UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

THALLES THADEU ASSUNÇÃO LUCAS

Estudo da formação de heterojunção e dopagem em nanotubos de TiO_2: Estratégias para melhorar a eficiência na fotossíntese artificial para a geração de hidrogênio

São Carlos
2019

THALLES THADEU ASSUNÇÃO LUCAS

Estudo da formação de heterojunção e dopagem em nanotubos de TiO_2: Estratégias para melhorar a eficiência na fotossíntese artificial para a geração de hidrogênio

Versão Corrigida
Original na unidade

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Professor Doutor Renato Vitalino Gonçalves

São Carlos
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

L933e

Lucas, Thalles Thadeu Assunção
Estudo da formação de heterojunção e dopagem em nanotubos de TiO2: Estratégias para melhorar a eficiência na fotossíntese artificial para a geração de hidrogênio. Thalles Thadeu Assunção Lucas; orientador Renato Vitalino Gonçalves. São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. Fotossintese artificial. 2. Nanotubos. 3. $SrTiO_3$. 4. Heterojunção. 5. Dopagem. 6. Lantanio. 7. TiO_2. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

Aos meus pais, por todo amor e carinho por sempre acreditar nos meus sonhos e me acolher nas situações difíceis.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu gostaria de agradecer ao meu orientador, professor doutor Renato Vitalino Gonçalves, por seu enorme suporte e por propiciar a infraestrutura necessária para essa pesquisa. O mesmo contribuiu substancialmente à minha carreira como pesquisador. Também agradeço todo suporte da equipe do grupo NaCA, os técnicos Maria Inês B. Bernardi, Luiz Carlos Caraschi, Elderson Cássio Domenicucci, Geraldo José M. Frigo, Manoel Ricardo Roncon, Erica R. de Favari Signini por estarem sempre dispostos a ajudar e tirar dúvidas.

Agradeço ao suporte de todo o grupo de alunos de mestrado, doutorado e IC do grupo NaCA, no qual formamos uma família. Principalmente, o subgrupo LAPnano em especial Leonardo, Gustavo, Higor e Mauricio que tiveram participação no meu trabalho.

Ao meu grupo de amigos e colegas seja em São Carlos, Belo Horizonte, ou do intercambio, que sempre estiveram dispostos ao ouvir as minhas ideias e me acalentar quando eu tinha dúvidas do meu potencial.

Não obstante, o trabalho não seria realizado sem a ajuda das agências de fomento CNPq e FAPESP.

RESUMO

LUCAS, T. T. A.**. Estratégias para o aumento da eficiência fotocatalítica de nanotubos de TiO_2 aplicados na fotossíntese artificial.** Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Desde que o experimento de Honda & Fujishima descobriu o fenômeno da fotólise da água em 1972, os pesquisadores têm procurado obter semicondutores com estrutura eletrônica de bandas apropriada para a fotossíntese artificial. Entretanto, muitos dos semicondutores mais estudados sofrem recombinação de portadores de carga que limitam a sua eficiência. Estratégias podem ser empregadas com objetivo de melhorar esses materiais, como a fabricação de nanoestruturas, heterojunção e dopagem. Neste presente trabalho, foi investigado a formação de uma heterojunção de $SrTiO_3$ em nanotubos de TiO_2, assim como a dopagem deste material com íons de lantânio. Para isso, foi anodizado o titânio metálico para obter nanotubos de TiO_2, e depois modificado a sua estrutura cristalina através de reação hidrotérmica. A morfologia e cristalinidade dos nanotubos $SrTiO_3/TiO_2$ está intimamente relacionado com o tempo de reação hidrotermal. Em tempos de reação longos, o tratamento hidrotermal provoca maior formação de grãos que destrói a morfologia, enquanto em tempos curtos cria uma estruturade $SrTiO_3$ não estequiométrica. A formação dessa estrutura foi evidenciada pela redução do band gap e vacâncias catiônicas na estrutura, observado pelas técnicas de espectroscopia UV-Vis e XPS. Não obstante, a dopagem com íons de lantânio reduz os números de defeitos cristalinos, aumentando assim a densidade de portadores de cargas. As medidas fotoeletroquimicas mostraram maior densidade de corrente quando a amostra é dopada com 10% de lantânio durante 30 minutos de tratamento hidrotermal. Esses resultados fornecem um panorama em como modificar eficientemente as estruturas 1D e como a dopagem afeta as propriedades de transporte de portadores de cargas em heterojunções produzidas por hidrotermal.

Palavras-chave: Fotossíntese artificial, Heterojunção, nanotubos, $SrTiO_3$, TiO_2, Dopagem, Lantânio

ABSTRACT

LUCAS, T. T. A. **Synthesis of a Heterojunction of La-$SrTiO_3$/TiO_2 nanotubes for artificial photosynthesis.** Dissertation (Master) – São Carlos Engineering School, University of São Paulo, São Carlos, 2019.

Since Honda & Fujishima discovered the photolysis of water phenomena in 1972, researchers have been trying to obtain semiconductors materials with appropriated band structure to artificial photosynthesis. However, many semiconducting materials suffer from recombination of charge carrier that reduces their efficiency. Several strategies can be employed in order to improve these materials, such as: nanostructure fabrication, heterojunction and doping. Herein, we synthetized a heterojunction of $SrTiO_3$ on TiO_2 nanotubes, as well doping this structure with Lanthanum ions. To obtain TiO_2 nanotubes, metallic titanium was anodized at room temperature. Heterojunction and doping were obtained by hydrothermal reaction. The morphology and crystallinity changed according to the hydrothermal time. In long durations, it observed an excessive grain growth, while short duration created a non-stoichiometric $SrTiO_3$ structure. This structure was ascribed by the band gap reduction and cationic vacancies states in XPS. Nevertheless, the sample doped with lanthanum ions balanced the formation of the disordered structure, thereby increasing the charge carrier density. The photoelectrochemical measurements showed higher photocurrent density when the sample was doped with 10% lanthanum ions during 30 minutes on hydrothermal reactor. These findings provide an overview in how efficiently modify 1D structure and how the doping alters the charge carrier properties on heterojunctions produced by hydrothermal treatment.

Key-words: Artificial photosynthesis, Heterojunction, $SrTiO_3$, TiO_2, Doping, Lanthanum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Tendência de crescimento do consumo energético mundial por fonte de energia (b) e por setor final 27
Figura 2 - Razão das atuais reservas de combustíveis fósseis por produção atual global.....28
Figura 3 - Espectro solar com fator de massa 1.5G (AM 1.5G).....29
Figura 4 - Toyota mirai: Primeiro carro comercial da Toyota movido a hidrogênio.....30
Figura 5 - As principais etapas da reação da fotossíntese artificial. 32
Figura 6 - A posição de bandas de diversos semicondutores.....36
Figura 7 - Mecanismo de dopagem e balanceamento de cargas de dopantes tipo (a) aceitadores e (b) doadores.....39
Figura 8 - Alinhamento de bandas de três tipos diferentes de heterojunção 40
Figura 9 - Curva típica de densidade da corrente vs tempo na formação de nanotubos por anodização 43
Figura 10 - O processo de dissolução e precipitação de $SrTiO_3$ em nanopartículas de TiO_2 numa síntese hidrotérmica. 46
Figura 11 - Representação esquemática do aparato experimental do processo de anodização.: 48
Figura 12 -Reator de teflon e autoclave utilizada no processo hidrotermal. 49
Figura 13 - Aparato experimental da célula eletroquímica com a fonte emissora de luz.....51
Figura 14 - Curva densidade de corrente por tempo de um processo de anodização. 53
Figura 15 – Imagens de MEV da amostra como anodizada.....54
Figura 16 – Imagens de MEV dos nanotubos como anodizados em uma disposição lateral.....54
Figura 17 - Difratograma de raios X dos nanotubos como anodizados e calcinados à 450°C. 55
Figura 18 - Micrografia dos nanotubos calcinados a 450 °C visto lateralmente 56
Figura 19 - Micrografias de transmissão de alta resolução dos nanotubos de TiO_2 calcinado à 450°C 57
Figura 20- Imagens de MEV das heterojunções de nanotubos quando variado o tempo de tratamento hidrotermal. (a)calcinado puro, (b) 30 minutos, (c) 1 hora, (d) 2

