 1,23 eV, além disso, as posições do fundo da banda de condução e do topo da banda de valência são fatores extremamente relevantes para a transferência de cargas. Para que ocorra a reação de fotoeletrolise da água as bandas de energia devem estar localizadas de tal forma que, a energia da banda de valência deve ser maior que o potencial da reação de oxidação da água (H_2O/O_2), por outro lado a energia da banda de condução deve ser menor que o potencial da reação de redução da água (H^+/H_2).²¹

Além do valor de E_g e da posição das bandas de condução e de valência, outro ponto importante é que o semiconductor tenha uma boa mobilidade das cargas fotogeradas, uma vez que, após a formação do par elétron-buraco, o ideal é que essas cargas sejam separadas de forma eficiente para garantir que as reações OER e HER ocorram, para que isso aconteça essas cargas geradas não podem ser perdidas por processos de recombinação. Para evitar a recombinação de cargas é desejável que o semiconductor apresente uma elevada atividade catalítica para evitar o acúmulo de cargas na interface semiconductor|eletrólito fator que também influencia no processo de recombinação. Também é importante que o semiconductor tenha boa estabilidade em meio aquoso, sendo resistente a corrosão e fotocorrosão, apresente boa disponibilidade e baixo custo para que seja possível sua utilização em escala industrial.⁹

Ao longo dos anos diversos materiais semicondutores com posicionamento de bandas adequados foram estudados para serem empregados como fotoanodos em PEC, alguns desses materiais são citados na Figura 3, juntamente com seus valores de E_g e os potenciais de oxidação e redução da água. Alguns dos materiais em destaque apresentam posição de bandas fora da faixa ideal, por exemplo, TiO_2 e WO_3 , outros são quimicamente instáveis e sofrem corrosão com certa facilidade como é o caso do GaP. Dentre os materiais citados o Fe_2O_3 é o mais promissor. Na seção 2.3 será abordado com mais detalhes as características desse óxido e os motivos que fazem dele uma excelente opção para a fabricação de fotoanodos para aplicação no processo de fotoeletrolise da água.

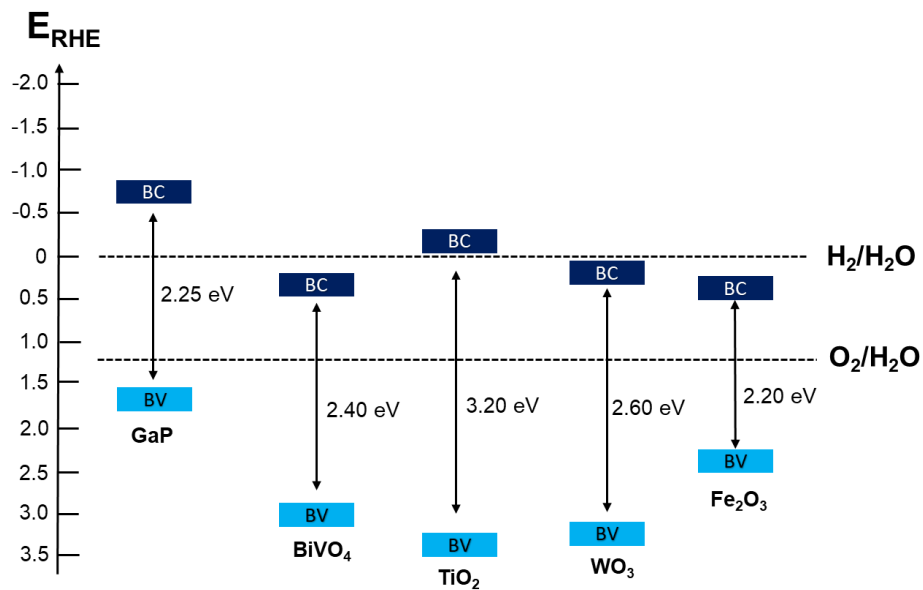


Figura 1.3: Localização das bandas de energia de alguns materiais semicondutores em relação aos potenciais de redução e oxidação da água.

Fonte: Adaptado de Tamirat et al. 2016.²⁷

Quando um semicondutor entra em contato com um eletrólito é formada uma heterojunção, os potenciais eletroquímicos do semicondutor antes e após o equilíbrio de contato com o eletrólito, sem iluminação, são ilustrados na Figura 1.4a e 1.4b. Nos semicondutores o potencial eletroquímico é associado a energia de Fermi (E_F) dos portadores de carga, em semicondutores tipo n a energia do nível de Fermi está próximo a banda de condução e o potencial químico do eletrólito é dado pelo potencial do par redox da solução. Quando o equilíbrio entre o potencial eletroquímico do semicondutor e o eletrólito é perturbado, devido ao aumento no número de elétrons na camada de condução e de buracos na camada de valência, acontece a formação de dois níveis de energia chamados de *quasi* Fermi, um relacionado aos elétrons E_{F,e^-} e outro relacionado aos buracos E_{F,h^+} ²¹ esses níveis são proporcionais a concentração de portadores em função da espessura da camada do semicondutor. A posição desses níveis durante a iluminação favorece a transferência de cargas. A Figura 1.4c ilustra a formação dos níveis de *quasi* Fermi.

Após o contato entre semicondutor e eletrólito é formada uma região com acúmulo de carga espacial (camada de depleção), onde o fluxo dessas cargas leva a formação de um campo elétrico que é estabelecido na interface semicondutor|eletrólito e equilibra a diferença de potencial dessas fases, fazendo com que o potencial eletroquímico do semicondutor e do

eletrólito sejam igualados. Em razão da formação da camada de depleção as BV e BC apresentam uma pequena flexão (*band bending*). O processo de *band bending* pode ser induzido pela aplicação de um potencial externo, que causa uma variação entre o nível de Fermi e as energias das bandas. Em um semiconductor tipo *n*, a aplicação de um potencial maior que o V_{fb} aumenta o *band bending*.²⁸

O potencial de banda plana (V_{fb}) é o potencial no qual não há formação da camada de depleção e conseqüentemente não existe campo elétrico. Esse é um parâmetro importante para analisar a eficiência dos processos envolvendo semicondutores, como a determinação de parâmetros cinéticos do processo de transferência de cargas. O V_{fb} é geralmente indiretamente determinado por métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos.²⁹ Hankin et al.³⁰ demonstraram a aplicação de três métodos distintos para determinar o V_{fb} e destacaram que o método de *Gartner-Butler* oferece a maior confiabilidade. O modelo *Gartner-Butler* determina o V_{fb} para o quadrado da fotocorrente em relação ao potencial do eletrodo na presença de H_2O_2 , que atua como supressor de buracos.

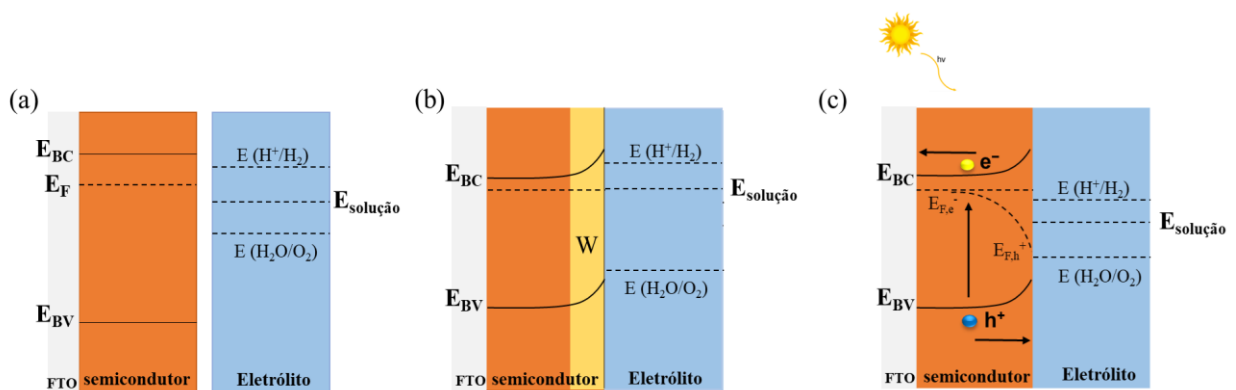


Figura 1.4: Representação do diagrama de energia da interface semiconductor|eletrólito, para um semiconductor tipo *n*, sem iluminação (a) antes do contato com o eletrólito, (b) em equilíbrio após o contato com o eletrólito e (c) sob iluminação onde ocorre a formação dos níveis de *quasi* Fermi.

Fonte: Adaptado de Tamirat et al. 2016.²⁷

Durante o processo de fotoeletrólise da água, quando o semiconductor recebe uma energia maior que a energia do *band gap* acontece a formação do éxciton, estado ligado do par elétron-buraco, o campo elétrico da região da camada de depleção acelera os buracos em direção a superfície e os elétrons seguem em direção ao contraeletrodo por um circuito externo. A maior parte dos buracos formados na região do *bulk* do semiconductor sofre recombinação,

uma parte dessas cargas difunde para a camada de depleção e são direcionados a superfície na interface semicondutor|eletrólito e são responsáveis pela reação de oxidação da água.²¹ A difusão dessas cargas é característica de cada semicondutor e está relacionada a mobilidade e o tempo de vida do portador de carga.

Os desafios na utilização de semicondutores como fotoanodos para fotoeletrolise da água incluem, a otimização da eficiência da separação de cargas, a estabilidade do material em condições de operação e a redução dos custos de produção. No entanto, avanços significativos estão sendo alcançados na síntese de novos materiais semicondutores e na engenharia de interfaces para melhorar o desempenho e a viabilidade desses sistemas e tornar a divisão fotoeletroquímica da água mais eficiente e economicamente viável visando a aplicação prática dessa tecnologia.^{3,31}

2.3 Hematita

O óxido de ferro é frequentemente explorado como um semicondutor promissor para fotoanodos em PEC. A fase α -Fe₂O₃ (hematita) do óxido de ferro é a fase mais estável e mais abundante desse óxido, possui arranjo cristalográfico romboédrico (tipo corundum) com parâmetros de rede $a = b = 0,5034$ nm e $c = 1,374$ nm, de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS N° 33-0664).^{32,33} Na rede cristalina, os átomos de Fe ocupam o centro do octaedro enquanto o oxigênio é disposto em um retículo hexagonal ao longo da direção (0 0 1). A célula unitária é composta por pares de octaedros, formando dímeros Fe₂O₉ como ilustrado na Figura 5. A proximidade dos átomos de Fe nos dímeros leva a uma distorção do octaedro levando a diferentes tamanhos da ligação Fe–O.³⁴

O grande interesse por esse material surgiu devido a características como: alta estabilidade em meio aquoso sob iluminação, tem valor de *band gap* de cerca de 2.2 eV, sendo capaz de absorver grande parte do espectro solar, baixa toxicidade, além de ser um material de baixo custo e abundante na Terra.³⁵ E além disso, estudos teóricos sugerem que esse semicondutor pode atingir um valor máximo de eficiência de até ~16 % de conversão de energia solar em hidrogênio (STH – do inglês, *Solar to Hydrogen*).^{36,37} Todos esses motivos fizeram com que a hematita tenha sido intensamente investigada como uma excelente alternativa para produção de fotoanodos para reação de fotoeletrolise da água em PEC.

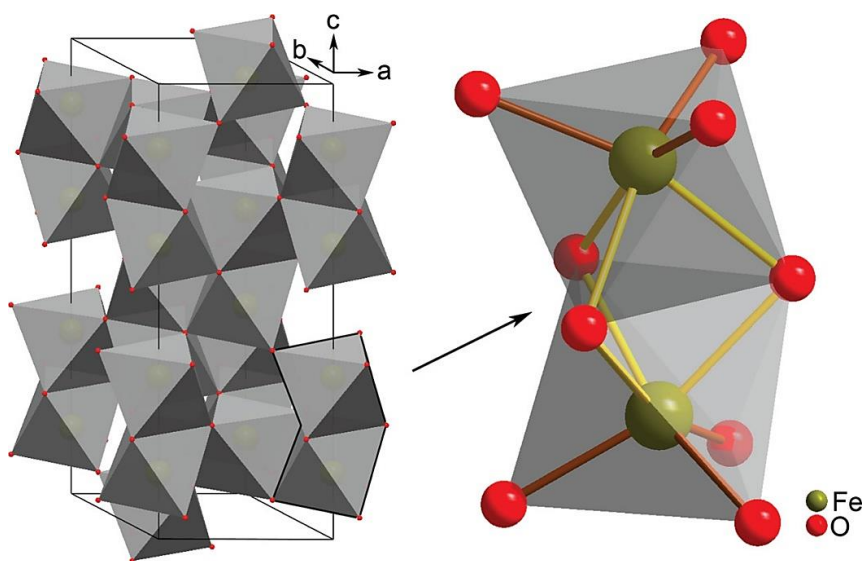


Figura 1.5: A esquerda a representação da célula unitária da hematita e a direita um dímero Fe_2O_9 onde as ligações Fe–O de diferentes tamanhos são representadas por cores diferentes. Fonte: Sivula et al., 2010.²⁵

Apesar de todas as características favoráveis da hematita, o progresso experimental tem sido limitado devido alguns problemas, como por exemplo, a posição da sua banda de condução, que é mais positiva que o potencial de redução da água (ver Figura 1.4), sua baixa condutividade elétrica (entre 10^{-6} e $10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), lenta cinética de transferência de carga, baixa mobilidade e o período curto de vida útil dos portadores de carga e ainda a baixa difusão dos buracos fotogerados, cerca de 2 a 4 nm.^{38,39} Além disso, a alta densidade de estados de superfície, acaba aumentando a taxa de recombinação, uma vez que, esses estados de superfície podem atuar como centros de recombinação de cargas. Apesar dos desafios, a pesquisa visa otimizar as propriedades desse material, explorando estratégias inovadoras para superar suas limitações.

Melhorar as propriedades fotoeletroquímicas da hematita é crucial para superar suas limitações intrínsecas. Na busca pelo avanço no desenvolvimento de fotoeletrodos à base de hematita, inúmeras estratégias que visam controlar e aprimorar a engenharia de interfaces e defeitos em estruturas de rede estão sendo exploradas, com notável ênfase para a nanoestruturação,¹⁶ utilização de cocatalisadores^{20,40} e utilização de íons modificadores, seja funcionando como dopantes de rede ou segregando na superfície dos cristais da hematita.^{3,41}

2.3.1 Fotoeletrodos de hematita

Após a absorção dos fótons e criação do par elétron-buraco a carga positiva, buraco (h^+), deve rapidamente migrar da banda de valência para interface do óxido com o eletrólito para promover a oxidação da água, por limitações do material o tempo de vida estimado para a carga positiva é de 10 picoseg, que permite os buracos percorrerem entre 2 e 4 nm, antes de recombinar com o elétron. Como consequência, temos um material com lenta cinética de reação na superfície.²⁶ O advento da nanociência e design de novas morfologias nessa escala revolucionou todos os campos incluindo a fotoeletroquímica.⁴² No entanto, o número de possibilidade para recombinação e/ou aprisionamento de cargas em “defeitos” são vários o que torna o desafio ainda maior de ser superado, principalmente no caso de materiais como óxido de ferro, que possui uma pobre condutividade eletrônica.

Dentre todos os problemas relatados acima, as interfaces em escala nanométrica são apontadas como sendo cruciais na confecção de dispositivos fotoeletroquímicos para produção e conversão de energia. O controle das interfaces entre camadas condutoras e substratos, nanopartículas e catalisadores são de fato o elemento chave para se maximizar os parâmetros de transferência de elétron ou buraco e transporte eletrônico.⁴³ O controle dessas interfaces é feito durante o processo de síntese do material precursor, e dependente de vários pontos entre a escolha da metodologia de deposição e tratamento térmico/temperatura. O tratamento térmico é uma etapa crucial para obtenção da fase cristalográfica desejada (depende do método de síntese escolhido), melhor aderência, e ativação da superfície do material para a aplicação almejada em fotocatalise.

Embora a hematita se mostre promissora como material para a quebra da molécula da água, ainda são necessárias melhorias no desenvolvimento dos dispositivos para superar as suas limitações e concretizar todo o seu potencial de aplicação. Uma das técnicas mais exploradas é a nanoestruturação que envolve a manipulação da morfologia e estrutura da hematita em nanoescala. Os materiais nanoestruturados, cujas dimensões se encontram em escala nanométrica, apresentam um aumento da área superficial, o que pode representar mais locais ativos para que a reação ocorra. Outro ponto importante da nanoestruturação é que ao reduzir as dimensões a distância que os portadores de carga foto-gerados precisam percorrer para chegar à superfície é minimizada, isto reduz a probabilidade de recombinação de portadores e aumenta a eficiência da separação de carga. A nanoestruturação também permite que sejam projetados

materiais com melhor desempenho na absorção de luz e na dinâmica de geração e coleta de cargas.³¹

Diversas técnicas de fabricação, incluindo métodos sol-gel, deposição química de vapor, eletrodeposição e síntese hidrotérmica, são usadas para preparar fotoeletrodos de hematita nanoestruturados com controle preciso sobre morfologia, tamanho e estrutura. Várias nanoestruturas, incluindo nanofios, nanobastões, nanotubos, nanoplacas e redes porosas, foram exploradas para fotoanodos de hematita, cada estrutura oferece vantagens únicas em termos de transporte de carga, captação de luz e atividade catalítica.⁴⁴⁻⁴⁶

Em relação a utilização de cocatalisadores, sabe-se que a utilização de metais como Pt, Ag e Co^{47,48} ou óxidos metálicos (CoO_x, NiO_x)^{19,35} na superfície da hematita como cocatalisadores geralmente melhora a cinética dos processos de transferência de carga e reduzem a recombinação na interface eletrodo|eletrólito. Isso ajuda a mitigar a recombinação de portadores fotogerados e melhora a eficiência da separação de carga. Em geral, os cocatalisadores ajudam a reduzir o sobrepotencial necessário para que a reação de oxidação da água ocorra na superfície do fotoanodo. Alguns cocatalisadores também podem melhorar a estabilidade e durabilidade dos filmes finos, reduzindo a corrosão superficial ou processos de degradação, prolongando assim a vida útil operacional do sistema fotoeletroquímico.^{35,40}

Apesar dos avanços na área de nanoestruturação a baixa mobilidade das cargas ainda é um grande problema a ser enfrentado e para mitigar esse problema são utilizadas técnicas de dopagem, inserção de diferentes íons durante o processo de síntese.⁴⁹ Os semicondutores utilizados como fotoanodos geralmente são dopados com elementos para ajustar suas propriedades ópticas e eletrônicas, aumentando assim a eficiência da conversão de energia solar em energia química. Os elementos dopantes podem modificar as propriedades eletrônicas e ópticas da hematita alterando a estrutura de bandas e a energia do *band gap*, permitindo uma transferência de carga mais eficiente.^{45,50}

A inserção de diferentes íons durante a síntese da hematita pode resultar na dopagem substitucional desse íon na rede cristalina, ou esses íons podem segregar na superfície (interface grão|eletrólito) e nos contornos de grão da hematita (interface grão|grão). A segregação impacta na distribuição espacial do elemento, de forma geral, os elementos segregam preferencialmente no contorno dos grãos, promovendo uma melhora na separação e no transporte de cargas. Por meio da otimização cuidadosa das estratégias de dopagem e do controle da segregação, os

fotoanodos de hematita podem ser projetados para obter maior eficiência, estabilidade e melhor desempenho em células fotoeletroquímicas.⁵¹

Tem sido relatada na literatura uma análise sistemática da contribuição de diferentes tipos de elementos em fotoeletrodos de hematita e os classificou em relação aos melhores resposta fotoeletroquímica alcançada (J vs. V), como Sn > Nb > Si > Pt > Zr > Ti > Zn > Ni > Mn.⁵² Soares et al. 2019⁵³, demonstraram que a adição de SnO₂ criou uma segregação clara nos limites dos grãos resultando na redução da barreira *Schottky*, favorecendo o transporte de elétrons através da hematita policristalina o que aumentou a condutividade, resultado também reportado por Lima et al. 2021⁵⁴.

Recentemente, Li et al.⁵⁵ mostrou um alto desempenho para hematita modificada com Sn encapsulada com sílica que contribui para uma distribuição uniforme de Sn na estrutura da hematita devido à alta temperatura de tratamento térmico e preservando a orientação da morfologia unidimensional. Koh et al. (2023)⁵⁶, projetaram fotoanodo hematita dopado com Si e Ti Si/Ti:Fe₂O₃. Os materiais foram sintetizados por processo hidrotérmico usando uma técnica assistida por microondas. Os autores observaram que o Si aumentou a concentração de portadores de carga e a formação de uma homojunção com o Ti-F₂O₃ melhorou o campo elétrico intrínseco promovendo uma melhor separação e transferência de carga, passivando os estados de aprisionamento de superfície, melhorando consequentemente a eficiência de transferência de carga na interface fotoanodo/eletrólito.

De fato, os estudos de fotoanodos de hematita torna-se muito mais complicado na presença de dopantes, e não é incomum encontrar aspectos controversos na literatura, como concentração molar de dopagem considerada ótima para caracterização de PEC que não corroboram com dopagem substitucional, por exemplo, distorção dos parâmetros da rede e mudança quantitativa na concentração de portadores de carga. Esta questão já foi considerada ao abordar que o dopante não necessariamente se concentra totalmente no volume, mas também segrega nos limites dos grãos, diminuindo a barreira de energia e criando caminhos eficientes para a mobilidade de carga nos fotoanodos.^{53,54,57}

3 OBJETIVOS

O principal objetivo deste estudo foi melhorar o desempenho fotoeletroquímico de fotoanodos a base de óxido de ferro (α -Fe₂O₃/Hematita) preparados a partir de uma solução precursora polimérica. Foram estudadas soluções precursoras puras como referências e modificadas com íons pouco explorados na literatura com diferenças valências químicas tais como Hf⁴⁺, Na⁺, Nb⁵⁺ e Ta⁵⁺ com o intuito de superar problemas de transporte de carga e recombinação que ocorrem na hematita. Os objetivos específicos foram:

- Estudar a variação da razão entre o Fe e o agente modificante a fim de encontrar a melhor condição de concentração com base na densidade de fotocorrente gerada pelos materiais;
- Avaliar os efeitos das modificações na morfologia e nas propriedades eletrônicas da hematita causados pelos diferentes elementos adicionados;
- Utilizar a combinação de diferentes técnicas para melhor compreender as propriedades estruturais, químicas e fotoeletroquímicas dos materiais sintetizados;

CAPÍTULO II – Obtenção de filmes finos de hematita preparados com solução precursora polimérica utilizando Hf^{4+} como agente dopante

RESUMO

Estratégias de dopagem da hematita com elementos tetravalentes são empregadas para a construção de fotoanodos mais eficientes e estáveis. Neste sentido foram preparados filmes finos de hematita dopados com diferentes concentrações de Hf^{4+} (1,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0%) utilizando o método dos precursores poliméricos e deposição por *spin coating*. As soluções precursoras dos filmes finos foram depositadas em substrato de vidro comercial, com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), seguido por duas etapas de tratamento térmico: a primeira 550 °C por 30 min em ar e a segunda a 750 °C por 30 minutos em atmosfera de N_2 . Análises estruturais e composicionais confirmaram a formação apenas da fase hematita para todas os filmes. O aumento na concentração de háfnio resultou em uma diminuição do tamanho dos grãos, da espessura e da rugosidade superficial devido a segregação do háfnio na interface grão|grão durante o tratamento térmico. Um outro ponto de segregação foi a interface Hematita|FTO observada por Microscopia Eletrônica de Transmissão acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva. Os experimentos fotoeletroquímicos foram realizados em eletrólito aquoso NaOH 1,0 mol L^{-1} sob iluminação solar simulada (AM 1,5 global; 100 mW cm^{-2}), e os resultados de densidade de fotocorrente mostraram que todos os fotoanodos modificados apresentaram desempenho fotoeletroquímico superior a hematita pura. A maior densidade de fotocorrente foi observada com a porcentagem de 4,0% de háfnio, sendo igual a 1,54 mA cm^{-2} quando V_{RHE} é igual a 1,23 V, superando quase 4,5 vezes a eficiência da hematita pura. Análises de impedância eletroquímica mostraram que não houve aumento significativo na densidade de portadores de cargas, entretanto a modificação com háfnio diminuiu consideravelmente a resistência à transferência de carga. Dados de Espectroscopia de Fotocorrente de Intensidade Modulada (IMPS) indicaram que, da forma como foi inserido, o háfnio atua no principalmente na melhoria da separação de carga.

ABSTRACT

Doping strategies of hematite with tetravalent elements are employed for the construction of more efficient and stable photoanodes. In this regard, thin films of hematite doped with different concentrations of Hf^{4+} (1.0%, 3.0%, 4.0%, and 5.0%) were prepared using the polymeric precursor method and spin-coating deposition. The precursor solutions of the thin films were deposited on a commercial glass substrate, with a conductive layer of fluorine-doped tin oxide (FTO), followed by two thermal treatment steps: the first at 550°C for 30 minutes in air and the second at 750°C for 30 minutes in an N_2 atmosphere. Structural and compositional analyses confirmed the formation of only the hematite phase for all films. The increase in hafnium concentration resulted in a decrease in grain size, thickness, and surface roughness due to hafnium segregation at the grain|grain interface during the thermal treatment. Another segregation point was the Hematite|FTO interface observed by Transmission Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectroscopy. Photoelectrochemical experiments were conducted in 1.0 mol L^{-1} aqueous NaOH electrolyte under simulated solar illumination (AM 1.5 global; 100 mW cm^{-2}), and the photocurrent density results showed that all modified photoanodes exhibited superior photoelectrochemical performance compared to pure hematite. The highest photocurrent density was observed with a 4.0% hafnium percentage, equal to 1.54 mA cm^{-2} when V_{RHE} is equal to 1.23 V, surpassing almost 4.5 times the efficiency of pure hematite. Electrochemical impedance analyses showed that there was no significant increase in charge carrier density; however, modification with hafnium considerably decreased charge transfer resistance. Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS) data indicated that, as inserted, hafnium primarily contributes to improving charge separation.

1 INTRODUÇÃO

Um dos desafios na área produção de hidrogênio verde por eletrólise da água é projetar eletrodos altamente eficientes⁵⁸, uma vez que a eficiência dos materiais que compõem os eletrodos está diretamente relacionada à natureza do semicondutor utilizado. O óxido de ferro na fase α -Fe₂O₃ (hematita) é um semicondutor que apresenta boa estabilidade eletroquímica, baixa toxicidade, grande disponibilidade na Terra e excelente valor de gap óptico fazendo com que absorva grande parte da radiação solar incidente.^{27,59} Essas características fizeram com que a hematita fosse intensamente investigada como uma excelente alternativa para a produção de fotoanodos para reação de fotoeletrolise da água em células fotoeletroquímicas.

Apesar de todas as características favoráveis da hematita, o progresso experimental tem sido limitado por alguns problemas, por exemplo, sua baixa condutividade elétrica, lenta cinética de transferência de carga, baixa mobilidade de cargas, período de vida útil dos portadores de carga relativamente curto e ainda a baixa difusão dos buracos fotogerados, como já mencionado. Além disso, a alta densidade de estados de superfície, acaba aumentando a taxa de recombinação dos éxcitons, uma vez que, esses estados de superfície podem atuar como centros de recombinação de cargas.

Os três principais desafios que precisam ser enfrentados para melhorar a eficiência dos dispositivos envolvem superar as limitações da hematita, que consistem em aumentar i) a absorção de luz, ii) a separação de cargas e iii) a eficiência das reações químicas nas superfícies. Entretanto, devido à interdependência entre esses fatores, os esforços têm sido direcionados em combinar estratégias para superar uma limitação sem alterar adversamente as outras. O controle das interfaces entre camadas condutoras e substratos, e entre o filme e eletrólito é de fato o elemento chave para se maximizar a separação e transferência de cargas e assim melhorar o transporte eletrônico, melhorando assim a eficiência global do processo fotocatalítico.^{51,60}

O controle dessas interfaces é limitado pelo processo de síntese da hematita, e dependente de vários fatores como a escolha da metodologia de deposição e tratamento térmico por exemplo. Portanto, o esforço experimental para melhorar os dispositivos está focado em estratégias para desenvolver eletrodos com morfologia nanoestruturada e uma superfície ativa para que as reações químicas alcancem as eficiências previstas por cálculos teóricos.

