



**SOFIA BALDONI BAÚTI**

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES  
OPTOELETRÔNICAS DE FOTOELETRODOS  
A BASE DE HEMATITA PARA APLICAÇÃO  
NA QUEBRA FOTOCATALÍTICA DA  
MOLÉCULA DE ÁGUA**

**LAVRAS – MG**

**2022**

**SOFIA BALDONI BAÚTI**

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES  
OPTOELETRÔNICAS DE FOTOELETRODOS A  
BASE DE HEMATITA PARA APLICAÇÃO NA  
QUEBRA FOTOCATALÍTICA DA MOLÉCULA  
DE ÁGUA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Materiais, para obtenção do título de Bacharela.

Prof. Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo  
Orientador

Dra. Karen Cristina Bedin  
Co-orientadora

**LAVRAS – MG  
2022**

**SOFIA BALDONI BAÚTI**

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES  
OPTOELETRÔNICAS DE FOTOELETRODOS A  
BASE DE HEMATITA PARA APLICAÇÃO NA  
QUEBRA FOTOELETROCATALÍTICA DA  
MOLÉCULA DE ÁGUA**

**OPTIMIZATION OF THE OPTOELECTRONIC  
PROPERTIES OF HEMATITE-BASED  
PHOTOELECTRODES FOR APPLICATION IN  
PHOTOELECTROCATALYTIC WATER  
SPLITTING**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Materiais, para obtenção do título de Bacharela.

APROVADA em 09 de novembro de 2022

Dra. Fabiana da Silva Felix UFLA

Dr. Júlio César Ugucioni UFLA

Prof. Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo  
Orientador

Dra. Karen Cristina Bedin  
Co-orientadora

**LAVRAS – MG  
2022**

*Dedico ao meu avô, Moisés Baúti.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha mãe, Jane, pelo esforço que fez durante toda a minha vida para me proporcionar condições de buscar pelo que acredito, por todo o carinho e palavras de conforto nos momentos mais importantes.

Ao meu pai, Guilherme, por se inserir na minha vida, sempre me fazer acreditar no meu potencial para ir atrás dos meus ideais e por comemorar minhas vitórias com tanto entusiasmo e sensibilidade.

Agradeço ao meu orientador, Leonardo, por me propiciar meios de expandir e aplicar meu conhecimento ao longo da minha graduação, por confiar nas minhas ideias e por fazer deste um caminho leve, de aprendizado e muito retorno positivo.

À minha coorientadora, Karen, por todo o acolhimento em uma etapa tão distinta da minha vida, por se tornar uma amiga e um exemplo de profissional. Agradeço enormemente pelas discussões tão ricas sobre a temática deste trabalho e por outras mais.

Ao pesquisador Flávio Leandro de Souza por me viabilizar espaço em seu grupo de pesquisa e me auxiliar a aguçar meu senso crítico.

Aos demais professores que integraram minha trajetória acadêmica e me fizeram apaixonada pela pesquisa, especialmente aos professores Júlio César Ugucioni e Alfredo Rodrigues de Sena Neto, que me instruíram tão bem durante meus trabalhos de iniciação científica.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais – CNPEM – por fomentar o grupo de pesquisa ao qual me integrei e ser um ambiente tão promissor para pesquisa científica de excelência.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que conheci na minha trajetória e que me impulsionaram a me desenvolver profissionalmente e pessoalmente. Há beleza o bastante para fazer do mundo um lugar melhor, e acredito que o conhecimento é um dos caminhos mais belos a ser trilhado.

## Resumo

A fim de contribuir com os estudos que tangem a busca por fontes de energia renováveis, o presente trabalho centra-se no desenvolvimento de filmes nanoestruturados a base de ferro na fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita modificada com zircônio em diferentes espessuras para utilização como fotoanodos no processo de produção de hidrogênio a partir da fotoeletrocatalise de moléculas de água. Este processo ocorre em uma célula fotoeletroquímica (PEC), que se baseia em dois eletrodos imersos em um eletrólito e conectados a um circuito externo, sendo pelo menos um deles um semiconductor fotoativo. Neste trabalho a hematita é estudada como semiconductor fotoativo para a reação de desprendimento de oxigênio ( $2\text{H}_2\text{O} + 4h^+ \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ ), a qual consiste no gargalo da produção de hidrogênio por necessitar de quatro buracos ( $h^+$ ) e maior potencial para ocorrer em relação à reação de redução ( $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ ). Recentemente, houve a otimização da síntese de filmes de hematita modificada com zircônio pelo grupo a partir da metodologia de precursores poliméricos e deposição via spin coating, resultando em um aumento de eficiência de destaque para tal rota. No entanto, apenas os efeitos da concentração do modificante foram investigados para os filmes de cerca de 100 nm, abrindo espaço para a investigação dos efeitos do aumento da espessura na performance. Neste sentido, o presente trabalho foca no estudo de espessura visando um aumento na área superficial dos filmes de hematita e absorção óptica como estratégias de aumento da eficiência. A síntese dos filmes de hematita parte de uma rota de precursores poliméricos baseada no método Pechini, seguida de uma etapa de concentração da solução polimérica e adição de zircônio como modificante, etapas consolidadas no grupo e, portanto, parâmetros fixos no desenvolvimento deste trabalho. Foram realizadas caracterizações morfológicas, ópticas e eletroquímicas a fim de delimitar a melhor diluição de álcoois para o precursor polimérico, e dadas as condições investigadas a diluição de maior eficiência foi de 1,5 mL de álcoois na solução, respeitando a estequiometria da síntese. De um modo geral, foi possível espessar os filmes a partir da metodologia empregada, porém o aumento de eficiência saturou na diluição de 1,5 mL para ambos os casos investigados, indicando ser esta a melhor razão de diluição dentre as estudadas.

## Abstract

In order to contribute to the studies in the search for renewable energy sources, the present work focuses on the development of thin films based on iron in the hematite phase ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and hematite modified with zirconium in different thicknesses for use in the hydrogen production process from the photoelectrocatalysis of water molecules. This process takes place in a photoelectrochemical cell (PEC cell), which is based on two electrodes immersed in an electrolyte and connected to an external electric circuit, and one of the electrodes is a photoactive semiconductor. In this work the hematite is developed as a photoactive semiconductor for the oxygen evolution reaction ( $2H_2O + 4h^+ \rightarrow 4H^+ + O_2$ ), which is the bottleneck of hydrogen production because it requires four holes ( $h^+$ ) and greater potential to occur in relation to reduction reaction ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ). Hematite, in particular, is a promising material for such application because its chemical stability in alkaline electrolyte, optical bandgap that allows it to absorb the region of visible sunlight and its extension as a mineral of the earth's crust. There are, however, intrinsic factors to hematite that limit its performance, being central points to low electrical conductivity, high recombination rate in the material and low reaction kinetics. The addition of a modifying agent intends to solve such problems which restrict PEC cell industrial applications. Recently, there was an optimization of the synthesis of hematite modified with zirconium by the group, from the methodology of polymeric precursors highlighted and deposition via spin coating, resulting in an increase in the efficiency of films made by this method. However, only the effects of the modificant concentration were investigated for films around 100 nm, opening space for the investigation of the effects of increasing thickness on performance. In this sense, the work focuses on the study of the thicknesses optimization to increase the surface area of hematite thin films and in the optical absorption as strategies for the efficiency increase. The synthesis of hematite films starts from a route of polymeric precursors based on the Pechini method, followed by a step of concentration of the polymeric solution and addition of zirconium as a modifier, steps consolidated in the group and, therefore, fixed parameters in the development of this work. Morphological, optical and electrochemical characterizations were carried out in order to define the best dilution of alcohols for the polymeric precursor, and under the conditions investigated, the dilution of greatest efficiency was 1,5 mL of alcohols in the solution, respecting the stoichiometry of the synthesis. In general, it was possible to thicken the films using the methodology, but the increase in efficiency stucked at 1,5 mL for both investigated cases, indicating that this is the best dilution ratio among the studied.

## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
2.	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	13
	2.1 O Hidrogênio .....	13
	2.2. Células Fotoeletroquímicas .....	14
	2.3 Semicondutores .....	15
	2.3.1 Hematita .....	19
	2.4 Estratégias para o Aumento de Eficiência .....	20
3.	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	24
	3.1 Materiais .....	24
	3.2 Métodos .....	24
	3.2.1 Preparo dos Substratos .....	24
	3.2.1.1 Limpeza dos Substratos .....	24
	3.2.1.2 Tratamento Térmico .....	25
	3.2.2 Síntese dos Eletrodos .....	25
	3.2.2.1 Preparo da Solução Polimérica Precursora de Hematita .....	25
	3.2.2.2 Concentração e Adição do Modificante .....	25
	3.2.2.3 Diluição da Solução Polimérica Concentrada e Modificada .....	26
	3.2.2.4 Deposição via <i>Spin Coating</i> .....	26
	3.2.2.5 Tratamentos Térmicos .....	27
	3.2.3 Caracterizações .....	27
	3.2.3.1 Espectrofotometria no Ultravioleta-Visível .....	27



3.2.3.2 Medidas Fotoeletroquímicas .....	27
3.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	28
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>29</b>
4.1 Espectrofotometria .....	29
4.2 Resposta Fotoeletroquímica .....	30
4.3 Cálculo de $J_{abs}$ e Eficiência Global.....	34
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	35
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>38</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>40</b>
<b>ANEXO I .....</b>	<b>43</b>
<b>ANEXO II .....</b>	<b>47</b>
<b>ANEXO III .....</b>	<b>50</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O estado de emergência climática mundial, historicamente fundamentado pela atividade antropogênica desde o período da Revolução Neolítica (10 mil anos a.C.) tem cada vez mais sido encarado como um desafio histórico central do século XXI, haja vista que após a implementação de sistemas de acumulação de capital – veementemente marcado pelas atividades industriais a partir da Revolução Industrial – a presença de atividades humanas tornou-se massiva e ecologicamente insustentável dada a elevada emissão de gases do efeito estufa, como CO<sub>2</sub>, CO e perfluorcarbonetos (PFC's) (LI, 2020). Não obstante, recursos minerais como o petróleo, carvão e gás natural sustentam o sistema energético mundial, e a queima desses recursos, classificados como fontes de energia não renováveis, não somente intensifica a emissão de gases poluentes como também desequilibra o sistema biosférico em razão da degradação ambiental que é gerada pela intensa exploração das reservas naturais (FRIELDLINGSTEIN, *et al.*, 2020).

Nesse contexto, a busca por fontes de energia renováveis que minimizem o impacto das atividades de produção humana em um contexto ambiental tem sido sustentada por diversas fontes de incentivo, organizações e empresas principalmente desde o Tratado de Paris. Este foi firmado em 2015 pela Convenção Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (CQNUMC) como parte das medidas para a redução dos efeitos das alterações climáticas, e isso tem sido feito principalmente com o intuito de desenvolver tecnologias de geração de energia sem emissão de carbono.

Uma dessas alternativas é a geração de hidrogênio (H<sub>2</sub>) como fonte energética, que é o elemento de menor peso molecular e potencial calorífico maior que qualquer outro combustível utilizado, com a vantagem de não provocar emissão de carbono. No entanto, a maior problemática da tecnologia comercialmente empregada nos dias de hoje é sua rota de obtenção, que ainda se pauta em gás natural por ser mais barata. A fim de contornar essa problemática, diversas alternativas de obtenção de hidrogênio verde, ou seja, ambientalmente amigáveis, têm sido propostas – com destaque para biofotólise, eletrólise, fonte nuclear e a fotoeletrocatalise, que é a rota explorada nesse projeto.

O princípio de funcionamento das células fotoeletroquímicas, as PECs, se baseia em dois eletrodos imersos em eletrólito, sendo pelo menos um deles um semicondutor fotoativo. Neste arranjo é possível que a energia solar captada seja transformada em energia química,

iniciando-se com a absorção de fótons de energia maior que a *bandgap* do semicondutor que excita elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando os buracos ocupando a primeira. Com a separação e transferência das cargas fotogeradas da superfície dos eletrodos para o eletrólito, ocorrem as reações redox de quebra das moléculas de água e consequente geração de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Vantagens deste dispositivo incluem o armazenamento dos gases gerados em diferentes compartimentos, a possibilidade de conversão de energia solar em elétrica ou química e uma estrutura simples, que necessita basicamente de um eletrodo fotoativo e um metálico (PESSOA, *et. al.*, 2015). Por outro lado, um dos pontos que restringem o escalonamento da geração de H<sub>2</sub> empregando as PECs são as reações que governam o processo, pois a reação de oxidação requer quatro buracos para produzir um mol de O<sub>2</sub>, enquanto a reação de redução emprega dois elétrons para a produção de H<sub>2</sub>. Além disso, é necessário um maior potencial eletroquímico para a geração do gás oxigênio, portanto é na geração deste gás que se encontra o entrave do processo.

Dada a limitação da reação de desprendimento de O<sub>2</sub>, o maior desafio da área é obter um fotoanodo que seja eficiente para tornar o processo escalonável. A busca centra-se principalmente em metais não nobres dado o intuito de fazer das PECs dispositivos eficientes e de baixo custo. Não obstante, o fotoanodo deve ser ativo em luz visível, ou seja, apresentar um *bandgap* na região do visível para que absorva a radiação solar. Para tanto os materiais semicondutores são os que melhor correspondem à faixa de *bandgap* necessária.

Um material que vem sendo explorado e melhorado para a aplicação como fotoanodo é a hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dada sua larga disponibilidade enquanto mineral natural, absorção de luz na faixa do visível, elevada eficiência teórica e estabilidade química em sistemas com pH altamente alcalino. Devido ao fato de que é um material de fácil obtenção, o custo atrelado é significativamente baixo, a hematita torna-se um material promissor para escalabilidade industrial. Contudo, há problemas intrínsecos à hematita que não permitem que o material alcance os valores de eficiência teórica, problemas os quais se relacionam à baixa condutividade da hematita, considerável recombinação de cargas e baixa difusão de buracos devido ao tempo de vida dos mesmos, além da lenta cinética de reação (TOFANELLO, *et al.*, 2020).

Dado esse cenário da hematita, o que se tem buscado é otimizar a resposta fotoeletroquímica do eletrodo a partir de parâmetros que a controlam. Em outras palavras, o que se almeja é aumentar a absorbância do material concomitantemente à condutividade elétrica, e meios para atingir esses objetivos são produzir nanomateriais, os quais permitem

melhor controle de morfologia e tamanho, além da adição de materiais modificantes na rede cristalina da hematita. Esses modificantes atuam de forma a gerar descontinuidades químicas e estruturais na hematita, o que faz com que ocorra significativa melhora na condutividade e nas propriedades de interface do eletrodo (JOY, MATHEW & GEORGE, 2018).