horas. 59
Figura 21 - Difratograma das amostras tratadas hidrotermicamente variando o tempo de reação.1 Curva preta: amostra pura, curva vermelha: tratado durante 1 hora, curva azul tratado por 2 horas. 60
Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da heterojunção dos nanotubos de $SrTiO_3/TiO_2$ tratado no hidrotermal por 30 minutos 61
Figura 23 – (a) Espectros de absorção UV-Vis das heterojunções de nanotubos de $SrTiO_3/TiO_2$ variando o tempo de reação hidrotermal e (b) Determinação do band gap óptico pelo gráfico de Tauc. 63
Figura 24 - Espectro de XPS da amostra pura e da heterojunção $SrTiO_3$/ TiO_2 tratada durante 30 minutos. (a) Espectro Survey (b) Ti 2p (c) Sr 3d (d) Banda de valência. 64
Figura 25 - Diagrama de Bandas proposto para a heterojunção de TiO_2 e $SrTiO_3$... 65
Figura 26- Curvas de densidade de corrente por tensão aplicada nas amostras pura e variando o tempo de tratamento hidrotermal. 66
Figura 27 - Gráficos de Nyquist das heterojunções variando o tempo de tratamento hidrotermal e o circuito equivalente que representa os semicírculos. 68
Figura 28 - Gráfico de Mott-Schottky das heterojunções quando varia o tempo de tratamento hidrotermal. 69
Figura 29 - Imagem de MEV das amostras após tratamento hidrotermal durante 30 minutos e dopados com 10% La^{+3}. 70
Figura 30 - Difratograma das heterojunções tratadas durante 30 minutos dopadas com diferentes concentrações de íons de lantânio. 71
Figura 31 – (a) Espectro de absorção Uv-Vis das heterojunções tratadas por 30 minutos variando a concentração de dopantes de lantânio e (b) determinação do band gap pelo método de Tauc. 72
Figura 32 - Espectro de XPS da amostra pura e da heterojunção $SrTiO_3/TiO_2$ tratado durante 30 minutos dopado com 10% de íons de lantânio. (a) Espectro Survey (b) Ti 2p (c) La 3d (d) Sr 3d (e) Banda de valência 74
Figura 33 - Diagrama de bandas proposto para heterojunção La-$SrTiO_3/TiO_2$ 74
Figura 34 - Curva densidade de fotocorrente por tensão das heterojunções dopadas. **Painel I** – (a) $SrTiO_3/TiO_2$-30 min, (b) 10%La:$SrTiO_3/TiO_2$-30 min, (c) $SrTiO_3/TiO_2$-60min e (d) 10%La:$SrTiO_3/TiO_2$-60min. **Painel II** (a) $SrTiO_3/TiO_2$-30 min (b) 5%La:$SrTiO_3/TiO_2$-30 min (c) 10%La:$SrTiO_3/TiO_2$-30 min $TiO_2/SrTiO_2$-30 min 76
Figura 35 - Gráficos de Nyquist das heterojunções tratadas durante 30 minutos

variando a concentração de íons dopantes e uma ampliação na região de alta frequencia.....78
Figura 36 - Gráfico de Mott-Schottky das heterojunções variando a concentração de íons La^{+3}.....79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes do circuito equivalente que descreve a curva de impedância nas heterojunções 68
Tabela 2 - Componentes do circuito equivalente que descreve a curva de impedância das heterojunções dopadas 78

LISTA DE SIGLAS

IEO2018 do inglês International Energy Outlook 2018

AM 1.5G do inglês Air mass 1.5G

XPS do inglês X-ray photoelectron spectroscopy

DFT do inglês Density functional theory

QDs do inglês Quantum Dots

NPs nanopartículas

MEV microscopia eletrônica de varredura

DRX difração de raios X

UV-Vis ultravioleta – visível

RHE do inglês reversible hydrogen electrode

NHE do inglês normal hydrogem electrode

PDF do inglês Powder diffraction file

LISTA DE SÍMBOLOS

PWh PentaWatts hora

W/m^2 Watts por metro quadrado

° Angulo

ΔG variação da energia livre de Gibbs

E_g energia da banda proibida

mV milivolts

J densidade de corrente

Atm pressão atmosférica

Pa Pascal

1D 1 dimensão

mM milimol

°C Graus Celsius

h constante de Planck

ν frequência

eV eletron volts

pH potencial hidrogeniônico

Hz hertz

Ω Ohm

%p.e. percentagem relativo elementar

%p.m. percentagem em massa

R Resistência

C Capacitância

Q elemento constante de fase

Mho-s Siemens-segundo

$\varkappa^2$ Chi ao quadrado

V_{fb} potencial de banda plana

μ micro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 27
2.1. A questão energética 27
2.2. O Hidrogênio como vetor energético 29
2.3. Os Principiais fundamentos da fotossíntese artificial 31
2.4. Materiais semicondutores mais utilizados na fotossíntese artificial 35
2.4.1. Dióxido de Titânio: TiO_2 36
2.4.2. Titanato de Estrôncio ($SrTiO_3$) 37
2.5. Estratégias mais comuns para aumentar a atividade fotocatalítica: 38
2.5.1. Dopagem 38
2.5.2. Heterojunção 40
2.6. Métodos de produção de nanoestruturas 41
2.6.1. Síntese por anodização 42
2.6.2. Síntese hidrotermal 44
3. MATERIAIS E MÉTODOS 47
3.1. Materiais e Reagentes 47
3.2. Síntese dos nanotubos de TiO_2 47
3.3. Formação da heterojunção de $SrTiO_3/TiO_2$ 48
3.4. Dopagem do sistema $SrTiO_3/TiO_2$ com íons de La^{+3} 49
3.5. Caracterização morfológica e estrutural 49
3.6. Caracterização óptica e eletrônica 50
3.7. Experimento de foto eletroquímica 50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 53
4.1. Síntese de nanotubos de TiO_2 53
4.2. Formação da heterojunção de $SrTiO_3/TiO_2$ 57
4.2.1. Caracterização morfológica e estrutural 58
4.2.2. Propriedades ópticas e eletrônicas 62
4.2.3. Reações fotoeletroquímicas 65
4.3. Dopagem com ions La^{+3} na heterojunção de $SrTiO_3/TiO_2$ 70
4.3.1 Caracterização morfológica e estrutural 70
4.3.2. Propriedades ópticas e eletrônicas 71
4.3.3. Reações fotoeletroquímicas 75
5. CONCLUSÕES 80

6. DADOS SUPLEMENTARES 82
7. REFERÊNCIAS 83

1. INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia tende a crescer nas próximas décadas, porém, a matriz energética global é composta principalmente por combustíveis fósseis que não tende a crescer na mesma razão do consumo. Apesar de seu alto rendimento energético, os combustíveis fósseis apresentam vários problemas, como por exemplo: a emissão de gases de efeito estufa e as atuais reservas tendem a se esgotar no próximo século [1,2]. Portanto, é importante produzir combustíveis limpos e renováveis para suprir a demanda energética mundial. A energia solar desperta um grande interesse dentre os diferentes tipos de energias renováveis, devido principalmente à alta incidência de luz solar na superfície da Terra. Além da necessidade de produzir energia limpa, é necessário que essa energia seja armazenável. A energia advinda da luz solar pode ser armazenada em uma bateria ou em forma de combustível. O hidrogênio é um combustível energeticamente eficiente e não emite gases do efeito estufa. Entretanto, o método de produção atual de hidrogênio não é renovável, pois a própria produção é obtida pela reforma do metano que é um combustível fóssil. A conversão da energia solar em combustível hidrogênio pela fotossíntese artificial é um interessante meio pelo qual pode-se suprir a demanda global de energia de forma sustentável.

A fotossíntese artificial requer apenas água, luz solar e um semicondutor adequado para quebrar a molécula da água em H_2 e O_2, produzindo assim combustível. O processo de quebra da molécula da água ocorre quando fótons são absorvidos pelo semicondutor, formando assim um par elétron-buraco nas bandas de condução e valência, respectivamente. Consequentemente, os elétrons e buracos migram até a superfície reduzindo/oxidando as moléculas de água em hidrogênio e oxigênio. Alguns semicondutores, como o dióxido de titânio, são capazes de promover a quebra da molécula da água, mas o mesmo apresenta problemas de recombinação de portadores de cargas. Pode-se utilizar de estratégias para melhorar a eficiência destes semicondutores, como: a nanoestruturação, heterojunção e dopagem. Nanoestruturas com caráter 1D, com morfologia de tubos, fios e bastões, permitem transporte preferencial dos seus portadores de cargas ao longo da superfície, fazendo assim com que tenham menos tendência em se recombinarem. Além do mais, combinar semicondutores distintos em forma de heterojunção pode ter efeito benéfico nas propriedades fotossintéticas devido

alinhamento de bandas que possibilita transferência de portadores de carga entre semicondutores distinto. Por fim, a dopagem pode modificar de duas formas a estrutura eletrônica dos materiais, a primeira consiste na engenharia de bandas no qual o íon dopante modifica a posição da banda de valência ou condução. A segunda contribuição tem-se com a introdução de doadores de elétrons que aumenta o número de portadores de carga do material.