Para melhorar a condutividade da hematita, a engenharia de defeitos por dopagem tem sido considerada uma das estratégias mais promissoras.^{3,61} Dopantes são elementos

introduzidos de forma intencional à estrutura cristalina de um material sendo capazes de modificar as propriedades ópticas ou eletrônicas. Apesar de ser uma técnica bastante utilizada, é comum encontrar aspectos controversos na literatura em relação à concentração molar do dopante, distorção ou não dos parâmetros de rede e mudanças quantitativas na concentração de portadores de carga, isso porque, sabe-se que o dopante não necessariamente se concentra totalmente no *bulk* do material, mas também segrega nos limites dos grãos. A segregação desses dopantes não é necessariamente prejudicial, porque ela diminui a barreira de energia e cria caminhos mais eficientes para a mobilidade de carga na rede da hematita.^{60,61}

Em especial, íons tetravalentes como Sn^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Si^{4+} têm sido amplamente investigados como elementos dopantes para hematita pois os mesmos são capazes de melhorar a mobilidade de portadores de carga do óxido de ferro.^{56,62-64} No entanto, a utilização de Sn^{4+} e Si^{4+} gera uma certa complexidade, pois estes elementos são constituintes do substrato utilizado para depositar o filme de hematita. O substrato é constituído por vidro com uma camada condutora elétrica de óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$ denominado por FTO).

Considerando os benefícios da segregação superficial de elementos tetravalentes, a presente pesquisa teve como foco superar os problemas de transporte e recombinação de cargas da fotoanodos à base de hematita, que foram preparados a partir de solução precursora polimérica (PPS) com a adição de sais de Hf^{4+} , um cátion tetravalente pouco explorado na literatura como dopante para hematita. O cátion Hf^{4+} foi escolhido após a avaliação dos excelentes resultados relatados para hematita dopada com Zr^{4+} ,⁶⁴ além da similaridade entre as propriedades químicas de Hf^{4+} e Zr^{4+} , como raio iônico e solubilidade extremamente baixa na rede de óxido de ferro, propriedades que tendem a favorecer a segregação,^{65,66} e por fim, devido à ausência de Hf no substrato, possibilitando assim determinar sem ambiguidade o papel desse íon introduzido na síntese dos dispositivos.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação da solução precursora

As soluções precursoras dos filmes finos de hematita foram preparadas com base na metodologia proposta por Souza e Bedin (2023).⁶⁷ Esta metodologia resulta em polímeros de elevada homogeneidade e envolve a formação de um citrato metálico, através da complexação de cátions metálicos de Fe^{3+} com o ácido cítrico, seguida pela poliesterificação com

etilenoglicol, sob agitação e aquecimento constantes. A razão entre o ácido cítrico/Fe utilizada neste estudo foi de 3:1 (mol) e entre ácido cítrico/etilenoglicol foi de 3:2 (massa).

Para a preparação das soluções, inicialmente 10 g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, $\geq 99\%$, Synth) foram adicionados a 40 mL de água ultrapura ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) sob agitação constante durante 10 minutos. Após a completa dissolução do ácido cítrico foram adicionados ao sistema 7 g de nitrato de ferro (III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99%, Sigma-Aldrich). A solução foi aquecida até chegar à faixa de temperatura entre 60 °C e 70 °C, quando então, foram adicionados 6,7 g de etileno glicol ($C_2H_6O_2$, 99%, Synth) e o sistema foi mantido sob agitação constante durante 30 minutos, mantendo-se a temperatura de 65 °C durante todo o processo. Ao final dos 30 minutos de reação a solução foi resfriada à temperatura ambiente (25 °C) e o volume total foi medido.

Em seguida, o excesso de solvente foi evaporado (60 - 70 °C) até atingir a solução atingir metade do volume inicial, este processo durou aproximadamente 8 horas. A quantidade de ferro encontrada nesta solução polimérica concentrada foi cerca de $1,972 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Desta solução concentrada foi retirada uma alíquota de 3,0 mL e transferida para um béquer onde também foram adicionados 900,0 μL álcool etílico absoluto (99,5%, Merck) e 600 μL álcool isopropílico (99,5%, Synth) para a preparação da solução polimérica precursora (SPP) de hematita pura. Após a adição dos álcoois, a solução permaneceu sob agitação durante 15 minutos em temperatura ambiente (25°C).

Para a síntese da solução polimérica precursora modificada com o metal de interesse, no caso deste estudo o háfnio (Hf), foi preparada uma solução etanólica estoque de $HfCl_4$ (98%, Sigma-Aldrich). Alíquotas desta solução, correspondentes ao número de mols que representasse as proporções 1,0 - 3,0 - 4,0 e 5,0% de mols de háfnio em relação aos mols de ferro (descrito na tabela 1), foram incorporadas a 3 mL da solução polimérica concentrada.

Tabela 2.1 Nomenclatura utilizada nos eletrodos preparados de acordo com o teor de háfnio incorporado a solução polimérica precursora

Fotoanodos	Hf ⁴⁺ (Mol)	Hf (%)
Hem	N/A	0,0
1%Hf-Hem	$1,992 \times 10^{-5}$	1,0
3%Hf-Hem	$5,976 \times 10^{-5}$	3,0
4%Hf-Hem	$7,968 \times 10^{-5}$	4,0
5%Hf-Hem	$9,960 \times 10^{-5}$	5,0

Após a adição do Hf^{4+} , o sistema foi mantido sob agitação constante durante 20 minutos, sendo acrescentado em seguida os volumes correspondentes de álcoois em cada solução, que permaneceram novamente sob agitação desta vez por um período de 15 minutos. Para que o mesmo volume de álcool etílico fosse mantido em todas as soluções, o volume da solução estoque incorporado na solução polimérica foi descontado dos 900 μL que seriam adicionados na etapa seguinte. Todas as soluções foram armazenadas em geladeira a $T = 7^\circ\text{C}$ por no mínimo 24 horas antes do uso e sempre mantidas a 25°C antes da deposição nos substratos. Um esquema da preparação das soluções poliméricas precursoras é apresentado na Figura 2.1.

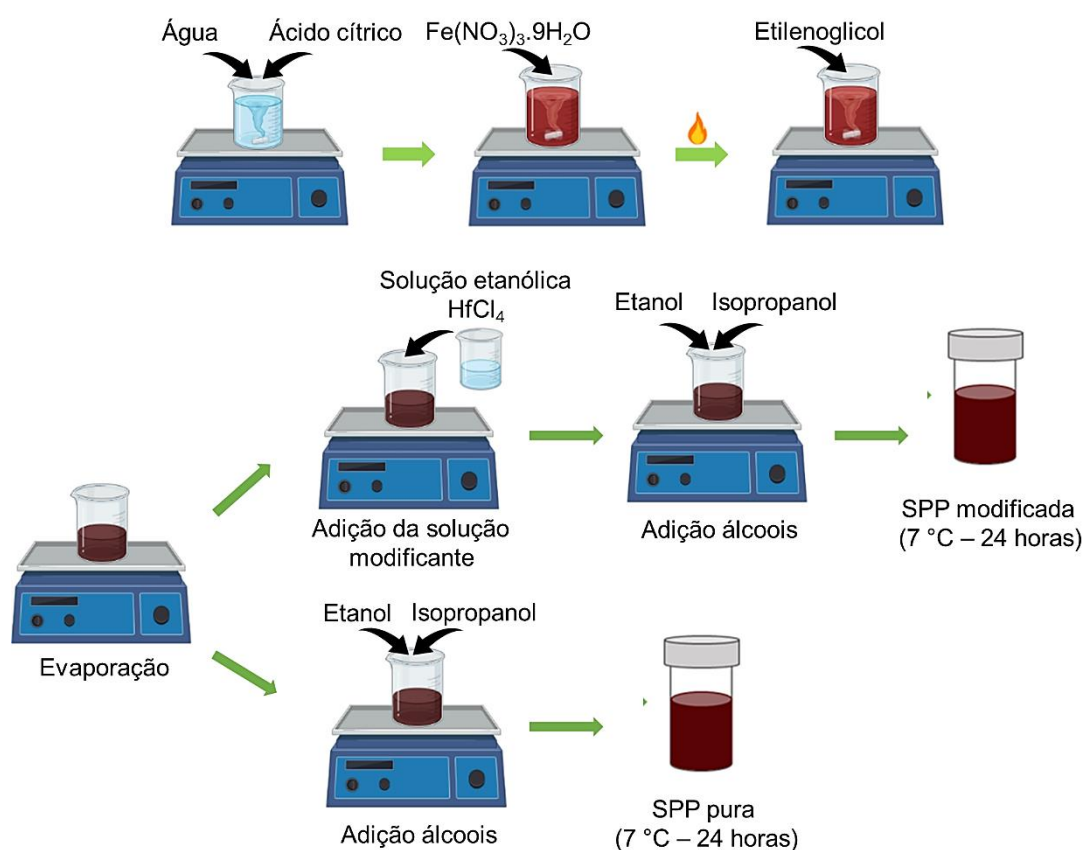


Figura 2.1: Esquema da preparação da solução a base de óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) utilizada para a síntese dos fotoanodos de hematita dopada com Hf^{4+} . Nesta rota de síntese (precursores poliméricos) o Hf^{4+} é inserido após a obtenção da solução precursora polimérica de hematita.

2.2 Limpeza e tratamento térmicos dos substratos

Todos os eletrodos foram preparados em substrato comercial de vidro aluminoborossilicato (TCO 10^{-10} , $10 \Omega\text{cm}^{-1}$), com espessura de 1,1 mm recoberto com uma

camada de óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) de aproximadamente 400 nm. A partir deste momento este substrato será mencionado apenas como FTO (do inglês, *fluorine-doped tin oxide*). O FTO passou por um processo de limpeza para retirada de sujidades e matéria orgânica. A limpeza consistiu em sucessivas etapas de lavagem por imersão, primeiro em acetona a $\sim 55\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, seguida de etanol a $\sim 75\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos e água ultrapura a $\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ também por 30 minutos, por fim os substratos foram secos com jato de N_2 . O FTO também passou por um tratamento térmico com o objetivo de remover resquícios de matéria orgânica que podem ter restado após as etapas de lavagem, bem como para retirar a umidade e uniformizar a superfície para uma melhor acomodação da SPP, que é depositada em sua superfície em uma etapa subsequente. O tratamento térmico foi realizado em forno tubular horizontal (Lindberg/Blue M Mini-MiteTM, modelo TF55035A) à $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora em atmosfera ambiente.

2.3 Preparação dos eletrodos

As soluções poliméricas foram mantidas a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) antes da deposição sobre o FTO. Cerca de $50\text{ }\mu\text{L}$ foram utilizados para cobrir totalmente a superfície do FTO pelo método de *spin-coating* onde foram empregados dois estágios de rotação de 500 rpm por 5 segundos e em seguida 700 rpm por 30 segundos. Após, foi realizada a limpeza do contato elétrico visando deixar exposta uma parte do FTO para as etapas de caracterização eletroquímica. O FTO revestido com a SPP passou por um período de secagem em chapa de aquecimento a aproximadamente $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos, para remoção do excesso de solvente. Os tratamentos térmicos subsequentes em fornos visam melhorar a aderência da mistura depositada no FTO bem como promover a cristalização na fase desejada, do hidróxido de ferro (III) amorfo para a fase cristalina da hematita. Um esquema dos procedimentos de preparação dos eletrodos utilizando solução polimérica via *spin-coating* pode ser observado na Figura 2.2.

O primeiro tratamento foi realizado em atmosfera ambiente a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos em forno tubular horizontal (Lindberg/Blue M Mini-MiteTM, modelo TF55035A) já o segundo foi realizado em atmosfera de N_2 sob fluxo constante de 18 mL min^{-1} a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos em forno tubular de quartzo com deslocamento automático (modelo OTF-1200X-50-SL, MTI Corporation). Antes de iniciar a contagem do tempo do segundo tratamento, o tubo onde foi adicionada a amostra passou por consecutivas etapas de evacuação e pressurização com N_2 ,

buscando garantir que durante o todo o procedimento houvesse apenas N₂ no tubo. Após a purga, o forno foi deslizado para que a amostra ocupasse o centro e a contagem do tempo do tratamento térmico foi iniciada.

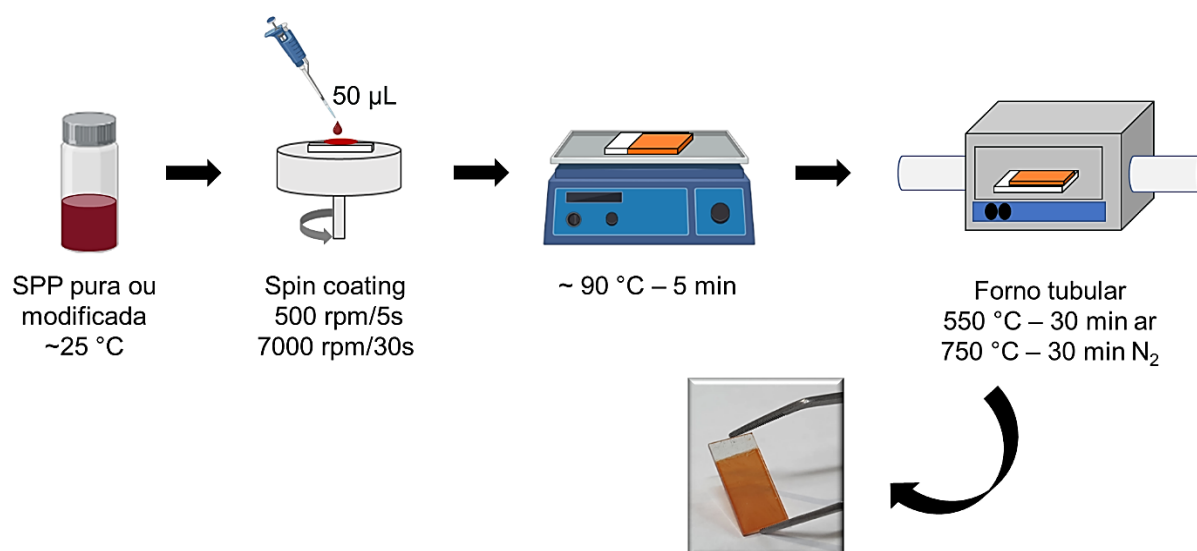


Figura 2.2: Esquema do procedimento de preparação dos fotoeletrodos a base de hematita utilizando solução polimérica e deposição por *spin-coating*.

2.4 Caracterizações químicas e estruturais

Os espectros de absorção óptica foram registrados entre 220 e 800 nm em um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 Plus equipado com uma esfera integradora, usando um porta amostras para eletrodos com largura de fenda de 5,0 nm. O valor de eficiência de absorção dos eletrodos (J_{abs}), ou seja, a densidade máxima teórica da fotocorrente devido às propriedades de absorção dos eletrodos, foi calculado a partir das medidas ópticas de acordo com a Equação 1.

$$J_{\text{abs}} = -q\Phi(1 - e^{(-\int \text{abs } d\lambda)}) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

q = carga elementar do elétron

Φ = fluxo de fótons no filtro AM 1,5 global

λ = esta na faixa de 400-800 nm para os espectros de absorção de cada amostra

A difração de raios-X (DRX, D8 Advance ECO – Bruker AXS) foi utilizada para identificar a fase cristalina das amostras sintetizadas. Os dados foram obtidos usando uma configuração padrão para filmes finos (geometria de Bragg-Brentano) com faixa angular de $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ e radiação incidente Cu-K α ($h\nu = 8,04$ eV), passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 18,0 s. Para identificar a estrutura cristalina das amostras, os picos dos difratogramas foram comparados com padrões obtidos nas fichas cristalográficas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

A morfologia da superfície foi investigada por um microscópio eletrônico de varredura de feixe duplo (Scios 2 DualBeam Thermo Fisher Scientific) equipado com um detector ETD e um detector T2 (modo A+B). As imagens foram adquiridas a partir de uma tensão de aceleração de 5 kV e fresagem no local da superfície do eletrodo por microscopia eletrônica de varredura por feixe de íons focalizado (FIB-SEM – do inglês, *Focused Ion Beam Acanning Electron Microscopy*), usando gálio como fonte de íons. A análise por microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM – do inglês, *Scanning transmission electron microscopy*) foi realizada em um JEOL JEM 2100F equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS – do inglês, *energy dispersive spectroscopy*) Oxford SDD X-Mas 80 mm².

A rugosidade da superfície foi determinada por microscopia de força atômica (sistemas AFM, NX-10 Park) no modo de contato intermitente com sonda de silício Nano World, modelo FMR, frequência de ressonância (nominal) 75 kHz, constante de força (nominal) 2,8 N/m. Uma área de imagem de varredura de $3,0 \times 3,0$ μm com uma resolução de 512×512 pixels foi registrada. Os dados foram processados utilizando o software *Gwyddion*, sendo possível obter a rugosidade quadrática média (RMS - do inglês, *Root Mean Square*).

A composição atômica da superfície foi obtida por um espectrômetro de fotoelétrons de raios-X (XPS – Thermo Scientific K-alpha) equipado com radiação monocromática Al K α ($\lambda = 1,48$ Å) como fonte de excitação, o foco de 300 μm , um passo de 1,0 eV e período de 20 s para espectros de levantamento com passo de 0,1 eV e período de 10 segundos para espectros de alta resolução. Todas as medidas foram realizadas em uma câmara de ultra-alto vácuo (UHV) a 10^{-9} Pa. Os espectros Raman foram registrados usando laser vermelho (638 nm) como fonte de excitação em um microscópio confocal Raman XploRA Plus, na faixa espectral de 100 – 1800 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos com 15 acumulações e tempo de aquisição de 10 s.

2.5 Caracterizações eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT128N, Metrohm) equipado com um módulo FRA32M (módulo de espectroscopia de impedância). A voltametria de varredura linear (LSV – do inglês, *Linear Sweep Voltammetry*) foi realizada utilizando como eletrólito solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (Sigma Aldrich, 98%) (pH = 13,6) à temperatura ambiente (25 °C). Para a montagem do sistema foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde os eletrodos à base de hematita foram utilizados como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de referência comercial de Ag/AgCl em KCl saturado (Metrohm, Autolab).

As medidas de LSV foram conduzidas sem iluminação para verificar a corrente faradaica no escuro e sob iluminação frontal usando um simulador solar composto por uma lâmpada de xenônio de 450 W (Osram, livre de ozônio) com filtro global AM 1,5. A luz solar simulada foi calibrada em 100 mW cm⁻² (1 sol), e o potencial aplicado variou de -0,7 a 0,9 V vs. Ag/AgCl com uma taxa de varredura de 10 mV s⁻¹. Os potenciais foram convertidos de Ag/AgCl para o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) usando a equação de Nernst, mostrada na Equação 2, onde E⁰ Ag/AgCl é 0,1976 V a 25 °C:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^0 + 0.059 \times pH \quad \text{Equação (2)}$$

Medidas de cronoamperometria em luz solar simulada foram conduzidas no potencial de 1,23 V vs. RHE durante 2 horas ininterruptas. Para análise de Mott-Schottky, que relaciona capacitância com densidade de portadores de carga de semicondutores em contato com soluções eletrolíticas^{30,68}, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) foram realizadas em condições de escuro, e um gráfico de Nyquist foi construído na faixa de potencial de -0,75 V a 0,75V utilizando uma amplitude de 10 mV, a uma frequência de 1 kHz. Após o ajuste linear dos gráficos de Mott-Schottky a Equação 3 foi utilizada para determinar a densidade de portadores de carga (N_d).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e N_d} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

ϵ_0 = permissividade elétrica do vácuo (8,85x10⁻¹² F m⁻¹),

ε_r = constante dielétrica do semiconductor (considerada como 80),

V = potencial elétrico aplicado,

T = temperatura absoluta (K),

e = carga elementar do elétron ($1,60 \times 10^{-19}$ C),

k_B = constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

As propriedades eletroquímicas das amostras também foram investigadas por IMPS, utilizando um diodo emissor de luz (LED) azul de alta intensidade (intensidade DC de 30 mW cm^{-2}) de 470 nm, a uma faixa de frequência de 20,0 kHz a 0,01 Hz com uma modulação senoidal aplicada de 10% de amplitude com base na intensidade da fonte de LED. Durante esta medição, uma perturbação de luz de pequena amplitude e frequência variável é aplicada ao sistema a um potencial constante. Para analisar os espectros IMPS com mais detalhes, os processos cinéticos de superfície, como transferência de carga para a solução e recombinação de superfície, podem ser quantificados usando o modelo simples desenvolvido por Ponomarev e Peters⁶⁹ que considera que o semicírculo no primeiro quadrante está relacionado a processos superficiais em baixas frequências. Na figura 2.3 é exibido a relação entre alguns recursos nos gráficos de Nyquist usados para obter os parâmetros mencionados.⁷⁰

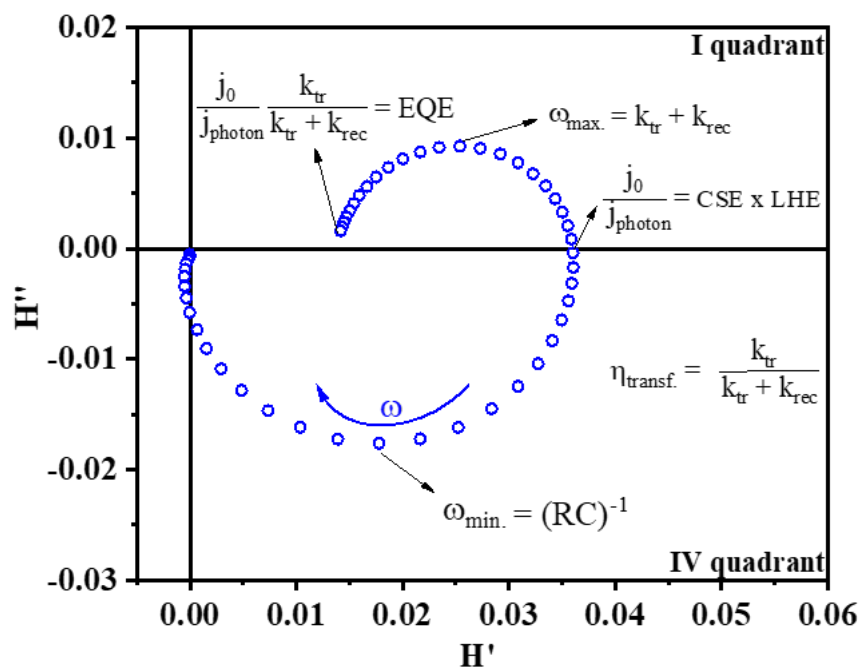


Figura 2.3: Gráfico IMPS teórico de um fotoanodo típico para representar o cálculo e interpretação das constantes de taxa de transferência de carga e recombinação.

Fonte: Adaptado de Rodríguez Gutiérrez.⁷¹

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fotoanodos de hematita dopada com háfnio foram preparados utilizando uma solução polimérica à base de óxido de ferro, coma solução de ferro pura (HEM) ou modificada com solução contendo háfnio em diferentes concentrações (X%Hf-Hem). Diferentes aspectos da morfologia, estrutura e propriedades químicas e foto eletroquímicas desses materiais sintetizados foram estudadas. A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para identificar a fase cristalina dos filmes preparados. De acordo com os difratogramas, exibidos na Figura 2.4, os filmes finos de hematita modificados com háfnio apresentam os mesmos padrões de difração do filme de hematita pura sendo possível identificar apenas duas fases cristalinas. Os picos de difração foram indexados a partir da ficha JCPDS N° 33-0664 que comprova a presença de uma única fase cristalina de ferro, a fase α -Fe₂O₃ (hematita), de estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial R $\bar{3}$ c, sendo esta a fase mais estável termodinamica e quimicamente entre os óxidos de ferro. Outra fase cristalina identificada foi SnO₂ (cassiterita) a partir da ficha JCPDS N° 41-1445, sendo essa fase atribuída à camada condutora do substrato, composta por óxido de estanho dopado com flúor, sobre a qual os filmes foram depositados.

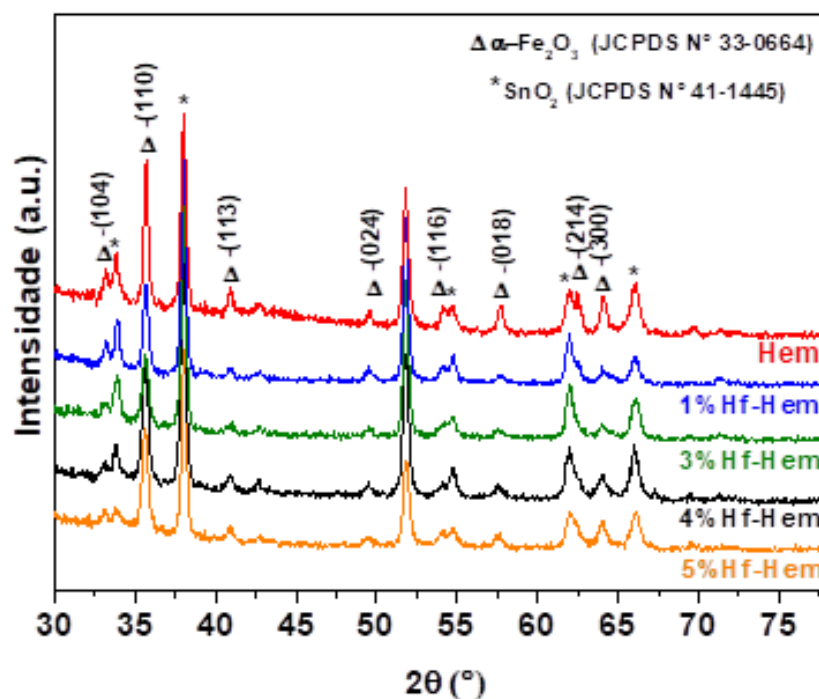


Figura 2.4: Difratogramas de raio X dos fotoeletrodos de hematita pura (Hem) e hematita modificada com diferentes concentrações de Hf⁴⁺ (X%Hf-Hem). Os picos identificados com asteriscos são atribuídos ao SnO₂ (cassiterita) da camada condutora do substrato.

O plano de orientação preferencial para todos os filmes finos foi identificado como sendo o (110). Esta orientação preferencial, indica que os cristais de hematita crescem alinhados paralelamente ao substrato condutor, e é reconhecida como sendo um aspecto bastante positivo na síntese uma vez que facilita a coleta das cargas fotogeradas,^{72,73} resultando na melhora do desempenho fotoeletroquímico (PEC) dos materiais. Os valores médios do tamanho dos cristalitos foram calculados a partir do plano (110) usando a equação de Scherrer representada na (Equação 4).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

D = tamanho do cristalito,

k = refere-se ao fator de forma (k = 0,9),

λ = comprimento de onda da radiação Cu K α (λ = 0,1542 nm),

β = valor da largura a meia altura (FWHM) do pico,

θ = ângulo de difração.