Dessa maneira, o presente estudo centra-se no desenvolvimento de filmes finos nanoestruturados de hematita e de hematita modificada com zircônio baseando-se no método Pechini e alterando as concentrações de solventes a fim de se obter soluções com diferentes viscosidades, gerando filmes de espessuras variáveis como uma maneira de buscar a otimização de eficiência dos eletrodos. Parte-se de um estudo recente com resultados relevantes para essa área de pesquisa, o qual investigou a otimização de produção dos filmes de hematita pelo método Pechini de modo a obter filmes de uma maneira simples e escalável (BEDIN, *et al.*, 2022). Como objetivos específicos do projeto tem-se a síntese de soluções precursoras poliméricas de hematita e hematita modificada com zircônia, deposição dos filmes via *spin coating*, caracterizações ópticas, elétricas e morfológicas dos filmes obtidos e avaliação da eficiência dos mesmos enquanto fotoanodos na quebra fotoeletroquímica da molécula de água assistida por luz solar.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 O Hidrogênio**

A busca por fontes energéticas eficientes que resolvam problemas ambientais como exploração de recursos naturais e emissão de poluentes são questões centrais da economia global e clima mundial. Dentre as alternativas exploradas, o gás hidrogênio se mostra cada vez mais como uma fonte energética atrativa, visto que a geração de energia por unidade de massa desse gás é cerca de 3 vezes maior do que dos combustíveis a base de hidrocarbonetos e sua queima gera apenas água como produto da reação com o oxigênio – o que o configura como uma fonte de energia limpa (MARQUES, STUMBO & CANELA, 2017).

Um dos pontos centrais da utilização de hidrogênio é que ele não é uma fonte de energia primária, ou seja, disponível na natureza. É preciso gerá-lo, armazená-lo e transportá-lo para que então possa ser utilizado como combustível ou fonte de energia elétrica (SÁ, CAMMAROTA & FERREIRA-LEITÃO, 2014). Muito tem sido discutido sobre tecnologias de desenvolvimento de hidrogênio, e em uma projeção global a médio prazo estima-se que 80% da fonte de energia do mundo seja pautada nesse vetor energético, dando início a uma Economia do Hidrogênio, termo cunhado por John Bockris que define um sistema econômico e industrial pautado na dominância de hidrogênio enquanto suprimento energético mundial (BOCKRIS, 2013).

Há diversas fontes de obtenção de H<sub>2</sub>, contudo a maior parte do hidrogênio gerado no mundo provém de matérias primas fósseis, normalmente através da reforma a vapor de gás natural. Esse processo requer elevada injeção energética e não é ambientalmente favorável, o que faz com que a busca por fontes renováveis seja cada vez mais intensa. Muitas rotas têm sido exploradas dada essa problemática, tais como a reforma de biocombustíveis, ciclos termoquímicos, eletrólise de água e fotoeletrocatalise. Dentre esses, a produção de hidrogênio verde a partir da fotoeletrocatalise de água assistida por luz solar é a mais promissora para aplicação comercial, dada a utilização de fontes renováveis como água e luz solar (NOOR & CHEN, 2020). Ao arranjo fotoeletroquímico desenvolvido para possibilitar as reações de quebra da molécula de água dá-se o nome Célula Fotoeletroquímica, usualmente denominada PEC.

### **2.2. Células Fotoeletroquímicas**

As PECs têm seu princípio de funcionamento baseado em dois eletrodos imersos em um eletrólito, sendo pelo menos um deles um semiconductor fotoativo. A Figura 2.1 ilustra esquematicamente o processo de fotoeletrocatalise em uma PEC com um semiconductor do tipo-n como anodo e um eletrodo metálico como contra eletrodo. De modo geral, o processo de separação das moléculas de água neste sistema ocorre em quatro principais etapas: absorção de luz, separação dos portadores de carga, difusão de buracos para a interface eletrodo-eletrólito, iniciando a reação de oxidação, e injeção de elétrons no contato do substrato para conduzir a reação de redução (SOUZA, 2018). O processo fundamental requer que fótons promovam a separação dos elétrons ( $e^-$ ) e dos buracos ( $h^+$ ), denominados portadores de carga, e esses portadores fotogerados transitam para regiões distintas do semiconductor em que ocorre a incidência de luz. Os buracos migram para a superfície do eletrodo de trabalho (semiconductor), onde entram em contato com o eletrólito e promovem a Reação de Evolução do Oxigênio (OER). Já os elétrons são conduzidos para o contato ôhmico do substrato, e através de um circuito externo são direcionados para a superfície do contra eletrodo que possibilita a Reação de Evolução de Hidrogênio (HER) (CHEN, *et al.*, 2013).

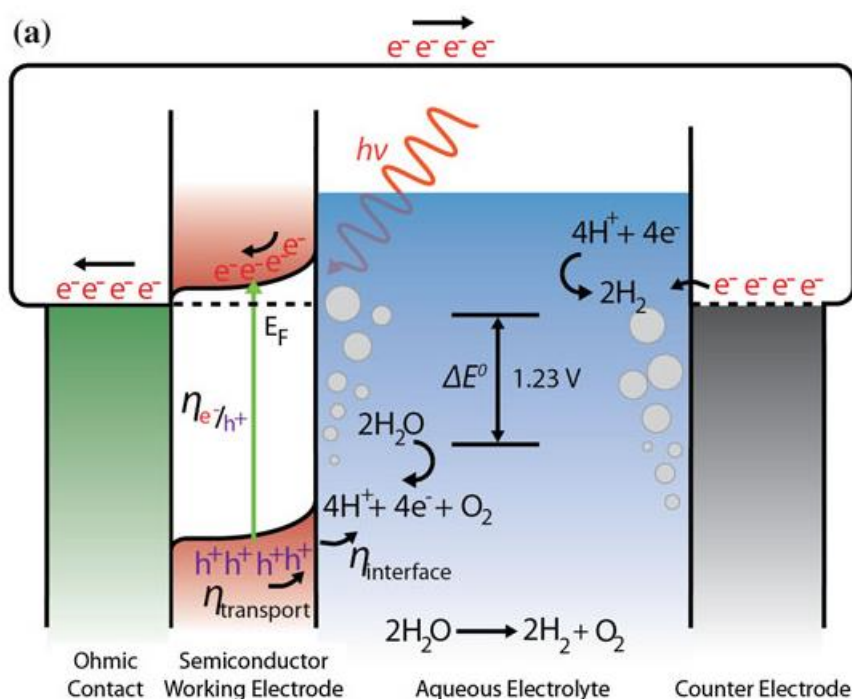
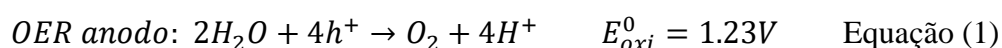
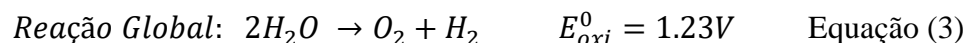
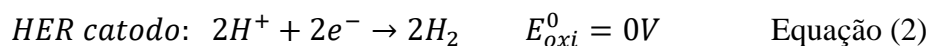


Figura 2.1 - Esquema de funcionamento de uma PEC cell (Retirado de CHEN, *et al.*, 2013).

Como pode ser observado na Figura 2.1, ainda, há reações que regem a dinâmica das cargas, bem como a eficiência da célula. Essas reações estão descritas pelas equações abaixo.





De acordo com as Equações (1-3), para que ocorra a reação de separação da molécula de água é necessário um potencial de pelo menos 1.23 V, que é a energia mínima para que ocorra o processo redox. Termodinamicamente, tal requisito energético corresponde a uma energia livre de Gibbs mínima de 237 kJ mol<sup>-1</sup>. Considerando que esses valores são teóricos e que na prática há perdas energéticas inerentes às condições experimentais, a energia mínima para promover a quebra da molécula de água acaba sendo maior do que o previsto. Valores teóricos ótimos variam entre 1.6 eV e 2.0 eV (CARMINATI *et al.*, 2021). Dessa forma, a energia absorvida pelo semicondutor deve ser igual ou maior a 237 kJ mol<sup>-1</sup> de maneira com que a reação de geração de oxigênio (OER) tenha um débito positivo (JIANG, *et al.*, 2017).

Outro aspecto termodinâmico de grande importância é a interação entre o eletrodo e eletrólito. Quando há a imersão do eletrodo, as reações de transferência de carga ocorrem até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido nessa região e a energia de Fermi ( $E_F$ ) do semicondutor seja igual ao potencial redox do eletrólito. Esse equilíbrio depende da função trabalho e do excesso de carga na superfície do semicondutor. Em semicondutores tipo-n, por exemplo, há um excesso de buracos na superfície e um excesso de elétrons na solução eletrolítica, o que faz com que haja uma flexão de banda para cima causada por um campo elétrico interno, ou seja,  $E_F$  se desloca para cima do potencial redox da solução. Essa região é denominada Região de Carga Espacial.

O potencial de banda plana, finalmente, refere-se à condição de não polarização do eletrodo na interface, e não há campo elétrico atuante entre as bandas de valência e de condução. Sob incidência de luz há geração dos portadores de carga e a região de depleção se encontra em situação de desequilíbrio termodinâmico, fazendo com que as reações redox voltem a ocorrer (CARMINATI *et al.*, 2021).

### 2.3 Semicondutores

A presença de um material semicondutor é parte essencial do sistema fotoeletroquímico, visto que é a partir deste dispositivo que ocorre a captação da luz solar, possibilitando as reações de conversão da PEC. Para tanto, é importante compreender as propriedades elétricas que classificam materiais como semicondutores e suas especificidades.

Os materiais podem ser subdivididos em isolantes, semicondutores ou condutores de acordo com o arranjo das estruturas de bandas eletrônicas. Isolantes apresentam uma diferença muito grande entre as energias da banda de valência e de condução (*bandgap*), portanto é necessário fornecer elevada quantidade de energia para que esses materiais passem a conduzir alguma quantidade de corrente elétrica. Condutores, por sua vez, apresentam uma sobreposição de bandas de valência e de condução, e têm facilidade em excitar elétrons e conduzir energia. Os semicondutores, finalmente, são materiais que apresentam uma pequena diferença energética entre as bandas de valência e de condução ( $< 4\text{eV}$ ). Teoricamente, esses materiais atuam como isolantes quando  $T=0\text{K}$ , e sob o fornecimento de energia é estabelecida condução elétrica (BACCARO & GUTZ, 2018). A Figura 2.2 ilustra as estruturas de banda para cada uma dessas classes de materiais.

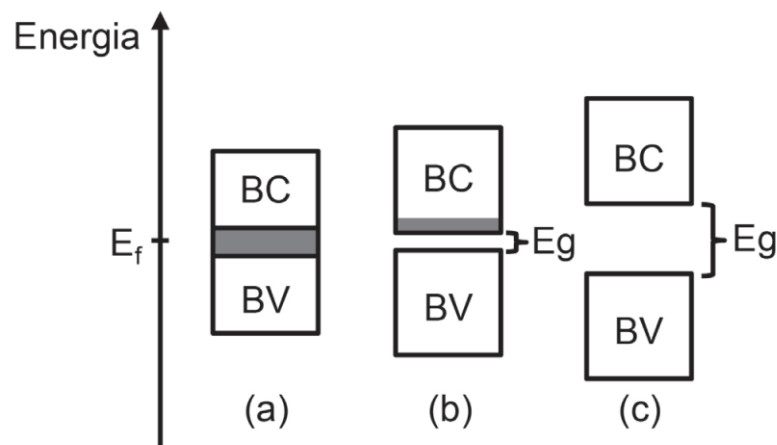


Figura 2.2 - Diagrama esquemático das estruturas de banda de materiais (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes (retirado de BACCARO & GUTZ, 2018)

Semicondutores podem ser intrínsecos, ou seja, quando o *bandgap* da estrutura de bandas é igual ou inferior a 2.0 eV. Nesse cenário a banda de valência se encontra completamente preenchida, enquanto a banda de condução está vazia. Quando há excitação eletrônica em um semicondutor intrínseco os elétrons vão para a banda de condução e deixam sua posição eletrônica vazia, apresentando uma carga efetiva positiva. A esta lacuna dá-se o nome de buraco, que apresenta carga da mesma magnitude do elétron. Quando o elétron excitado retoma sua posição na banda de valência ocorre a recombinação eletrônica (PETER & CARDONA, 2010). Para os semicondutores intrínsecos, ainda, a Energia de Fermi (energia em que a probabilidade de ocupação de um elétron é igual a  $1/2$ ) encontra-se no meio do *bandgap*.

Uma maneira de aumentar a condutividade elétrica em materiais semicondutores é inserir impurezas em sua rede cristalina, e essas impurezas são normalmente átomos de outra



natureza que interferem nas bandas eletrônicas do material. Quando ocorre uma substituição na estrutura cristalina por átomos doadores de elétrons há um aumento da Energia de Fermi na estrutura de bandas devido à incorporação de um excesso de elétrons com energia próxima à banda de condução, e tem-se um semiconductor extrínseco tipo n, em que o transporte de carga ocorre majoritariamente por elétrons. Já quando o átomo substitucional apresenta uma quantidade de elétrons menor que os da rede cristalina sem modificação, são formados buracos na banda de condução com valores de energia próximos da banda de valência, ou seja, os portadores de carga majoritários são os buracos e a Energia de Fermi se aproxima da banda de valência, caracterizando um semiconductor extrínseco tipo p (BACCARO & GUTZ, 2018). A Figura 2.3 esquematiza os níveis de Energia de Fermi para os diferentes tipos de semicondutores.