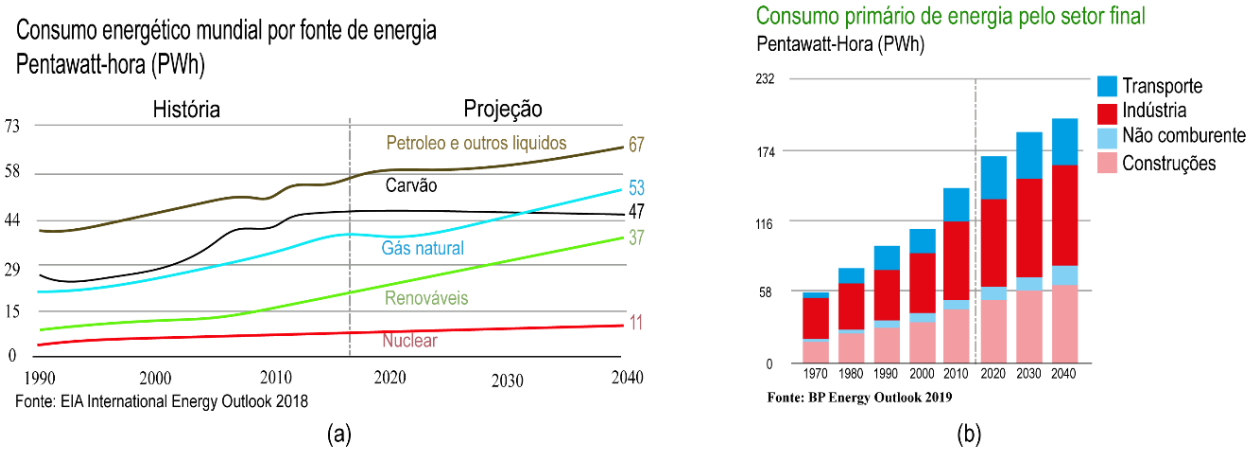
Neste presente trabalho, foi sintetizado nanotubos de dióxido de titânio pelo método de anodização, e posteriormente modificado para formar um heterojunção do tipo $SrTiO_3/TiO_2$ utilizando a síntese hidrotermal. Por conseguinte, foi realizado a dopagem in situ de íons de lantânio na heterojunção $SrTiO_3/TiO_2$ dentro do reator hidrotermal.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A questão energética

A demanda energética é proporcional ao desenvolvimento tecnológico e o crescimento populacional [3]. O consumo de energia atual é aproximadamente 168 PWh de potência e de acordo com IEO2018 é estimado um crescimento para 217 PWh em 2040, vide Figura 1(a) [4]. Não obstante, essa energia pode ser utilizada em diversos setores da sociedade, como o setor de transporte, indústria, produção de não comburentes (como plásticos e lubrificantes) e setor de construção. De acordo com a Figura 1(b), o setor de transporte corresponde ao montante de 20% do consumo primário de energia, e esse setor é dominado exclusivamente pela utilização de combustíveis fósseis como a gasolina e diesel [2].

Figura 1 - (a) Tendência de crescimento do consumo energético mundial por fonte de energia (b) e por setor final

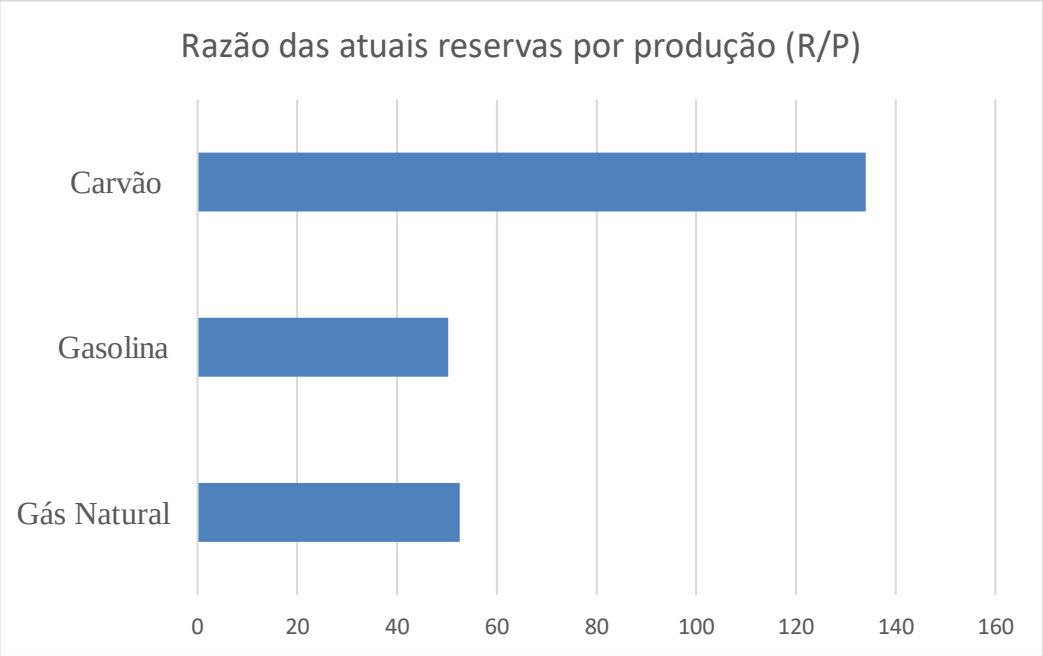


Fonte: Adaptado da referência [2,3]

Os combustíveis fósseis são originados da decomposição da matéria orgânica enterrados em poços ou minas durante milhares de anos, e quando queimados fornecem um alto rendimento energético. Entretanto, a formação desses combustíveis se origina devido à processos naturais na qual podem demorar milênios até renovar as suas reservas, assim sendo um recurso não renovável. Portanto, caso mantenha o padrão de consumo atual e não descoberto outras reservas, os combustíveis fosseis tendem a se esgotar no próximo século [5,1]. As previsões mostram que as reservas de petróleo, principal combustível utilizado em automóveis, tendem a durar até 2050, vide Figura 2. O esgotamento das reservas pode afetar a economia, já que os combustíveis fósseis são um dos principais commodities, podendo assim gerar uma recessão econômica [6]. Além do mais, os

combustíveis fosseis quando queimados emitem dióxido de carbono na atmosfera no qual está relacionado com aquecimento global [7]. Afim de suprir esse montante de energia mantendo o padrão de consumo global, é necessário pesquisas em novas fontes de energia renovável. A energia solar desperta um grande interesse dentre os diferentes tipos de energia renovável (como eólica, hidroelétrica e biomassa), devido à alta incidência de luz solar na superfície da Terra, equivalente a uma potência estimada de 1000 W/m², o que seria suficiente para atender a demanda energética global [8].

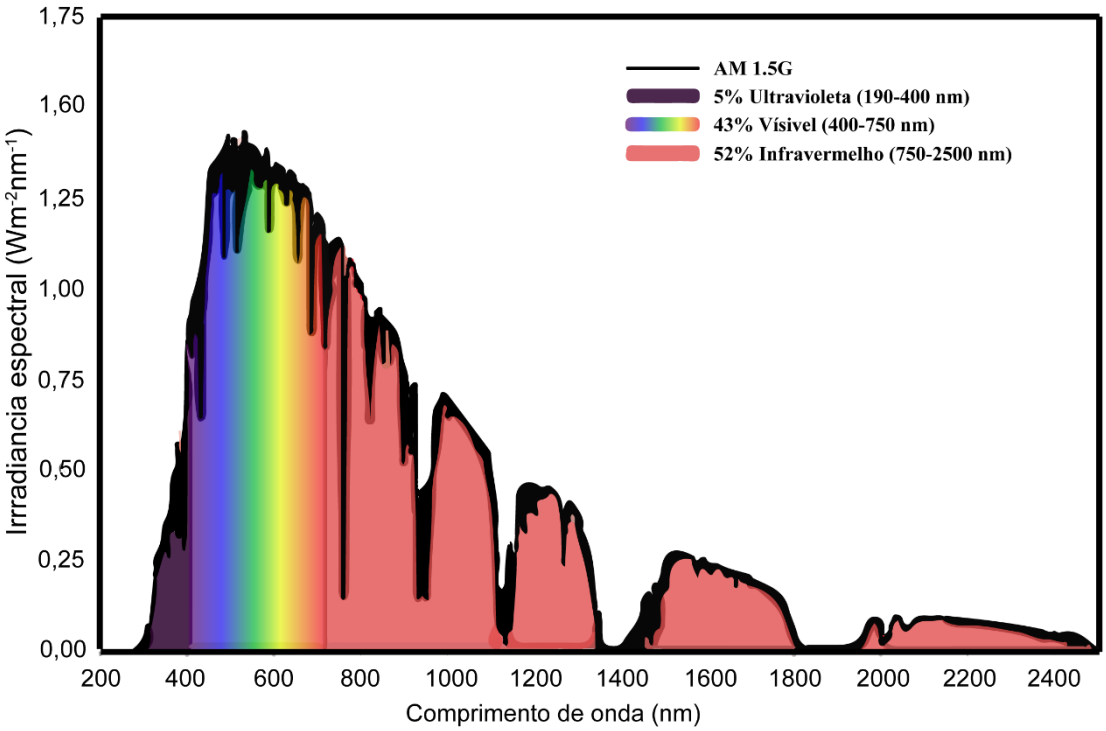
Figura 2 - Razão das atuais reservas de combustíveis fósseis por produção atual global.