Os cálculos mostram uma tendência decrescente de tamanho dos cristais com a adição crescente de háfnio. O filme de hematita pura apresentou um tamanho de cristalito de 25 nm, reduzido para 21 nm com a adição da menor concentração de Hf (1%) e 18 nm quando foi utilizada a maior concentração de Hf (5%). A diminuição no tamanho dos cristalitos devido à presença de Hf sugere que o elemento está segregando preferencialmente na superfície do grão de hematita durante o tratamento térmico, essa segregação reduz a energia superficial limitando o crescimento dos grãos.⁷⁴

Com a espectroscopia Raman foi possível obter informações complementares a respeito da estrutura dos materiais. Os espectros Raman (Fig. 2.5) mostram claramente os sete modos ativos no Raman característicos de cristais de hematita (α -Fe₂O₃), dois modos A_{1g} com máximos de intensidade nas frequências 224 cm⁻¹ e 496 cm⁻¹, correspondentes ao movimento óptico longitudinal dos planos e cinco modos E_g com máximos nas frequências 244 cm⁻¹, 291 cm⁻¹, 296 cm⁻¹, 409 cm⁻¹ e 610 cm⁻¹, correspondentes ao movimento óptico transversal dos planos. É importante destacar que o sinal em torno de 1300 cm⁻¹ é característico do óxido de ferro na fase hematita.⁷⁵

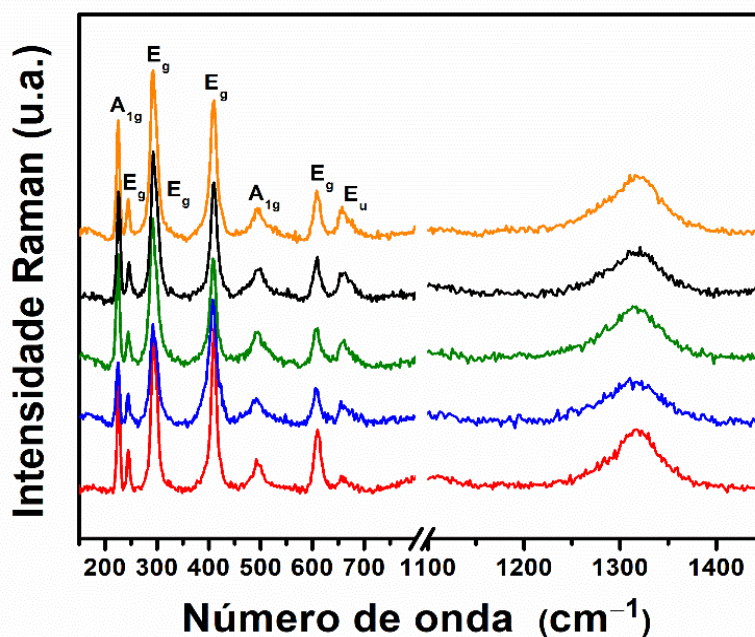


Figura 2.5: Espectros Raman característicos adquiridos usando laser vermelho (638 nm) em temperatura ambiente para fotoanodos de hematita pura e hematita dopada com diferentes concentrações de Hf^{4+} (X%Hf-Hem).

Tabela 2.2: Posições dos picos E_g e E_u e parâmetros obtidos a partir da deconvolução do espectro Raman utilizando laser vermelho como fonte de excitação.

	E_g (cm^{-1})	FHWM	E_u (cm^{-1})	FHWM
Hem	610	17	660	58
1%Hf-Hem	608	19	662	37
3%Hf-Hem	609	19	662	38
4%Hf-Hem	609	19	663	36
5%Hf-Hem	609	17	661	35

O modo E_u na frequência de 660 cm^{-1} está geralmente associado a efeitos de quebra de simetria induzidos por desordem, como imperfeições superficiais ou defeitos na rede cristalina. Sabe-se que o forte acoplamento entre os elétrons e as vibrações de rede (fônons) leva à formação de *polarons*. Esses *polarons* são o resultado de distorções localizadas na rede cristalina causadas pelo movimento dos elétrons.^{58,76,77}

Uma investigação minuciosa dos efeitos do Hf na microestrutura dos filmes foi realizada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados (FIB-SEM), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão no modo de varredura acoplada EDS (MET-EDS). As imagens de morfologia de corte transversal obtidas por MEV, são apresentadas na Figura 2.6. O filme de hematita pura (Figura 2.6a) apresenta uma estrutura porosa com grãos em formato elipsoidal. Mudanças graduais na morfologia dos filmes, como diminuição do tamanho dos grãos, são perceptíveis quando Hf é adicionado à solução precursora polimérica, essa diminuição de tamanho é inversamente proporcional à concentração de Hf adicionada.

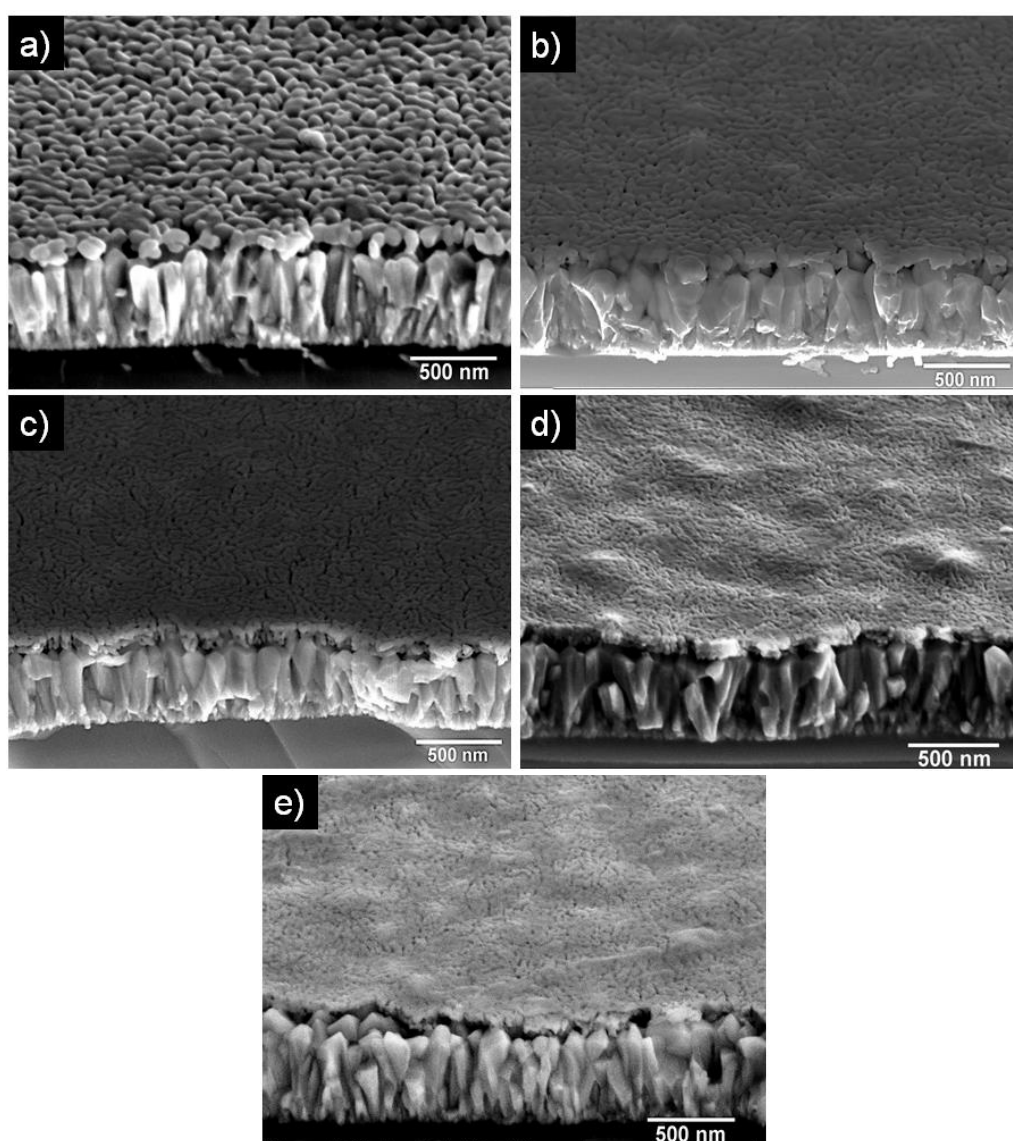


Figura 2.6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura em corte transversal dos eletrodos de (a) hematita pura (Hem), e hematita dopada com diferentes concentrações de Hf^{4+} (b) 1% Hf -Hem, (c) 3% Hf -Hem, (d) 4% Hf -Hem e (e) 5% Hf -Hem.

Para melhor ilustrar a redução do tamanho do grão, a espessura dos filmes foi avaliada usando imagens de FIB-SEM. A espessura média estimada a partir dessa técnica foi de cerca de 107 ± 16 nm para Hem (Fig. 2.6a) e 81 ± 18 nm para 4%Hf-Hem (Fig. 2.6c). Além da notável redução do tamanho do grão, pode-se observar uma rica interface de contato inferior (substrato FTO|Hem) influenciada pela adição de Hf^{4+} . O filme de hematita pura apresenta uma estrutura porosa com grandes regiões vazias na interface FTO|Hematita, provavelmente pela maior tensão e difícil empacotamento de grãos grandes durante o tratamento térmico, o que não é desejável. Em contraste, os nanogrãos de tamanhos reduzidos dos filmes de hematita dopada com Hf, especialmente 4%Hf-Hem, foram empacotados de uma melhor forma na superfície FTO o que aumentou as regiões de contato com o FTO, e uma das consequências desse melhor empacotamento foi a suavização da rugosidade da superfície em contato com a camada condutora de FTO.

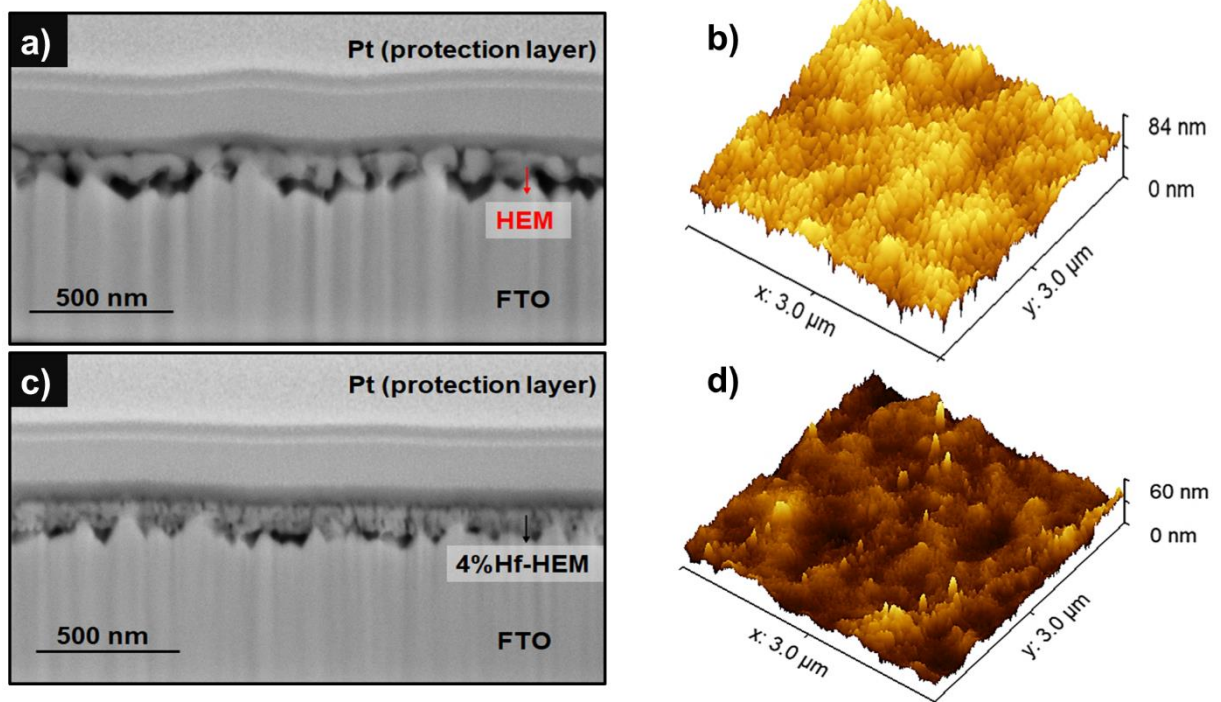


Figura 2.7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados (FIB-SEM) da amostra de (a) hematita pura (Hem) e (c) hematita dopada com 4% de Hf^{4+} (4%Hf-Hem); e imagens de topografia gerada por microscopia de força atômica (AFM) dos eletrodos de (b) Hem e (d) 4%Hf-Hem.

Comparando as imagens de topografia obtidas por AFM dos eletrodos Hem (Fig. 2.7b) e 4%Hf-Hem (Fig. 2.7d), houve uma redução na rugosidade superficial média (RSM) de 8,2 nm para 5,8 nm, respectivamente. Esta suavização na rugosidade superficial está provavelmente

associada a uma melhor umectação do substrato influenciada pela adição de Hf^{4+} que deixou a superfície menos rugosa e relativamente plana, conforme relatado recentemente para a dopagem de hematita com Zr^{4+} nos estudos de Bedin *et al.* (2022),⁶⁴ que sintetizaram eletrodos de hematita dopados com zircônio pelo mesmo método (precursores poliméricos) utilizado neste estudo.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo de Varredura acoplada a EDS foi empregada para investigar o mapeamento da composição química e determinar a localização do Hf nos eletrodos. A figura 2.8 mostra o mapeamento da região representada pelo quadrado verde da amostra 4%Hf-Hem, que compreende as interfaces, grão|grão de hematita e FTO|Hematita. A porcentagem atômica obtida nas análises de EDS foi estimada em $38,09 \pm 0,1\%$, $6,58 \pm 0,03\%$ e $55,3 \pm 0,2\%$ para Fe, Hf e O, respectivamente.

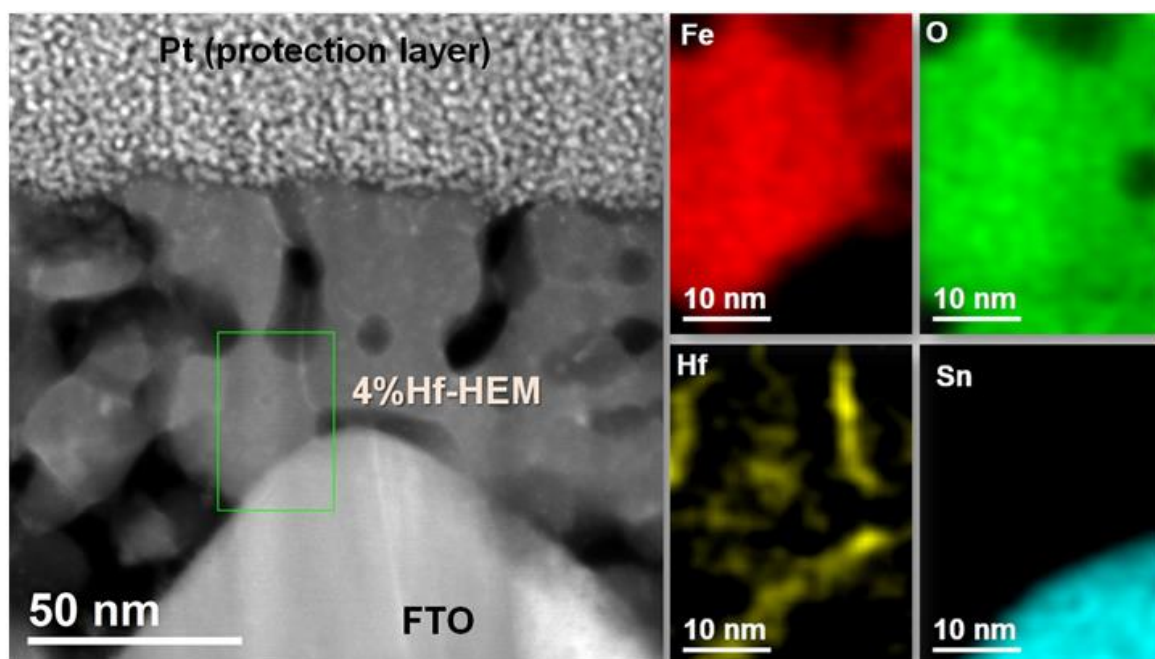


Figura 2.8: Imagens EDS-STEM que mostram a distribuição elementar de Fe (vermelho), O (verde), Sn (azul) e Hf (amarelo) no eletrodo 4%Hf-Hem.

O mapa EDS mostra a distribuição do ferro (vermelho) apenas na região que compreende o filme de hematita, enquanto o oxigênio (verde) está localizado em todo o eletrodo. O háfnio (amarelo) aparece sobre a região do filme e de forma mais intensa nos limites dos grãos, o que era esperado, pelas características deste elemento, porém também foi possível notar a formação de uma camada de háfnio na interface entre o FTO e o filme de hematita. A

uma fina camada de Hf^{4+} na interface FTO|Hematita pode estar atuando como uma camada bloqueadora, reduzindo a perda de elétrons através da morfologia porosa do filme para o eletrólito, levando a maior eficiência de injeção de carga no circuito externo. Dessa forma, esta camada pode funcionar como uma barreira ativa para a migração de elétrons e, por outro lado, suprime a retroinjeção dessas cargas.

Uma vez identificado que a modificação com Hf induziu mudanças consideráveis na microestrutura dos filmes finos, porém a cristalinidade verificada por DRX manteve-se praticamente inalterada, na etapa seguinte, a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi utilizada para identificar a composição superficial dos filmes finos.

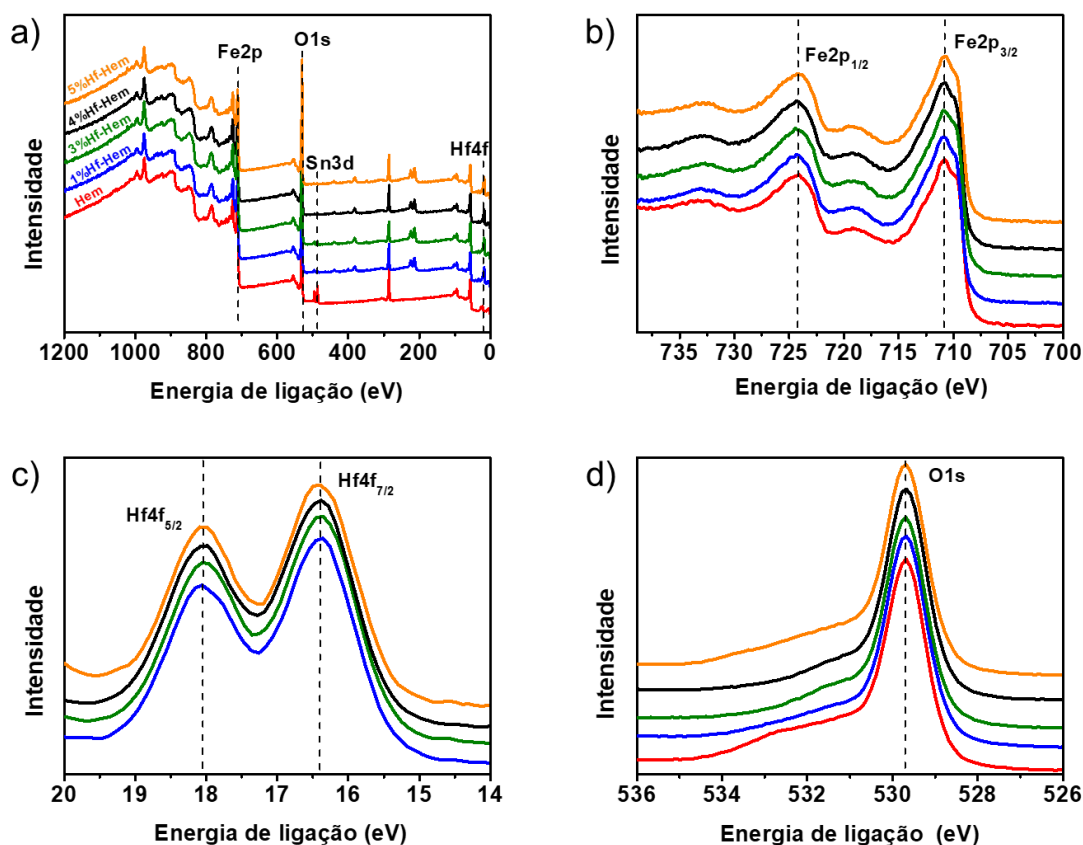


Figura 2.9: Espectros de XPS: (a) Survey e de alta resolução de (b) Fe2p, (c) O1s e (d) Hf4f, para eletrodos de filme fino de hematita pura (vermelho) e hematita modificada por diferentes concentrações de Hf^{4+} : 1,0% (azul), 3,0% (verde), 4,0% (preto), 5,0% (alaranjado).

No espectro adquirido no modo *survey*, apresentado na Figura 2.9a é confirmada a ausência de Hf na superfície do filme de hematita pura e a presença deste elemento em todos

os filmes dopados, bem com a presença dos elementos Fe, Sn e O, que são oriundos da hematita (Fe e O) e do FTO (Sn e O). Também são apresentados os espectros de alta resolução dos picos característicos de Fe2p, O1s e Hf4f. Como referência interna para as energias absolutas de ligação, a localização dos picos foi ajustada pelo pico do C1s das espécies de hidrocarbonetos fixado em 284,8 eV.

A Figura 2.9b exibe os dois componentes gerados pelo acoplamento spin-órbita correspondente ao Fe 2p_{3/2} localizado em 710,9 eV e Fe2p_{1/2} localizado em 724,5 eV, com seus respectivos picos satélites correspondentes. A diferença de cerca de 14 eV entre os picos do Fe2p é um indicativo da presença majoritária de Fe³⁺,²³ típico da fase α -Fe₂O₃, consistente com os resultados de DRX. Nenhuma diferença entre filmes de hematita pura e modificada com Hf foi observada em relação as posições dos picos de ferro, indicando que a adição de Hf⁴⁺ não teve impacto significativo no estado de oxidação do ferro. Os picos de Hf 4f_{7/2} e Hf 4f_{5/2} foram localizados em aproximadamente 16,5 e 18,1 eV, respectivamente, ligeiramente deslocados em relação aos picos do HfO₂, sugerindo a existência de espécies de subóxidos de Hf (HfO_x).^{78,79} Na Figura 2.9d é apresentado o espectro de alta resolução do O1s de todos os filmes, que exibem um pico principal centrado em 529 eV, o qual é atribuído ao sinal de oxigênio na rede cristalina α -Fe₂O₃.^{80,81}

Nas análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), cujos espectros estão apresentados na Figura 2.10, é possível observar as bandas de absorção dos fotoanodos e verificar que todos os filmes absorvem luz na região de interesse, apresentando bandas típicas relacionadas a transições eletrônicas da hematita.⁸² O espectro da hematita é resultado de três tipos transição eletrônica, entretanto as transições que envolvem transferência de cargas entre o Fe e o O e entre o Fe²⁺ e Fe³⁺, em cerca de 400 e 550 nm respectivamente, são as principais responsáveis pela absorção de luz na região do visível.²⁷ Não foram observadas bandas adicionais que poderiam estar associadas à modificação da estrutura química da hematita pela adição de Hf. As pequenas diferenças observadas nos espectros podem estar relacionadas as diferenças de espessura dos filmes. Dos gráficos de absorção foi possível calcular o band gap óptico (Eg) utilizando a equação de Tauc,⁸³ através da extrapolação das regiões lineares dos gráficos, representados na Figura 2.10b. Os valores de band gap permanecem constantes em aproximadamente 2,1 eV para todos os fotoanodos, o que concorda com os valores relatados na literatura para filmes de hematita.³⁰

O desempenho fotoeletroquímico dos fotoanodos foi avaliado inicialmente por voltametria de varredura linear (LSV) em condições de iluminação solar simulada e na ausência

de luz. O intervalo de potencial aplicado foi de $-0,5$ a $0,9$ V vs. Ag/AgCl, os potenciais foram convertidos de Ag/AgCl para o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE). É importante mencionar que, os valores das curvas de fotocorrente foram normalizados pela área geométrica do fotoanodo que foi exposta ao eletrólito de $0,28$ cm² durante as análises.

Na Figura 2.10a são apresentadas as curvas de densidade de fotocorrente de todos os fotoanodos sintetizados, filmes de Hem e X%Hf-Hem. As linhas pontilhadas são referentes às análises conduzidas com os eletrodos na ausência de iluminação. Nessa situação, é observada uma corrente apenas no potencial acima de $1,6$ V vs. RHE, corrente essa relacionada com a oxidação da água devido à reação de eletrocatalise. Por outro lado, nos ensaios com luz solar simulada todos os fotoanodos apresentam fotoatividade no potencial de $1,23$ V vs. RHE.

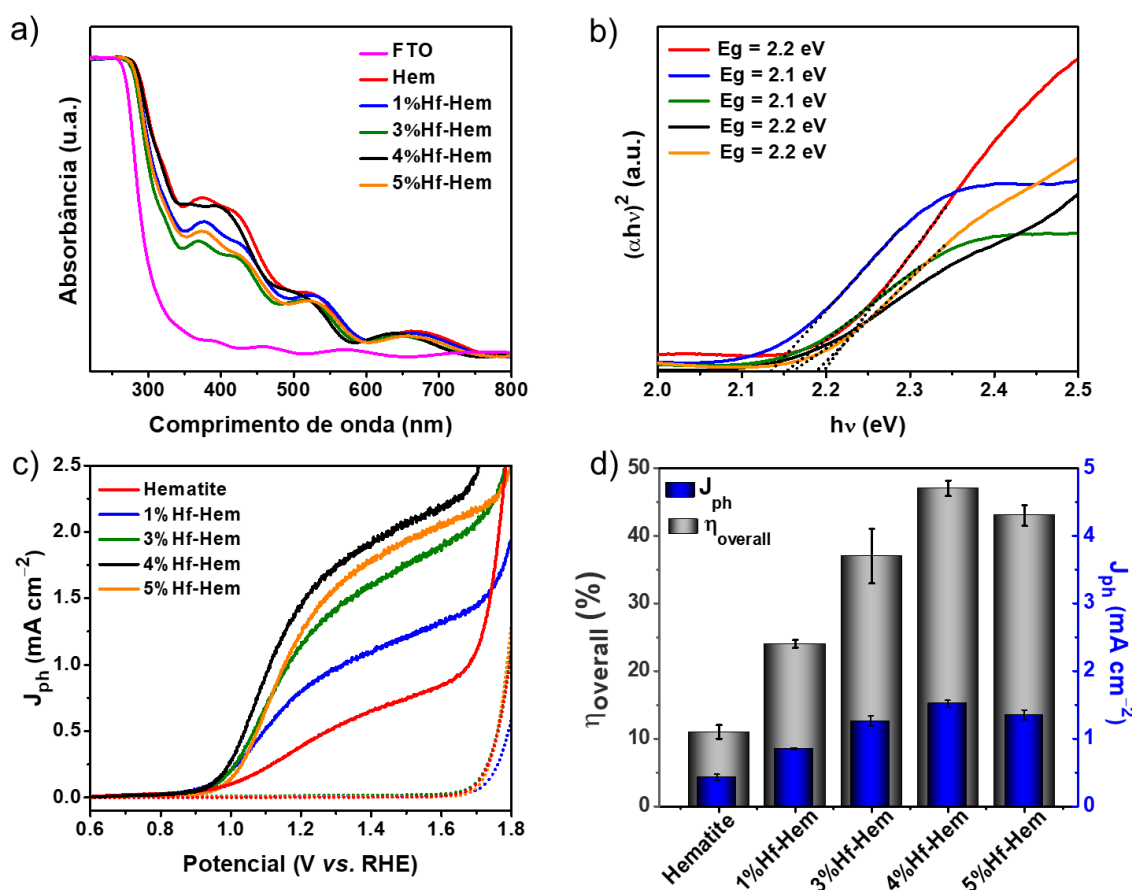


Figura 2.10: (a) Espectros de UV-vis; (b) gráficos de Tauc para determinação do *band gap* óptico; (c) Voltamogramas de varredura linear de eletrodos de hematita pura (Hem) e hematita modificada com diferentes concentrações de Hf⁴⁺ (X%Hf-Hem) utilizando como eletrólito solução aquosa de NaOH $1,0$ mol L⁻¹ sob condição de iluminação solar simulada (100 mW cm⁻²) e na ausência de iluminação, (d) Eficiência global (η_{global}) obtida pela razão entre J_{ph}/J_{abs} .