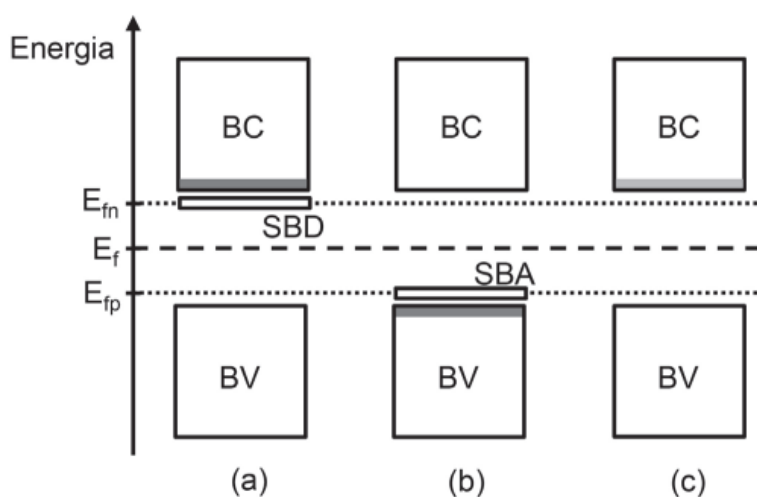


Figura 2.3 - Esquema de Bandas para semicondutores extrínsecos (a) tipo n, (b) tipo p e (c) intrínsecos (retirado de BACCARO & GUTZ, 2018).

Os semicondutores extrínsecos tipo n são passíveis de utilização enquanto fotoanodos nas células fotoeletroquímicas, pois os buracos da banda de valência migram para a superfície do material após excitação dos elétrons e promovem reações de oxidação das moléculas de água presentes no sistema (BERANEK, 2011). A escolha do material semiconductor para aplicação nas PECs toma por base requisitos que se relacionam com a estrutura de bandas do material, haja vista que a energia do nível de Fermi do *bandgap* do material deve ser maior que o potencial de oxidação da água (1.23 eV) para que a reação possa ocorrer. Além disso o material deve apresentar outros requisitos, como uma separação de cargas eficiente, boa cinética de reação na interface semiconductor-eletrólito para evitar que ocorra alta recombinação e resistência a corrosão e fotocorrosão (TAMIRAT *et al.*, 2016). Ademais, é desejável que o

material seja de baixo custo para viabilizar a aplicação e escalonamento das PECs, de fácil obtenção e não apresente toxicidade (JOY, MATHEW & GEORGE, 2018).

Esses critérios afunilam os possíveis materiais semicondutores a serem empregados como fotoanodos, haja vista principalmente a busca por eficiência de absorção na luz visível. A Figura 2.4 representa os principais materiais estudados para a aplicação, correlacionando sua faixa de absorção no espectro visível com a fotocorrente teórica. Nota-se que a maior parte dos materiais são óxidos metálicos, e os limites tomados para comprimentos de onda vão do violeta (aproximadamente 400nm) até o vermelho, em 700nm. Os materiais que apresentam um valor de *bandgap* maior que 2.6eV têm limitações associadas à sua aplicação, dado que absorvem muito pouco do espectro. Portanto modificações são necessárias a fim de aumentar a eficiência desses materiais, tendo em vista que para fins comerciais é necessário pelo menos 10% de conversão luz visível para hidrogênio (RODRÍGUEZ-GUTIERREZ *et al.*, 2022).

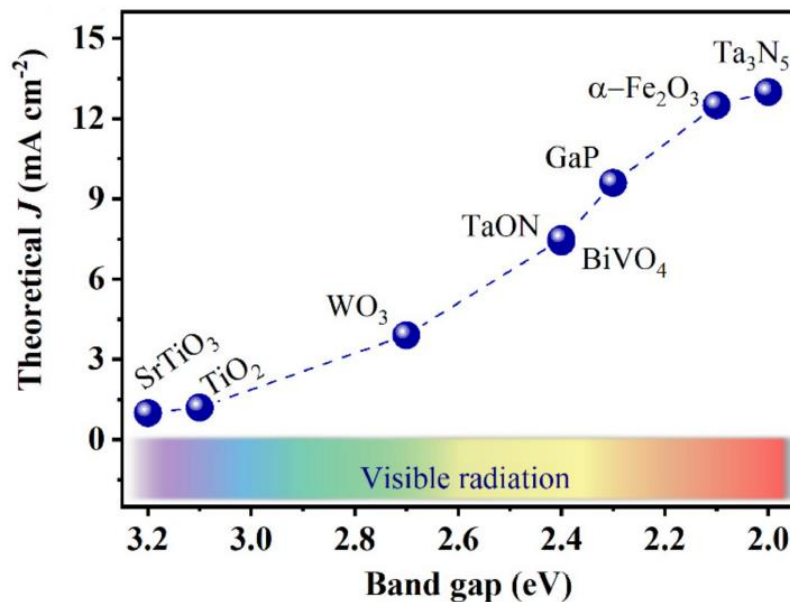


Figura 2.4 - Fotocorrente Teórica vs. Energia de bandgap para semicondutores tipo n na região do visível (retirado de RODRÍGUEZ-GUTIERREZ *et al.*, 2022)

Apesar de alguns materiais se mostrarem promissores do ponto de vista de absorção de luz visível, eles não correspondem a outras necessidades específicas das PECs. O BiVO<sub>4</sub> apresenta elevada susceptibilidade a corrosão em ambientes alcalinos, TaON é facilmente oxidado em soluções aquosas e GaP e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> sofrem fotocorrosão e oxidação de superfície em pH's alcalinos. Já o TiO<sub>2</sub> absorve baixa quantidade de luz visível, não sendo tão interessante para a aplicação. Alguns semicondutores dopados que apresentam a estrutura da scheelita

apresentam boa eficiência, no entanto apresentam elevados custos de fabricação, o que não os tornam viáveis para fins comerciais (RODRÍGUEZ-GUTIERREZ *et al.*, 2022).

Quando tomados todos esses parâmetros de comparação, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é o material que melhor corresponde às necessidades específicas para a fotoeletrocatalise das moléculas de água, tomando por base sua estabilidade em soluções alcalinas, baixo custo, fácil obtenção, atoxicidade e principalmente seu valor de *bandgap*, que absorve em uma ampla faixa de luz visível (cerca de 40% do espectro solar), fazendo com que esse material apresente elevada densidade de fotocorrente gerada (TOFANELLO *et al.*, 2020).

### 2.3.1 Hematita

O ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, e se apresenta na forma de óxido de ferro –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – em quatro arranjos cristalinos usuais, as fases alfa, beta, gama e épsilon. A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é a fase termodinamicamente mais estável do óxido de ferro, e com isso é a naturalmente mais encontrada (SOUZA, 2018). Apresenta uma estrutura primária romboédrica do tipo corundum que consiste em ânions  $\text{O}^{2-}$  dispostos em um arranjo hexagonal na direção [001] e cátions  $\text{Fe}^{+3}$  ocupando dois dos interstícios octaédricos no plano basal (001) e mantendo um vacante, e apresenta seis estruturas primárias por célula unitária. Tem parâmetros de rede  $a = b = 0,5034\text{nm}$  e  $c = 1,374\text{nm}$ , e uma das faces dos octaedros é compartilhada, formando uma estrutura de dímeros  $\text{Fe}_2\text{O}_9$ , que ocorre ao longo da direção  $c$  e é responsável pelas distorções de rede que atuam nas propriedades ópticas e elétricas do material (TAMIRAT *et al.*, 2016). A Figura 2.5 ilustra o arranjo cristalino da hematita na fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

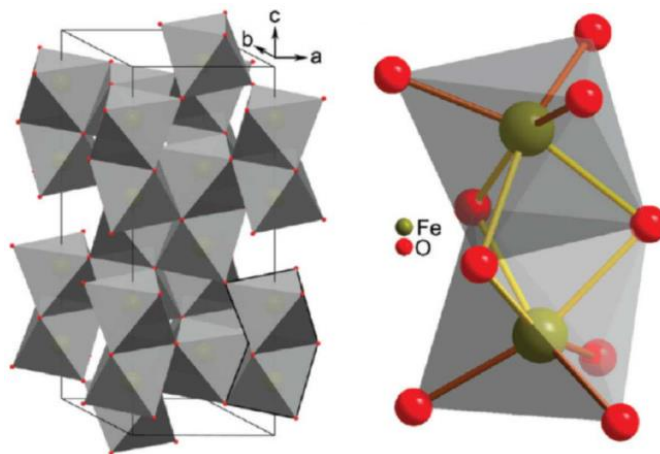


Figura 2.5 – Célula unitária da hematita mostrando as faces compartilhadas pelos dímeros e detalhamento dos dímeros mostrando as distorções de rede devido à repulsão eletrostática dos  $\text{Fe}^{+3}$  (retirado de SHARMA, JANG & LEE, 2019).

A hematita é um material favorável à aplicação em PECs, visto que sua banda de valência é menor que o potencial de oxidação da água e o material apresenta um *bandgap* com valores entre 2.0-2.2 eV, o que corresponde à absorção na faixa de 650 a 590 nanômetros, ou seja, no espectro visível (LINDGREN, VAYSSIERES & WANG, 2003). No entanto, uma das problemáticas de sua aplicação é a posição da banda de condução, que é maior que o potencial de redução da água. Isso faz com que a hematita não tenha energia suficiente para promover a reação, como pode ser visto no diagrama apresentado na Figura 2.6.

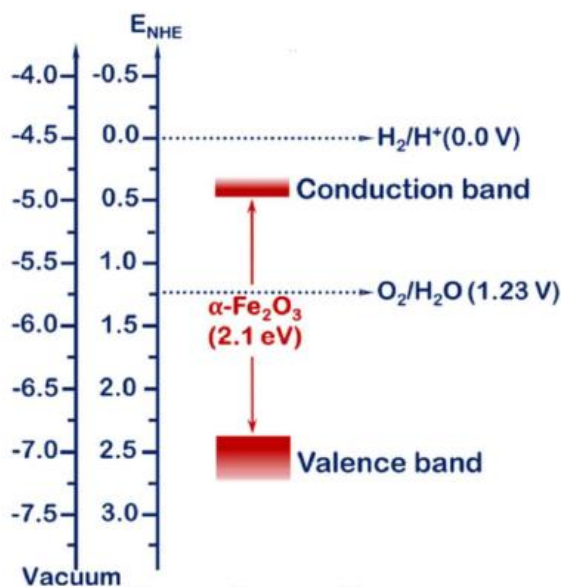


Figura 2.6 - Diagrama representativo das bandas de valência e de condução da hematita em comparação com os potenciais de oxidação e redução da água (retirado de SHARMA, JANG & LEE, 2019).

Além disso, há outros fatores que fazem com que a hematita necessite de modificações para atuar eficientemente como fotoanodo, e esses fatores se relacionam às propriedades optoeletrônicas intrínsecas ao material, tais como baixa condutividade eletrônica, baixo tempo de vida dos portadores de carga e alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco. A fim de contornar esses problemas da hematita algumas estratégias têm sido estudadas com o intuito de aumentar o transporte eletrônico, as propriedades ópticas e a dinâmica de cargas, tais como a utilização de materiais nanoestruturados, inserção de modificantes na superfície e dopagem de outros elementos. Além disso os métodos de fabricação dos filmes finos têm sido vigorosamente estudados com o intuito de aumentar a fotocorrente obtida, dentre eles os métodos de hidrotermal e síntese via sol-gel são os mais explorados, haja vista sua simplicidade de escalonamento e custo atrelado (RODRÍGUEZ-GUTIERREZ *et al.*, 2022).

## 2.4 Estratégias para o Aumento de Eficiência

A eficiência ( $\eta$ ) das células fotoeletroquímicas para a quebra da molécula de água depende da aplicação de uma voltagem externa, dado os valores de *bandgap* dos materiais semicondutores em relação ao potencial redox da água. Além disso, depende de propriedades intrínsecas do material empregado, e uma maneira de quantificar a eficiência é realizar a análise desse material a partir da fotocorrente gerada. A eficiência dos fotoeletrodos pode ser calculada a partir da Equação 4, descrita a seguir.

$$\eta \% = \frac{J_{ph} \times (1.23 - V_{ap})}{I_0} \times 100 \quad \text{Equação (4)}$$

Onde  $J_{ph}$  é a densidade de fotocorrente medida (mA/cm<sup>2</sup>), 1.23 é o potencial para que ocorra a reação redox da molécula de água,  $V_{ap}$  é o potencial externo aplicado descontado do potencial de circuito aberto do eletrodo e  $I_0$  é a intensidade de luz incidente (100 mW/cm<sup>2</sup>). Estratégias que tangem o aumento de eficiência dos eletrodos têm seu cerne de modificação no parâmetro  $J_{ph}$ , ou seja, busca-se alterar características do material para que as propriedades que se relacionam à densidade de fotocorrente sejam conseqüentemente modificadas.  $J_{ph}$  pode ser calculada a partir da Equação 5:

$$J_{ph} = J_{abs} \times \eta_{cat} \times \eta_{sep} \quad \text{Equação (5)}$$

Em que  $J_{abs}$  é a densidade de corrente considerando um rendimento quântico de 100%,  $\eta_{cat}$  é a eficiência catalítica relacionada à injeção de buracos do semicondutor para a interface com o eletrólito e  $\eta_{sep}$  é a eficiência de separação de cargas no semicondutor.

O valor de  $J_{abs}$ , por sua vez, pode ser obtido a partir da Equação 6, descrita a seguir:

$$J_{abs} = -q \times \Phi \times (1 - e^{-\int abs d\lambda}) \quad \text{Equação (6)}$$

Onde  $q$  é a carga elementar,  $\Phi$  é o fluxo de fônons gerados e  $\int abs d\lambda$  é a integral do espectro de absorbância.

As estratégias de modificação empregadas podem seguir dois principais pontos, um deles é aumentar a quantidade de sítios ativos no semicondutor para a quebra das moléculas de água e o outro é aumentar a condutividade do material. O incremento de sítios ativos se relaciona à variação de espessura dos filmes ou ao tratamento superficial com plasma. Já o aumento de condutividade apresenta, ainda, relação direta com a cinética de reação, e dados os avanços na área a modificação dos filmes finos tem sido cada vez mais explorada nesse aspecto

(JOY, MATHEW & GEORGE, 2018). Esses objetivos podem ser atingidos a partir de diversas estratégias, todas elas exibindo resultados positivos no que diz respeito ao aumento de eficiência dos fotoeletrodos.

Antes de apresentar as estratégias de modificação, é importante frisar que os filmes finos produzidos estão em nanoescala. Isso é estudado e realizado principalmente por conta das dimensões de transporte de cargas, que é nanométrica. Dado que o refinamento no controle dos parâmetros é possível graças à estrutura nanométrica do material, é possível reduzir a taxa de dispersão e aumentar a eficiência dos semicondutores (BAI *et al.*, 2013). As nanoestruturas permitem o ajuste de *bandgap* para absorção em comprimentos de onda específicos, controle de estrutura eletrônica a partir de dopagem e morfologia de crescimento de grão. Além disso, são passíveis de revestimento, é possível ter um melhor controle de síntese na escala nano (FU *et al.*, 2016; JOY, MATHEW & GEORGE, 2018).