Fonte: Adaptado da referência [5]

A irradiação solar na superfície da terra em relação ao comprimento de onda pode ser visualizada de acordo com o espectro com fator de massa (AM 1.5G). Que ilustra a radiação solar incidente na atmosfera quando o ângulo de incidência da radiação solar na terra é 48°, vide Figura 3. Esse gráfico informa quais comprimentos de onda tem maior irradiação na superfície. A radiação ultravioleta (190-400 nm) corresponde 5% da energia emitida pelo sol, enquanto a luz visível (400-750 nm) e infravermelho (750-2500 nm) correspondem aproximadamente à 43% e 52%. Em ordem de obter maior eficiência, qualquer sistema coletor de energia solar tem que visar absorver parte do espectro visível.

Figura 3 - Espectro solar com fator de massa 1.5G (AM 1.5G)



Fonte: Adaptado da referência [9] com permissão da The Royal Society of Chemistry

Além da necessidade de produzir energia limpa, é necessário que essa energia seja armazenável. A energia advinda da luz solar pode ser armazenada em uma bateria ou na forma de combustível solar como o hidrogênio.

2.2. O Hidrogênio como vetor energético

A necessidade de reduzir a nossa dependência em combustíveis fosseis é atual e deve ser realizada nas próximas décadas em razão da depleção das reservas de combustíveis fósseis atuais; por conseguinte, é necessário encontrar um vetor energético tão eficiente quanto aquele que deve ser reduzido. O hidrogênio tem despertado bastante interesse como substituto, por ser possível seu armazenamento e transporte, além da sua alta eficiência energética em células combustíveis [10]. De fato, veículos movidos à hidrogênio são comerciais em alguns países como EUA e Japão, como por exemplo o veículo Toyota Mirai, vide Figura 4. Além do mais, esses países já apresentam uma cadeia de abastecimento estabelecida e um planejamento para as próximas décadas de crescimento de suas estações de hidrogênio [11,12].

Figura 4 - Toyota mirai: Primeiro carro comercial da Toyota movido a hidrogênio.

Fonte: https://ssl.toyota.com/mirai/fcv.html

Em vista disso, o hidrogênio tem sido considerado o vetor energético mais promissor para realizar essa transição para um futuro com mínima dependência de combustíveis fósseis. Entretanto, apesar do hidrogênio ser abundante no universo, o mesmo se encontra ligado em outros elementos (como carbono e oxigênio) no planeta Terra. Portanto, é necessário a utilização de processos químicos para sua obtenção. A maioria da produção atual do hidrogênio é realizada com base em combustíveis fósseis e os métodos mais utilizados comercialmente são: reforma do gás metano, reforma catalítica do petróleo, gaseificação do carvão e eletrólise da água [13]. Portanto, o hidrogênio produzido atualmente não é sustentável.

O método de produção mais utilizado comercialmente é a reforma do metano, o mesmo é explicado como um método térmico no qual ocorre a quebra de moléculas de hidrocarboneto utilizando altas temperaturas e pressão. Esses hidrocarbonetos podem ser originados de combustíveis fósseis como no caso da reforma do metano e gaseificação do carvão, ou também podem ser originadas de fontes renováveis como no caso da biomassa. Esses métodos apresentam o menor custo e maior eficiência de produção, porém emitem gases do efeito estufa no seu processamento e são dependentes de combustíveis fósseis. No caso da utilização de biomassa, tem a problemática da competição de áreas de plantio entre combustível e comida [14]. Além desses métodos, também pode-se produzir hidrogênio através da eletrólise da água. A eletrólise consiste da quebra da molécula da água quando aplicado um potencial elétrico superior à 1,23 V numa célula

eletrolítica. Os principais problemas da eletrólise da água é o balanço energético para gerar hidrogênio e a dependência de catalisadores de metais nobres como por exemplo, a platina [13]. Todos esses métodos não são sustentáveis e como desafio é necessário que o hidrogênio como combustível precisa ser produzido a partir de fontes renováveis como o sol.

O método de produção de hidrogênio utilizando energia fotônica é aquele que utiliza uma fonte inteiramente renovável que é o sol. A utilização dos fótons advindos da luz solar para produção de hidrogênio pode se dar de duas maneiras: A primeira consiste na eletrólise fotovoltaica que é a quebra da molécula da água aplicando uma corrente elétrica fornecida por painéis solares, diminuindo assim o gasto energético em comparação com a eletrólise tradicional [13]. O segundo modo de usar a energia fotônica é através da fotossíntese artificial com a utilização de uma célula fotoeletroquímica que atuaria com uma única unidade onde ocorreria absorção de fótons e quebra da molécula da água. A instrumentação seria mais simples do que as células fotovoltaicas e com isso apresentaria um grande potencial na produção de hidrogênio de forma sustentável.

2.3. Os Principiais fundamentos da fotossíntese artificial

O processo de transformação de moléculas por meio de energia fotônica pode se chamar de fotocatálise ou fotossíntese. Osterloh (2018) diferencia esses dois termos em relação a variação na energia livre de Gibbs final. Enquanto a fotocatálise usa a energia fotônica para acelerar reações químicas, a fotossíntese promove reações que seriam termodinamicamente proibidas ($\Delta G>0$), obtendo assim produtos com maior energia livre dos que os reagentes[15]. Os sistemas fotossintéticos podem ser entendidos como reações termodinâmicas utilizando luz solar. A fotossíntese natural é a forma na qual plantas e algas produzem energia [16]. Pode-se mimetizar esse processo com objetivo de produzir hidrogênio, na reação conhecida como fotólise da água ou fotossíntese artificial da água.

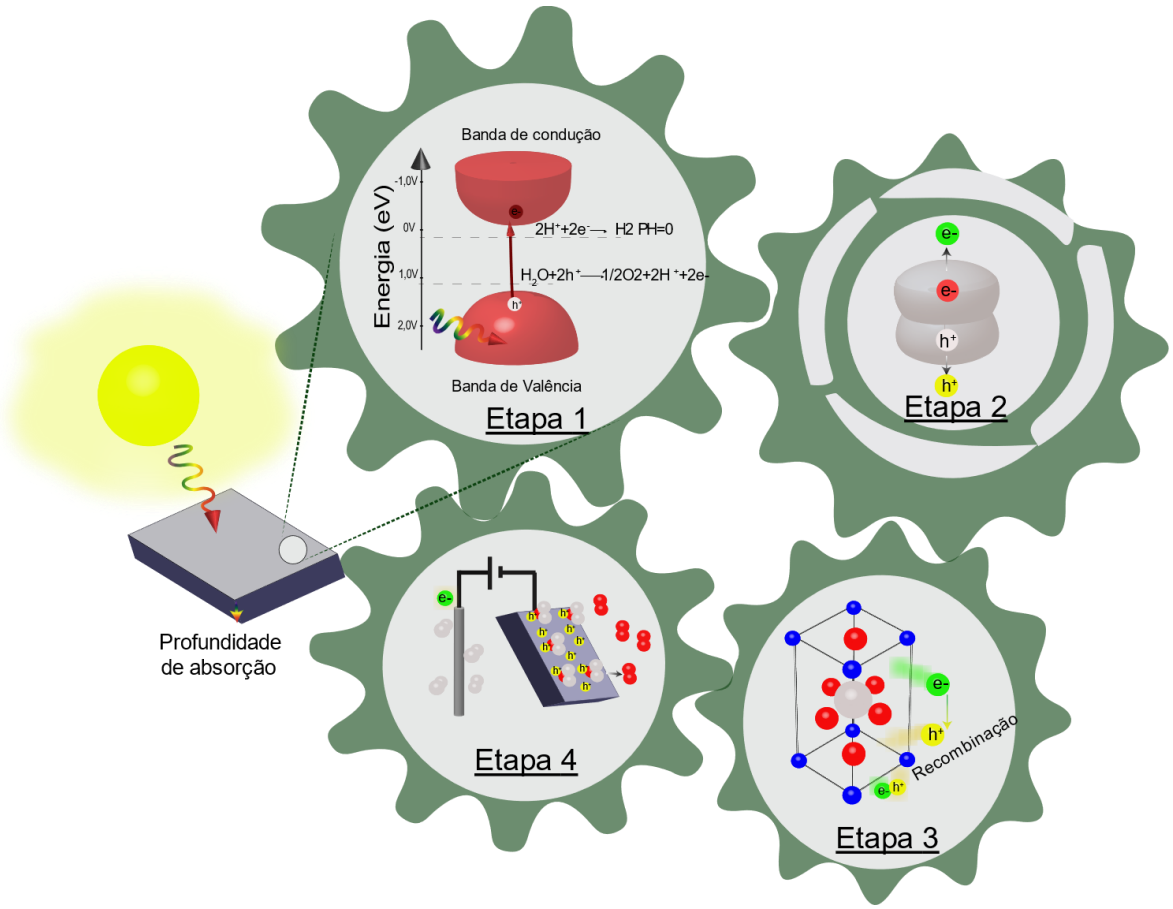
Os primeiros estudos sobre fotossíntese artificial datam de 1972 quando *Honda* e *Fujishima* observaram fotocorrente em um monocristal de dióxido de titânio (fase rutilo) ao ser irradiado com luz ultravioleta [17]. A reação da quebra da molécula (do inglês: Water splitting) da água é um processo *endergônico* ($\Delta G>0$), ou seja, é necessário fornecer energia para que a mesma ocorra, como mostra a equação 1.