A adição de Hf na solução precursora polimérica (PPS) tinha por objetivo melhorar as propriedades eletrônicas da hematita, e os resultados demonstram que desde a menor porcentagem de Hf adicionada, que é de 1,0%, um aumento notável na densidade de fotocorrente é observado, que passa de $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ da hematita pura (Hem) para $0,85 \text{ mA cm}^{-2}$ para o eletrodo 1%Hf-Hem. O melhor desempenho foi obtido com o material 4%Hf-Hem, a fotocorrente registrada por esse eletrodo foi de $1,54 \text{ mA cm}^{-2}$. Entretanto, o aumento além da concentração de 4,0% de Hf levou a uma ligeira diminuição na resposta de fotocorrente para $1,35 \text{ mA cm}^{-2}$ (5%Hf-Hem), indicando que a condição experimental de 4,0% de Hf é a mais adequada para maximizar o desempenho fotocatalítico do dispositivo.

Além disso, a adição de até 4,0% de Hf não provocou mudanças no potencial de início de fotooxidação das amostras, sendo este um indício de que a modificação com Hf não produziu a criação de estados superficiais adicionais na hematita. Este achado sugere que, nessas concentrações, a alocação de Hf^{4+} no filme de Hem não está comprometendo a integridade da interface fotoanodo|eletrólito. No entanto, uma leve mudança anódica no potencial foi observada para o fotoanodo 5%Hf-Hem, semelhante às reportadas com a incorporação de Zr^{4+} e Sn^{4+} utilizando o método de síntese de precursores poliméricos.^{18,64} Isso sugere que concentrações acima de 5% de Hf provocam uma modificação na superfície exposta do grão, criando assim, estados superficiais adicionais indesejados. Os resultados discutidos até agora indicam que, em concentrações de até 4,0%, o Hf^{4+} é segregado nos limites dos grãos e entre a interface substrato FTO|Hem. Em maiores concentrações adicionadas (5%Hf-Hem), ambas as interfaces excedem o limite de solubilidade, provocando uma modificação na superfície exposta do grão, criando assim estados superficiais adicionais.^{53,54}

Para uma melhor comparação entre o desempenho dos eletrodos, as respostas de fotocorrente foram normalizadas pelos valores previstos pela absorbância óptica (J_{abs}) sendo possível calcular suas respectivas eficiências globais (η_{global} - barras cinza na Figura 2.10d). O valor médio de eficiência global foi obtido da análise de três eletrodos diferentes a partir da razão entre $J_{\text{ph}}/J_{\text{abs}}$, onde J_{ph} corresponde à densidade de fotocorrente medida a $1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$, e J_{abs} é a eficiência de absorção calculada a partir do espectro de UV-vis. Os valores de J_{ph} , J_{abs} e eficiência global (η_{global}) são listados na Tabela 2.3. Os resultados de η_{global} aumentam na seguinte ordem: Hem < 1%Hf-Hem < 3%Hf-Hem < 5%Hf-Hem < 4%Hf-Hem, a eficiência do eletrodo modificado com 4,0% de Hf é quase 4,5 vezes melhor em comparação com a hematita pura. Tendo em vista a interdependência entre absorção de luz e dinâmica de carga (separação de carga e transporte de portadores majoritários para o contato posterior e portadores

minoritários para os locais ativos na superfície), parece que o Hf^{4+} pode suprimir as desvantagens de múltiplas interfaces na hematita, sem causar qualquer efeito indesejável.

Tabela 2.3. J_{abs} , J_{ph} e η_{geral} determinados a partir de medições ópticas e fotoeletroquímicas. O valor de N_D foi estimado a partir do gráfico de Mott-Schottky e o V_{fb} modelo de aproximação de Gärtner-Butler.

Fotoanodos	J_{ph} (mA cm^{-2})	J_{abs} (mA cm^{-2})	$\eta_{\text{overall}} \%$ ($J_{\text{ph}}/J_{\text{abs}}$)	N_D ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	V_{fb}
Hem	0,40	4,00	10,7	1,00	0,64
1%Hf-Hem	0,85	3,58	23,7	3,71	0,65
3%Hf-Hem	1,26	3,36	37,5	2,47	0,64
4%Hf-Hem	1,54	3,24	46,9	3,29	0,65
5%Hf-Hem	1,35	3,13	43,1	4,33	0,64

Vale ressaltar que a eficiência global próxima de 50% alcançada pelo eletrodo 4%Hf-Hem corresponde a um filme fino de 81 nm de espessura, preparado a partir de uma solução polimérica de ferro que geram nanogrãos em estruturas planares, com formato elipsoidal. Outros trabalhos apontam a morfologia colunar como a mais adequada para suprimir as desvantagens intrínsecas da hematita, principalmente para evitar a configuração de múltiplas interfaces que facilita a recombinação de carga comum nos filmes finos planares, como os filmes preparados nesse estudo. Porém, os valores de eficiência globais reportados na literatura para dopagem com Hf preparados pelo método hidrotérmico 22%²⁵, 18%⁷⁶ e 24%⁸⁴ são bem menores que o valor apresentado nesse estudo, o que demonstra o grande potencial dos eletrodos reportados neste trabalho para a produção de hidrogênio por fotoeletrocatalise.

Um teste preliminar de estabilidade foi realizado no eletrodo de melhor fotoatividade (4%-Hf-Hem) por meio de uma medida de cronoamperometria. A medida foi realizada sob luz solar simulada (100 mW cm^{-2}) em eletrólito aquoso NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a um potencial fixo de $1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ durante 2 h ininterruptas, o resultado pode ser observado na Figura A1. O eletrodo demonstrou excelente estabilidade, com 92% da fotocorrente inicial mantida após final da análise.

Para investigar as propriedades eletrônicas da hematita na presença de Hf foram obtidos os gráficos de Mott-Schottky a partir de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e os resultados são apresentados na Figura A2. As inclinações das curvas de $1/C^2$ em função do

potencial aplicado, são menores para os eletrodos modificados com Hf em relação a hematita pura, mas ainda sim são positivas, e este aspecto é típico de materiais semicondutores do tipo n, em que os elétrons são os portadores de carga majoritários. A partir do ajuste linear dos dados de M-S foi calculado o número de portadores de carga (N_D) aplicando-se a Equação 2 (detalhada na sessão 3.5) com os dados experimentais. A região em que a curva $1/C^2$ é linear ($R^2 > 0,99$) foi considerada para o cálculo. A densidade de portador de carga dos eletrodos modificados Hf permaneceram na mesma ordem de magnitude (10^{19} cm^{-3}) que o eletrodo de hematita pura sem qualquer alteração significativa.

Apesar de ser uma técnica bastante utilizada para estimar o valor de N_D e potencial de banda plana, a utilização da equação de Mott-Schottky para filmes finos de hematita em muitos casos não é representativa uma vez que esses materiais estão muito próximos do limite de resolução desse modelo, que foi criado para estruturas planares.^{30,85} Portanto, os valores de V_{fb} foram determinados usando o modelo de aproximação de Gärtner-Butler aplicado às medições de LSV e utilizando como eletrólito solução aquosa de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com 5,0% de H_2O_2 que funciona como um supressor de buracos. Os valores de V_{fb} calculados a partir do coeficiente linear da curva J_{ph}^2 vs. potencial (Fig. A3) mostram que a modificação do háfnio não altera o V_{fb} . Os valores encontrados (0,64 e 0,66 V_{RHE}), são muito próximos ao da hematita pura já reportados em outros trabalhos da literatura, sendo considerado dentro do erro experimental, confirmando que o Hf não cria estados de superfície adicionais na hematita.

A dinâmica de transferência de carga foi estudada por espectroscopia de fotocorrente de intensidade modulada (IMPS). O IMPS é uma técnica que mede a mudança de fase na fotocorrente em relação a uma modulação senoidal da fonte de luz que pode ser representada como um gráfico de Nyquist pela relação entre a parte real (H') e a parte imaginária (H'') da função de transferência complexa para toda a faixa de frequência medida.⁶⁹ Ao analisar como a fotocorrente varia com a frequência da modulação da luz, podem ser obtidos dados valiosos sobre transferência de carga, taxas de recombinação, eficiência de separação de carga (CSE) e eficiência quântica externa (EQE). O *loop* observado na faixa de altas e médias frequências no 4º quadrante corresponde aos processos mais rápidos associados ao carregamento e descarregamento que ocorrem no *bulk* dos eletrodos e são dados em função da constante de tempo $(RC)^{-1}$. Por outro lado, o *loop* observado em baixas frequências no 1º quadrante corresponde a processos lentos na superfície do eletrodo e representa a competição entre transferência de carga e processos de recombinação de superfície. Os resultados de IMPS estão mostrados na Figura 2.11.

De forma geral, a função de transferência IMPS apresentada pelos eletrodos modificados com Hf^{4+} é composta por um loop de alta frequência e baixa frequência para $V_{\text{RHE}} < 1,3 \text{ V}_{\text{RHE}}$ (Figura 2.11a,b). O loop de baixa frequência nesses potenciais indica que esses eletrodos enfrentam recombinação de superfície devido à presença de estados de superfície, provavelmente os estados existentes na hematita. Além disso, quando $V_{\text{RHE}} > 1,3 \text{ V}_{\text{RHE}}$ o loop de baixa frequência tende a desaparecer, indicando que os processos de superfície não são mais dependentes do potencial aplicado; assim, a eficiência quântica externa (EQE) é determinada pelos processos no *bulk* e é igual à eficiência de separação de carga (CSE) multiplicada pela eficiência de captação de luz (LHE).

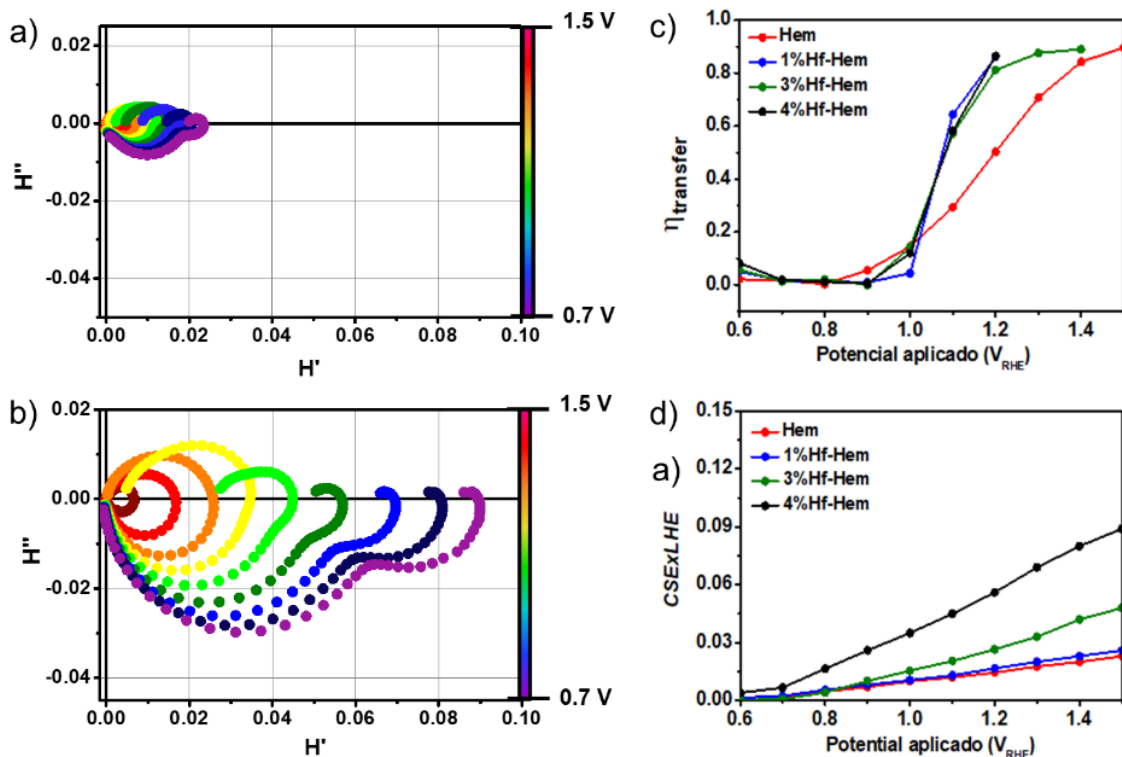


Figura 2.11: Espectros de IMPS obtidos sob iluminação LED azul (30 mW cm^{-2}) em eletrólito $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de frequência de 20,0 kHz a 0,01 Hz com modulação senoidal aplicada de 10% de amplitude com base na intensidade da fonte de LED. Para (a) Hematita pura (Hem), e dopada com 4,0% de Hf^{4+} (4%-Hf-Hem). Constantes de taxa de transferência de carga (K_{tr}), de recombinação de superfície (K_{rc}) e de constante de tempo $(RC)^{-1}$, eficiência de transferência ($\eta_{\text{transf.}}$) e $\text{CSE} \times \text{LHE}$ obtidos de espectros de IMPS.

Especificamente, para 4%Hf-Hem (Figura 2.11b) esse loop desaparece em $V_{RHE} > 1,2$ V_{RHE} , indicando que a adição de 4,0 % de Hf melhora a cinética de superfície, o que pode justificar o melhor desempenho fotoeletroquímico obtido com esse eletrodo. Curiosamente, 4%Hf-Hem mostra uma interceptação maior em média e baixa frequência do que os outros eletrodos, ambos são comumente relacionados a CSE x LHE e EQE, respectivamente. Este fato implica que o Hf está basicamente aumentando a separação de carga, melhorando assim a quantidade de cargas (buracos) que chegam com sucesso à superfície dos eletrodos.

Para investigar os impactos da adição de Hf^{4+} na cinética superficial, foram avaliadas as constantes de taxa de transferência de carga (k_{tr}), recombinação superficial (k_{sr}), constante de tempo $(RC)^{-1}$ e eficiência de transferência de carga (η_{transf}). Na Figura 2.12, observa-se uma tendência para k_{tr} para todos os fotoanodos, indicando que as taxas de transferência de carga não são alteradas pelo aumento da concentração de Hf^{4+} . A η_{transf} foi calculada como a razão entre o k_{tr} pelo $(k_{tr} + k_{sr})$. A tendência representada em η_{transf} revela uma mudança no potencial de início em direção a valores mais positivos, um fenômeno não aparente nas medidas de LSV. Curiosamente, a adição de Hf mostra uma melhoria significativa no CSE em comparação com o eletrodo de hematita pura.

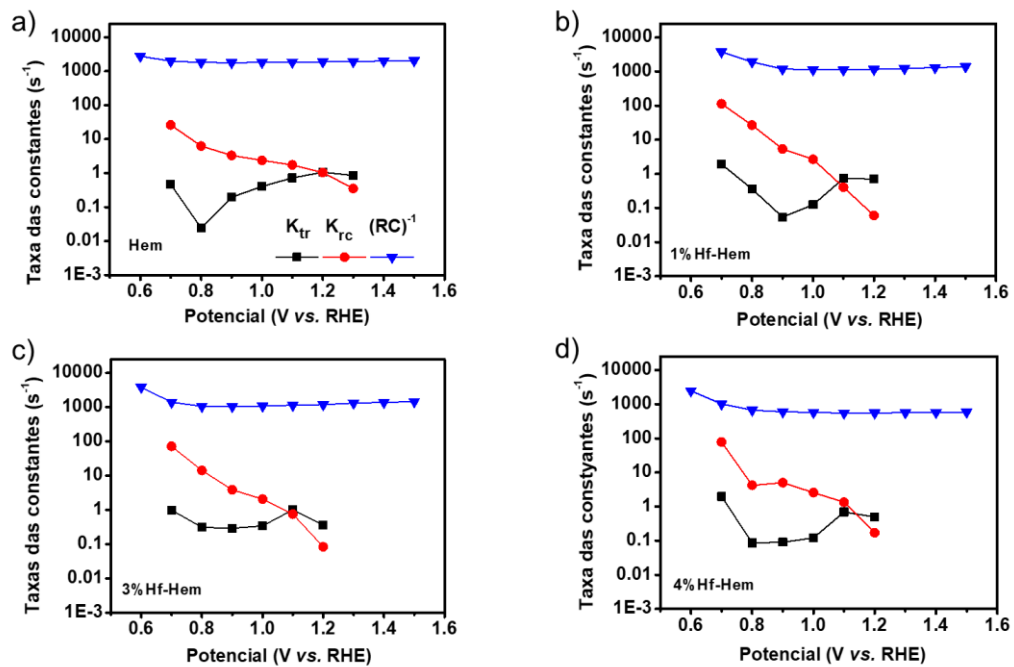


Figura 2.12: Constantes de taxa de transferência de carga (K_{tr}), de recombinação de superfície (K_{rc}) e de constante de tempo $(RC)^{-1}$ e eficiência de transferência relativa (η_{transf}) obtidos de espectros de IMPS para fotoeletrodos de hematita pura e hematita modificada com Hf.

4 CONCLUSÃO

O método de síntese via precursores poliméricos permitiu a síntese de filmes finos que acomodam altos níveis de dopante, ampliando o conhecimento atual da dinâmica de portadores de carga impulsionada pela alocação interfacial preferencial. A dopagem de Hf^{4+} em soluções poliméricas a base de óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foi uma estratégia eficiente para superar algumas das limitações intrínsecas da hematita sem causar efeitos indesejados na absorção de luz e dinâmica de carga. O aumento na densidade de fotocorrente no potencial de $1,23\text{V}_{\text{RHE}}$ foi quase 4,5 vezes maior que o valor da hematita pura. Os resultados obtidos nesse estudo indicam que o melhor desempenho fotoeletroquímico observado nos eletrodos dopados pode ser atribuído a modificações simultâneas de interfaces, induzidas pela incorporação de Hf^{4+} . A segregação de Hf^{4+} na interface grão|grão leva a uma diminuição na barreira de energia no limite dos grãos, facilitando o transporte de elétrons através e melhorando a eficiência da separação de carga, conforme demonstrado nas análises de IMPS, sendo que a segregação Hf^{4+} na interface FTO|Hematita (contato traseiro) facilita a injeção de elétrons no circuito. Além disso, a diminuição do tamanho dos grãos durante o tratamento térmico permitiu a melhor acomodação do filme na superfície do FTO, o que minimizou as regiões sem contato e a perda de elétrons para o eletrólito durante a aplicação.

CAPÍTULO III – Obtenção de filmes finos de hematita preparados com solução precursora polimérica utilizando duas combinações de agentes dopantes em uma única etapa de síntese

RESUMO

Nesse capítulo, será relatada uma estratégia de dupla dopagem química da hematita, empregando a rota sintética dos precursores poliméricos. O objetivo desta etapa do trabalho é de desenvolver fotoanodos de alta eficiência para aplicação no processo de fotoeletrólise da água. Os elementos dopantes utilizados foram o Na^+ , Nb^{5+} e Ta^{5+} sendo que esses elementos foram combinados de duas formas: Na-Nb e Na-Ta. Foram testadas três concentrações de Na^+ (0,1% – 0,5% – 1,0%), três concentrações de Nb^{5+} (1,0% – 1,5% – 3,0%) e duas concentrações de Ta^{5+} (0,5% – 1,0%). Os eletrodos com melhores desempenhos fotoeletroquímico mostraram uma melhora bastante significativa na densidade de fotocorrente em relação à hematita pura ($0,44 \text{ mA cm}^{-2}$), sendo $1,4$ e $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ para $\text{Na}_{0,1}\text{HemNb}_{1,5}$ e $\text{Na}_{0,1}\text{HemTa}_{1,0}$, respectivamente, e após a (foto)eletrodeposição de NiFeO_x esses valores tiveram um aumento para $1,6 \text{ mA cm}^{-2}$ e $1,9 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Os eletrodos preparados alcançaram uma eficiência de 44% ($\text{Na}_{0,1}\text{HemNb}_{1,5}\text{FeNiO}_x$) e 58% ($\text{Na}_{0,1}\text{HemTa}_{1,0}\text{FeNiO}_x$). Resultados fotoeletroquímicos sugerem um efeito de passivação de estados superficiais com a inserção do Na^+ , resultando em um ligeiro aumento na densidade da fotocorrente. Por outro lado, a adição dos íons pentavalentes levou a um aumento na densidade dos portadores de carga. Os dados do IMPS indicam que a dupla modificação suprimiu os processos de recombinação, aumentando significativamente a eficiência de separação de carga (CSE) e a eficiência quântica dos materiais (EQE). Acreditamos que este estudo fornece informações valiosas para o desenvolvimento de estratégias inovadoras para melhorar o desempenho da oxidação fotoeletroquímica da água, permitindo o projeto de fotoanodos de hematita com melhor atividade catalítica, estabilidade e eficiência.

ABSTRACT

In this chapter, a strategy of dual chemical doping of hematite will be reported, employing the synthetic route of polymeric precursors. The aim of this stage of the work is to develop high efficiency photoanodes for application in the water photoelectrolysis process. The dopant elements used were Na^+ , Nb^{5+} , and Ta^{5+} , and these elements were combined in two ways: Na-Nb and Na-Ta. Three concentrations of Na^+ (0.1% - 0.5% - 1.0%), three concentrations of Nb^{5+} (1.0% - 1.5% - 3.0%), and two concentrations of Ta^{5+} (0.5% - 1.0%) were tested. The electrodes with the best photoelectrochemical performances showed a significant improvement in photocurrent density compared to pure hematite (0.44 mA cm^{-2}), being 1.4 and 1.54 mA cm^{-2} for $\text{Na}_{0.1}\text{HemNb}_{1.5}$ and $\text{Na}_{0.1}\text{HemTa}_{1.0}$, respectively, and after (photo)electrodeposition of NiFeO_x , these values increased to 1.6 mA cm^{-2} and 1.9 mA cm^{-2} , respectively. The prepared electrodes achieved an efficiency of 44% ($\text{Na}_{0.1}\text{HemNb}_{1.5}\text{FeNiO}_x$) and 58% ($\text{Na}_{0.1}\text{HemTa}_{1.0}\text{FeNiO}_x$). Photoelectrochemical results suggest a passivation effect of surface states with the insertion of Na^+ , resulting in a slight increase in photocurrent density. On the other hand, the addition of pentavalent ions led to an increase in charge carrier density. IMPS data indicate that dual modification suppressed recombination processes, significantly increasing charge separation efficiency (CSE) and material quantum efficiency (EQE). We believe that this study provides valuable information for the development of innovative strategies to improve the performance of photoelectrochemical water oxidation, allowing the design of hematite photoanodes with better catalytic activity, stability, and efficiency.

1 INTRODUÇÃO

Na busca pelo avanço no desenvolvimento de fotoanodos à base de hematita, inúmeras estratégias são empregadas, com notável ênfase na nanoestruturação,⁸⁶ no uso de cocatalisadores⁸⁷⁻⁸⁹ e na utilização de dopantes, especialmente derivados de cátions tetravalentes e pentavalentes.^{60,90,91} Estas estratégias visam controlar e aprimorar a engenharia de interfaces e defeitos em estruturas de hematita. No contexto da utilização de elementos modificadores, tem sido explorado uma abordagem de dupla modificação química, onde são utilizados diferentes dopantes com propriedades químicas distintas. A ação sinérgica de elementos com valências diferentes em estruturas de óxidos tem sido relatada na literatura como excelente alternativa.⁹²⁻⁹⁵

Em particular, a estratégia de dupla modificação utilizando a síntese de precursores poliméricos (PPS) apresenta uma alternativa extremamente atraente e está sendo investigada com o objetivo de conferir maior atividade catalítica e melhores características de dinâmica de carga a eletrodos baseados em filmes finos de hematita. Esta abordagem envolve a incorporação de dois elementos químicos na síntese de um precursor polimérico à base de hematita. Os elementos são adicionados em diferentes estágios do processo de síntese para formar uma única solução precursora polimérica.

Pires *et al.* (2023)⁹⁶ demonstraram melhora significativa no desempenho da célula fotoeletroquímica (PEC) utilizando fotoanodos a base de filme fino de hematita dopado com Ga^{3+} e Hf^{4+} através do método de síntese PPS. O fotoanodo projetado alcançou um aumento de sete vezes na densidade da fotocorrente em comparação com a hematita pura. Recentemente, Verissimo *et al.* (2023)⁹⁷ sugeriram uma dupla modificação em eletrodos de hematita utilizando elementos abundantes na terra, como o Al^{3+} e Zr^{4+} , na tentativa de modificar a rede cristalina e as interfaces entre os grãos. O efeito sinérgico desses dopantes causou o aumento na fotocorrente de $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ para hematita pura até $4,5 \text{ mA cm}^{-2}$ a $1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$, usando o co-catalisador NiFeO_x .

Diante dos últimos avanços, este estudo é pautado na utilização de Na-Nb ou Na-Ta como dopantes estratégicos para hematita e seus efeitos sinérgicos foram avaliados por diferentes técnicas de caracterização. De acordo com relatos da literatura, os dopantes pentavalentes Nb^{5+} e Ta^{5+} apresentam desempenho significativo em processos fotoeletroquímicos (PEC). Várias publicações relataram que essas espécies contribuem para a melhoria da separação de cargas e do transporte eletrônico, sendo o aumento da condutividade

eletrônica um dos maiores ganhos.^{70,93,98–100} Contudo, o efeito da dopagem com elementos de baixa valência raramente é relatado.

Recentemente, Cai *et al.* (2022)¹⁰¹ relataram a dopagem de hematita com íons Li^+ utilizando um método de preparação hidrotérmico de duas etapas. Os autores demonstraram que o Li^+ melhorou a eficiência da separação de carga e suprimiu os estados de superfície, levando a um aumento na densidade da fotocorrente de $0,21 \text{ mA cm}^{-2}$ na hematita pura para $0,75 \text{ mA cm}^{-2}$ quando dopada com a espécie catiônica monovalente. Fotoanodos de hematita modificados com Zn^{2+} também foram relatados e, no caso deste cátion, os autores atribuem a melhora na densidade da fotocorrente principalmente ao aumento da absorção de luz e maior atividade catalítica para a reação de oxidação da água.¹⁰²

Com base nos trabalhos destacados, e motivado pelo aumento de eficiência pela combinação de cátions de diferentes valências, este estudo teve como objetivo avaliar o desempenho simultâneo dos cátions $\text{Na}^+\text{-Nb}^{5+}$ ou $\text{Na}^+\text{-Ta}^{5+}$ em fotoanodos de hematita e o desempenho destes materiais no processo fotoeletroquímico de oxidação da água. A solução precursora contendo os íons foi obtida pelo método PPS, e a deposição do filme no substrato condutor foi realizada em uma única etapa utilizando a técnica de *spin coating*. Esta investigação representa um avanço bastante significativo na busca por materiais inovadores, abrindo caminho para um cenário energético mais sustentável.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação das soluções poliméricas precursoras

Nesta etapa do trabalho, foi feita uma pequena modificação na PPS, descrita detalhadamente no item 2.1 do Capítulo II. A inserção do primeiro dopante, neste caso o Na^+ , foi realizada no início da reação, antes da formação do polímero. De forma resumida, após a completa dissolução do ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Sigma-Aldrich, 99%) em água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) à temperatura ambiente (25°C), alíquotas de solução aquosa de nitrato de sódio (NaNO_3 , Sigma-Aldrich, 99%) em solução aquosa, foram adicionadas para obtenção de soluções precursoras com concentrações de 0,1%, 0,5% e 1,0% de Na^+ proporcionalmente à estequiometria do Fe^{3+} a ser adicionado. Em seguida, nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 98%) foi adicionado e o sistema passou por uma etapa de aquecimento e agitação. Por fim, foi adicionado etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Synth, 99%) e agitação por mais 30 minutos. Ao final desse tempo a solução polimérica foi resfriada à temperatura ambiente (25°C) e seu volume total foi medido. Finalmente, ocorreu a etapa de evaporação do excesso de solvente, conduzido sob aquecimento (65°C) até a mistura atingir metade do seu volume inicial. A síntese dos materiais está ilustrada na Figura 3.1.