A modificação mais empregada para o aumento de eficiência fotocatalítica, de acordo com a literatura, é a inserção de elementos dopantes na forma de heteroátomos na estrutura cristalina do material a fim de aumentar a condutividade elétrica dos semicondutores devido ao aumento de eficiência na separação de cargas ( $\eta_{sep}$ ). Dentre os elementos mais empregados para a dopagem da hematita encontram-se os íons tetravalentes de Sn, Ti e Si (TOFANELLO *et al.*, 2020).

Uma das maneiras de aumentar a cinética de reação de oxidação mais empregadas é a utilização de um cocatalisador, que age reduzindo a curva de energia mínima necessária para a oxidação da molécula de água conforme pode ser visualizado na Figura 2.7. Outra forma é a utilização de camadas de passivação, que evita a recombinação dos portadores de cargas já que diminui os defeitos superficiais do semicondutor. De forma geral, o emprego de um cocatalisador faz com que haja oxidação de um elemento metálico, auxiliando no transporte de cargas da superfície para o eletrólito, e a camada de passivação faz com que sejam minimizados os defeitos superficiais do eletrodo, reduzindo a recombinação dos portadores de carga (BEDIN *et al.*, 2020). Em ambos os casos o aumento de eficiência é alcançado devido ao aumento de cinética de reação.

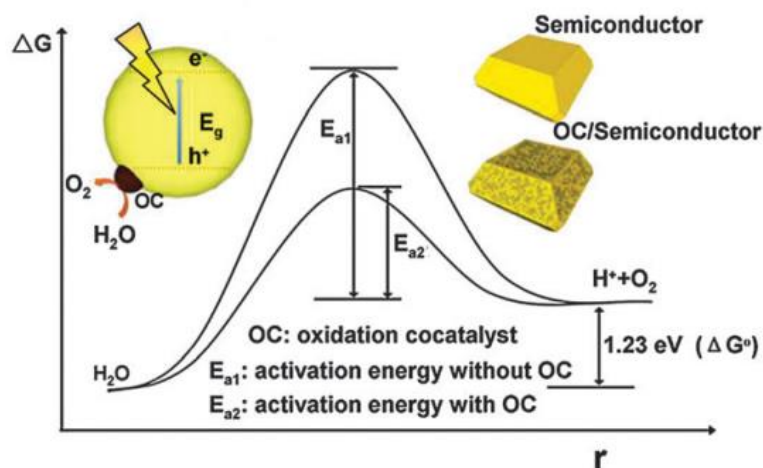


Figura 2.7 - Papel do cocatalisador na energia de ativação para reação de oxidação das moléculas de água (retirado de TAMIRAT *et al.*, 2016).

Não somente, outra maneira de aumentar a eficiência fotocatalítica dos filmes é a incorporação de nanopartículas de efeito plasmônico com o intuito de aumentar a absorção de energia solar pelo eletrodo. Normalmente são sintetizadas nanopartículas de metais nobres, como ouro e prata, que em sua forma nanoestruturada apresentam uma forte interação com fótons ressonantes, aumentando a absorção óptica do semicondutor (ALP *et al.*, 2021).

No que diz respeito ao aumento de espessura, ainda, busca-se otimizar também a absorção óptica do semicondutor ( $J_{abs}$ ), no entanto esse parâmetro deve ser finamente controlado visto que o aumento de espessura faz com que o material seja mais suscetível à recombinação de cargas, principalmente nas interfaces de contornos de grãos (LIN *et al.*, 2011). Ou seja, embora a absorção de luz aumente com a espessura, a eficiência pode diminuir se houver recombinação de cargas (reduzindo a fotocorrente gerada).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 MATERIAIS**

Para a síntese dos eletrodos de hematita a partir do método de precursores poliméricos foram utilizados os reagentes Ácido Cítrico ( $C_6H_8O_7$ , MM corrigida por TG 206,96 g mol<sup>-1</sup>, pureza 99%, Sigma Aldrich), Nitrato de Ferro Nonahidratado ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , MM corrigida por TG 431,04 g mol<sup>-1</sup>, pureza 98%, Sigma Aldrich), Etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ , MM 62,07 g mol, pureza 99%), Oxinitrato de Zircônio IV Hidratado ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ , MM corrigida por TG 338,24 g mol<sup>-1</sup>, pureza 99%, Sigma Aldrich) e água ultrapura Milli-Q (18,2 MΩ.cm, 25°C). Na etapa de diluição foram usados os álcoois etanol absoluto ( $C_2H_5OH$ , MM 46,07 g mol<sup>-1</sup>, Merck) e isopropanol ( $C_3H_8O$ , MM 60,1 g mol<sup>-1</sup>, Merck). Finalmente, para o preparo do eletrólito utilizado nas medidas fotoeletroquímicas foi utilizado Hidróxido de Sódio (NaOH, MM 40,0 g mol, pureza 98%, Sigma Aldrich) e água Milli-Q. Todos os reagentes foram comercialmente adquiridos pelo Grupo de Fotossíntese Artificial do LNNano – CNPEM. As correções de massa molar realizadas por análise termogravimétrica estão descritas no ANEXO I deste trabalho.

#### **3.2 MÉTODOS**

A metodologia experimental utilizada neste trabalho subdivide-se em três principais etapas, sendo a primeira etapa a limpeza e tratamento térmico dos substratos, a segunda etapa consiste na obtenção dos filmes de hematita e a terceira diz respeito às análises realizadas nos filmes obtidos. A segunda etapa engloba a síntese dos precursores poliméricos, inserção de agente modificante, diluição com álcoois, deposição e tratamentos térmicos nos filmes obtidos. Já a terceira etapa consiste nas caracterizações empregadas, sendo a espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível, a voltametria de varredura linear e a microscopia eletrônica de varredura.

##### **3.2.1 Preparo dos Substratos**

Os substratos empregados neste trabalho foram comercialmente obtidos da empresa Solaronix, e consistem em uma camada condutora óxido de estanho dopada com flúor ( $SnO_2:F$ , resistividade de 8 ohm cm<sup>-1</sup>) depositada sobre vidro borossilicato de 1 mm de espessura.

###### **3.2.1.1 Limpeza dos Substratos**



Os substratos de FTO foram limpos por imersão em uma solução de água Milli-Q fervente e Extran® (~100°C), em seguida enxaguados e imersos em água Milli-Q (~100°C), acetona (~50°C) e finalmente isopropanol (~80°C) durante 30 minutos em cada uma das etapas.

### **3.2.1.2 Tratamento Térmico**

Os substratos passaram por tratamento térmico em ar em um forno tubular Lindberg/BlueM ThermoFischer na temperatura de 550°C durante 60 minutos.

## **3.2.2 Síntese dos Eletrodos**

### **3.2.2.1 Preparo da Solução Polimérica Precursora de Hematita**

Para o preparo da solução precursora, 20,0 g (0,104 mol) de ácido cítrico foram adicionados a 40,0 mL de água Milli-Q sob agitação, usando um agitador magnético até a completa dissolução do ácido. Em seguida se adicionou 14,96 g (0,0347 mol) de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  e se manteve agitação constante até completa homogeneização. O sistema foi aquecido entre 60-70°C, para que então fossem adicionados 13,4 g (0,2159 mol) de etilenoglicol, e o sistema foi mantido sob agitação e na temperatura especificada durante 30 minutos. Após essa etapa a solução polimérica resfriou naturalmente até a temperatura ambiente (~25°C) e o volume obtido foi mensurado com o auxílio de uma pipeta graduada.

A síntese foi realizada obedecendo uma proporção estequiométrica de ácido cítrico para nitrato de ferro de 3:1, a fim de garantir que todos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  fossem quelados pelo ácido, e a proporção de ácido cítrico para etilenoglicol, por sua vez, seguiu a proporção de 60:40% com o intuito de promover a total reação de poliesterificação, a qual é essencial para a obtenção da solução polimérica precursora.

### **3.2.2.2 Concentração e Adição do Modificante**

Na etapa de concentração retirou-se uma alíquota de 10,0 mL da solução precursora, que foi aquecida entre 60-70°C e mantida sob agitação magnética até que o volume da mesma fosse reduzido pela metade. O tempo de redução é variável a depender das condições de temperatura e umidade do ambiente, e usualmente requer várias horas. Seis alíquotas de solução reduzida foram preparadas sem adição de modificante, a fim de se obter soluções de Hematita pura preparadas nas mesmas condições.

Para a adição do agente modificante foi preparada uma solução de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5,94H_2O$  correspondendo a 3% em mol da solução precursora (0,5671 g do reagente em 10,0 mL de etanol anidro), seguiu-se a estequiometria de formação dos óxidos considerando a formação de 3% do óxido de zircônio em relação a 97% de  $Fe_2O_3$  de acordo com a equação  $2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + ZrO(NO_3)_2 \cdot 5,94H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + ZrO_2$ .

Adicionou-se uma alíquota de 0,50 mL da solução do dopante na solução concentrada e o sistema foi mantido em agitação por 5 minutos para a completa homogeneização do modificante.

Essa etapa foi realizada em seis alíquotas, para que as diferentes diluições pudessem ser realizadas em uma solução modificada preparada sob as mesmas condições.

### 3.2.2.3 Diluição da Solução Polimérica Concentrada e Modificada

A diluição da solução polimérica deu-se em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ C$ ) de acordo com as condições especificadas na Tabela 1. Após a diluição, as soluções foram armazenadas na geladeira por pelo menos 24 horas antes do uso.

**Tabela 1.** Condições experimentais para o preparo das soluções poliméricas precursoras dos filmes de hematita (H) e hematita modificada com Zr (HZr3) com diferentes espessuras.

Nome	Solução polimérica (mL)	Etanol anidro	Álcool isopropílico
		(mL)	(mL)
H – 2,5	HZr – 2,5	5,0	1,5
H – 2,0	HZr – 2,0	5,0	1,2
H – 1,5	HZr – 1,5	5,0	0,9
H – 1,0	HZr – 1,0	5,0	0,6
H – 0,5	HZr – 0,5	5,0	0,3
H – 0,25	HZr – 0,25	5,0	0,15

### 3.2.2.4 Deposição via *spin coating*

Sobre os substratos limpos e tratados realizou-se a deposição de 100  $\mu L$  da solução diluída em um equipamento Spin Coating WS-650MZ-23NPP, e a programação do *spin coating* foi de 500 rpm por 5s e 7000 rpm por 30s. Após a deposição dos filmes, realizou-se a limpeza

da área de contato dos filmes, essencial às análises fotoeletroquímicas e a amostra foi seca em uma chapa de aquecimento (100°C) por 10 minutos a fim de iniciar a evaporação do solvente e garantir a adesão do filme no substrato. Os filmes foram preparados em triplicatas para cada diluição especificada, tanto de hematita pura quanto com a adição de modificante.

### 3.2.2.5 Tratamentos Térmicos

O primeiro tratamento térmico do filme recém depositado foi realizado a 550°C em um forno tubular Lindberg/BlueM ThermoFischer durante 30 minutos com o intuito de remover a estrutura polimérica e promover a cristalização do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoestruturado. O segundo tratamento foi feito em um forno automatizado Auto-Sliding Tube Furnace OTF-1200X-5-SL sob fluxo de N<sub>2</sub> (~20 mL min<sup>-1</sup>) durante 30 minutos, para ativar os filmes para a aplicação fotoeletroquímica.

## 3.2.3 Caracterizações

### 3.2.3.1 Espectrofotometria no Ultravioleta-Visível

As amostras foram avaliadas em relação à absorção óptica em um Espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis-NIR UV-3600 Plus equipado com esfera integradora em um intervalo de comprimentos de onda entre 220 nm e 800 nm.

### 3.2.3.2 Medidas Fotoeletroquímicas

Os filmes finos obtidos foram testados como fotoanodos em uma célula de três eletrodos tendo um eletrodo de platina como contraeletrodo, um eletrodo de Ag/AgCl<sub>(sat)</sub> (comercial Metrohm Autolab) como eletrodo de referência e uma solução eletrolítica de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> (pH 13.6). As medidas de voltametria linear (LSV) foram realizadas empregando um Potenciostato/Galvanostato (Autolab PGSTAT129N) e um simulador de luz solar (100 mW cm<sup>-2</sup>) com uma lâmpada 450 W Xe (Osram, livre de ozônio), equipado com um filtro global AM 1.5. Todos os potenciais obtidos foram convertidos para Eletrodo Reversível de Hidrogênio (RHE) a partir da Equação de Nernst (6):

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^0 + 0,059pH \quad \text{Equação (7)}$$

### **3.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

O estudo morfológico dos filmes obtidos foi realizado através de Microscopia Eletrônica de Varredura empregando o equipamento Quanta™ FEG 650, FEI Company em secção transversal (15°), com um detector ETD, tensão de aceleração 5-7 kV e ponto de 2.0. As distâncias de trabalho empregadas se mantiveram entre 7 mm e 10 mm, e a distância transversal em 3 µm.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Espectofotometria

Os espectros de absorção óptica na região de 220 a 800 nm estão ilustrados na Figura 4.1, e correspondem às duplicatas realizadas.