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad \Delta G^0 = +237{,}2\ \mathrm{KJmol^{-1}} \qquad (1)$$

A energia necessária para quebrar a molécula da água pode ser fornecida por fótons advindos da luz solar. Para isso, um semicondutor precisa ter uma largura da banda proibida (do inglês band gap*)* superior a 1,23 eV que é a energia mínima teórica para a quebra da molécula da água. Além do mais, o material semicondutor precisa ter estrutura eletrônica específica para que a reação seja capaz de ocorrer. Como a posição do máximo da banda de valência ser mais positiva que o potencial de oxidação da água, enquanto a posição mínima da banda de condução tem que ser mais negativo que potencial de redução da água em hidrogênio [18].

A reação da fotossíntese artificial pode ser dividida em quatro etapas fundamentais, como representado na Figura 5, sendo essas: (1) absorção de fótons, (2) separação do par eletrón-buraco, (3) difusão e transporte de portadores de carga e (4) reação redox na superfície.

Figura 5 - As principais etapas da reação da fotossíntese artificial.



Fonte: Elaborada pelo autor

Etapa 1: Absorção de fótons

O processo da reação da fotossíntese artificial inicia com a absorção de fótons advindos da luz solar (com energia superior ao *band gap* do semicondutor) por elétrons da banda de valência do material semicondutor, formando um par elétron-buraco, vide Figura 5. A absorção de fótons está relacionada ao coeficiente de absorção e da largura do band gap. O coeficiente de absorção indica a espessura na qual a luz de um determinado comprimento de onda consegue penetrar no material. A profundidade de penetração é muito importante na fotossíntese artificial, pois através dela é possível estimar a espessura de um filme adequado que garante maior eficiência [19]. A largura e a posição do band gap de um material semicondutor é um dos parâmetros mais importantes na seleção de materiais adequados para a quebra da molécula da água. A mesma determina a faixa de absorção de luz solar que um material é capaz de absorver.

A banda de condução e valência não é completamente uniforme, a mesma constitui de diversos estados de energia que são descontínuos. As transições eletrônicas e o tamanho efetivo do band gap depende da densidade de estados de energia do material. A partir de cálculos computacionais é possível determinar a densidade de estados e saber se a transição de energia é direta ou indireta [20].O tipo de transição eletrônica influencia na recombinação dos portadores de cargas, e é esperado que as transições indiretas tem menor probabilidade de se recombinarem do que em comparação com as de transições diretas [21]. A técnica utilizada para determinar o band gap e o coeficiente de absorção é a espectroscopia UV-Vis [22], enquanto pode-se determinar a posição da banda de valência por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) [23].

Etapa 2: Separação dos portadores de carga

Quando a estrutura do semicondutor absorve fótons, ocorre a formação de um éxciton, no qual os elétrons são excitados da banda de valência para banda de condução; enquanto os buracos positivamente carregados são deixados na banda de valência. O éxciton consiste de um par elétrons-buracos atraídos pela força de Coulomb. O mesmo se dissocia em carregadores livres, na ordem de femtosegundos, quando superado a energia de separação do éxciton, vide Figura 5. As propriedades que afetam a energia de separação do éxciton são as massas efetivas dos portadores de carga e a constante dielétrica. Essas duas propriedades se originam na estrutura eletrônica do material. A teoria do funcional da densidade

(DFT) pode ser utilizada como ferramenta para estimar a energia de separação do éxciton, a massa efetiva e a constante dielétrica, como realizado por Petit (2016) que determinou essas propriedades dos seguintes materiais: α-Fe_2O_3, TiO_2 e Fe_2TiO_5 [24].

Etapa 3: Difusão e transporte de portadores de carga

Após a separação do éxciton em portadores livres de carga, é necessário que esses elétrons e buracos fotogerados migram para a superfície do semicondutor onde irá ocorrer a reação da quebra da molécula de água, vide Figura 5. Durante o processo de difusão e transporte de portadores de carga, a chance de ocorrer a recombinação, ou seja, a aniquilação dos mesmos é muito grande. A recombinação é um dos maiores problemas na fotossíntese artificial, sendo aquele que limita alguns materiais como hematita de atingir maior eficiência [25]. A mesma pode ocorrer por diferentes mecanismos, como recombinação superficial, Shockley-read-Hall, banda-banda e Auger. O tempo de vida dos portadores de carga é influenciado por cada modelo de recombinação. Cada modelo é utilizado para calcular as propriedades de transporte, como o comprimento de difusão dos portadores de cargas. Essa propriedade permite mensurar qual comprimento médio que o eletrón ou buraco percorrem até se recombinarem. Desse modo, é possível planejar o tamanho de nanopartículas e filmes para melhor eficiência e também comparar o potencial de recombinação de diversos semicondutores. A técnica no qual é possível determinar o tempo de vida dos portadores de cargas é a espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo [19].

Etapa 4: Reação redox na superfície

A reação redox de quebra da molécula da água ocorre na superfície do semicondutor, logo a área superficial é um parâmetro importante na geração de hidrogênio. A superfície dos materiais apresenta as suas ligações interrompidas, onde pode atuar como sítios de recombinação de portadores de cargas. Logo, faz necessário a aplicação de um sobrepotencial devido essas perdas elétricas. Como citado anteriormente, o semicondutor precisa de um band gap superior à 1,23 eV para absorver fótons energeticamente apropriados para reduzir e oxidar a molécula da água. Porém, devido à essas perdas na superfície, é necessário que o band gap seja superior à 2,0 eV. Não obstante, o eletrólito apresenta cargas elétricas assim como a superfície, portanto ocorre a formação de uma região de depleção (do

inglês: Space charge layer). Consequentemente, ocorre um dobramento das bandas de valência e condução devido ao excesso ou depleção de portadores de cargas na interface sólido-eletrólito. Essa camada é dependente do potencial aplicado e do potencial de banda plana (do inglês: Flat band potential) que é um potencial na qual faz as bandas de valência e condução retornarem ao seu estado plano. A técnica no qual analisa a interface semicondutor-eletrólito é a espectroscopia de impedância eletroquímica e a equação de Mott-Schottsky [26-27].

As quatro etapas da fotossíntese artificial servem como um guia para identificar as principais variáveis do processo. Com base nesse conhecimento é possível selecionar de forma mais adequada os materiais semicondutores que conseguem realizar a fotólise da água e consequentemente propor métodos de engenharia de bandas para melhorar a eficiência desses materiais.