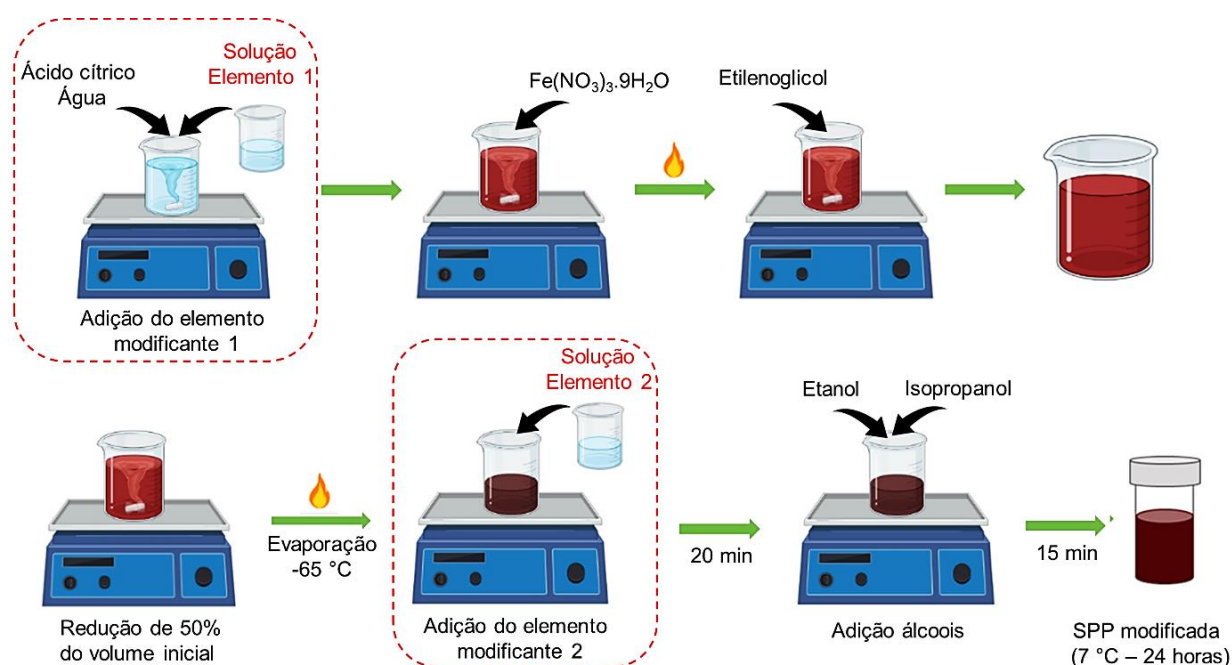


Figura 3.1: Esquema da preparação da solução a base de óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com dupla modificação química, utilizada para preparação de eletrodos de hematita dopados com Na e Nb e dopados com Na e Ta. Os tracejados destacam a etapa de adição dos dopantes, o primeiro

dopante (Na^+) antes da formação do polímero e o segundo dopante (Nb^{5+} ou Ta^{5+}) após a formação do polímero.

A inserção do segundo dopante ocorreu após a formação do polímero. Com a solução ainda quente, alíquotas de 3,0 mL desta mistura ($1,972 \times 10^{-3}$ mol de Fe^{3+}) foram transferidas para dois béqueres, onde em um dos béqueres foi adicionada solução etanólica de cloreto de nióbio (V) (NbCl_5 , Sigma-Aldrich, 99,9%) e no outro foi adicionado isopropóxido de tântalo (V) [$\text{Ta}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_5$], Alfa Aesar 99,9%), mantendo-se a agitação por 10 minutos para completa homogeneização. Esta etapa resultou em soluções precursoras com 1,0%, 1,5% e 3,0% de Nb^{5+} e 0,5% e 1,0% de Ta^{5+} , ambos proporcionais à estequiometria do Fe^{3+} adicionado. Quando as soluções atingiram uma temperatura de $\sim 25^\circ\text{C}$, foram adicionados 900,0 μL de álcool etílico e 600,0 μL de álcool isopropílico, agitando por 5 minutos. Todos os PPSs foram armazenados em geladeira ($T = \sim 7^\circ\text{C}$) por 24 horas antes do uso, e mantidos sempre à 25°C antes da deposição.

2.2 Preparação dos eletrodos

Todas as soluções poliméricas foram depositadas em um substrato comercial de vidro aluminoborossilicato (TCO 10^{-10} , $10 \Omega\text{cm}^{-1}$), com espessura de 1,1 mm recoberto com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) de aproximadamente 400 nm. A limpeza do substrato, realizada para retirada de sujidades e matéria orgânica, consistiu em sucessivas etapas de lavagem por imersão, com acetona, etanol e água ultrapura por fim foram secos com jato de N_2 . O FTO também passou por um tratamento térmico com o objetivo de remover resquícios de matéria orgânica que podem ter restado após as etapas de lavagem, bem como para retirar a umidade e uniformizar a superfície para uma melhor acomodação da SPP que seria depositada em sua superfície em uma etapa subsequente. O método de limpeza e tratamento térmico do FTO estão detalhados no tópico 2.3 do Capítulo II.

As soluções poliméricas foram mantidas à temperatura ambiente (25°C) antes da deposição sobre o FTO. Cerca de 50 μL das soluções poliméricas foram utilizados para cobrir totalmente a superfície do FTO pelo método de *spin coating* no qual foram empregados dois estágios de rotação de 500 rpm por 5 segundos seguidos por 700 rpm por 30 segundos. Em seguida foi realizada a limpeza de parte do FTO que é usado como contato elétrico visando deixar exposta a camada do FTO para as etapas de caracterização eletroquímica. O FTO

revestido com a PPS passou por um período de secagem em chapa de aquecimento a aproximadamente 90 °C durante 5 minutos, para eliminação do excesso de solvente. Os tratamentos térmicos subsequentes em fornos visam a melhorar a aderência da solução depositada no FTO, bem como promover a cristalização na fase desejada, do hidróxido de ferro amorfo para a fase cristalina da hematita como mencionado no Capítulo II.

O primeiro tratamento foi realizado em atmosfera ambiente a 550 °C por 30 minutos em forno tubular horizontal (Lindberg/Blue M Mini-Mite™, modelo TF55035A). O segundo foi realizado em atmosfera de N₂ sob fluxo constante de 18 mL min⁻¹ a 750 °C por 30 minutos em forno tubular de quartzo com deslocamento automático (modelo OTF-1200X-50-SL, MTI Corporation). Antes de iniciar a contagem do tempo do segundo tratamento, o tubo onde foi colocado a amostra passou por consecutivas etapas de evacuação e pressurização com N₂, buscando garantir que durante o todo o procedimento existia apenas N₂ no tubo. Após a purga o forno foi deslizado para que a amostra ocupasse o centro e a contagem do tempo do tratamento térmico foi iniciada.

O cocatalisador NiFeO_x foi depositado por eletrodeposição fotoassistida (AM 1.5 de 100 mW cm⁻²) em solução aquosa de NiSO₄·6H₂O 16,0 mM (Sigma Aldrich, 99,9%), Fe₂(SO₄)·3H₂O 5,0 mM (Sigma Aldrich, 97%) e NaCH₃COO·3H₂O 0,1 M (Sigma Aldrich, 99%). A deposição foi realizada pelo emprego da técnica de voltametria de varredura linear, de 0,5 a 0,9 V vs. Ag/AgCl, a uma taxa de varredura de 10 mV s⁻¹. Nenhum tratamento térmico adicional foi empregado para filmes finos modificados com NiFeO_x após sua deposição.

2.3 Caracterização química e estruturais

Os espectros de absorção óptica foram registrados entre 220 e 800 nm em espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 Plus equipado com esfera integradora, utilizando porta-amostras para fotoanodos. A difração de raios X (XRD, D8 Advance ECO – Bruker AXS) foi utilizada para identificar a fase cristalina das amostras sintetizadas. Os dados foram obtidos utilizando configuração padrão (geometria Bragg-Brentano) para filmes finos, com faixa angular de 10° < 2θ < 90° e radiação incidente Cu-Kα (1,54 x 10⁶ Å).

A morfologia da superfície foi investigada por um microscópio eletrônico de feixe duplo (Scios 2 DualBeam Thermo Fisher Scientific) equipado com um detector ETD e um detector T2 (modo A+B). As imagens foram adquiridas em corte transversal (ângulo de inclinação 30°),

de uma tensão de aceleração de 5 kV. A rugosidade superficial foi determinada por microscopia de força atômica (sistemas AFM, NX-10 Park) no modo de contato intermitente com sonda de silício Nano World, modelo FMR, frequência de ressonância (nominal) 75 kHz, constante de força (nominal) 2,8 N/m. Uma área de imagem digitalizada de 3,0 x 3,0 micrômetros com resolução de 512 x 512 pixels foi registrada.

A composição atômica da superfície foi realizada por um espectrômetro fotoelétrico de raios X (XPS – Thermo Scientific K-alpha) equipado com radiação monocromática Al K α ($\lambda = 1,48 \text{ \AA}$) como fonte de excitação, foco de 300 μm , passo de 1,0 eV e período de 20 s para espectros de levantamento com passo de 0,1 eV e período de 10 s para espectros de alta resolução. Todas as medições foram executadas em ultra-alto vácuo (UHV) com a câmara a 10^{-9} Pa .

2.4 Caracterizações eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde foi utilizado o fotoanodo à base de hematita como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo comercial de Ag/AgCl em KCl saturado (Metrohm, Autolab) como referência, em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Sigma Aldrich, 98%) em temperatura ambiente ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT128N, Metrohm) foi utilizado para a voltametria de varredura linear (LSV), com tensão aplicada variando de 0,5 a 0,9 V vs. Ag/AgCl, com taxa de varredura de 10 mV s^{-1} . As medidas foram realizadas no escuro, para verificação da corrente faradaica, e sob iluminação frontal utilizando um simulador solar composto por uma lâmpada de xenônio de 450 W (Osram, livre de ozônio) e filtro global AM 1.5. A luz solar simulada foi calibrada em 100 mW cm^{-2} . LSV também foram realizados sob iluminação escuro de forma alternada.

Experimentos de cronoamperometria a um potencial constante de 1,23 V vs. RHE sob irradiação luminosa por 2 horas. Para a apresentação dos gráficos de todas as medidas eletroquímicas, os potenciais foram convertidos de Ag/AgCl para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a Equação de Nernst. Para análise de Mott-Schottky, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em condições de escuro, um gráfico de Nyquist foi construído na faixa de potencial de -0,75 V a 0,75V utilizando uma amplitude de 10 mV, a uma frequência de 1 kHz. Após o ajuste linear dos gráficos de Mott-Schottky foi utilizada para determinar a densidade de portadores de carga (N_D).

As propriedades eletroquímicas das amostras também foram investigadas por espectroscopia de fotocorrente de intensidade modulada (IMPS), utilizando um diodo emissor de luz (LED) azul de alta intensidade (intensidade DC de 30 mW cm^{-2}) de 470 nm, a uma faixa de frequência de 20,0 kHz a 0,01 Hz com uma modulação senoidal aplicada de 10% de amplitude com base na intensidade da fonte de LED. Medidas de cronoamperometria em luz solar simulada foram conduzidas no potencial de 1,23 V_{RHE} durante 2 h ininterruptas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a primeira etapa de síntese, foram obtidas amostras de hematita pura e hematita modificada com Na^+ ($\text{Na}_{0,1}\text{Hem}$, $\text{Na}_{0,5}\text{Hem}$ e $\text{Na}_{1,0}\text{Hem}$). A concentração utilizada na preparação dos filmes que apresentou a maior atividade de fotocorrente foi de 0,1% de Na^+ , por esse motivo essa concentração foi escolhida para continuar o trabalho. O passo seguinte foi prosseguir com a incorporação do segundo dopante para agir junto com os íons Na^+ . Após a inserção dos elementos selecionados, Nb^{5+} e Ta^{5+} , foram obtidos os seguintes eletrodos: hematita modificada Na-Nb ($\text{Na}_{0,1}\text{HemNb}_{1,0}$, $\text{Na}_{0,1}\text{HemNb}_{1,5}$ e $\text{Na}_{0,1}\text{HemNb}_{3,0}$) e hematita modificada Na-Ta ($\text{Na}_{0,1}\text{HemTa}_{0,5}$ e $\text{Na}_{0,1}\text{HemTa}_{1,0}$). A concentração ideal das soluções poliméricas foi encontrada com base na resposta de densidade de fotocorrente dessas amostras, os gráficos I vs. V são apresentados na Figura 3.2. A concentração ótima de Nb foi alcançada com a porcentagem de 1,5% ($1,4 \text{ mA cm}^{-2}$) e a concentração ótima de Ta foi alcançada com 1,0% ($1,5 \text{ mA cm}^{-2}$).

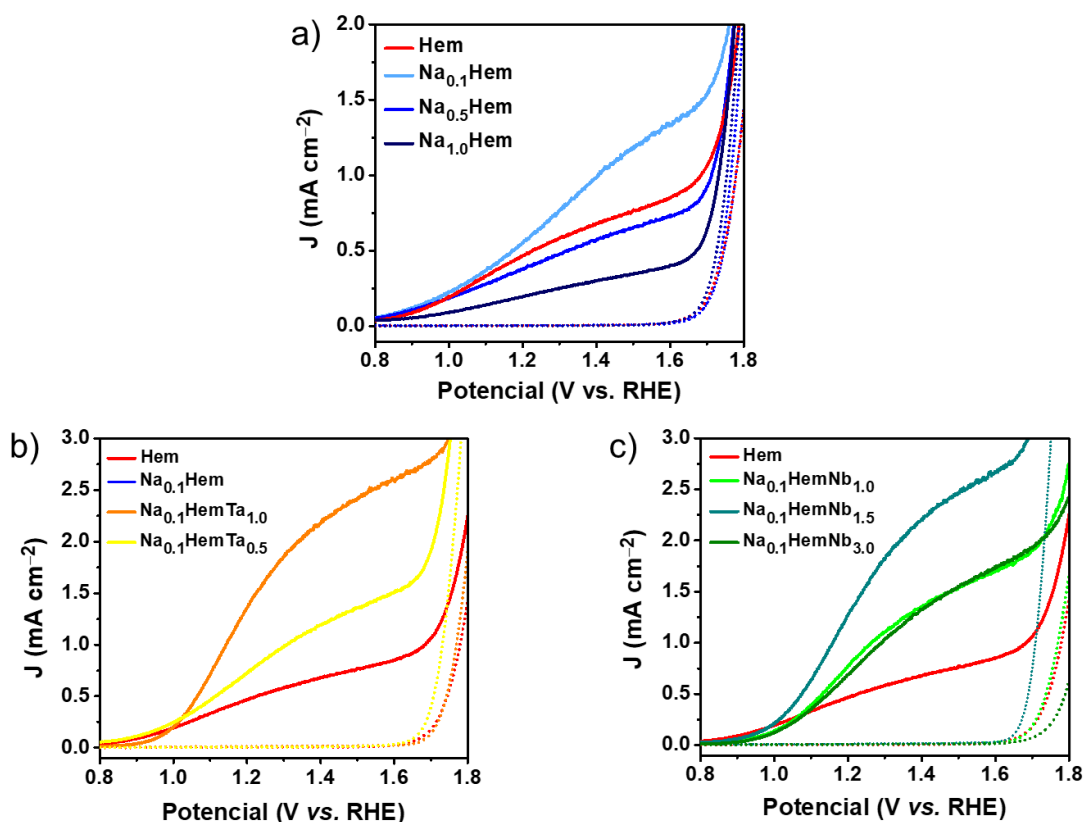


Figura 3.2: Perfis de densidade de fotocorrente de voltametria linear de (a) fotoeletrodos de filmes finos de hematita dopada com concentrações de 0,1%, 0,5% e 1,0% de Na^+ ; (b) fotoeletrodos com concentrações de 0,1% de Na^+ e 1,0%, 1,5% de Ta^{5+} ; (c) fotoeletrodos com

concentrações de 0,1% de Na^+ e 1,0%, 1,5%, 3,0% de Nb^{5+} . Resultados obtidos sob iluminação AM1.5G 100 mW cm^{-2} em eletrólito $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Após confirmar a reprodutibilidade dos materiais preparados, foram realizadas as caracterizações, químicas, estruturais, eletroquímicas e fotoeletroquímicas. Os difratogramas dos filmes finos preparados estão apresentados na Figura 3.3a, sendo que os perfies de difração de raios-X obtidos foram indexados à fase cristalina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) do óxido de ferro, estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial R3c (JCPDS 33-0664). Nenhuma evidência de qualquer outra fase de óxido de ferro foi encontrada, de modo similar aos resultados anteriormente mostrados. Uma fase associada aos metais utilizados como dopantes, Na^+ , Ta^{5+} ou Nb^{5+} , também não foi detectada. Os picos de difração marcados com asteriscos são atribuídos ao SnO_2 , a fase cristalina da cassiterita (JCPDS 41-1445), presente na camada condutora do FTO. O grau de orientação do cristal, indicou uma orientação preferencial no plano (110). O plano (110) sugere que os cristais estão alinhados paralelamente ao substrato condutor, o que é reconhecido por facilitar o transporte e coleta de carga, melhorando assim o desempenho do PEC.^{72,93}

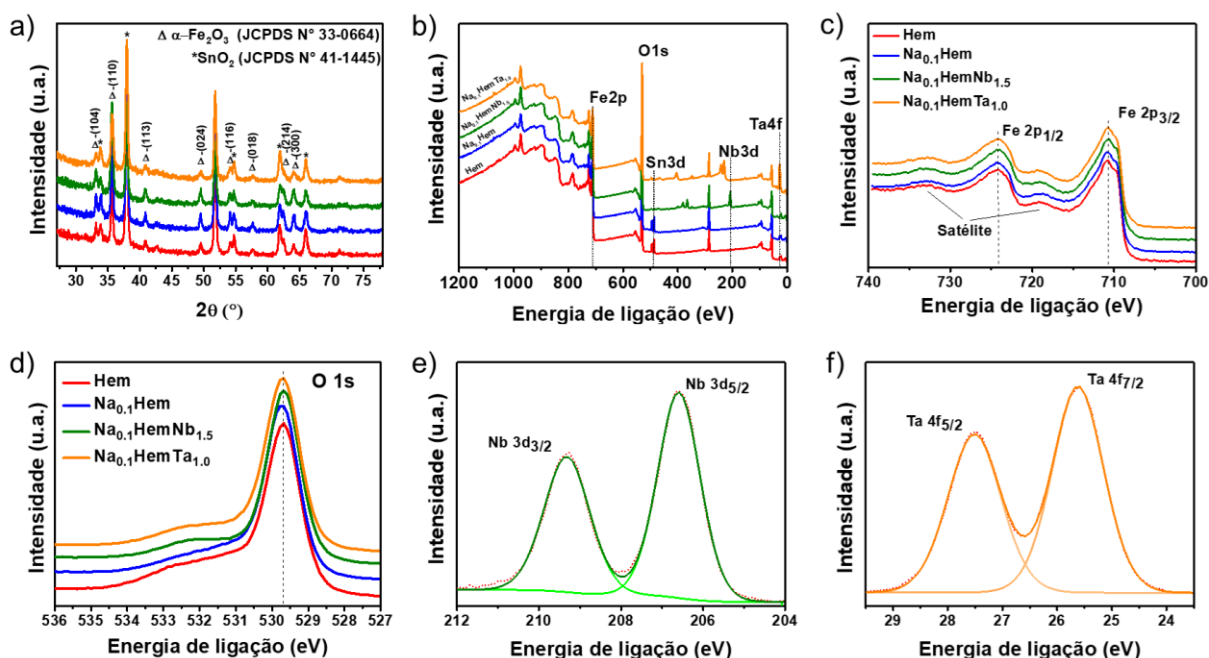


Figura 3.3: (a) Difratogramas de raios X de fotoeletródos de hematita pura (Hem), hematita dopada com Na^+ e Nb^{5+} (NaHemNb) e hematita dopada com Na^+ e Ta^{5+} (NaHemTa); (b) Resultados de *survey* e gráficos de alta resolução para (c) Fe 2p, (d) O 1s, (e) Nb 3d e (f) Ta 4f.

A adição de diferentes elementos dopantes não afetou a orientação preferencial dos materiais. O tamanho do cristalito foi calculado a partir dos (110) picos de difração utilizando a equação de Scherrer. Os resultados obtidos mostram que a adição de Na^+ praticamente não alterou o tamanho dos cristais em comparação com a amostra de hematita pura. Porém, quando Nb^{5+} e Ta^{5+} são adicionados, observa-se uma diminuição no tamanho do cristal, mais pronunciada para Ta^{5+} . A diminuição do tamanho do cristal é uma consequência geralmente associada à segregação de íons preferencialmente na superfície do cristal; como já mencionado anteriormente, esta segregação reduz a energia superficial e limita o crescimento dos grãos.⁷⁴

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram realizadas para analisar a composição da superfície dos filmes finos, a energia de ligação foi calibrada com o C 1s em 284,8 eV. Os espectros de XPS modo *survey* mostrados na Figura 3.3a forneceram informações valiosas ao confirmar a presença de Nb e Ta e os respectivos estados de oxidação. Os espectros de Fe 2p exibiram resultados semelhantes para todas as amostras. Na Figura 3.3c são apresentados os espectros XPS de alta resolução do Fe 2p, a componente correspondente a Fe 2p_{3/2} está centrado em aproximadamente 710,9 eV e Fe 2p_{1/2} em aproximadamente 724,5 eV e respectivos picos de satélite em aproximadamente 719 e 733 eV, esses valores de energia são características de óxido de ferro na fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, confirmando a presença do estado de oxidação trivalente do ferro. A presença predominante de Fe^{3+} sugere que os fotoanodos modificados mantêm as características químicas da hematita pura.^{75,103} As energias de ligação dos picos de O 1s (Fig. 3.3d) foram de aproximadamente $\sim 529,9$ eV, em todos os fotoanodos confirmam a formação de fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, uma vez que essa energia é relacionada às espécies O^{2-} presentes na rede de hematita. Na figura B1 é possível observar os espectros de alta resolução do Fe 2p e do O 1s deconvoluidos.

A Figura 3.3f mostra os picos do duplete Ta 4f_{7/2} e Ta 4f_{5/2}. A posição de pico de Ta 4f_{7/2} foi ajustada em 27,6 eV e Ta 4f_{5/2} em 25,5 eV com uma energia de separação de pico de 2,1 eV. Os picos são deslocados para energias mais baixas do que as encontradas para Ta_2O_5 na literatura,^{92,98} consistente com a existência de espécies de subóxidos. Da mesma forma, que aconteceu com a amostra contendo Ta, é possível observar que os picos duplos de Nb 3d_{5/2} (206,6 eV) e Nb 3d_{3/2} (209,3 eV) estão ligeiramente deslocados em comparação com aqueles relatados na literatura para Nb_2O_4 .^{104,105} Isso indica que essas amostras contêm espécies de subóxidos de Nb em sua estrutura.

As imagens em corte transversal, obtidas por microscopia eletrônica de varredura são apresentadas nas Figuras 3.4a-c e revelam que todos os filmes finos possuem morfologia

homogênea e porosa. Curiosamente, a amostra $\text{Na}_{0,1}\text{Hem}$ exibe grãos em caráter elipsoidal, uma característica comumente relatada na literatura para hematita pura quando sintetizada a partir de soluções precursoras poliméricas. A inserção de Na^+ não causou alteração significativa no tamanho do grão nem na morfologia e espessura do filme, quando comparada ao filme fino de hematita pura (Figura B2). Porém, fica claro que a incorporação de cátion pentavalentes causou redução no tamanho dos grãos, resultando em filmes relativamente mais porosos (Fig. 3.4b-c) com espessura média de 128 ± 15 nm para o fotoânodo NaHemNb e 116 ± 9 nm para o fotoânodo NaHemTa .

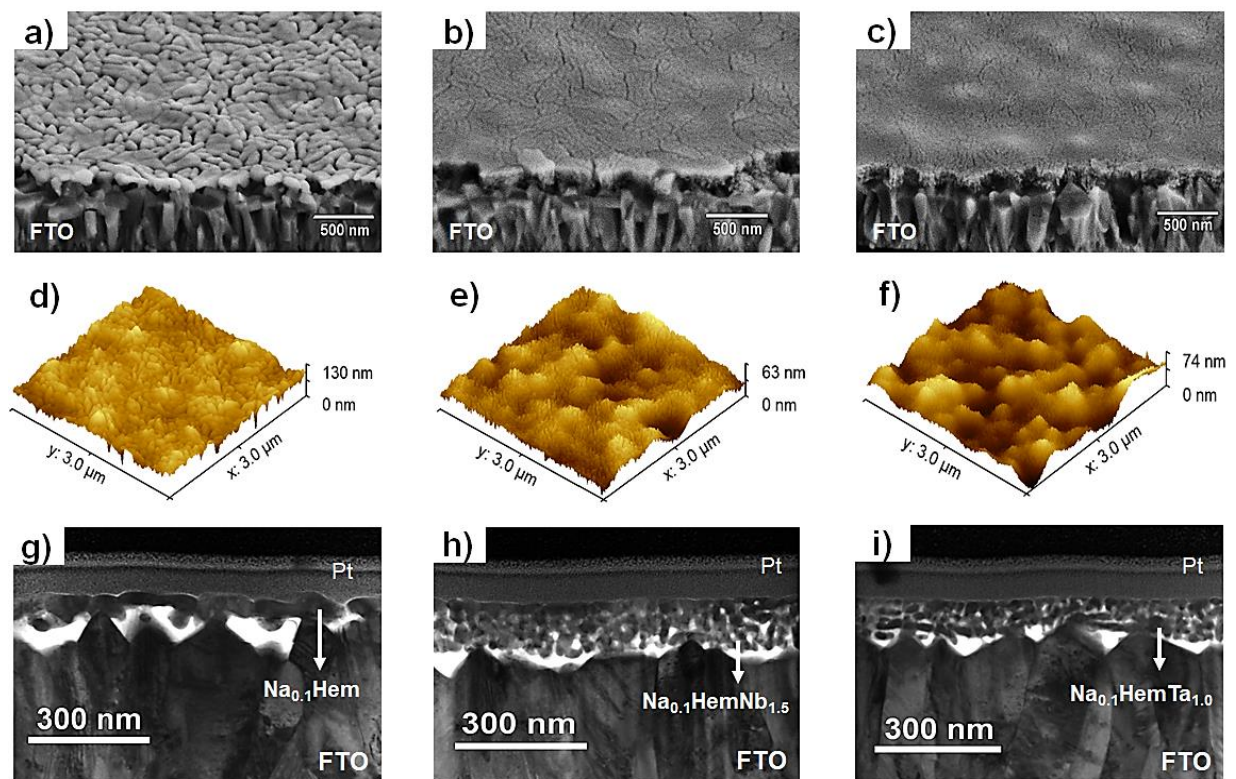


Figura 3.4: (a-c) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) em corte transversal; (d-f) Mapas topográficos gerados por microscopia de força atômica (AFM); Microscopia eletrônica de varredura por feixe de íons focalizados (FIB-SEM). As amostras representadas são: Hematita dopada apenas com Na^+ ; Hematita dopada com Na^+ e Nb^{5+} ; e Hematita dopada com Na^+ e Ta^{5+} .

Os valores estimados de rugosidade superficial (RSM) obtidos por AFM mostram um aumento na rugosidade após a inserção de Na, de 84 nm na hematita pura para 130 nm após a inserção, e uma diminuição para os materiais contendo Na-Nb e Na-Ta, para 63 nm e 74 nm,

respectivamente. De alguma forma, a redução da rugosidade está relacionada à melhor adesão do filme ao substrato, consequência da acomodação mais adequada dos grãos na superfície do FTO.⁶⁴ O ganho de um contato mais adequado do filme com o substrato resulta em uma melhoria na coleta de elétrons na interface Hematita|FTO, o que pode causar uma melhora na injeção de elétrons no circuito externo.