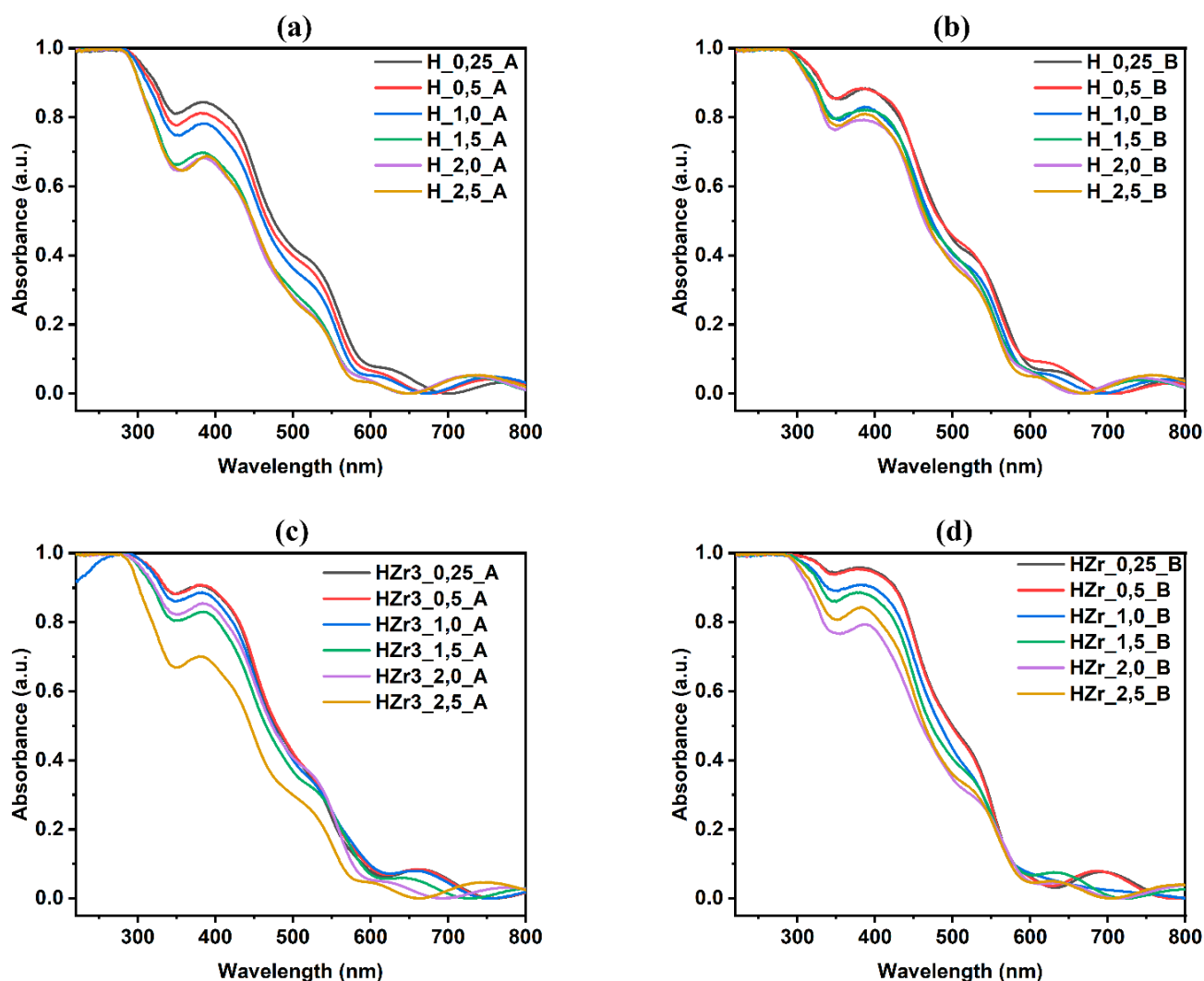


Figura 4.1 - Espectros de absorção no UV-Vis: (a) hematita pura primeira batelada; (b) hematita pura segunda batelada; (c) hematita e zircônio 3% primeira batelada; (d) hematita e zircônio 3% segunda batelada

Observa-se que o perfil de absorbância se manteve similar para as duplicatas tanto para a hematita pura quanto para a modificada com 3% de Zircônio. No entanto, observa-se que a segunda batelada apresentou um estreitamento entre os espectros nas diferentes concentrações de álcoois, além de valores de absorbância ligeiramente maiores que as primeiras amostras. Isto pode se relacionar com o envelhecimento ocasionado à solução, dado que a primeira batelada foi produzida a partir de 24 h após a síntese das soluções e a segunda batelada foi produzida

após um intervalo de oito dias. Essa aproximação entre os espectros é mais notável nas curvas de hematita pura, enquanto as amostras com adição de Zircônio apresentaram menor variação de comportamento dado o tempo. Esse fato pode se justificar devido ao comportamento do Zircônio na rede da hematita, que é de estabilizante (JIAO *et al.*, 2020).

As absorvâncias entre as diferentes amostras seguem a diluição adotada para a solução polimérica precursora, ou seja, filmes mais finos preparados a partir das soluções mais diluídas (H\_2,5 e HZr\_2,5) absorvem menos que os oriundos das soluções menos diluídas (H\_0,25 e HZr\_0,25). Esse comportamento já era esperado, visto que a concentração da solução precursora aumenta gradativamente das primeiras para estas últimas. Espera-se que essa maior concentração de material leve um aumento gradativo da espessura do material, o que pode ser confirmado a partir das análises de microscopia.

Observa-se, ainda, que a absorvância dos filmes modificados com Zr3% aumentou em comparação aos filmes de hematita pura, evidenciando um efeito da adição do modificante no filme resultante. Ademais, os espectros obtidos auxiliam nos cálculos de densidade de fotocorrente considerando 100% de rendimento quântico ( $J_{abs}$ ) e eficiência dos eletrodos frente a reação de oxidação da molécula de água, conforme serão apresentados no decorrer do texto.

## **4.2 Resposta fotoeletroquímica**

As análises de voltametria de varredura linear foram realizadas no escuro e com iluminação, a fim de averiguar a fotoatividade dos fotoanodos. Além disso, as medidas foram tomadas em dois diferentes caminhos ópticos, sendo um deles a iluminação pelo eletrólito e o outro pelo vidro. No primeiro caso a luz do simulador deve atravessar as seguintes barreiras ópticas (ou seja, com diferentes coeficientes de difração): ar, janela de quartzo e eletrólito, até que alcance a superfície do filme semicondutor. Já a partir de uma iluminação traseira o caminho óptico consiste em atravessar a barreira de ar e de vidro borossilicato, para então encontrar o filme semicondutor.

As Figuras 4.2 e 4.3 contemplam os gráficos obtidos para as amostras em duplicata de hematita pura e de hematita modificada com Zr3%. Observa-se que as respostas de fotocorrente obtidas pela iluminação dianteira, ou seja, no caminho óptico do eletrólito, são maiores do que as obtidas pela iluminação traseira, o que pode ser visualizado principalmente para as amostras de Hematita Pura (Figura 4.2).

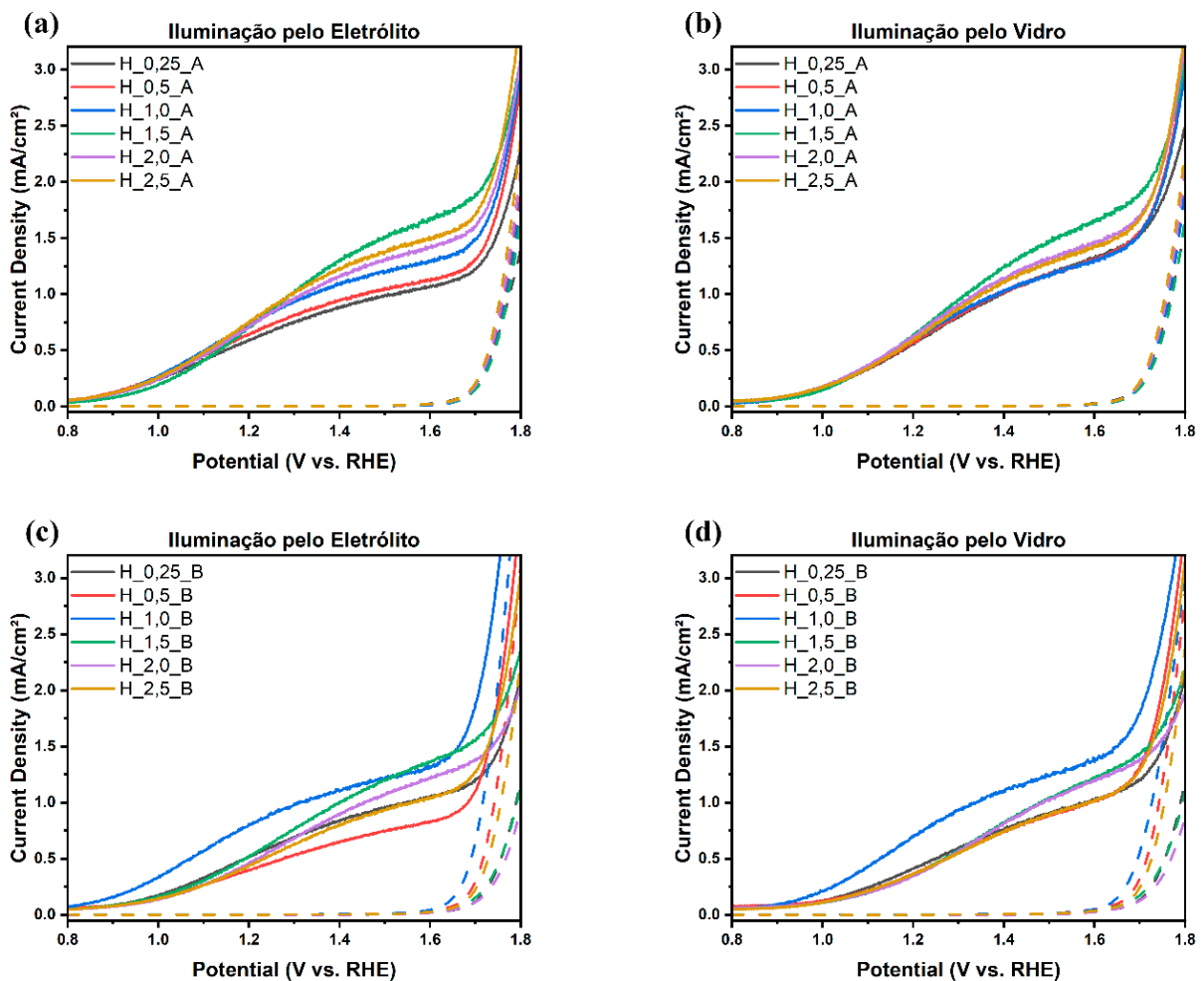


Figura 4.2 - LSV das amostras de hematita pura – iluminação pelo eletrólito em (a) e (c); iluminação pelo vidro em (b) e (d).

Nota-se, de acordo com a Figura 4.2 que a de densidade de corrente para as amostras de Hematita Pura diminui de acordo com o aumento de espessura do material até certo ponto. Esse comportamento está relacionado ao fato de que quanto maior a espessura da camada de filme maior é a probabilidade de recombinação do par elétron – buraco (LE FORMAL, *et al.*, 2014). Os valores obtidos, no entanto, não foram lineares, o que indica haver uma espessura ótima dentre as estudadas capaz de garantir o equilíbrio entre as vantagens proporcionadas pelo incremento da absorção de luz do semiconductor com sua capacidade de convertê-la em energia química. Essa sinergia pode ser observada para os filmes de hematita preparados a partir das diluições de solução polimérica com 1,0 mL e 1,5 mL de álcoois, que apresentaram fotocorrente maiores que as demais em potenciais acima de 1,3 V vs. RHE.

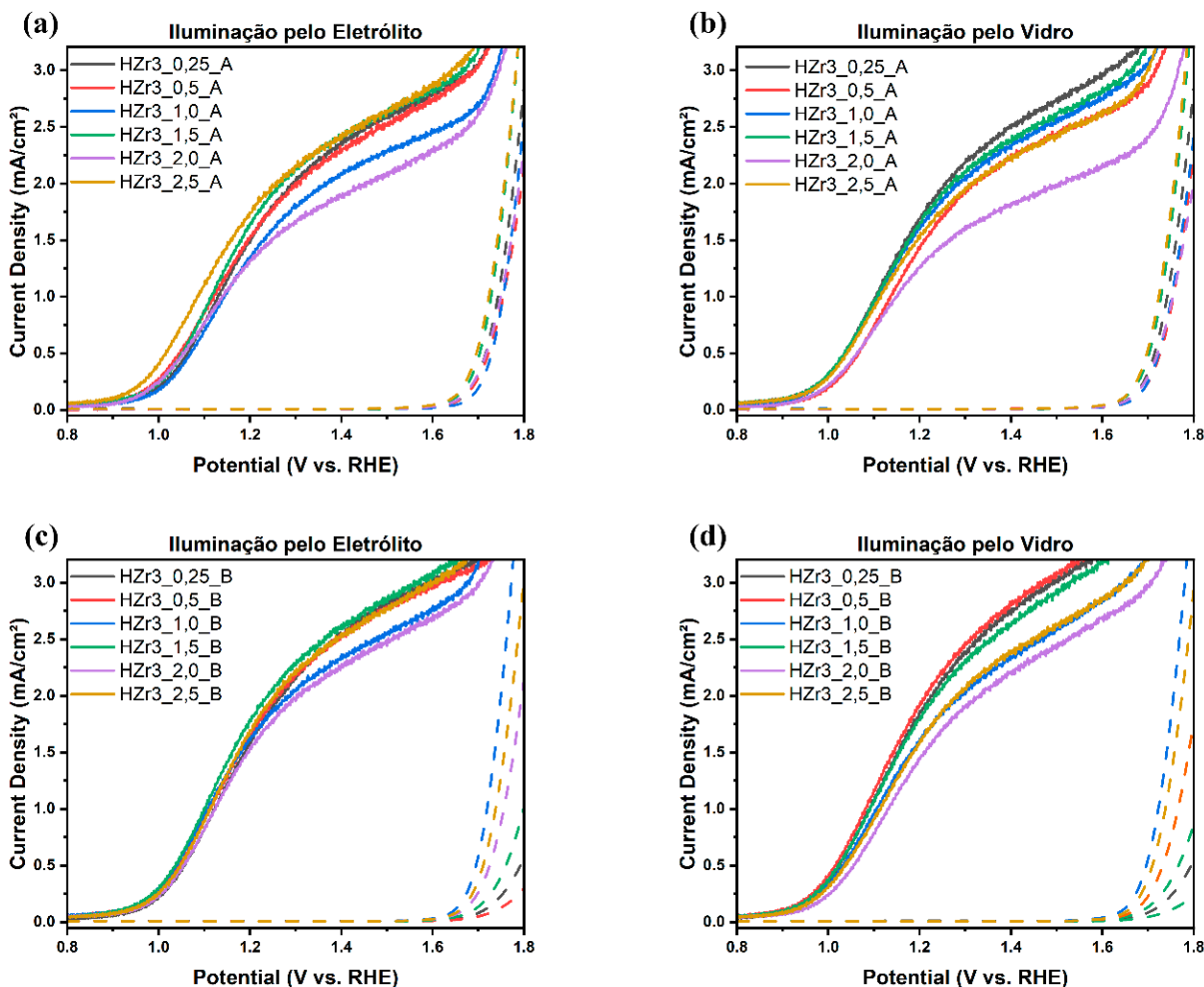


Figura 4.3 - LSV das amostras de hematita modificada com Zr3% – iluminação pelo eletrólito em (a) e (c); iluminação pelo vidro em (b) e (d).