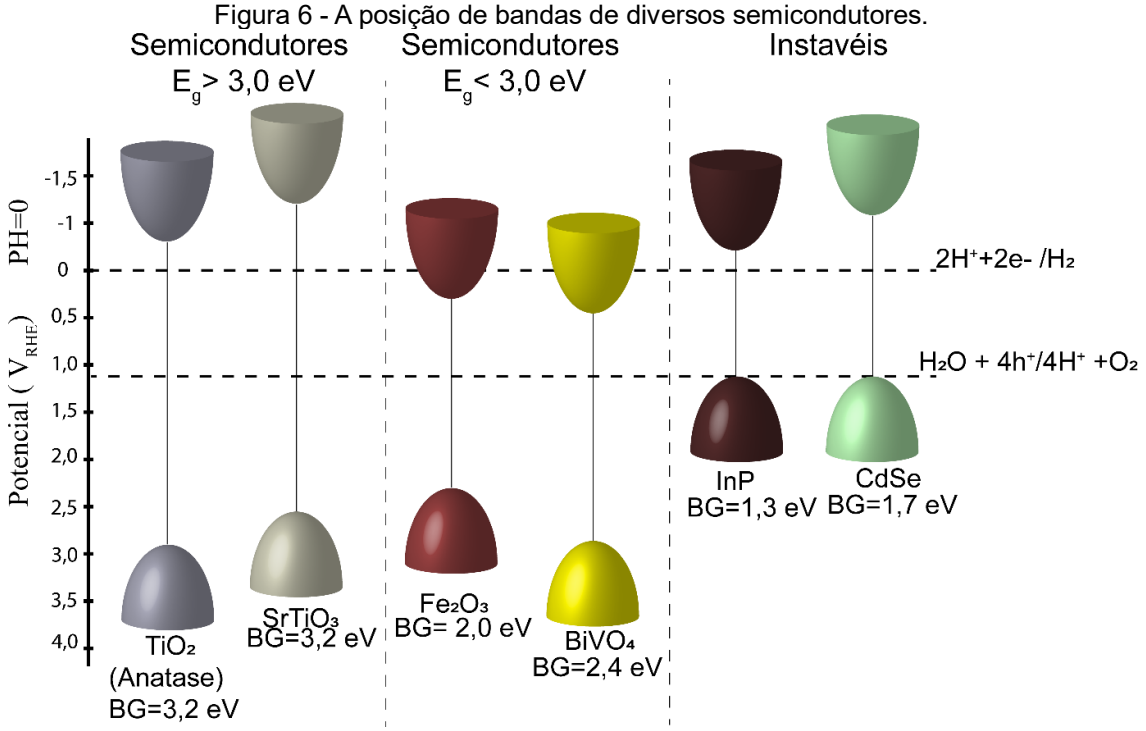
2.4. Materiais semicondutores mais utilizados na fotossíntese artificial

Os materiais semicondutores apropriados para realizar a quebra da molécula da água de forma eficiente precisam apresentar características tais como:

i. Estabilidade química em ambiente aquoso;
ii. Boas propriedades de transporte de portadores de carga;
iii. Posições energeticamente adequadas das bandas de valência e condução;
iv. Capacidade de absorver fótons na região do espectro do visível.

Nenhum material disponível diretamente na natureza consegue cumprir todos esses requisitos. Os semicondutores mais estudados e reportados na literatura podem ser divididos em três grupos: semicondutores que absorvem somente luz na faixa do ultravioleta pois tem elevado band-gap (E_g >3,0 eV), como exemplos: TiO_2, Ta_2O_5 e $SrTiO_3$; semicondutores que absorvem luz visível (E_g <3,0 eV), mas realiza somente a reação parcial (meia reação) como Fe_2O_3 e $BiVO_4$ e aqueles que são instáveis, pois sofrem fotocorrosão, como por exemplo, InP e GaAs [28,29,30,31]. A estrutura de bandas dos principais semicondutores pode ser vista na Figura 6.

Figura 6 - A posição de bandas de diversos semicondutores.



Fonte: Elaborada pelo autor

Dentre os materiais apresentados na Figura 6: o TiO_2 e $SrTiO_3$ são um dos materiais mais importantes e mais estudos na fotossíntese artificial devido suas propriedades físico-químicas e elevada eficiência teórica na produção de hidrogênio.

2.4.1. Dióxido de Titânio: TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos materiais semicondutores mais estudados para fotossíntese artificial desde o experimento de Honda e Fujishima em 1972 [17]. O TiO_2 é um semicondutor tipo n que pode cristalizar-se em três estruturas polimórficas: Anatase, Rutilo e Brookita. Dentre destas, a estrutura anatase e rutilo são as mais estudadas na fotossíntese artificial. As duas estruturas consistem de octaedros de TiO_6 no sistema cristalino tetragonal, mas difere em relação a quantidade de vértices compartilhados. A estrutura de banda do TiO_2 normalmente consiste da banda de valência ocupada por orbitais do O 2p enquanto a banda de condução é ocupada pelos orbitais do cátion, a posição inferior da banda de condução é dominada pelo orbital não preenchido do Ti 3d [32]. Devido a diferença entre as estruturas da anatase e rutilo, as duas fases apresentam densidade e estruturas de bandas distintas.

A largura do band gap da fase anatase é 3,20 eV, enquanto que a do rutilo é de 3,02 eV, ambas absorvem fótons somente na faixa do ultravioleta [18]. A

transição de bandas da anatase é indireto enquanto a do rutilo é direta. Como dito anteriormente, a transição de bandas indireto apresenta menor tendência à recombinação. A fase rutilo é termodinamicamente estável, apresentando maior cristalinidade que anatase, logo a fase rutilo tem maior mobilidade portadores de carga do que anatase. Porém, a fase anatase apresenta maior eficiência na separação de portadores de carga devido a maior presença de vacâncias de oxigênio [33]. A dinâmica de recombinação das duas fases também é distinta, de acordo com a espectroscopia de fotoluminescência, a recombinação da anatase se dá devido a éxciton auto-armadilhado e vacâncias de oxigênio, enquanto o rutilo se dá devido a defeitos intrínsecos [33]. No geral, a fase anatase pura apresenta melhor performance fotocatalítica do que o rutilo, principalmente devido as propriedades mencionadas anteriormente. Porém, a junção das duas fases apresenta melhor mobilidade dos portadores de carga e consequentemente maior atividade fotossíntetica [33].

2.4.2. Titanato de Estrôncio ($SrTiO_3$)

As perovisktas são estruturas centrossimétricas descritos pela formula ABO_3 onde A e B são cátions e O é o ânion. Esses materiais apresentam propriedades elétricas e ópticas únicas que fazem com que os mesmos sejam aplicados em diversos setores, como sensores de gases, piezeletricidade, supercondutividade e em sistemas fotovoltaicos [34–36]. Diversos materiais com essa estrutura foram pesquisados para aplicação na fotossíntese artificial, dentre destes o que tem sido mais pesquisado recentemente é o $SrTiO_3$ [37,38,39,40,41]

O titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) é uma perovskita cúbica com simetria $Pm\bar{3}m$, esse material pode ser encontrado na natureza pelo mineral Tausonite. A estrutura eletrônica deste material é similar ao TiO_2 com os orbitais O 2p governando a banda de valência enquanto a banda de condução tem influência dos orbitais Ti 3d [38,42] Mas ao contrário da estrutura eletrônica do TiO_2, o titanato de estrôncio tem a posição da banda de condução 200 mV mais negativa [43]. O titanato de estrôncio é um semicondutor tipo n com o band gap 3,2 eV que absorve somente luz ultravioleta [38]. Além do mais, o $SrTiO_3$ é estável em ambiente aquoso, composto por elementos químicos abundantes na crosta terrestre, e apresenta uma alta constante dielétrica, o que fazem com que esse material apresente maior separação do par elétron-

buraco do que o TiO_2 [44,45,46]. À vista disso, esse material tem sido extensivamente pesquisado em aplicações na fotossíntese artificial com uma elevada eficiência quântica, apesar de apresentar largura alta de band gap [47,48]. A razão é que a estrutura de bandas do $SrTiO_3$ pode ser facilmente modificada com introdução de dopantes e vacâncias de oxigênio, assim ajustando a faixa de absorção deste material.

2.5. Estratégias mais comuns para aumentar a atividade fotocatalítica:

Existem duas estratégias que são muito recorrentes na literatura para aumentar a eficiência e a atividade fotocatalítica de sistemas utilizando semicondutores óxidos de metais de transição: Dopagem com íons aliovalentes e formação de heterojunções.

2.5.1. Dopagem

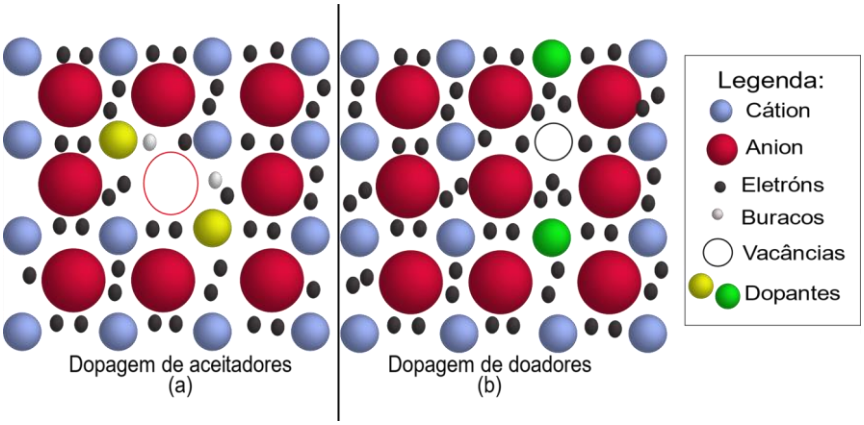
A dopagem com íons aliovalentes adiciona um elemento externo na estrutura do semicondutor. Isso faz com que modifica a estrutura eletrônica do material, assim podendo melhorar a condutividade ou estender a faixa de absorção de luz. Com esse objetivo, essa estratégia vem sendo empregada no aumento de eficiência na fotólise da água. Entender como os dopantes modificam a estrutura cristalina e eletrônica do material é de interesse na engenharia de bandas para fotossíntese artificial. Deste modo, os dopantes podem ser divididos nos seguintes grupos: aceitadores e doadores.