As medidas de voltametria de varredura linear (LSV) obtidas sob iluminação frontal (iluminação direto sobre o filme fino), obtidas sob iluminação frontal (iluminação pelo filme) com simulador de luz solar e sem iluminação são representadas pelas linhas sólidas e tracejadas, respectivamente. A área exposta ao eletrólito durante as medidas foi de 0,28 cm². As curvas de densidade de fotocorrente (Fig. 3.5a-b) mostram que o efeito sinérgico de Na⁺/Nb⁵⁺ e Na⁺/Ta⁵⁺ promove uma ligeira mudança anódica no potencial, no entanto, aumenta significativamente os valores de fotocorrente em toda a faixa de potencial, especialmente no potencial de 1,23 V_{RHE}, apresentando um aumento de 0,44 mA cm⁻² da hematita pura para 1,52 mA cm⁻² (Na_{0,1}HemNb_{1,5}) e 1,45 mA cm⁻² (Na_{0,1}HemTa_{1,0}). Por outro lado, o uso de NiFeO_x levou a um deslocamento catódico no potencial de início e a uma melhora na resposta fotoeletroquímica dos materiais alcançando os valores de 1,87 mA cm⁻² (Na_{0,1}HemTa_{1,0}FeNiO_x) e 1,57 mA cm⁻² (Na_{0,1}HemNb_{1,5}FeNiO_x).

A mudança no potencial de início dos materiais é mais uma evidência da segregação dos cátions pentavalentes na superfície do cristal, já que a segregação de um elemento ao redor da superfície pode criar estados de superfície adicionais,^{54,106} que podem funcionar como pontos de recombinação de carga, reduzindo assim o desempenho do material. Por outro lado, a melhoria no desempenho dos materiais após a (foto)eletródposição do NiFeO_x está principalmente associada à capacidade do NiFeO_x de passivar esses defeitos superficiais. O mais interessante é que as propriedades de absorção dos eletrodos não foram afetadas pelas modificações, como observado nos perfis de absorção (Figura B3) e nos valores estimados do *band gap* óptico.

Para uma comparação significativa entre a corrente total gerada (J_{ph}) e a corrente máxima permitida pelas propriedades de absorção dos fotoanodos, os valores de eficiência global (η_{global}) foram calculados com base na razão entre J_{ph} e J_{abs} (Eq. 2). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.5c-d e demonstram claramente a melhoria no desempenho dos fotoanodos com a incorporação de elementos dopantes. Embora o ganho de eficiência tenha sido modesto com a adição da modificação apenas do Na⁺, o fotoânodo contendo Na e Nb

alcançou uma eficiência geral de 40%, valor que subiu para 44% com a introdução de NiFeO_x . Da mesma forma, o fotoanodo contendo Na e Ta apresentou eficiência geral de 48%, que subiu para 58% com a introdução do NiFeO_x . Este parâmetro indica que os fotoanodos de filmes finos com dopados com dois elementos de forma simultânea, $\text{Na}_{0.1}\text{HemNb}_{1.5}$ e $\text{Na}_{0.1}\text{HemTa}_{1.0}$, são aproximadamente quatro vezes mais eficientes que a hematita pura.

De fato, como observado nas curvas de iluminação transiente (Figura B4), no potencial de 1,23 V_{RHE} , os picos catódicos, atribuídos à recombinação entre elétrons e buracos presos na superfície, apresentam uma diminuição considerável, indicando um aumento na transferência de carga. Além disso, a dupla dopagem resultou em fotoanodos com excelente estabilidade eletroquímica sob irradiação contínua (2 h) em meio fortemente alcalino (NaOH 1 mol L^{-1}) durante o teste de cronoamperometria, 94% ($\text{Na}_{0.1}\text{HemNb}_{1.5}$) e 91% ($\text{Na}_{0.1}\text{HemTa}_{1.0}$) do valor inicial da densidade de fotocorrente foi mantido ao final do teste (Figura B5). A ligeira diminuição da fotocorrente pode ser decorrente do acúmulo de bolhas na área ativa do eletrodo, visto que nenhum mecanismo de controle de fluxo foi empregado durante a análise.

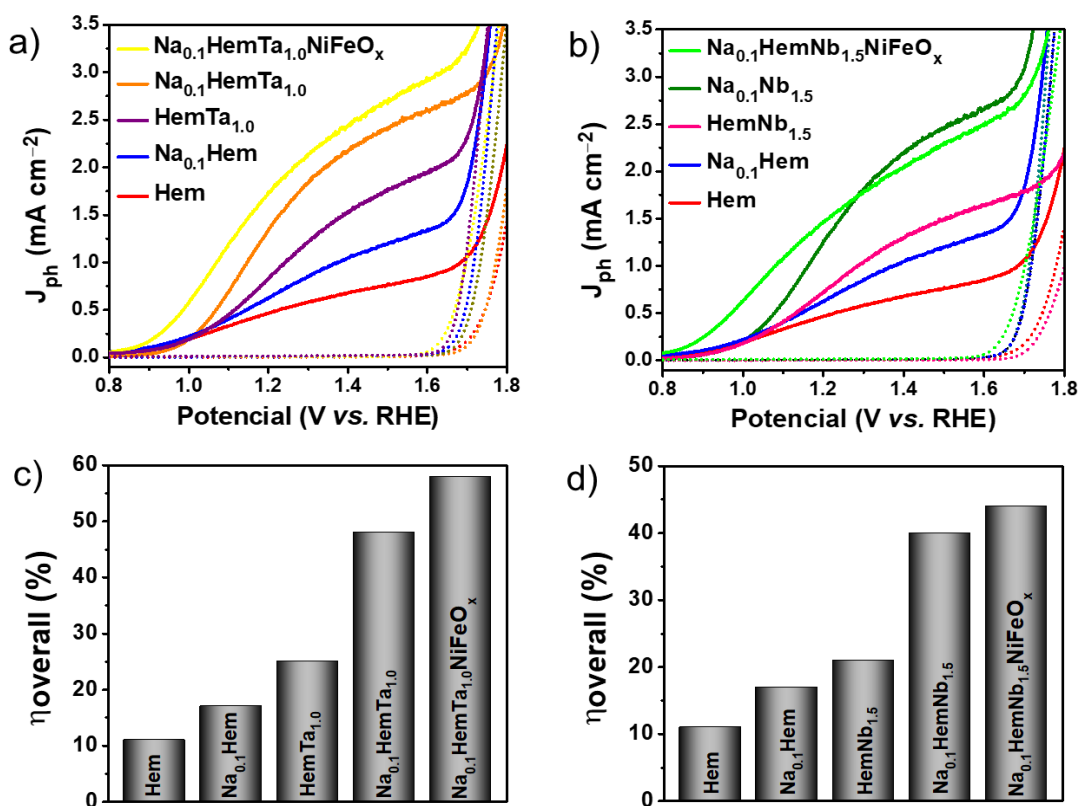


Figura 3.5: (a-b) Curvas I vs. V obtidas por voltametria de varredura linear para fotoeletrodos de hematita modificada com duas combinações de dopantes, a primeira, Na^+ e Nb^{5+} e a segunda combinação Na^+ e Ta^{5+} . Durante as medidas foi utilizado como eletrólito solução aquosa de

NaOH 1,0 mol L⁻¹ sob condição de iluminação solar simulada (100 mW cm⁻²) e na ausência de iluminação (c-d) Valores de eficiência global (η_{global}) para todos os materiais sintetizados.

Os gráficos de Mott-Schottky foram obtidos no escuro na frequência de 1 kHz, como pode ser visto na Figura B6, os fotoanodos apresentam inclinação positiva, perfil típico de semicondutores do tipo n, em que os elétrons são os portadores de carga majoritários. A região onde a curva $1/C^2$ é linear ($R^2 > 0,99$) foi utilizada para os cálculos da concentração de portadores (N_D). Em relação aos cálculos do potencial de banda plana (V_{fb}), como o modelo Mott-Schottky não é adequado para descrever materiais em nanoescala não planares,^{30,85} os valores de V_{fb} foram determinados utilizando o modelo de aproximação Gartner-Butler aplicado às medidas de LSV na presença de H₂O₂, que funciona como um supressor de buracos (Figura B7 e B8). Os valores de N_D e V_{fb} estão resumidos na Tabela 3.1. Observa-se que para todos os fotoanodos, os valores de N_D são da mesma ordem de grandeza, em torno de 10¹⁹ cm⁻³, com pequenas variações para os fotoanodos com dupla dopagem.

Table 3.1 J_{abs} , J_{ph} e η_{global} obtidos por medidas ópticas e fotoeletroquímicas. O valor de N_D foi estimado a partir do gráfico de Mott-Schottky e o V_{fb} da abordagem de Gartner-Butler.

Amostras	J_{abs} (mA cm ⁻²)	J_{ph} (mA cm ⁻²)	$\eta_{\text{overall}} \%$ ($J_{\text{ph}}/J_{\text{abs}}$)	N_D (x10 ¹⁹ cm ⁻³)	V_{fb}
Hem	4.0	0.4	11	1.10	0.64
Na_{0.1}Hem	4.1	0.7	17	1.12	0.62
Na_{0.1}HemNb_{1.5}	3.6	1.4	40	4.16	0.62
Na_{0.1}HemNb_{1.5}NiFeO_x	3.6	1.6	44	7.68	0.61
Na_{0.1}HemTa_{1.0}	3.2	1.5	48	1.14	0.62
Na_{0.1}HemTa_{1.0}NiFeO_x	3.2	1.9	58	7.71	0.62

A fim de reunir mais informações sobre o efeito das dopagens na dinâmica de transferência de carga da hematita, foi realizada análise de espectroscopia de fotocorrente modulada por intensidade (IMPS). Parâmetros importantes como separação de carga (CSExLHE), eficiência quântica externa (EQE) e eficiência de transferência (η_{transf}) foram calculados com base na teoria geral do IMPS⁶⁹. Nas Figuras 3.6 e B9 são apresentados os gráficos de Nyquist, onde processos de baixa frequência (quadrante I) e processos de alta frequência (quadrante IV) são facilmente identificáveis dentro da faixa de 0,7 V_{RHE} a 1,2 V_{RHE}. Os semicírculos de baixa frequência correspondem a processos lentos que ocorrem na superfície

do fotoanodo e representam a competição entre transferência de cargas e processos de recombinação superficial de cargas.

A presença destes semicírculos em praticamente toda a faixa de potencial para amostras Hem e NaHem indica que o desempenho destas amostras é bastante influenciado por processos superficiais. Porém, vale ressaltar que em um potencial de 1,23 VRHE, um ligeiro aumento na separação de carga e na eficiência de transferência é observado quando o Na^+ é adicionado. Para potenciais mais positivos que 1,2 V_{RHE}, este semicírculo não é observado em amostras contendo Na-Ta, sugerindo que para além deste potencial, a transferência de buracos para a solução eletrolítica é mais eficiente do que a recombinação de carga. Para amostras contendo Na-Nb, esse fenômeno é observado em potenciais maiores que 1,3 V_{RHE}.

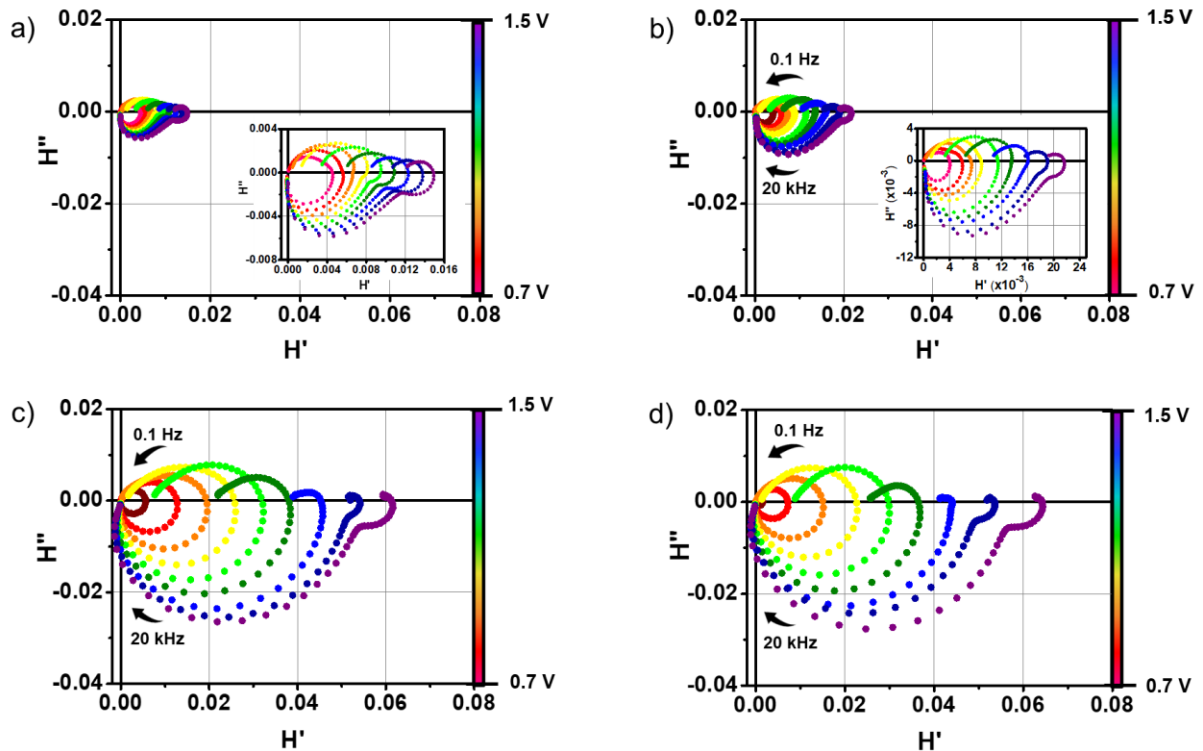


Figura 3.6: Gráficos de espectroscopia de fotocorrente modulada (IMPS) de (a) Hem, (b) $\text{Na}_{0.1}\text{Hem}$, (c) $\text{Na}_{0.1}\text{HemNb}_{1.5}$ e (d) $\text{Na}_{0.1}\text{HemTa}_{1.0}$, adquiridos no intervalo de potencial de 0,7 e 1,5 V_{RHE}, frequência de 0,1 e 20.000 Hz sob iluminação LED azul (470 nm).

Em relação aos elementos pentavalentes adicionados (Nb e Ta), os gráficos LSV e IMPS apresentam resultados complementares. Além da mudança anódica observada no potencial de início nas curvas de densidade de fotocorrente (Figura 3.5a-b), a adição desses elementos

também causou uma mudança na eficiência de transferência de carga (η_{transf}) para potenciais mais positivos. Estes dois resultados são indicativos da criação de estados superficiais adicionais na hematita.

O semicírculo no primeiro quadrante (baixa frequência) está associado à competição entre k_{tr} e k_{rec} , enquanto o semicírculo no quarto quadrante (alta frequência) está associado ao RC^{-1} . Os gráficos das constantes são apresentados na Figura B10. No fotoânodo de hematita pura e no $\text{Na}_{0.1}\text{Hem}$, o k_{tr} é significativamente maior que o k_{rec} apenas em potenciais superiores a 1,2 V_{RHE} . Porém, para as amostras com dois dopantes, inclusive aquelas com FeNiO_x , esse fenômeno ocorre justamente no potencial de 1,2 V_{RHE} . Apesar dos estados de superfície criados com a adição de cátions pentavalentes, de fato, a dupla dopagem aumentou significativamente o k_{tr} e suprimiu parcialmente o k_{rec} , indicando que o efeito sinérgico da adição de Na/Nb e Na/Ta tem um impacto predominantemente positivo na transferência de carga. Embora ambas as taxas diminuam em potenciais superiores a 1,2 V_{RHE} , k_{tr} permanece superior a k_{rec} .

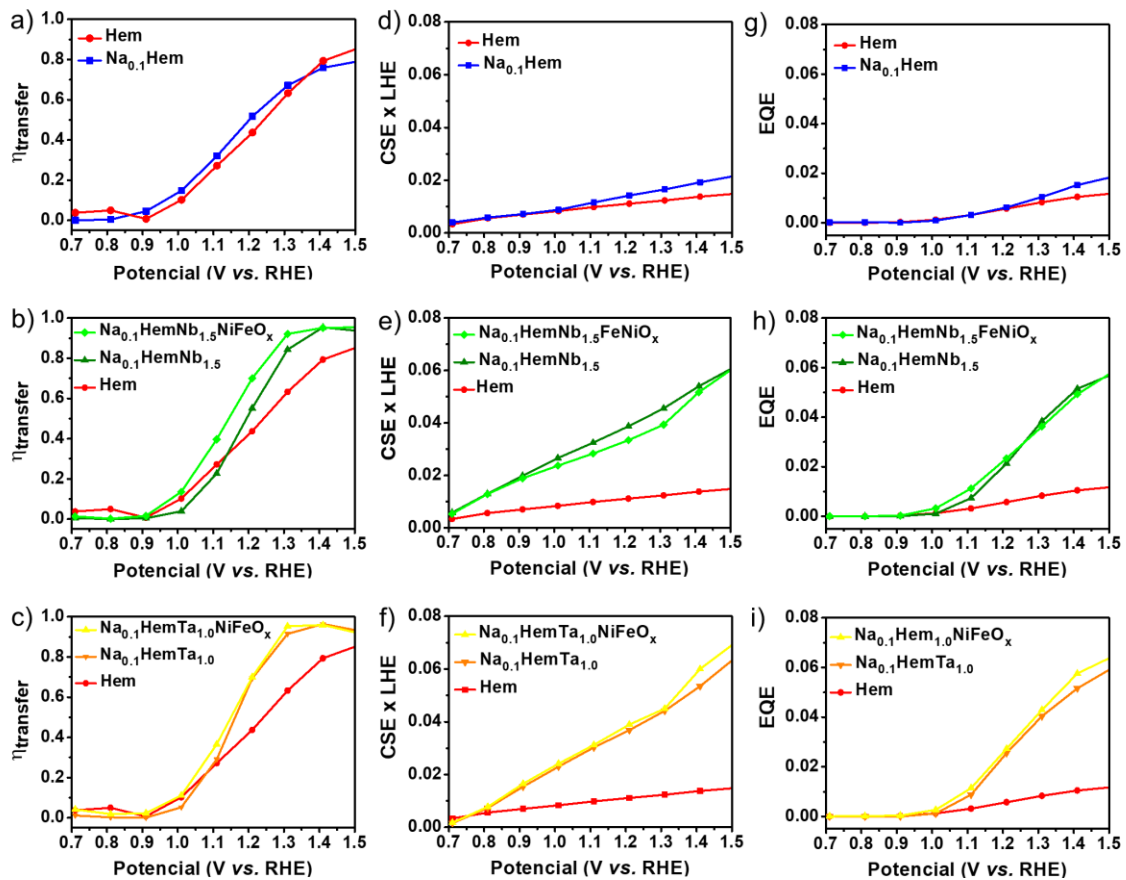


Figura 3.7: (a-c) Constante de eficiência de transferência de carga (η_{transf}) em função do potencial aplicado. (d-f) Valores de eficiência de separação de carga (CSE) vs. eficiência de

coleta de luz (LHE). (g-i) Valores de eficiência quântica externa (EQE). Os valores de η_{transf} , CSExLHE e EQE foram extraídos da análise de IMPS.

Os resultados também demonstraram uma melhora significativa na eficiência de separação de carga (CSExLHE), especialmente em potenciais maiores que $1,0 V_{\text{RHE}}$. A melhoria neste parâmetro pode ser atribuída ao efeito da segregação dos elementos pentavalentes Nb e Ta na interface grão|grão da hematita, pois esse fenômeno leva à diminuição da barreira de energia nos limites dos grãos, permitindo melhor transporte de carga. Em geral, os resultados obtidos indicam que os elementos dopantes utilizados influenciaram positivamente os processos de superfície (transferência e recombinação), resultando em um aumento na eficiência quântica externa (EQE) dos fotoanodos de hematita dopada. Os valores das constantes de tempo da célula (RC^{-1}), constante de taxa de transferência (k_{tr}) e constante de taxa de recombinação (k_{rec}) foram obtidos dos ajustes dos gráficos de IMPS.

4 CONCLUSÃO

No presente estudo, foram demonstrados os efeitos sinérgicos da dupla dopagem de fotoanodos à base de hematita usando combinações dos dopantes Na^+ e Nb^{5+} ou Na^+ e Ta^{5+} . A dupla modificação melhorou o desempenho fotoeletroquímico dos materiais sintetizados sem causar efeitos secundários indesejáveis. Os fotoanodos modificados com Na-Ta-NiFeO_x e Na-Nb-NiFeO_x mostraram um aumento de quase cinco vezes na eficiência global em comparação com os dispositivos de hematita pura. Conforme indicado na análise IMPS, o transporte de carga na hematita pura é fortemente afetado pelos processos de recombinação, mas a dupla modificação suprimiu substancialmente estes processos de recombinação, demonstrando um aumento significativo na eficiência de separação de carga e na eficiência quântica dos materiais. A adição de NiFeO_x melhorou ligeiramente o desempenho fotoeletroquímico dos fotoanodos, e essa melhora foi atribuída à supressão da recombinação da carga superficial através da passivação dos estados superficiais criados após a adição de dopantes pentavalentes. Os resultados obtidos com a adição sinérgica dos elementos Na^+ e Nb^{5+} ou Na^+ e Ta^{5+} , juntamente com a utilização de um método de síntese relativamente simples, têm um impacto bastante significativo no desenvolvimento de fotoanodos de hematita. Ao utilizar elementos químicos abundantes na terra e economicamente viáveis como o Na e Nb, esta pesquisa contribuiu para o avanço de tecnologias energéticas mais sustentáveis, apoiando a busca de um futuro energético mais limpo e verde.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

A busca por soluções energéticas eficientes e sustentáveis impulsionou a exploração de materiais avançados para aplicação em processos de fotoeletrolise da água assistida por luz solar. Esta investigação representa um avanço significativo na procura de materiais inovadores que possam aproveitar a energia solar para a produção de hidrogénio verde, abrindo caminho para um cenário energético mais sustentável. Nesse cenário, os fotoanodos de hematita surgiram como candidatos promissores para este fim, representando uma área de pesquisa bastante significativa visando o desenvolvimento no campo das energias renováveis.

O estado da arte em fotoanodos de hematita abrange avanços na síntese de materiais, engenharia de dispositivos e compreensão fundamental dos processos fotoeletroquímicos. Esforços de pesquisa recentes concentraram-se em enfrentar os principais desafios associados aos fotoanodos de hematita, incluindo sua mobilidade limitada do portador de carga, vida útil curta do portador e baixa eficiência de fotoconversão. Estratégias isoladas ou de forma sinérgica, como nanoestruturação, modificação de superfície e dopagem, têm sido exploradas para melhorar o desempenho desses materiais.

Nesse estudo foram empregadas as técnicas de dopagem e nanoestruturação para o desenvolvimento de fotoanodos de hematita de alta eficiência. A dopagem com apenas um elemento dopante, no caso o Hf, proporcionou a construção de dispositivos muito eficientes e estáveis. Através dos resultados das análises de caracterização, foi demonstrado que a modificação do háfnio pode melhorar significativamente a dinâmica dos portadores de carga, mitigar as perdas de recombinação de superfície e melhorar o desempenho geral dos fotoeletrodos à base de hematita.

Por outro lado, a abordagem de modificação dupla oferece uma ampla perspectiva para futuras aplicações de hematita. Ao combinar dois agentes dopantes, como Na/Nb e Na/Ta, foi demonstrado os efeitos sinérgicos que podem efetivamente resolver as principais limitações dos fotoeletrodos à base de hematita, utilizando uma única etapa de síntese da solução precursora. Após a otimização das porcentagens dos agentes dopantes, as etapas de caracterização do fotoanodo construído demonstraram que esta abordagem pode melhorar o transporte de portadores de carga, suprimir a recombinação de superfície resultando em melhorias notáveis no desempenho fotoeletroquímico. Outro ponto positivo da dupla modificação é a utilização de porcentagens bem mais baixas de dopantes do que quando é utilizado apenas um dopante.

Olhando para o futuro, as perspectivas para o uso de fotoanodos de hematita em aplicações de separação de água são promissoras. Os avanços na compreensão dos mecanismos fundamentais que regem o comportamento fotoeletroquímico da hematita conduzirão a melhorias adicionais na eficiência, estabilidade e relação custo-benefício. De forma geral, os fotoanodos de hematita representam um componente crucial na busca por soluções energéticas sustentáveis, oferecendo caminhos potenciais para a produção de hidrogênio eficiente e ecologicamente correta por meio da divisão de água movida a energia solar. Além disso, a integração de fotoanodos de hematita com outros materiais e configurações de dispositivos, como células tandem e células fotoeletroquímicas, é uma promessa para melhorias adicionais de eficiência.