As amostras de Hematita modificada com Zr3% apresentaram maior coerência nas curvas de fotocorrente para as duplicatas, conforme pode ser visualizado na Figura 4.3. Observa-se ainda, que o Zircônio de fato atua como modificante na rede da hematita, aumentando consideravelmente os valores de fotocorrente obtidos. Os melhores resultados foram obtidos para os filmes produzidos a partir das soluções com diluições de 1,5 mL e 2,5 mL de álcoois. As amostras feitas com a solução de diluição 0,5 também apresentaram valores expressivos de fotocorrente para a duplicata, já as diluições 0,25, 0,5, 1,0 e 2,0 não foram tão efetivas para o aumento de fotocorrente dos filmes modificados.

A Tabela 4.1 apresenta os valores obtidos para as curvas no potencial de 1,4 V, potencial acima do termodinâmico (1,23 V) para a quebra das moléculas de água, tendo em vista que neste último as respostas são muito similares. Observa-se que para as amostras de Hematita Pura as amostras de maior diluição (2,0 e 2,5) não apresentaram boa concordância entre os valores obtidos para as duplicatas, já as amostras de diluição 1,5 tiveram maior coerência e



também maiores valores de fotocorrente obtidos. As amostras com diluição 1,0 mL também apresentaram valores expressivos de fotocorrente, e as amostras com diluição 0,25 mL e 0,5 mL não tiveram respostas muito elevadas.

Para as amostras de Hematita modificada com Zircônio, as amostras de diluição 2,0 foram as que apresentaram maior diferença nos valores obtidos, no entanto ainda assim é uma diferença menor que a obtida para a Hematita Pura. Os melhores resultados correspondem às duplicatas com diluições 1,5 mL e 2,5 mL, seguidas das diluições 0,25 mL, 0,5 mL e 1,0 mL respectivamente. As amostras com valores mais baixos de fotocorrente foram as de diluição 2,0 mL. No entanto apenas o valor de fotocorrente não é suficiente para se obter resultados conclusivos em relação à eficiência dos fotoeletrodos, o que será discutido no próximo tópico.

**Tabela 4.1 – Densidades de Corrente no Potencial 1,4 V vs. RHE**

<b>Amostra</b>	<b>Densidade de Corrente para Iluminação Frontal (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Densidade de Corrente para Iluminação Frontal (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>H_0,25_A</b>	0,87	<b>H_0,25_B</b>	0,83
<b>H_0,5_A</b>	0,94	<b>H_0,5_B</b>	0,66
<b>H_1,0_A</b>	1,09	<b>H_1,0_B</b>	1,11
<b>H_1,5_A</b>	1,31	<b>H_1,5_B</b>	1,01
<b>H_2,0_A</b>	1,15	<b>H_2,0_B</b>	0,89
<b>H_2,5_A</b>	1,22	<b>H_2,5_B</b>	0,80
<b>HZr3_0,25_A</b>	2,37	<b>HZr3_0,25_B</b>	2,52
<b>HZr3_0,5_A</b>	2,27	<b>HZr3_0,5_B</b>	2,55
<b>HZr3_1,0_A</b>	2,10	<b>HZr3_1,0_B</b>	2,36
<b>HZr3_1,5_A</b>	2,43	<b>HZr3_1,5_B</b>	2,63

<b>HZr3_2,0_A</b>	1,88	<b>HZr3_2,0_B</b>	2,28
<b>HZr3_2,5_A</b>	2,39	<b>HZr3_2,5_B</b>	2,55

### 4.3 Cálculo de $J_{abs}$ e Eficiência Global

Para calcular a eficiência dos eletrodos na reação de oxidação da molécula de água é necessário ter em mãos os valores de  $J_{abs}$  obtidos, que constam na Tabela A2 do ANEXO II deste trabalho. A eficiência global prediz a resposta considerando que todas as cargas fotogeradas sejam convertidas na OER.

Com o propósito de comparar corretamente as respostas dos eletrodos, relacionando-as com suas características ópticas, recorre-se ao cálculo da Eficiência Global ( $\eta_{global}$ ). Este parâmetro pode ser estimado ao considerar um rendimento quântico total dos processos relacionados à separação e transferência das cargas fotogeradas na Equação (5). Dessa forma a eficiência global pode ser obtida pela razão entre o valor de  $J_{ph}$  pelo  $J_{abs}$ , e os valores de eficiência obtidos encontram-se na Tabela A3 do ANEXO II deste trabalho. Os resultados obtidos tanto para o  $J_{abs}$  quanto para a  $\eta_{global}$  estão ilustrados na Figura 4.4.

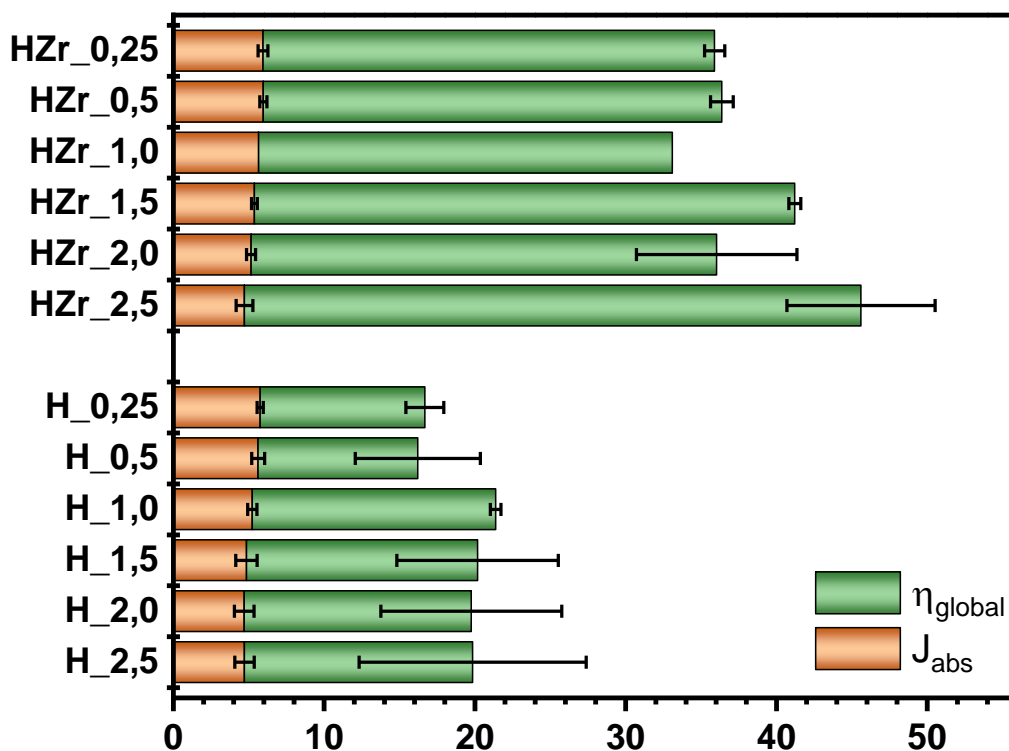


Figura 4.4 - Eficiência Global e  $J_{abs}$  das amostras de Hematita Pura e modificada com Zircônio 3%

Observa-se que de fato a presença de Zircônio enquanto modificante fez com que a Eficiência Global dos fotoanodos aumentasse consideravelmente, haja vista que os valores obtidos para Hematita Pura variam entre 10% e 20% de eficiência, enquanto para a Hematita modificada com Zircônio variam entre 25% e 45%.

Os valores de  $J_{abs}$ , por sua vez, não apresentaram diferenças muito bruscas. Os maiores valores de  $J_{abs}$  correspondem aos filmes mais espessos – ou seja, que absorvem maior quantidade de radiação do espectro – e os valores obtidos para as amostras com Zircônio são maiores que para as amostras de Hematita Pura. Observa-se ainda que os valores desse parâmetro seguem a ordem de absorção dos espectros obtidos no UV-Vis, conforme o esperado.

#### **4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Com o propósito de estimar as espessuras alcançadas para os filmes com diferentes diluições realizou-se medidas de microscopia eletrônica de varredura, o que permite também observar as diferentes morfologias obtidas com as alterações na diluição dos álcoois. Essa caracterização foi adotada para as amostras de Hematita Pura e Hematita modificada com 3% de Zircônio nas amostras de maior diluição, menor diluição e de melhor resposta fotoeletroquímica – ou seja, as diluições de 0,25 mL de álcoois, 2,5 mL e 1,5 mL respectivamente.

As imagens abaixo (Figura 4.5) foram empregadas no tratamento de dados a fim de calcular a espessura e ilustram o comportamento de cada um dos filmes produzidos. É possível observar que os grãos obtidos para a hematita pura são consideravelmente maiores que os grãos dos filmes de hematita modificada com Zircônio. No entanto, em ambos os casos tem-se uma estrutura policristalina de dimensões nanométricas. A adição de Zircônio não gerou alterações muito grandes na morfologia dos filmes, porém é notável que o tamanho de grão diminuiu perante adição do modificante.

Observa-se, ainda, que o aumento de espessura dos filmes ocorre pelo empilhamento de grãos na extensão da microestrutura do material, ou seja, quão mais espesso o filme maior a quantidade e grãos empilhados. A formação de placas com grãos refinados e sobrepostos é um comportamento já conhecido e bem consolidado para os filmes de hematita obtidos a partir da síntese por precursores poliméricos (MUCHE *et al.*, 2020).

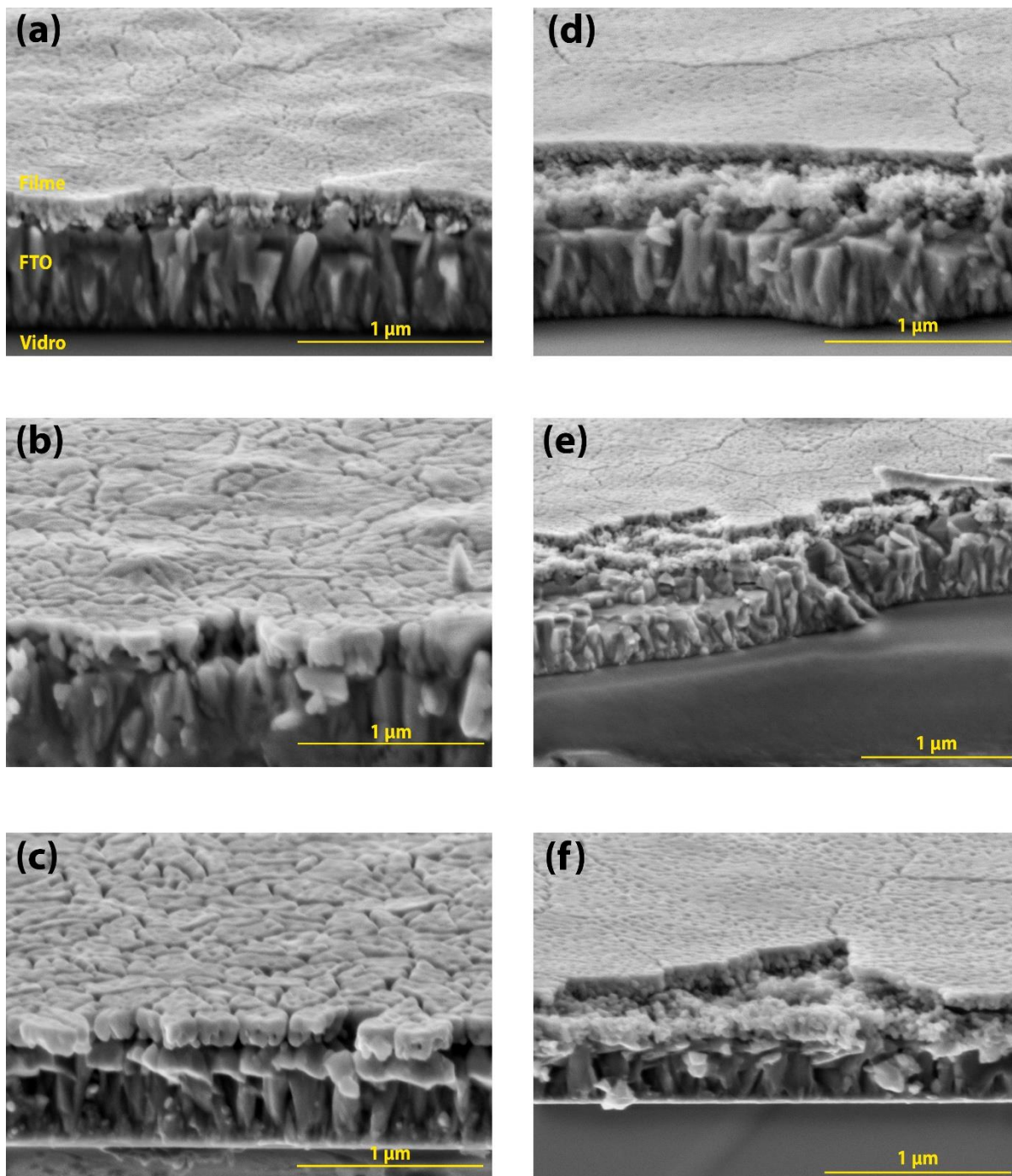


Figura 4.5 - MEV das amostras (a)  $H_{0,25}$ ; (b)  $H_{1,5}$ ; (c)  $H_{2,5}$ ; (d)  $HZr_{0,25}$ ; (e)  $HZr_{1,5}$  e (f)  $HZr_{2,5}$

A Tabela 4.2 apresenta os valores calculados para a média de espessura dos filmes, tomando por base três imagens de microscopia em diferentes regiões da mesma amostra. O tratamento das imagens foi realizado pelo software ImageJ e em cada imagem foram colhidos nove pontos a fim de obter a média das espessuras. Esses valores constam no ANEXO III deste trabalho.

Tabela 4.2 - Espessuras Médias Calculadas

<b>AMOSTRA</b>	<b>ESPESSURA MÉDIA (nm)</b>
<b>H_0,25_A</b>	173.4
<b>H_1,5_A</b>	165.2
<b>H_2,5_A</b>	150.1
<b>HZr_0,25_A</b>	227,0
<b>HZr_1,5_A</b>	166.1
<b>HZr_2,5_A</b>	134.3

É possível observar que os resultados da Tabela 4.2 vão de acordo com as imagens obtidas pela microscopia. Para os filmes de Hematita Pura e Hematita modificada com 3% de Zircônio observa-se que de fato a redução na quantidade de álcoois gerou efeitos coerentes no espessamento na camada de filmes produzido. É possível observar que o efeito de espessamento nos filmes com adição de Zircônio foi mais pronunciado que para os filmes de Hematita Pura, tendo em vista que este variou cerca de 23nm e aquele apresentou cerca de 90nm de diferença entre os filmes mais espesso e mais fino.