Os dopantes aceitadores entram na rede cristalina do semicondutor com carga negativa, consequentemente gerando um desbalanceamento na eletronegatividade do material, Vide Figura 7(a). Para compensar a estequiometria, pode ocorrer formação de vacâncias de oxigênio e portadores de cargas buracos, favorecendo assim a condução do tipo p (condução de cargas positivas). No caso de um semicondutor tipo n, a inclusão de dopantes aceitadores tende a reduzir a condutividade elétrica e o excesso de vacâncias de oxigênio podem atuar como sítios de armadilhas de portadores de cargas [49,50,51,52].

Os dopantes doadores entram na rede cristalina com cargas positivas, no qual podem ser compensadas de duas formas: com a formação de portadores de cargas tipo elétrons e pela formação de vacâncias de cátions, vide Figura 7(b). O aumento da concentração de portadores de carga tipo elétrons fazem com que

aumenta a condutividade elétrica em semicondutores tipo n [53,54–56].

Figura 7 - Mecanismo de dopagem e balanceamento de cargas de dopantes tipo (a) aceitadores e (b) doadores.



Fonte: Elaborada pelo autor

Considerando a estrutura de uma perovskita tipo $SrTiO_3$, os dopantes podem entrar na rede cristalina em três diferentes sítios: no cátion A (Sr^{+2}), no cátion B (Ti^{+4}) e o aníon (O^{-2}). Pode-se utilizar cálculos teóricos para determinar introdução do dopante na rede cristalina e se esses dopantes serão do tipo doadores ou aceitadores. De forma geral, esses cálculos consideram o raio iônico e a valência do elemento introduzido para determinar a estrutura de defeitos [49,56]. A família de elementos que tem sido pesquisada como dopantes na fotossíntese artificial podem ser originados dos metais de transição (Fe, Nb, Al, Mo, W) [48,55,57], ânions (N, F) [58], metais preciosos (Rh, Ru, Ir) [37,59] e as terras raras (La, Ce, Nd) [47,60,61,62].

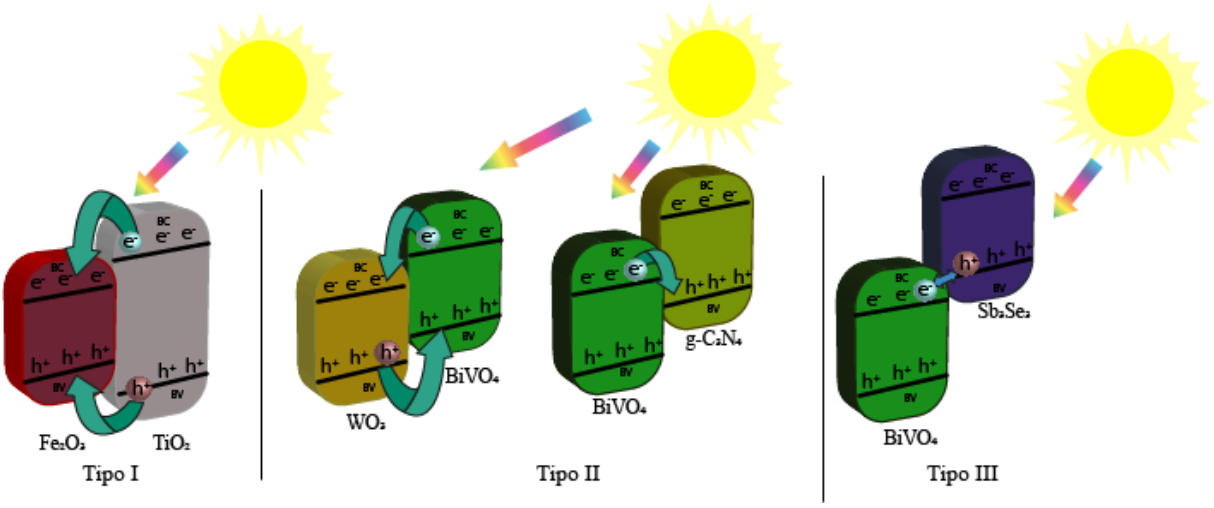
As terras raras são metais de transição pertencentes a família dos lantanídeos. O termo terras raras é devido à dificuldade de extração e purificação e não diretamente associado à sua abundância. A propriedade mais interessante desses elementos é em relação ao preenchimento dos orbitais. Esses elementos, oposto aos metais de transição, apresentam uma camada 4f incompleta e 5d não preenchido. A introdução desses novos níveis de energia, pode adicionar estados de absorção intra band-gap ou estreitar a faixa de absorção para a região do visível [63]. Zhang et al (2017) analisou por teoria funcional de densidade (DFT) as propriedades óticas e a densidade de estados energéticos de $SrTiO_3$ dopado com terras raras, e o mesmo identificou absorção no visível com a dopagem de lantânio [60,64]. Outros autores analisaram o $SrTiO_3$ dopados com lantânio e observaram um aumento significativo na eficiência fotossintética, o que indica que a dopagem com esse elemento é promissora [47,65].

2.5.2. Heterojunção

A maioria dos semicondutores puros encontrados na natureza não atende todos os critérios para a reação completa da quebra de molécula da água via fotossíntese artificial. Muitos desses materiais apresentam absorção somente na faixa do ultravioleta UV e os materiais que absorvem no visível, como Fe_2O_3, WO_3 e $BiVO_4$, possuem baixa mobilidade de portadores de cargas, além de realizar somente a reação parcial da quebra da molécula da água. Uma estratégia para melhorar a eficiência da geração de hidrogênio é a união de dois semicondutores distintos, formando assim uma heterojunção. Essa estratégia permite a combinação de materiais com faixa de absorção diferente fazendo com que ocorra maior absorção do espectro solar. Entretanto, a junção de dois materiais distintos cria uma região de depleção na interface, podendo diminuir a densidade de fotocorrente quando utilizado muitas junções [66]. Portanto, a heterojunção deve ser planejada com cuidado de forma que as bandas se alinham fornecendo maior difusão de portadores de carga. O movimento dos portadores de cargas depende do alinhamento de bandas e do tipo do semicondutor. De acordo com o tipo de semicondutor, as heterojunções podem ser divididas em junções de semicondutor n-n, p-n e p-p, sendo que as junções p-p são mais utilizadas como fotocatodo do que fotoanodo [67].

As heterojunções podem ser divididas também de acordo com o alinhamento de bandas, podendo ser Tipo 1, Tipo 2 e Tipo 3, vide Figura 8.

Figura 8 - Alinhamento de bandas de três tipos diferentes de heterojunção



Fonte: Adapatado com permissão de [68]. Copyright © (2019) American Chemical Society."

Tipo I: Os elétrons da banda de condução com posição de energia mais negativa migram para o semicondutor com a banda de condução menos negativa,

enquanto os buracos migram da banda de valência de posição mais positiva para a banda de valência mais negativa.

Tipo II: O fluxo de portadores de cargas consiste do esquema Z semelhante ao processo na fotossíntese natural. Quando os elétrons de um semicondutor A é excitado para a banda de condução, esses elétrons migram para a banda de valência do semicondutor B, que também foi excitado, preenchendo os buracos deixados na banda de valência. Outra possibilidade se origina no mecanismo observado para a heterojunção $WO_3/BiVO_4$. Neste caso, os buracos são transferidos do WO_3 para o $BiVO_4$ enquanto os elétrons são transferidos do $BiVO_4$ para o WO_3. Deste modo, diminuem a probabilidade de recombinação do par elétron-buraco, melhorando assim a eficiência na fotocorrente e geração de hidrogênio [69] .

Tipo III: As heterojunções do tipo III ocorre um fluxo tipo Z de portadores de carga similar ao observado no II. Entretanto a banda de condução e valência entre os dois semicondutores estão muito distantes uma da outra, logo necessitária de uma alta força motriz para favorecer o transporte de portadores de carga. Com isso, os elétrons encontrados na banda de valência do semicondutor I preenche os buracos deixados na banda de condução do semicondutor II [69].