REFERENCIAS

1. Lima MA, Mendes LFR, Mothé GA, Linhares FG, de Castro MPP, da Silva MG, et al. Renewable energy in reducing greenhouse gas emissions: Reaching the goals of the Paris agreement in Brazil. *Environ Dev*. 2020 Mar;33:100504. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211464520300191>
2. Borges PT, Sales MB, César Guimarães CE, de França Serpa J, de Lima RKC, Sanders Lopes AA, et al. Photosynthetic green hydrogen: Advances, challenges, opportunities, and prospects. *Int J Hydrogen Energy*. 2024 Jan;49:433–58. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319923046426>
3. Ishaq H, Dincer I, Crawford C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *Int J Hydrogen Energy*. 2022 Jul;47(62):26238–64. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319921045377>
4. Li F, Jian J, Xu Y, Wang S, Wang H, Wang H. Recent advances on interfacial engineering of hematite photoanodes for viable photo-electrochemical water splitting. *Eng Reports*. 2021 Jun 24;3(6).
5. Yukesh Kannah R, Kavitha S, Preethi, Parthiba Karthikeyan O, Kumar G, Dai-Viet NV, et al. Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review. *Bioresour Technol*. 2021 Jan;319:124175. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852420314498>
6. Bard AJ, Whitesides GM, Zare RN, McLafferty FW. Holy Grails of Chemistry. *Acc Chem Res*. 1995 Mar 1;28(3):91–91. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar00051a001>
7. Cook TR, Dogutan DK, Reece SY, Surendranath Y, Teets TS, Nocera DG. Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. *Chem Rev*. 2010 Nov 10;110(11):6474–502. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr100246c>
8. de Souza FL, Leite ER, editors. *Nanoenergy* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2013. Available from: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-31736-1>
9. Sahin NE, Pech-Rodríguez WJ, Meléndez-González PC, Lopez Hernández J, Rocha-Rangel E. Water Splitting as an Alternative for Electrochemical Hydrogen and Oxygen Generation: Current Status, Trends, and Challenges. *Energies*. 2023 Jun 30;16(13):5078. Available from: <https://www.mdpi.com/1996-1073/16/13/5078>
10. FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972 Jul;238(5358):37–8. Available from: <https://www.nature.com/articles/238037a0>
11. Rumayor M, Fernández-González J, Domínguez-Ramos A, Irabien A. Perspectives for a sustainable implementation of super-green hydrogen production by photoelectrochemical technology in hard-to-abate sectors. *Clean Prod Lett*. 2023 Jun;4:100041. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666791623000143>
12. Dias P, Andrade L, Mendes A. Hematite-based photoelectrode for solar water splitting

- with very high photovoltage. *Nano Energy*. 2017 Aug;38:218–31. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285517303312>
13. Rauf A, Adil M, Mian SA, Rahman G, Ahmed E, Mohy Ud Din Z, et al. Tuning the optoelectronic properties of hematite with rhodium doping for photoelectrochemical water splitting using density functional theory approach. *Sci Rep*. 2021 Jan 8;11(1):41. Available from: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-78824-y>
 14. Liu H, Fan X, Li Y, Guo H, Jiang W, Liu G. Hematite-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting: Performance, understanding, and possibilities. *J Environ Chem Eng*. 2023 Feb;11(1):109224. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343722020978>
 15. de Carvalho VAN, Luz RA de S, Lima BH, Crespilho FN, Leite ER, Souza FL. Highly oriented hematite nanorods arrays for photoelectrochemical water splitting. *J Power Sources*. 2012 May;205:525–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312001929>
 16. Fu Y, Lu YR, Ren F, Xing Z, Chen J, Guo P, et al. Surface Electronic Structure Reconfiguration of Hematite Nanorods for Efficient Photoanodic Water Oxidation. *Sol RRL*. 2020 Jan 2;4(1). Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/solr.201900349>
 17. Gurudayal, Chiam SY, Kumar MH, Bassi PS, Seng HL, Barber J, et al. Improving the Efficiency of Hematite Nanorods for Photoelectrochemical Water Splitting by Doping with Manganese. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014 Apr 23;6(8):5852–9. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am500643y>
 18. Muche DNF, Carminati SA, Nogueira AF, Souza FL. Engineering interfacial modification on nanocrystalline hematite photoanodes: A close look into the efficiency parameters. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2020 May;208:110377. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024819307032>
 19. Melo MA, Centurion HA, Machado G, Souza FL, Gonçalves R V. Binary Transition Metal NiFeO_x and CoFeO_x Cocatalysts Boost the Photodriven Water Oxidation over Fe₂TiO₅ Nanoparticles. *ChemNanoMat*. 2022 Apr 25;8(4). Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cnma.202100510>
 20. Bedin KC, Muche DNF, Melo MA, Freitas ALM, Gonçalves R V., Souza FL. Role of Cocatalysts on Hematite Photoanodes in Photoelectrocatalytic Water Splitting: Challenges and Future Perspectives. *ChemCatChem*. 2020 Jun 18;12(12):3156–69. Available from: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cctc.202000143>
 21. Van De Krol, Roel; Grätzel, Michael. Photoelectrochemical hydrogen production. New York: Springer, 2012.
 22. Eidsvåg H, Bentouba S, Vajeeston P, Yohi S, Velauthapillai D. TiO₂ as a Photocatalyst for Water Splitting—An Experimental and Theoretical Review. *Molecules* [Internet]. 2021 Mar 17;26(6):1687. Available from: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/6/1687>
 23. Gaikwad MA, Suryawanshi UP, Ghorpade U V., Jang JS, Suryawanshi MP, Kim JH. Emerging Surface, Bulk, and Interface Engineering Strategies on BiVO₄ for Photoelectrochemical Water Splitting. *Small*. 2022 Mar 22;18(10). Available from:

- <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.202105084>
24. L. Smart and E. (Elaine A. Moore, Solid state chemistry: an introduction, CRC Press, 2012.
 25. Sivula K, Zboril R, Le Formal F, Robert R, Weidenkaff A, Tucek J, et al. Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach. *J Am Chem Soc.* 2010 Jun 2;132(21):7436–44. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja101564f>
 26. Sivula K, Le Formal F, Grätzel M. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α - Fe_2O_3) Photoelectrodes. *ChemSusChem.* 2011 Apr 18;4(4):432–49. Available from: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201000416>
 27. Tamirat AG, Rick J, Dubale AA, Su WN, Hwang BJ. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons.* 2016;1(4):243–67. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NH00098J>
 28. Ma P, Wang D. THE PRINCIPLE OF PHOTOELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING. In: *Nanomaterials for Energy Conversion and Storage. WORLD SCIENTIFIC (EUROPE)*; 2018. p. 1–61. Available from: http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9781786343635_0001
 29. Shinde SS, Bansode RA, Bhosale CH, Rajpure KY. Physical properties of hematite α - Fe_2O_3 thin films: application to photoelectrochemical solar cells. *J Semicond.* 2011 Jan;32(1):013001. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1674-4926/32/1/013001>
 30. Hankin A, Bedoya-Lora FE, Alexander JC, Regoutz A, Kelsall GH. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. *J Mater Chem A.* 2019;7(45):26162–76. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TA09569A>
 31. Mohanty B, Bhanja P, Jena BK. An overview on advances in design and development of materials for electrochemical generation of hydrogen and oxygen. *Mater Today Energy.* 2022 Jan;23:100902. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468606921002677>
 32. Fouad DE, Zhang C, El-Didamony H, Yingnan L, Mekuria TD, Shah AH. Improved size, morphology and crystallinity of hematite (α - Fe_2O_3) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor. *Results Phys.* 2019 Mar;12:1253–61. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211379718329978>
 33. Lu Y, Hu S, Liang Z, Zhu M, Wang Z, Wang X, et al. Incorporation of Pb(II) into hematite during ferrihydrite transformation. *Environ Sci Nano* [Internet]. 2020;7(3):829–41. Available from: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C9EN01355E>
 34. Atabaev TS. Facile hydrothermal synthesis of flower-like hematite microstructure with high photocatalytic properties. *J Adv Ceram.* 2015 Mar 31;4(1):61–4. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s40145-015-0133-5>
 35. Lo Vecchio C, Trocino S, Campagna Zignani S, Baglio V, Carbone A, Díez García MI, et al. Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting at Hematite Photoanodes by Effect of a NiFe-Oxide co-Catalyst. *Catalysts.* 2020 May 9;10(5):525. Available from: <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/5/525>

36. Murphy A, Barnes P, Randeniya L, Plumb I, Grey I, Horne M, et al. Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes. *Int J Hydrogen Energy*. 2006 Nov;31(14):1999–2017. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319906000632>
37. Si W, Haydous F, Babic U, Pergolesi D, Lippert T. Suppressed Charge Recombination in Hematite Photoanode via Protonation and Annealing. *ACS Appl Energy Mater*. 2019 Aug 26;2(8):5438–45. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.9b00420>
38. Bassi PS, Gurudayal, Wong LH, Barber J. Iron based photoanodes for solar fuel production. *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(24):11834. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp55174a>
39. Li C, Luo Z, Wang T, Gong J. Surface, Bulk, and Interface: Rational Design of Hematite Architecture toward Efficient Photo-Electrochemical Water Splitting. *Adv Mater*. 2018 Jul 11;30(30). Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201707502>
40. Li F, Jian J, Wang S, Zhang Z, Jia L, Guan X, et al. TiO₂ passivation layers with laser derived p-n heterojunctions enable boosted photoelectrochemical performance of α -Fe₂O₃ photoanodes. *Chem Eng J*. 2023 Apr;461:141872. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894723006034>
41. Liu X, Wang P, Liang X, Zhang Q, Wang Z, Liu Y, et al. Research progress and surface/interfacial regulation methods for electrophotocatalytic hydrogen production from water splitting. *Mater Today Energy*. 2020 Dec;18:100524. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S246860692030143X>
42. Alexander BD, Kulesza PJ, Rutkowska I, Solarska R, Augustynski J. Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production. *J Mater Chem*. 2008;18(20):2298. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b718644d>
43. Freitas ALM, Souza FL. Synergetic effect of Sn addition and oxygen-deficient atmosphere to fabricate active hematite photoelectrodes for light-induced water splitting. *Nanotechnology*. 2017 Nov 10;28(45):454002. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/aa8b5d>
44. Chen YJ, Chen LY. Effect of Morphology Control on Hematite Nanostructures for Solar Water Splitting. *Energy Procedia*. 2014;61:2046–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610214031014>
45. Tofanello A, Shen S, de Souza FL, Vayssieres L. Strategies to improve the photoelectrochemical performance of hematite nanorod-based photoanodes. *APL Mater*. 2020 Apr 1;8(4). Available from: <https://pubs.aip.org/apm/article/8/4/040905/123083/Strategies-to-improve-the-photoelectrochemical>
46. Mao A, Shin K, Kim JK, Wang DH, Han GY, Park JH. Controlled Synthesis of Vertically Aligned Hematite on Conducting Substrate for Photoelectrochemical Cells: Nanorods versus Nanotubes. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2011 Jun 22;3(6):1852–8. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am200407t>
47. Chen D, Liu Z, Guo Z, Ruan M, Yan W. 3D Branched Ca-Fe₂O₃/Fe₂O₃ Decorated with Pt and Co-Pi: Improved Charge-Separation Dynamics and

- Photoelectrochemical Performance. *ChemSusChem*. 2019 Jul 19;12(14):3286–95. Available from: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201901331>
48. Wu F, Xie J, You Y, Zhao Z, Wang L, Chen X, et al. Cobalt Metal–Organic Framework Ultrathin Cocatalyst Overlayer for Improved Photoelectrochemical Activity of Ti-Doped Hematite. *ACS Appl Energy Mater*. 2020 May 26;3(5):4867–76. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.0c00465>
 49. Simfukwe J, Mapasha RE, Braun A, Diale M. Exploring the stability and electronic properties of Zn-doped hematite surfaces for photoelectrochemical water splitting. *J Phys Chem Solids*. 2020 Jan;136:109159. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369719308029>
 50. Lu C, Zhang D, Wu Z, Zhao X, Feng K, Zhang G, et al. Hetero phase modulated hematite photoanodes for practical solar water splitting. *Appl Catal B Environ*. 2023 Aug;331:122695. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337323003387>
 51. Li S, Xu W, Meng L, Tian W, Li L. Recent Progress on Semiconductor Heterojunction-Based Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting. *Small Sci*. 2022 May 13;2(5):2100112. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smssc.202100112>
 52. Malviya KD, Dotan H, Shlenkevich D, Tsyganok A, Mor H, Rothschild A. Systematic comparison of different dopants in thin film hematite (α -Fe₂O₃) photoanodes for solar water splitting. *J Mater Chem A*. 2016;4(8):3091–9. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA07095C>
 53. Soares MRS, Costa CAR, Lanzoni EM, Bettini J, Ramirez CAO, Souza FL, et al. Unraveling the Role of Sn Segregation in the Electronic Transport of Polycrystalline Hematite: Raising the Electronic Conductivity by Lowering the Grain-Boundary Blocking Effect. *Adv Electron Mater*. 2019 Jun 8;5(6):1900065. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aelm.201900065>
 54. de Lima FC, Schleder GR, Souza Junior JB, Souza FL, Destro FB, Miwa RH, et al. Unveiling the dopant segregation effect at hematite interfaces. *Appl Phys Lett*. 2021 May 17;118(20). Available from: <https://pubs.aip.org/apl/article/118/20/201602/40343/Unveiling-the-dopant-segregation-effect-at>
 55. Li M, Yang Y, Ling Y, Qiu W, Wang F, Liu T, et al. Morphology and Doping Engineering of Sn-Doped Hematite Nanowire Photoanodes. *Nano Lett*. 2017 Apr 12;17(4):2490–5. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.7b00184>
 56. Koh TS, Anushkaran P, Chae WS, Lee HH, Choi SH, Jang JS. Gradient Si- and Ti-doped Fe₂O₃ hierarchical homojunction photoanode for efficient solar water splitting: Effect of facile microwave-assisted growth of Si-FeOOH on Ti-FeOOH nanocorals. *J Energy Chem*. 2023 Feb;77:27–37. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S209549562200568X>
 57. Montemor MF. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surf Coatings Technol*. 2014 Nov;258:17–37. Available from:

- <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214005428>
58. Hu X, Huang J, Cao Y, He B, Cui X, Zhu Y, et al. Photothermal-boosted polaron transport in Fe₂O₃ photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. *Carbon Energy*. 2023 Sep 17;5(9). Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cey2.369>
 59. SOUZA FL. Sunlight-driven water splitting using hematite nanorod photoelectrodes. *An Acad Bras Cienc*. 2018;90(1 suppl 1):745–62. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0001-37652018000200745&lng=en&tlng=en
 60. Ye KH, Hu P, Liu K, Tang S, Huang D, Lin Z, et al. New Findings for the Much-Promised Hematite Photoanodes with Gradient Doping and Overlayer Elaboration. *Sol RRL*. 2022 Jun 3;6(6):2100701. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/solr.202100701>
 61. Smart TJ, Baltazar VU, Chen M, Yao B, Mayford K, Bridges F, et al. Doping Bottleneck in Hematite: Multipole Clustering by Small Polarons. *Chem Mater*. 2021 Jun 22;33(12):4390–8. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.1c00304>
 62. Tian CM, Li WW, Lin YM, Yang ZZ, Wang L, Du YG, et al. Electronic Structure, Optical Properties, and Photoelectrochemical Activity of Sn-Doped Fe₂O₃ Thin Films. *J Phys Chem C*. 2020 Jun 11;124(23):12548–58. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c02875>
 63. Subramanian A, Gracia-Espino E, Annamalai A, Lee HH, Lee SY, Choi SH, et al. Effect of tetravalent dopants on hematite nanostructure for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Appl Surf Sci*. 2018 Jan;427:1203–12. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433217326570>
 64. Bedin KC, Mouriño B, Rodríguez-Gutiérrez I, Junior JBS, Santos GT dos, Bettini J, et al. Solution chemistry back-contact FTO/hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation. *Chinese J Catal*. 2022 May;43(5):1247–57. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872206721639736>
 65. Prakash, Satya et al. *Advanced Inorganic Chemistry-Volume I*. S. Chand Publishing, 2000.
 66. da Silva AL, Muche DNF, Caliman LB, Bettini J, Castro RHR, Navrotsky A, et al. TiO₂ Surface Engineering to Improve Nanostability: The Role of Interface Segregation. *J Phys Chem C*. 2019 Feb 28;123(8):4949–60. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b12160>
 67. F.L. Souza, K.C. Bedin. Processo de produção de óxidos a partir de soluções poliméricas contendo um ou mais cátions, composição de óxidos e processo de deposição de filme sobre substrato. BR 1020230053726. Invention Patent (pending) depositado por centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). 2023.
 68. Sivula K. Mott–Schottky Analysis of Photoelectrodes: Sanity Checks Are Needed. *ACS Energy Lett*. 2021 Jul 9;6(7):2549–51. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.1c01245>
 69. Ponomarev EA, Peter LM. A generalized theory of intensity modulated photocurrent

- spectroscopy (IMPS). *J Electroanal Chem.* 1995 Oct;396(1–2):219–26. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022072895041155>
70. Santos AMS, Rodríguez-Gutiérrez I, Morishita GM, Lopes RM, Souza FL. Charge dynamics in semiconductors for photoelectrochemical water splitting. *Mater Lett.* 2024 Feb;357:135781. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X23019663>
 71. Rodríguez-Gutiérrez, Ingrid Gradalupe. Metal oxides for solar water splitting: analysis of the charge carrier dynamics at the semiconductor/electrolyte interface = Óxidos de metales para la descomposición solar del agua: análisis de la dinámica de portadores de carga en la interfase semiconductor-electrolito. 2019. Tese (Doutorado em ciências) - Centro de investigación y de Estudios Avanzados Del Instituto Politécnico Nacional - Mérida, Yucantán.
 72. Kay A, Cesar I, Grätzel M. New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured α -Fe₂O₃ Films. *J Am Chem Soc.* 2006 Dec 1;128(49):15714–21. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja064380l>
 73. Iordanova N, Dupuis M, Rosso KM. Charge transport in metal oxides: A theoretical study of hematite α -Fe₂O₃. *J Chem Phys.* 2005 Apr 8;122(14):144305. Available from: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/914270>
 74. Castro RHR. Interfacial energies in nanocrystalline complex oxides. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 2021 Jun;25(3):100911. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028621000140>
 75. de Faria DLA, Venâncio Silva S, de Oliveira MT. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J Raman Spectrosc.* 1997 Nov;28(11):873–8. Available from: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B)
 76. Chernyshova I V., Hochella Jr MF, Madden AS. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition. *Phys Chem Chem Phys.* 2007;9(14):1736. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b618790k>
 77. Reticcioli M, Diebold U, Kresse G, Franchini C. Small Polarons in Transition Metal Oxides. In: *Handbook of Materials Modeling*. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 1–39. Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-50257-1_52-1
 78. Ma H, Chen W, Fan Q, Ye C, Zheng M, Wang J. Regulating Sn self-doping and boosting solar water splitting performance of hematite nanorod arrays grown on fluorine-doped tin oxide via low-level Hf doping. *J Colloid Interface Sci.* 2022 Nov;625:585–95. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979722010347>
 79. Silva Neto PC, Ramirez DA, Terto AR, Santos JYE, Santos JCV Dos, Mendes FMT, et al. Effect of hafnium addition on structure, wear resistance and high temperature oxidation of MOSx thin films. *Surf Coatings Technol.* 2021 Jun;415:127097. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897221002711>
 80. Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Appl Surf Sci.* 2008 Feb;254(8):2441–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433207013748>

81. Wang Z, Mao X, Chen P, Xiao M, Monny SA, Wang S, et al. Understanding the Roles of Oxygen Vacancies in Hematite-Based Photoelectrochemical Processes. *Angew Chemie*. 2019 Jan 21;131(4):1042–6. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.201810583>
82. Zandi O, Hamann TW. The potential versus current state of water splitting with hematite. *Phys Chem Chem Phys*. 2015;17(35):22485–503. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CP04267D>
83. Pankove JI, Kiewit DA. Optical Processes in Semiconductors. *J Electrochem Soc*. 1972;119(5):156C. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2404256>
84. Morishita GM, Rodríguez-Gutiérrez I, Castro RHR, Souza FL. Hafnium boosts charge carrier dynamics in hematite for improved solar water splitting. *Mater Lett*. 2023 Jun;340:134176. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X23003610>
85. Ravishankar S, Bisquert J, Kirchartz T. Interpretation of Mott–Schottky plots of photoanodes for water splitting. *Chem Sci*. 2022;13(17):4828–37. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1SC06401K>
86. Garcia-Torregrosa I, Wijten JHJ, Zaroni S, Oropeza FE, Hofmann JP, Hensen EJM, et al. Template-Free Nanostructured Fluorine-Doped Tin Oxide Scaffolds for Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019 Oct 9;11(40):36485–96. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b05176>
87. Ahmed MG, Zhang M, Tay YF, Chiam SY, Wong LH. Surface Modification of Hematite Photoanodes with CeO_x Cocatalyst for Improved Photoelectrochemical Water Oxidation Kinetics. *ChemSusChem*. 2020 Oct 21;13(20):5489–96. Available from: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.202001135>
88. Du Q, Guan Y, Deng Q, Wang S, Li Z, He H, et al. Mg-Doped Hematite Nanoparticle Arrays Coated with CoPi Thin Films for Solar Water Oxidation. *ACS Appl Nano Mater*. 2023 Jul 14;6(13):12459–69. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.3c02175>
89. Singh A, Tejasvi R, Karmakar S, Basu S. α -Fe₂O₃ nanorods decorated with NiMnO₃ co-catalyst as photoanode for enhanced oxygen evolution reaction in photoelectrochemical water splitting. *Mater Today Commun*. 2021 Jun;27:102231. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352492821002233>
90. Lv X, Zhang G, Wang M, Li G, Deng J, Zhong J. How titanium and iron are integrated into hematite to enhance the photoelectrochemical water oxidation: a review. *Phys Chem Chem Phys*. 2023;25(3):1406–20. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D2CP04969D>
91. Zhang H, Li D, Byun WJ, Wang X, Shin TJ, Jeong HY, et al. Gradient tantalum-doped hematite homojunction photoanode improves both photocurrents and turn-on voltage for solar water splitting. *Nat Commun*. 2020 Sep 15;11(1):4622. Available from: <https://www.nature.com/articles/s41467-020-18484-8>
92. Singh AP, Tossi C, Tittonen I, Hellman A, Wickman B. Synergies of co-doping in ultra-thin hematite photoanodes for solar water oxidation: In and Ti as representative case. *RSC Adv*. 2020;10(55):33307–16. Available from:

<http://xlink.rsc.org/?DOI=D0RA04576D>

93. Dhandole LK, Koh TS, Anushkaran P, Chung HS, Chae WS, Lee HH, et al. Enhanced charge transfer with tuning surface state in hematite photoanode integrated by niobium and zirconium co-doping for efficient photoelectrochemical water splitting. *Appl Catal B Environ.* 2022 Oct;315:121538. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337322004799>
94. Kang K, Zhang H, Kim JH, Byun WJ, Lee JS. An in situ fluorine and ex situ titanium two-step co-doping strategy for efficient solar water splitting by hematite photoanodes. *Nanoscale Adv.* 2022;4(6):1659–67. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D2NA00029F>
95. Rudatis P, Hrubesch J, Kremshuber S, Apaydin DH, Eder D. Enhanced Oxygen Evolution Reaction Activity in Hematite Photoanodes: Effect of Sb-Li Co-Doping. *ACS Omega.* 2023 Jan 17;8(2):2027–33. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c05241>
96. Pires FA, dos Santos GT, Bettini J, Costa CAR, Gonçalves R V., Castro RHR, et al. Selective placement of modifiers on hematite thin films for solar water splitting. *Sustain Energy Fuels.* 2023;7(20):5005–17. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D3SE00998J>
97. Verissimo NC, Pires FA, Rodríguez-Gutiérrez I, Bettini J, Fiuza TER, Biffe CA, et al. Dual modification on hematite to minimize small polaron effects and charge recombination for sustainable solar water splitting. *J Mater Chem A.* 2024; Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D3TA07721G>
98. Ruoko TP, Hiltunen A, Iivonen T, Ulkuniemi R, Lahtonen K, Ali-Löytty H, et al. Charge carrier dynamics in tantalum oxide overlayers and tantalum doped hematite photoanodes. *J Mater Chem A.* 2019;7(7):3206–15. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8TA09501A>
99. Montahaei R, Seyyed Ebrahimi SA, Yourdkhani A, Poursalehi R. Photoelectrochemical properties of butane flame-treated niobium-doped hematite thin films grown by the liquid-phase deposition method. *J Alloys Compd.* 2022 Feb;894:162428. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583882103838X>
100. Lima BR, Rodriguez-Gutierrez I, Verissimo NC, Albuquerque Â, Santos GT, Bettini J, et al. Unraveling the impact of tetravalent and pentavalent ions on the charge dynamics of hematite photoelectrodes for solar water splitting. *Mater Today Chem.* 2023 Dec;34:101784. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468519423004111>
101. Cai J, Xu L, Tang X, Kong L, Wang J, Wang R, et al. Role of lithium doping on α -Fe₂O₃ photoanode for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *J Alloys Compd.* 2022 Sep;915:165349. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838822017406>
102. Li L, Liang P, Liu C, Zhang H, Mitsuzaki N, Chen Z. Preparation of Zn-modified hematite from ZnFe alloy film for photoelectrochemical water splitting. *J Alloys Compd.* 2019 Aug;797:222–30. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838819317372>

103. Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LWM, Gerson AR, Smart RSC. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl Surf Sci.* 2011 Jan;257(7):2717–30. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433210014170>
104. Özer N, Rubin MD, Lampert CM. Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering A comparison. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 1996 Aug;40(4):285–96. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0927024895001476>
105. Zhang H, Park JH, Byun WJ, Song MH, Lee JS. Activating the surface and bulk of hematite photoanodes to improve solar water splitting. *Chem Sci.* 2019;10(44):10436–44. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9SC04110A>
106. Souza Junior JB, Souza FL, Vayssieres L, Varghese OK. On the relevance of understanding and controlling the locations of dopants in hematite photoanodes for low-cost water splitting. *Appl Phys Lett.* 2021 Nov 15;119(20). Available from: <https://pubs.aip.org/apl/article/119/20/200501/1065135/On-the-relevance-of-understanding-and-controlling>

Apêndice A – Capítulo II

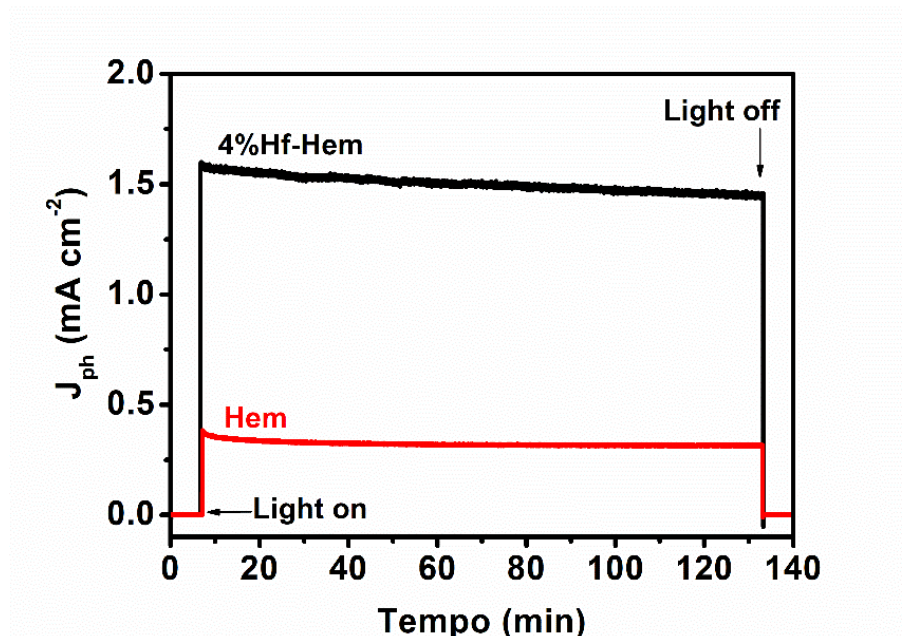


Figura A1: Cronoamperometria com potencial aplicado de 1,23 V_{RHE} sob iluminação solar simulada (AM 1,5 – 100 mW cm^{-2}) em eletrólito NaOH 1M, para fotoeletrodos de hematita pura e hematita dopada com 4,0% de Hf^{4+} .

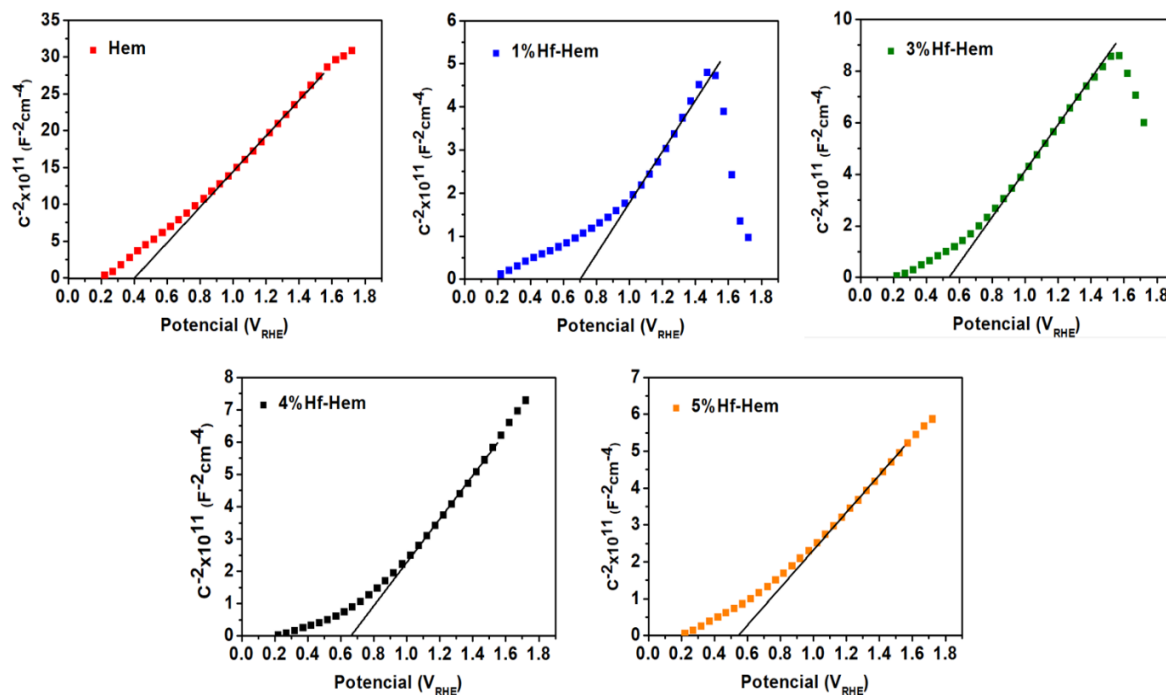


Figura A2. Gráfico de Mott-Schottky para os fotoeletrodos de hematita pura e hematita modificada com diferentes concentrações de Hf^{4+} . Registrados na frequência de 1 kHz com um potencial variável de -0,75 a 0,75 vs. Ag/AgCl, convertido para eletrodo reversível de hidrogênio.