Para ambos os casos, no entanto, a amostra que apresentou maior resposta fotoeletroquímica não foi a amostra mais espessa, mas sim a com uma diluição de álcoois intermediária. Esse fato indica tanto a possibilidade de espessar a solução polimérica quanto a saturação na eficiência em determinada espessura. Demais medidas podem ser adotadas em consonância com o aumento de espessura dos filmes a fim de aumentar a eficiência dos fotoanodos, como a deposição de uma camada *underlayer* a fim de barrar a recombinação de elétrons no FTO, adição de cocatalizador e a adição de nanopartículas de efeito plasmônico, a exemplificar.

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos dados obtidos observa-se que os filmes com menor diluição de fato aumentaram a absorção óptica, mas no que diz respeito à fotocorrente, obtida pelas análises de voltametria de varredura linear sob luz solar simulada, os filmes com melhores resultados foram de diluição intermediária. Isso significa que nem toda a energia absorvida pelos filmes foi convertida em fotocorrente. Tanto para as amostras de Hematita Pura quanto para as amostras com adição de Zircônio como modificante tem-se que as melhores respostas fotoeletroquímicas foram dos filmes com diluição de álcoois de 1,5 mL.

A partir da microscopia foi possível confirmar o espessamento dos filmes a partir da menor diluição dos álcoois, e através das imagens obtidas foi possível calcular a espessura média para cada filme analisado, o que possibilitou visualizar que a espessura dos filmes se comportou conforme o esperado – menores diluições com álcoois geraram maiores espessuras. No que diz respeito à morfologia dos filmes, todas as amostras apresentaram o comportamento esperado, sendo placas policristalinas de hematita empilhadas perante aumento de espessura. Observou-se que para os filmes com adição de Zircônio os grãos não cresceram tanto quanto para os filmes feitos a partir da síntese de Hematita Pura.

De um modo geral, foi possível aumentar a espessura dos filmes mantendo uma eficiência coerente até a diluição de 1,5 mL. Para diluições inferiores a eficiência global dos filmes decaíu, o que indica uma diluição ótima de álcoois na solução polimérica precursora, o que é coerente dado o refinamento estequiométrico que essa rota de síntese permite.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de incrementar os dados obtidos e as aplicações dos fotoanodo, sugere-se realizar caracterizações a partir de Feixe de Íon Focalizado (FIB) a fim de determinar a espessura com maior acurácia, além de Espectroscopia Raman e Difração de Raios-X (DRX) para confirmação das fases obtidas.

Além disso, sugere-se produzir filmes com emprego de uma camada de *underlayer* visando evitar a recombinação dos elétrons separados (e com isso aumentar a eficiência), e posteriormente utilizar um cocatalizador a fim de facilitar o transporte de cargas, acelerando a cinética da reação.

Medidas eletroquímicas a fim de avaliar a taxa de transformação de energia absorvida em energia utilizada – como APCE e IPCE – são interessantes de serem avaliadas, além de testes *in operando* dos fotoeletrodos produzidos interseccionando as medidas eletroquímicas com a formação de gases. Outro ponto de interesse é avaliar a taxa de conversão dos eletrodos durante um longo período de tempo, o que faz com que a escalabilidade do dispositivo seja cada vez mais interessante.

## REFERÊNCIAS

1. ALP, Emre et al. Plasmon-enhanced photocatalytic and antibacterial activity of gold nanoparticles-decorated hematite nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 852, p. 157021, 2021.
2. BACCARO, Alexandre LB; GUTZ, Ivano GR. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, p. 326-339, 2018.
3. BAI, Yang et al. Porous titania nanosheet/nanoparticle hybrids as photoanodes for dye-sensitized solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 12058-12065, 2013.
4. BARBOOTI, Mahmood M.; AL-SAMMERRAI, Dhoab A. Thermal decomposition of citric acid. **Thermochimica acta**, v. 98, p. 119-126, 1986.
5. BEDIN, Karen C. et al. Role of cocatalysts on hematite photoanodes in photoelectrocatalytic water splitting: challenges and future perspectives. **ChemCatChem**, v. 12, n. 12, p. 3156-3169, 2020.
6. BEDIN, Karen Cristina et al. Solution chemistry back-contact FTO/hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 5, p. 1247-1257, 2022.
7. BERANEK, Radim. (Photo) electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2011, 2011.
8. BETKE, Ulf; SCHEUNEMANN, Marcel; SCHEFFLER, Michael. Refitting of zirconia toughening into open-cellular alumina foams by infiltration with zirconyl nitrate. **Materials**, v. 12, n. 12, p. 1886, 2019.
9. BOCKRIS, John O.' M. The hydrogen economy: Its history. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 6, p. 2579-2588, 2013.
10. CARMINATI, Saulo A. et al. Challenges and prospects about the graphene role in the design of photoelectrodes for sunlight-driven water splitting. **RSC advances**, v. 11, n. 24, p. 14374-14398, 2021.
11. CHEN, Zhebo et al. Photoelectrochemical water splitting. New York: **Springer**, 2013.
12. FRIEDLINGSTEIN, Pierre et al. Global carbon budget 2020. **Earth System Science Data**, v. 12, n. 4, p. 3269-3340, 2020.



13. FU, Yanming et al. Nb-doped hematite nanorods for efficient solar water splitting: electronic structure evolution versus morphology alteration. **ChemNanoMat**, v. 2, n. 7, p. 704-711, 2016.
14. FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
15. GRATZEL, Michael. Heterogenous photochemical electron transfer. CRC press: Boca Raton, FL, 1989.
16. HOFFMANN, Michael R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
17. JIANG, Chaoran et al. Photoelectrochemical devices for solar water splitting—materials and challenges. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 15, p. 4645-4660, 2017.
18. JIAO, Tingting et al. Bi-functional Fe<sub>2</sub>ZrO<sub>5</sub> modified hematite photoanode for efficient solar water splitting. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 269, p. 118768, 2020.
19. JOY, Josny; MATHEW, Jinu; GEORGE, Soney C. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting—review. **International Journal of hydrogen energy**, v. 43, n. 10, p. 4804-4817, 2018.
20. LE FORMAL, Florian et al. Back electron–hole recombination in hematite photoanodes for water splitting. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 6, p. 2564-2574, 2014.
21. LI, Minqi. Anthropocene, Emissions Budget, and the Structural Crisis of the Capitalist World-System. **Journal of World-Systems Research**, v. 26, n. 2, p. 288-317, 2020.
22. LIN, Yongjing et al. Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 12, p. 4862-4869, 2011.
23. LINDGREN, T; VAYSSIERES, L; WANG, H. Photo-oxidation of water at hematite electrodes. **Chemical physics of nanostructured semiconductors**, 2003: Ch 3, p. 83-110, 2003.
24. MARQUES, Fabielle C.; STUMBO, Alexandre M.; CANELA, Maria C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, p. 561-571, 2017.
25. MÜLLER, Marcelo; VILLALBA, Juan Carlo; ANAISSI, Fauze J. Thermal decomposition (TG-DTA) of iron salts [FeCl<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O] and [Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 9 H<sub>2</sub>O] with morphologic and chemical analysis of final product. **Semina: Exact and Technological Sciences**, v. 35, n. 1, p. 9-14, 2014

26. MUCHE, Dereck NF et al. Engineering interfacial modification on nanocrystalline hematite photoanodes: A close look into the efficiency parameters. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 208, p. 110377, 2020.
27. NOOR, Tayyaba; QI, Yanying; CHEN, De. Hydrogen dependence of the reaction mechanism and kinetics of water gas shift reaction on Ni catalyst: Experimental and DFT study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 264, p. 118430, 2020.
28. PESSOA, R. S. et al. Nanostructured thin films based on TiO<sub>2</sub> and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: A review of the material characteristics, synthesis and recent applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 29, p. 56-68, 2015.
29. PETER, Y. U.; CARDONA, Manuel. Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. **Springer Science & Business Media**, 2010.
30. RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, Ingrid et al. Advances in Engineered Metal Oxide Thin Films by Low-Cost, Solution-Based Techniques for Green Hydrogen Production. **Nanomaterials**, v. 12, n. 12, p. 1957, 2022. REPETIDO DA INTRO
31. SÁ, Lívian R.; CAMMAROTA, Magali C.; FERREIRA-LEITÃO, Viridiana S. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia-aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. **Química Nova**, v. 37, p. 857-867, 2014.
32. SOUZA, Flavio L. Sunlight-driven water splitting using hematite nanorod photoelectrodes. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, p. 745-762, 2018.
33. TAMIRAT, Andebet Gedamu et al. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. **Nanoscale horizons**, v. 1, n. 4, p. 243-267, 2016.
34. TOFANELLO, Aryane et al. Strategies to improve the photoelectrochemical performance of hematite nanorod-based photoanodes. **APL Materials**, v. 8, n. 4, p. 040905, 2020.
35. WOODS, Keenan N. et al. High-κ lanthanum zirconium oxide thin film dielectrics from aqueous solution precursors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n.

## ANEXO I

### Análise Termogravimétrica dos Reagentes

Os reagentes empregados passaram por análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) a fim de determinar a absorção de água de cada um e corrigir a massa para a síntese. A seguir estão apresentados os gráficos de TGA/DSC dos reagentes bem como os cálculos de sorção de água, fundamentados pela literatura. As curvas de TGA/DSC foram obtidas utilizando um equipamento NETZSCH STA 449F3A-1278-M. As amostras passaram por aquecimento de 20°C-200°C, em uma taxa de 10 Kmin<sup>-1</sup> e as análises foram conduzidas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

#### 1. Ácido Cítrico

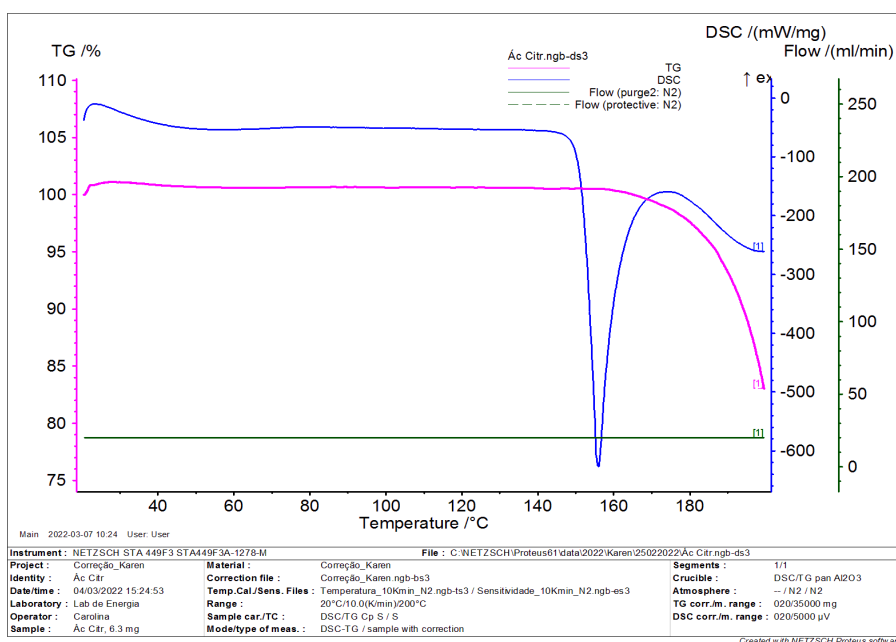


Figura A1 - TGA/DSC do reagente Ácido Cítrico

O reagente empregado foi o ácido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> anidro, MM 192,12 g mol<sup>-1</sup> pureza 99%, Sigma Aldrich. A alíquota analisada foi de 6,3 mg, e de acordo com o trabalho de Barbooti & Al-Sammerrai (1986), em que foi estudado o comportamento térmico do ácido cítrico, o reagente apresenta uma temperatura de fusão de 153°C, além de que há início da degradação em 175°C para a formação de Ácido Aconítico (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, MM 174,11g/mol). Desse modo, assume-se que o evento térmico de desidratação é finalizado na temperatura de 175°C.