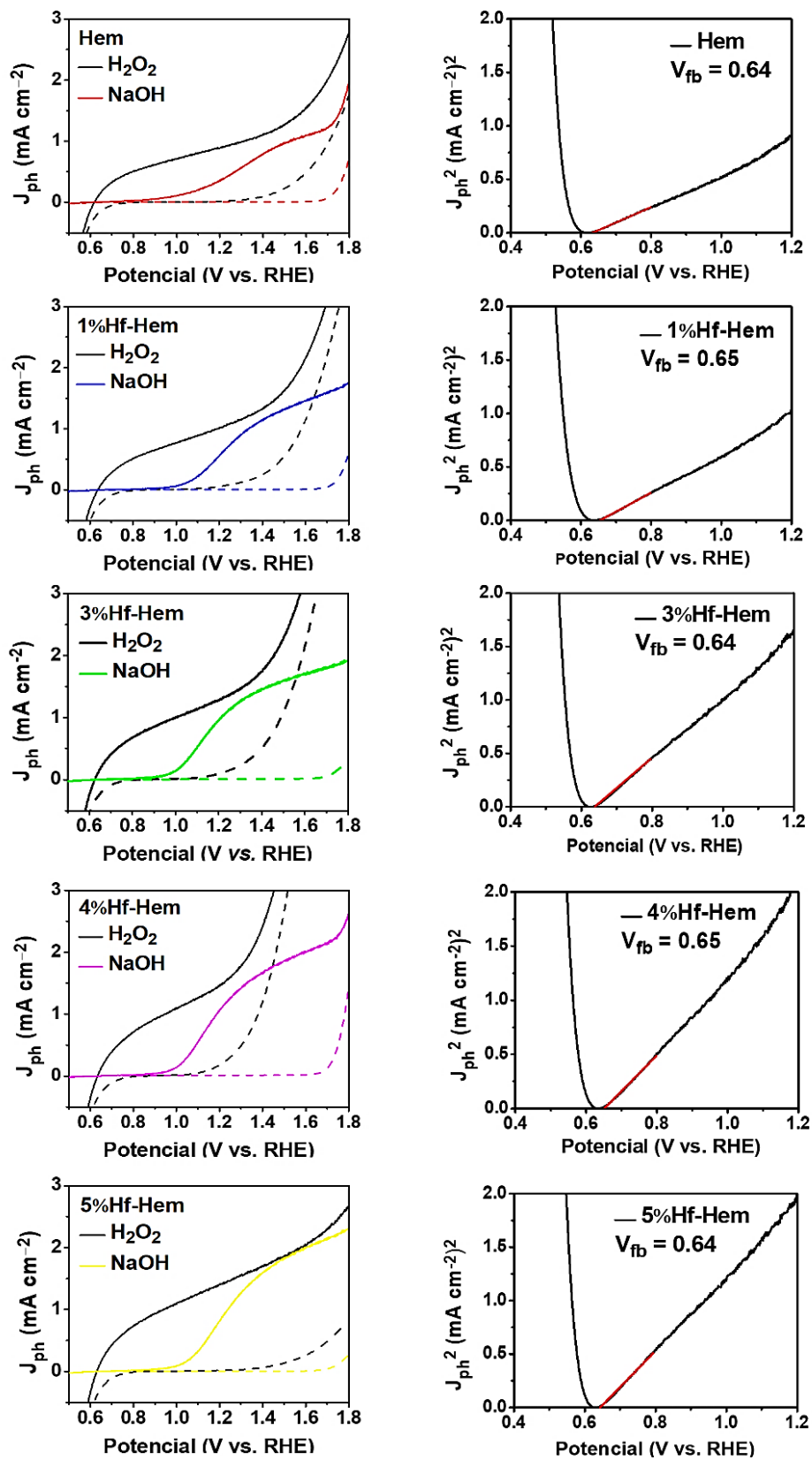


Figura A3: Curvas de densidade de fotocorrente sob iluminação utilizando como eletrólito solução aquosa de NaOH 1M com e sem H₂O₂ 0,5M para todos os materiais sintetizados.

APÊNDICE B – Capítulo III

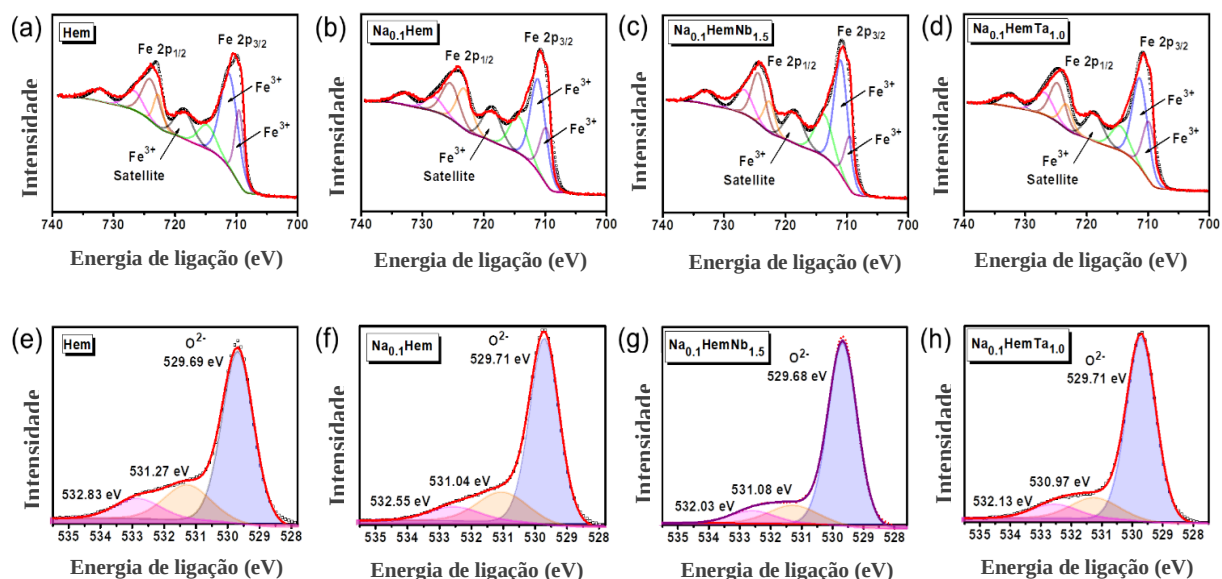


Figura B1: Espectros de alta resolução de Espectroscopia de fotoelétrons de raio X (XPS) deconvoluidos (a-d) Fe 2p e (e-h) O 1s de fotoanodos de hematita modificada com Na/Nb (NaHemNb) e hematita modificada com Na/Ta (NaHemTa).

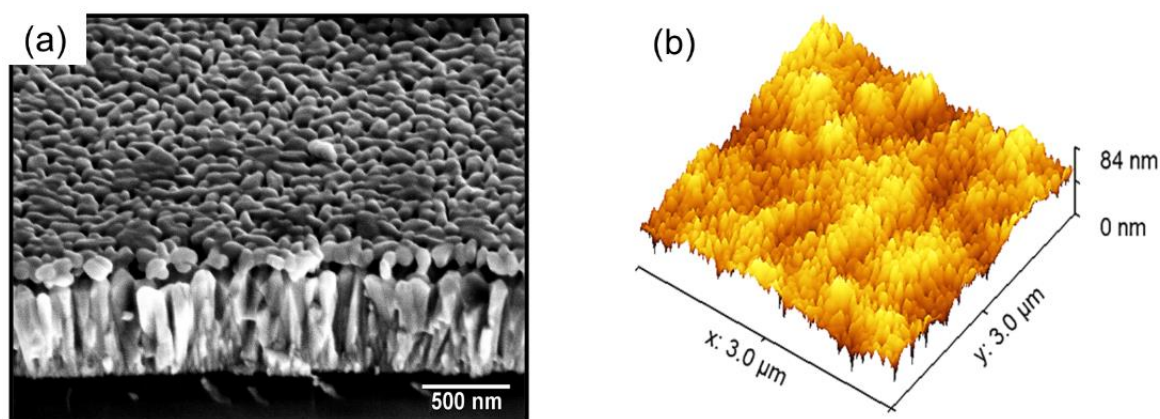


Figura B2: (a) Imagem de corte transversal do fotoeletrodo de hematita pura obtido por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e (b) mapa topográfico gerados por microscopia de força atômica (AFM) do filme de hematita pura. Óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi o substrato utilizado para a fabricação dos eletrodos.

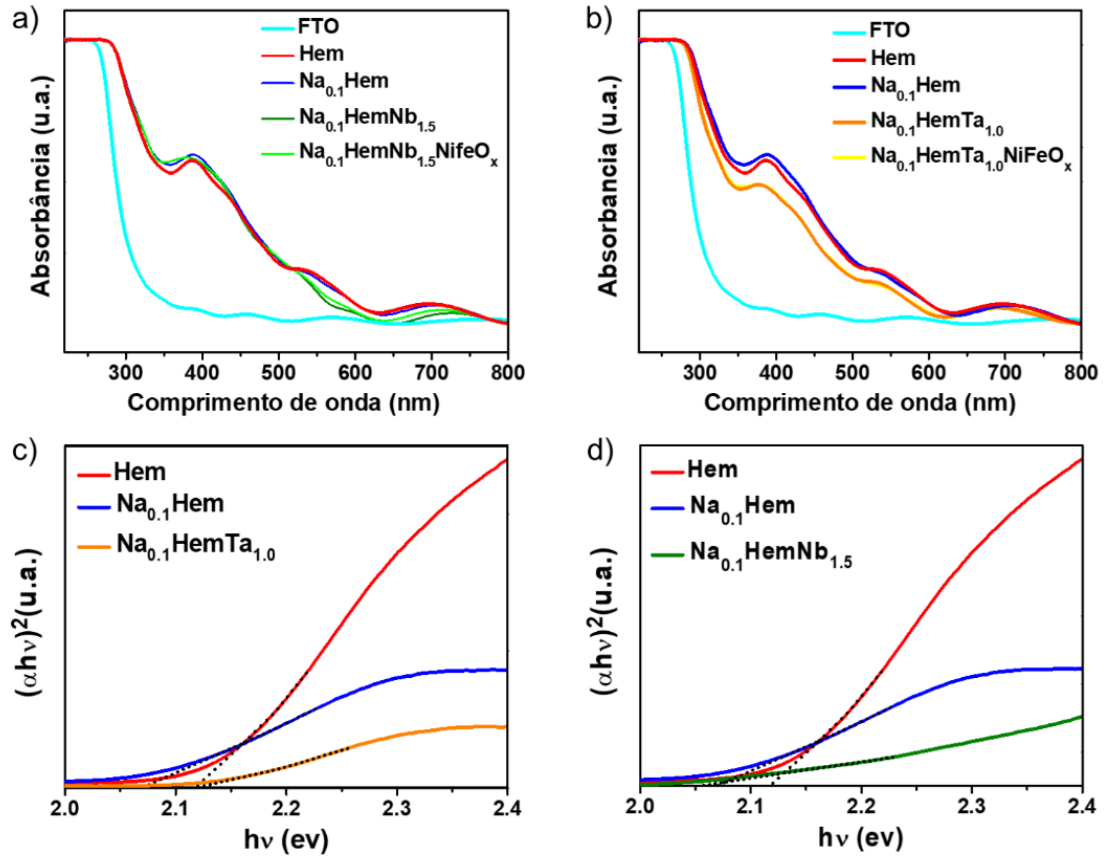


Figura B3: Perfis de absorbância do substrato FTO e dos fotoeletrodos (a) dopados com Na^+ e Ta^{5+} e (b) dopados com Na^+ e Nb^{5+} . Gráficos Tauc dos fotoanodos Hem, $\text{Na}_{0.1}\text{HemTa}_{1.0}$ e $\text{Na}_{0.1}\text{HemNb}_{1.5}$ com ajustes lineares extrapolados. As intercepções dos ajustes lineares em $y = 0$ indicam os valores estimados de *band gap* óptico para os fotoanodos.

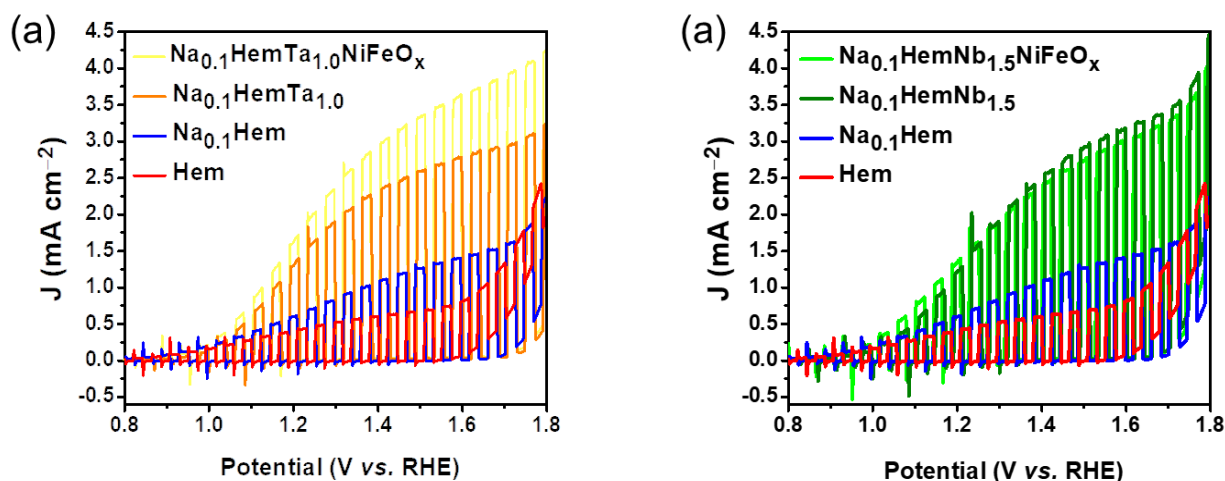


Figura B4: Voltamogramas de varredura linear com iluminação transiente para fotoeletrodos de hematita pura (Hem), (a) hematita dopada com Na^+ e Ta^{5+} ($\text{Na}_x\text{HemTa}_y$) e (b) hematita dopada com Na^+ e Nb^{5+} ($\text{Na}_x\text{HemNb}_y$), sob iluminação AM1.5G 100 mW cm^{-2} em eletrólito de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

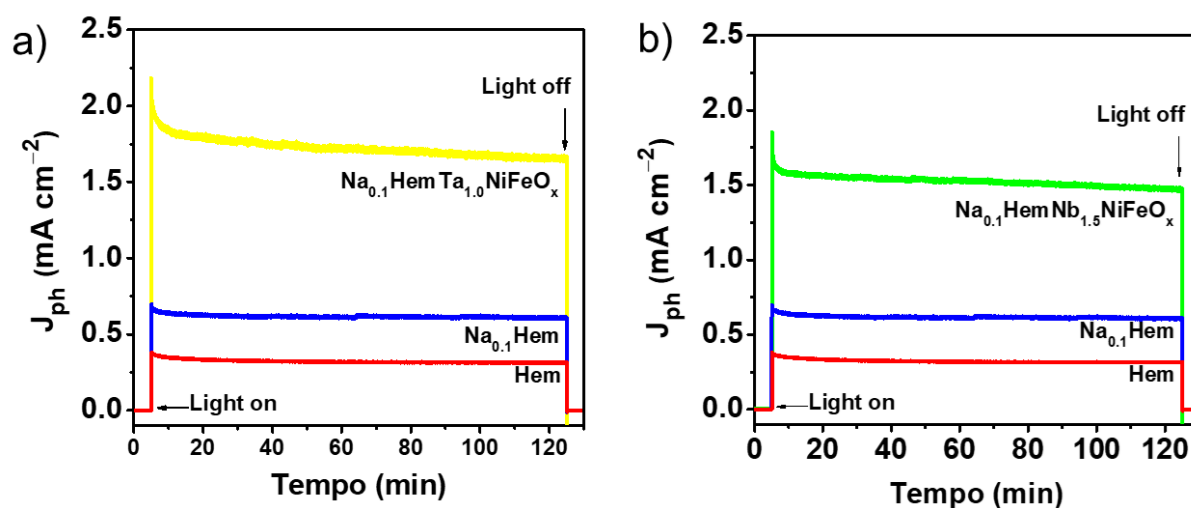


Figura B5: Medidas de cronoamperometria a $1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ sob iluminação solar simulada de 100 mW cm^{-2} , durante 3 horas ininterruptas, para hematita pura, $\text{Na}_{0.1}\text{Hem}$ e os fotoanodos otimizados, $\text{Na}_{0.1}\text{HemNb}_{1.5}\text{NiFeO}_x$ e $\text{Na}_{0.1}\text{HemTa}_{1.0}\text{NiFeO}_x$.

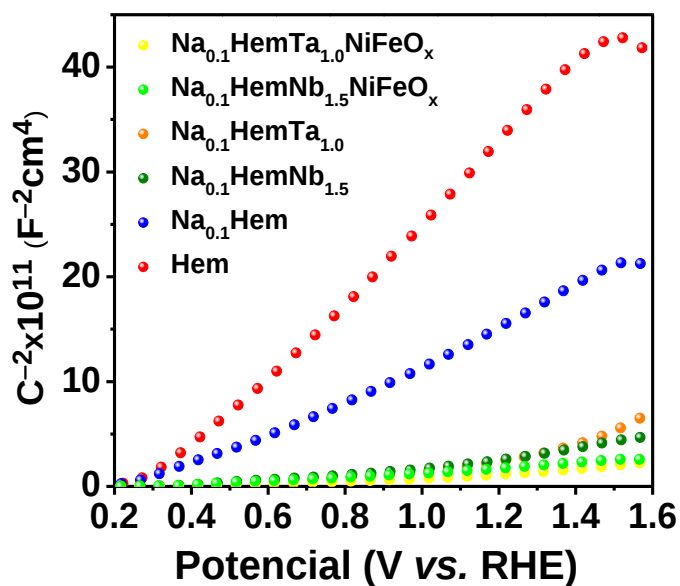


Figura B6: Gráficos de Mott-Schottky na frequência de 1 kHz em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e com potencial variável de 0,2 - 1,8 V_{RHE}.

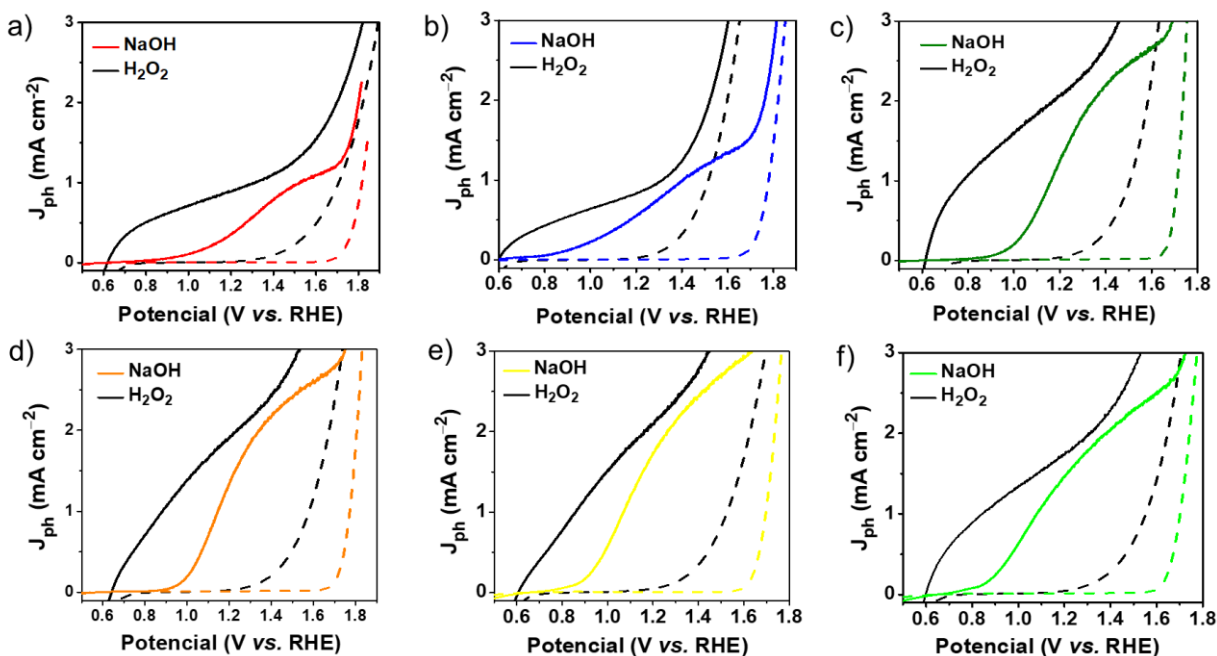


Figura B7: Perfis de densidade de fotocorrente de voltametria linear dos fotoeletrodos sob iluminação solar simulada 100 mW cm⁻² AM1.5G em NaOH 1 mol L⁻¹ (curvas coloridas) e em

NaOH 1M + H₂O₂ 0,5M (curvas pretas) do eletrodo de (a) hematita pura; (b) hematita dopada com Na⁺; (c-f) hematita dopada com Na⁺ e Nb⁵⁺; (d-e) hematita dopada com Na⁺ e Ta⁵⁺.

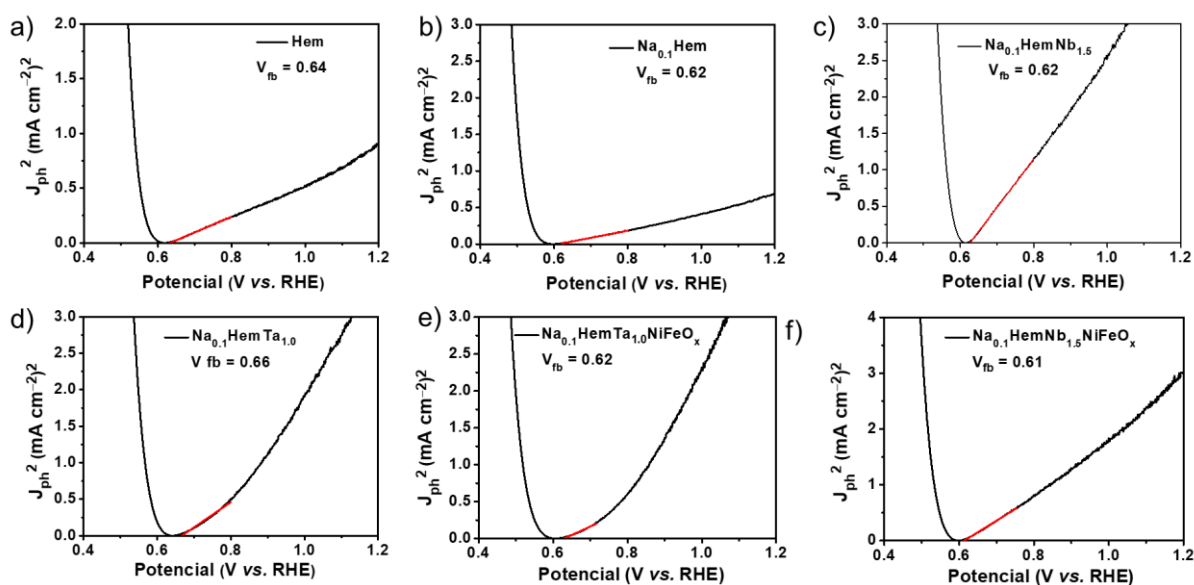


Figura B8: Potencial de banda plana (V_{fb}) estimado a partir de voltamogramas de varredura linear medidos em solução de NaOH 1M + H₂O₂ 0,5M.

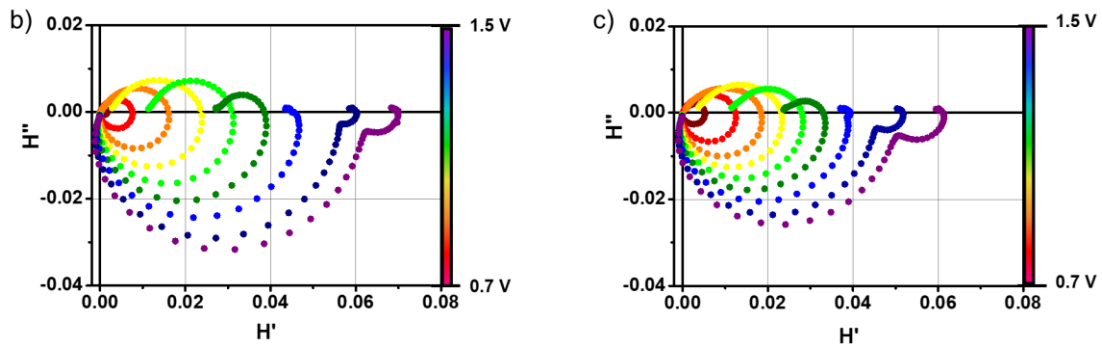


Figura B9: Gráficos de espectroscopia de fotocorrente modulada por intensidade (IMPS) dos fotoeletrodos otimizados (a) $\text{Na}_{0.1}\text{HemTa}_{1.0}\text{NiFeO}_x$ e (c) $\text{Na}_{0.1}\text{HemNb}_{1.5}\text{NiFeO}_x$ obtidos no intervalo de potencial de 0,7 V a 1,4 V vs. RHE, medido sob Iluminação monocromática ($\lambda = 470 \text{ nm}$) de 30 mW cm^{-2} em eletrólito $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

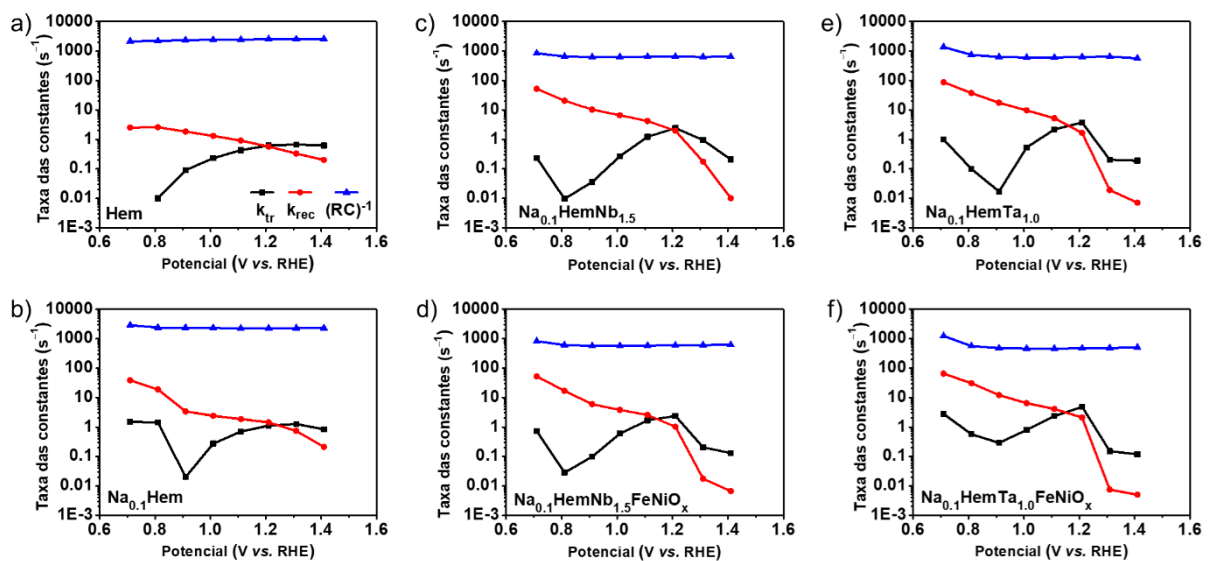


Figura B10: Gráficos das constantes de transferência de carga (k_{tr}), constante de recombinação de superfície (k_{rec}) e constante de célula de tempo $(RC)^{-1}$ obtidas a partir dos espectros de IMPS.