Em comparação com os resultados da análise, expressos na Figura 2.3 e tratados no software OriginPro 2021, observa-se que na temperatura de 199°C (ao final do evento supracitado, que

corresponde à desidratação do ácido cítrico) há presença de 84,15% de massa da alíquota inicial, o que resulta em 5,3mg do reagente na temperatura especificada. Os cálculos correspondentes podem ser visualizados abaixo.

$$\frac{6,3\text{mg} \times 84,15\%}{100\%} = x = 5,3\text{mg}$$

$$n = \frac{m}{MM} = \frac{0,0053\text{g}}{174,11\text{g/mol}} = 3,044 \times 10^{-5}\text{mol após análise}$$

$MM = m \times n = 0,0063\text{g} \times 3,044 \times 10^{-5}\text{mol} = 206,96\text{g/mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  corrigido por TGA

## 2. Nitrato de Ferro

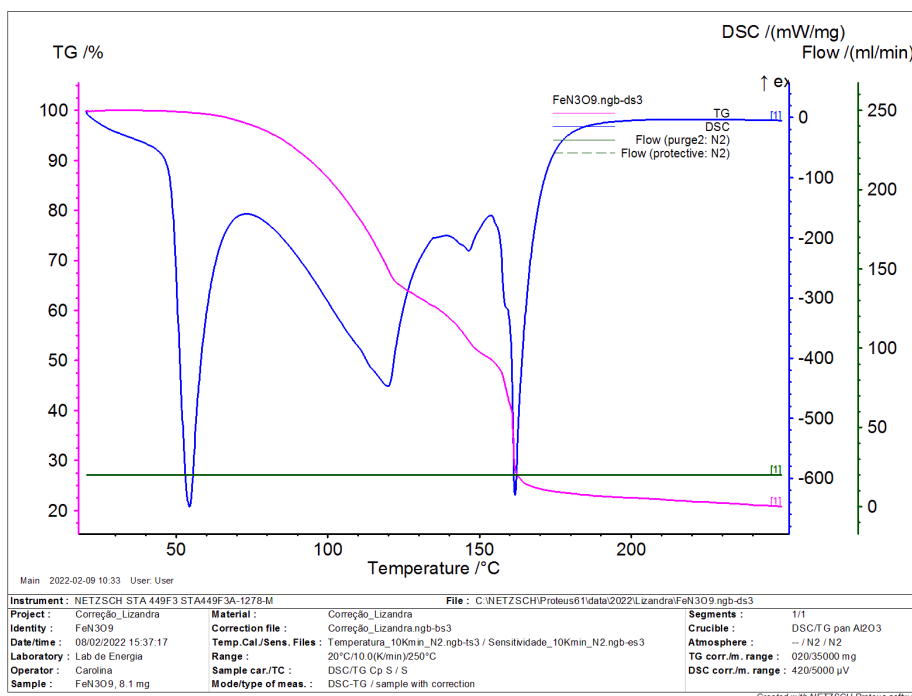
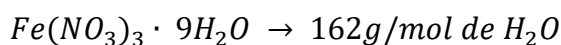


Figura A2 - TGA/DSC do Reagente Nitrato de Ferro

Já o Nitrato de Ferro utilizado foi o Nitrato de Ferro Nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , MM 404  $\text{g mol}^{-1}$ , pureza 98%, Sigma Aldrich). Analisou-se uma alíquota de 8,1 mg, e a comparação com a literatura pautou-se no artigo de Müller, Villalba & Anaissi (2014), em que é possível verificar que a desidrataação do composto ocorre no terceiro evento térmico, em 147°C para a análise representada na Figura 2.4. Observa-se uma redução de massa para 53,20%, ou seja, houve uma perda de água de 46,79%. Os cálculos apresentados a seguir

correspondem à correção da massa molar de Nitrato de Ferro.

$$\frac{8,1\text{mg} \times 53,20\%}{100\%} = x = 4,31\text{mg (massa reduzida)}$$



$$\frac{162\text{g/mol} \times 100\%}{404\text{g/mol}} = y = 40,1\% \text{ de H}_2\text{O descrito no rótulo}$$

$$\frac{162\text{g}}{\text{mol}} \times 46,79\% \text{ (TG)} = z = 189,04\text{g/mol de H}_2\text{O}$$

$$189,04\text{g/mol de H}_2\text{O (TGA)} - \frac{162\text{g}}{\text{mol}} \text{ de H}_2\text{O (rótulo)} = 27,04\text{g/mol de H}_2\text{O}$$

$$\frac{404\text{g}}{\text{mol}} + 27,04\text{g/mol} = 431,04\text{g/mol de Fe}(\text{NO}_3)_3 \text{ corrigido por TGA}$$

Portanto, tem-se que a massa molar corrigida após análise termogravimétrica do Nitrato de Ferro é de 431,04 g mol<sup>-1</sup>, havendo uma absorção/adsorção de 6,69% de água desde a abertura do frasco do reagente até o momento em que foi realizada a análise.

### 3. Nitrato de Zircônio

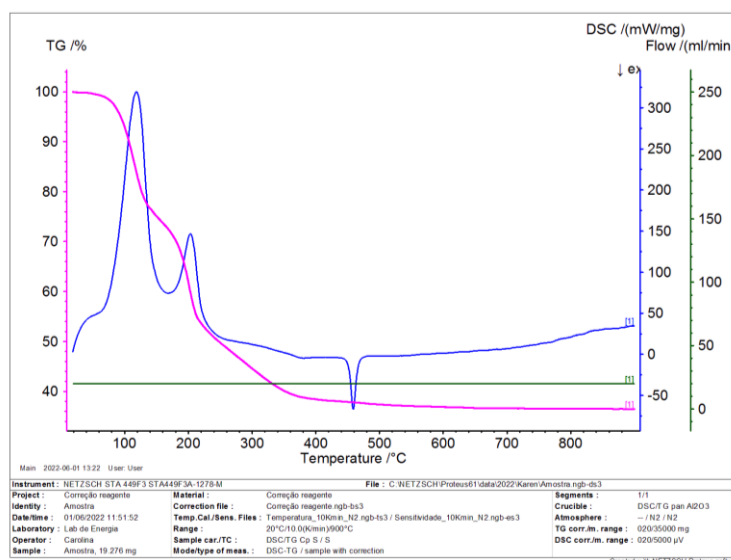
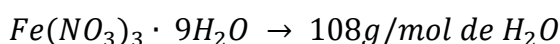


Figura A3 - TGA/DSC do Reagente Nitrato de Zircônio

O reagente empregado para a inserção de Zircônio na solução foi o Oxinitrato de Zircônio IV Hexahidratado ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , MM 231, 23g/mol, pureza 99%, Sigma Aldrich). Foi analisada uma quantidade de massa de 19,27mg do composto, e a comparação com a literatura se pautou nos trabalhos de Betke, Scheunemann & Scaffler (2019) e Woods *et al.* (2017), em que se visualiza a completa desidratação em 600°C e formação de  $ZrO_2$  em 900°C. Dessa forma, assume-se que a completa desidratação do composto ocorre no terceiro evento térmico de acordo com a Figura A3. Há redução de massa para 36,47%, ou seja, eliminação de 63,53% de água. Os cálculos abaixo são correspondentes à correção de massa molar do reagente  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

$$\frac{19,27mg \times 63,53\%}{100\%} = x = 12,24mg \text{ (massa reduzida)}$$



$$\frac{108g/mol \times 100\%}{231,23g/mol} = y = 46,70\% \text{ de } H_2O \text{ descrito no rótulo}$$

$$\frac{108g/mol \times 63,53\% (TGA)}{46,70\% (rótulo)} = z = 146,92g/mol \text{ de } H_2O$$

$$146,92g/mol \text{ de } H_2O (TGA) - 108g/mol \text{ de } H_2O (rótulo) = 38,92g/mol \text{ de } H_2O$$

$$231,23g/mol + 38,92g/mol = 270,15g/mol \text{ de } ZrO(NO_3)_2 \text{ corrigido por TGA}$$

Portanto, tem-se que a massa molar corrigida após análise termogravimétrica do Nitrito de Zircônio é de 270,15/mol, havendo uma absorção/adsorção de 16,83% de água desde a abertura do frasco do reagente até o momento em que foi realizada a análise.

## ANEXO II

### Cálculos de $J_{\text{abs}}$ e Eficiência Global ( $\eta$ )

Para o cálculo de  $J_{\text{abs}}$  a partir da equação (6) assume-se os valores de  $q = 1,602 \times 10^{-19}$  Coulombs e o valor de  $\Phi = 8,20 \times 10^{16}/\text{m}^2\text{s}$ . Além disso, é necessário calcular a integral da curva de absorvância para cada uma das amostras. A Tabela A1 apresenta os valores da integral da absorvância para cada amostra entre os comprimentos de onda de 400nm e 800nm, que é o correspondente ao pico de luminosidade do simulador solar. As integrais foram calculadas pelo software Origin 2021 como integral de área absoluta.

*Tabela A1 - Integral da Absorvância*

<b>Amostra</b>	<b>Integral da Absorvância</b>	<b>Amostra</b>	<b>Integral da Absorvância</b>
<b>H_0,25_A</b>	96,88	<b>H_0,25_B</b>	103,73
<b>H_0,5_A</b>	90,14	<b>H_0,5_B</b>	104,24
<b>H_1,0_A</b>	83,51	<b>H_1,0_B</b>	93,11
<b>H_1,5_A</b>	69,79	<b>H_1,5_B</b>	90,85
<b>H_2,0_A</b>	67,76	<b>H_2,0_B</b>	86,59
<b>H_2,5_A</b>	68,03	<b>H_2,5_B</b>	86,96
<b>HZr3_0,25_A</b>	99,22	<b>HZr3_0,25_B</b>	110,35
<b>HZr3_0,5_A</b>	101,28	<b>HZr3_0,5_B</b>	109,33
<b>HZr3_1,0_A</b>	97,83	<b>HZr3_1,0_B</b>	
<b>HZr3_1,5_A</b>	88,49	<b>HZr3_1,5_B</b>	94,44
<b>HZr3_2,0_A</b>	91,12	<b>HZr3_2,0_B</b>	82,02
<b>HZr3_2,5_A</b>	69,31	<b>HZr3_2,5_B</b>	85,58

Após obtidos os valores da integral, o mesmo deve ser dividido pela diferença entre os limites do intervalo de comprimento de onda, ou seja,  $\int abs d\lambda / (800 - 400)$ . Obtido este valor, é possível calcular o valor de  $J_{abs}$  partindo da Equação (6). Os valores calculados se encontram na Tabela A2 e representam fotocorrente absorvida por unidade de área do material.

Tabela A2 - Valores de  $J_{abs}$

<b>Amostra</b>	<b><math>J_{abs}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Amostra</b>	<b><math>J_{abs}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>H_0,25_A</b>	5,61	<b>H_0,25_B</b>	5,90
<b>H_0,5_A</b>	5,32	<b>H_0,5_B</b>	5,93
<b>H_1,0_A</b>	5,01	<b>H_1,0_B</b>	5,45
<b>H_1,5_A</b>	4,34	<b>H_1,5_B</b>	5,35
<b>H_2,0_A</b>	4,24	<b>H_2,0_B</b>	5,15
<b>H_2,5_A</b>	4,26	<b>H_2,5_B</b>	5,17
<b>HZr3_0,25_A</b>	5,71	<b>HZr3_0,25_B</b>	6,17
<b>HZr3_0,5_A</b>	5,80	<b>HZr3_0,5_B</b>	6,13
<b>HZr3_1,0_A</b>	5,65	<b>HZr3_1,0_B</b>	
<b>HZr3_1,5_A</b>	5,24	<b>HZr3_1,5_B</b>	5,51
<b>HZr3_2,0_A</b>	5,36	<b>HZr3_2,0_B</b>	4,94
<b>HZr3_2,5_A</b>	4,32	<b>HZr3_2,5_B</b>	5,10

Já para o cálculo da Eficiência Global, ao considerar um rendimento quântico total, tem-se que na Equação (5) os valores de  $\eta_{cat}$  e  $\eta_{sep}$  são iguais a 1, fazendo com que  $J_{ph} = J_{abs}$ . Dessa forma a eficiência global pode ser obtida pela Equação (4) utilizando os valores obtidos para  $J_{abs}$ . Os valores obtidos se encontram na Tabela A3.



Tabela A3 - Eficiência Global dos Fotoeletrodos

<b>Amostra</b>	<b>Eficiência Global (%)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Eficiência Global (%)</b>
<b>H_0,25_A</b>	11,81	<b>H_0,25_B</b>	10,03
<b>H_0,5_A</b>	13,53	<b>H_0,5_B</b>	7,66
<b>H_1,0_A</b>	16,39	<b>H_1,0_B</b>	15,90
<b>H_1,5_A</b>	19,12	<b>H_1,5_B</b>	11,54
<b>H_2,0_A</b>	19,30	<b>H_2,0_B</b>	10,82
<b>H_2,5_A</b>	20,46	<b>H_2,5_B</b>	9,81
<b>HZr3_0,25_A</b>	30,43	<b>HZr3_0,25_B</b>	29,48
<b>HZr3_0,5_A</b>	29,88	<b>HZr3_0,5_B</b>	30,94
<b>HZr3_1,0_A</b>	27,44	<b>HZr3_1,0_B</b>	
<b>HZr3_1,5_A</b>	35,56	<b>HZr3_1,5_B</b>	36,12
<b>HZr3_2,0_A</b>	27,12	<b>HZr3_2,0_B</b>	34,67
<b>HZr3_2,5_A</b>	44,37	<b>HZr3_2,5_B</b>	37,42

## ANEXO III

### **Espessuras Calculadas por Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura**

A tabela abaixo consta os valores recolhidos nos nove pontos para cada imagem analisada. Ressalta-se que de uma mesma amostra foram colhidas três imagens de distintas regiões e o valor médio foi calculado para cada amostra a partir desses dados, conforme consta na Tabela 4.2.

Os valores mensurados passaram por correção, dado que as imagens foram realizadas em cross-section com uma inclinação de  $15^\circ$ . Desta maneira, é possível analisar as características de topo e de corte transversal da amostra em uma única imagem. A correção consiste em dividir o valor de espessura obtido pelo cosseno de  $15^\circ$ .

<b>AMOSTRA</b>	<b>ESPESSURA CALCULADA (nm)</b>			<b>MÉDIA DA ESPESSURA CALCULADA (nm)</b>	<b>MÉDIA CORRIGIDA (nm)</b>
<b>H_0,25_A</b>	181.08	154.237	188.877	167.500	173.41
	169.212	171.321	163.148		
	164.136	188.509	182.156		
	170.929	132.735	164.822		
	150.601	128.992	138.619		
	165.82	128.244	204.298		
	159.052	189.861	198.222		
	171.03	155.969	182.156		
	169.508	171.195			
<b>H_1,5_A</b>	169.260	159.264	214.305	165.240	165.2385
	176.364	148.612	172.390		
	151.114	164.077	179.641		
	150.640	164.077	171.821		
	149.466	159.322	184.514		
	185.493	146.414	163.986		
	166.042	146.414	188.446		
	156.202	162.032	142.557		
132.894	156.447	199.695			
<b>H_2,5_A</b>	146.258	118.692	141.453	144.996	150.1133
	129.296	166.963	145.756		
	142.856	146.116	172.013		
	139.496	136.269	161.65		
	149.814	138.982	150.576		
	177.392	149.767	148.186		
	129.43	169.491	131.485		
	132.696	152.692	117.844		
146.297	124.319	149.101			
<b>HZr_0,25_A</b>	162.746	226.377	237.283	219.265	226.9967
	152.579	216.216	261.099		
	142.735	260.924	231.399		
	224.65	283.804	281.676		
	140.463	253.738	220.334		

	195.848	222.178	261.561		
	164.955	263.275	228.022		
	160.614	236.486	213.796		
	169.626	277.048	230.727		
	182.932	168.485	163.662		
	138.884	141.774	196.831		
	196.673	151.851	142.321		
	129.088	161.616	184.291		
<b>HZr_1,5_A</b>	144.443	175.117	151.15	160.452	166.1133
	149.147	155.028	184.148		
	129.485	168.384	163.394		
	141.932	131.701	170.678		
	141.126	141.774	226.29		
	112.677	152.693	117.88		
	156.513	147.681	151.342		
	115.298	124.319	137.747		
	122.779	150.112	120.852		
<b>HZr_2,5_A</b>	127.642	125.47	110.941	129.762	134.3367
	159.458	152.58	100.727		
	134.309	108.475	127.693		
	139.017	111.916	115.321		
	122.451	122.785	134.898		