2.6. Métodos de produção de nanoestruturas

Os nanomateriais apresentam uma alta razão superfície-volume que fazem com que possuem alto número de sítios ativos na superfície. Além do mais, os mesmos apresentam efeitos quânticos e melhoria na separação de portadores de carga devido seu campo elétrico interno. As nanoestruturas podem variar de acordo com as dimensões que as mesmas abrangem, as nanoestruturas 0D consistem de pontos quânticos (do inglês Quantum dots) e nanopartículas (NPs) com tamanho inferior à 5-10 nm. O tamanho reduzido das nanopartículas fazem com que sejam possível observar efeitos de confinamento quântico podendo assim ajustar o band gap óptico [28]. Porém, as nanopartículas e os quantum dots tem que ser imobilizado em um substrato para uma efetiva reação fotoeletroquímica. Entretanto, os filmes compostos por NPs e QDs sofrem problema de recombinação nos contornos de grãos e um longo caminho de difusão através da rede de nanopartículas [28].

As estruturas 1D são aquelas no qual os portadores de carga têm um caminho preferencial de difusão. Dentre estas estruturas pode-se mencionar os

nanotubos, nanobastonetes e nanofios. Como dito anteriormente, os nanotubos apresentam um caminho preferencial para difusão de portadores de carga e melhor separação dos mesmos por causa do campo elétrico interno gerado pela estrutura nanotubular, onde os buracos são facilmente transferidos para o meio eletrolítico enquanto os elétrons são coletados no centro do material [28]. Os métodos de produzir nanotubos são variados, podendo ser feito por técnicas assistidas por template, hidrotermal e anodização [70,71,72]. As diversas técnicas apresentam vantagens e desvantagens um em relação à outra. Neste trabalho, o foco é a produção de nanotubos de óxido de titânio pelo método de anodização eletroquímica.

2.6.1. Síntese por anodização

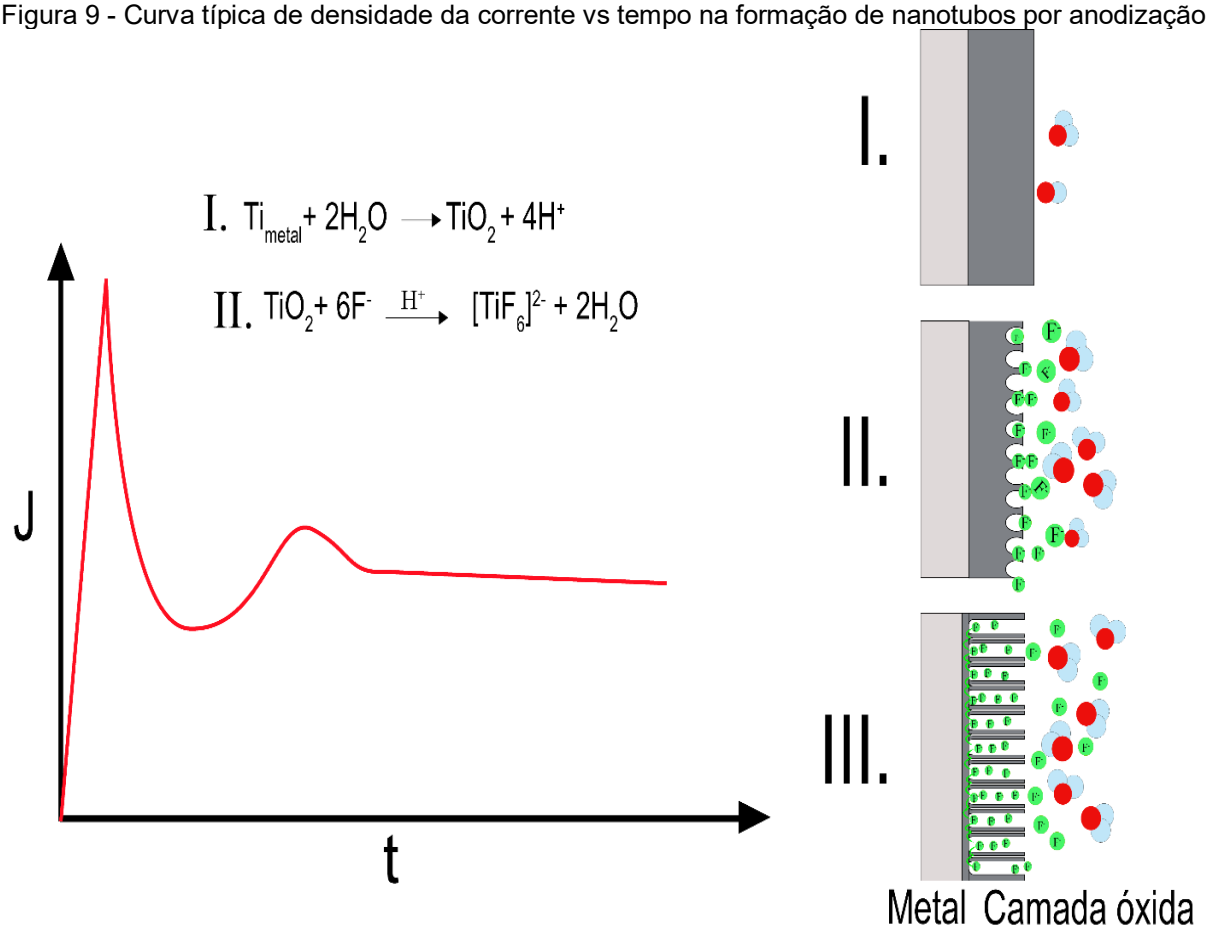
A anodização é uma das técnicas mais populares para produzir nanotubos de materiais semicondutores altamente orientados e com geometria bem definida. A técnica tem sido extensivamente pesquisada na literatura com mais de 10.000 registros na plataforma Web of Science (Palavra-chave: Anodization, pesquisa realizado no dia 02/07/2019 às 17h30). A aplicação de nanotubos também é variada, podendo ser aplicada em sensor de gases, aplicações biomédicas, baterias e em células fotoeletroquimicas [73,74,28]. Também o método de anodização pode ser estendido para diversos materiais com Fe_2O_3 e Ta_2O_5, sendo uma técnica muito versátil na construção de nanoestruturas[75,29]. O processo de anodização consiste de um ataque eletroquímico controlado sob uma tensão anódica. Durante a anodização existem 3 possibilidades no qual pode ocorrer com o material dependendo das condições de síntese:

i. O metal ser completamente dissolvido pelo meio eletrolítico, assim ocasionando uma eletrocorrosão.
ii. Os íons metálicos reagirem com o oxigênio do meio formando uma camada de óxido compacto não solúvel.
iii. Ocorre um equilíbrio entre dissolução e formação de óxido, portanto gerando estruturas complexas como nanoporos e nanotubos [72].

A geometria de nanotubos é formada principalmente na presença de íons fluoretos que irão passivar a camada óxido criando assim nanoporos. O processo consiste de 3 etapas podendo ser monitorado pelo gráfico densidade de corrente vs tempo, vide Figura 9: Na etapa inicial, ocorre o crescimento de uma camada oxida massiva na superfície observado inicialmente por um pico na

densidade de corrente, ocasionado por acumulo de cargas no anodo. A medida que o tempo avança, aumenta a espessura do filme óxido resultando em uma queda brusca na corrente até ter perdido o efeito de campo. Na segunda etapa tem a dissolução dessa camada pelos íons fluoretos, formando nanoporos. Por consequência, aumenta a área reativa fazendo com que ocorra um aumento na densidade de corrente. A terceira etapa ocorre um equilíbrio entre dissolução e formação de óxido, logo observa uma queda na corrente seguido de um equilíbrio na curva J x t, devido ao crescimento de nanoporos [72]. Nessa etapa também ocorre a formação da morfologia dos nanotubos. Os íons fluoretos acumulados no fundo dos nanotubos migram para as regiões de contornos provocando dissolução química nessas regiões, que por efeito de capilaridade e fluxo continuam atacando as paredes até a formação da estrutura nanotubular [72].

Figura 9 - Curva típica de densidade da corrente vs tempo na formação de nanotubos por anodização



Fonte: Elaborada pelo autor (2019)

A morfologia dos nanotubos pode ser facilmente ajustado modificando os parâmetros de síntese. Os principais parâmetros que podem ser ajustados são

concentração de íons fluoretos, tipo de eletrólito e a tensão aplicada.

Concentração de íons fluoretos:

A concentração dos íons fluoretos apresenta um papel importante na anodização, sendo responsáveis pela dissolução química da camada de óxido metálico e a separação de nanotubos. A concentração de íons fluoretos tem que ser intermediário para não ocorrer eletrocorrosão ou não ter efeito de dissolução química [76,77].

Tipo de eletrólito:

Inicialmente, o principal eletrólito usado na anodização era a água [78]. A água é o principal fornecedor de oxigênio, logo influencia a formação da camada óxida. Não obstante, a concentração da água tem efeito na dissolução química e a transição para estrutura nanotubular. A morfologia das paredes depende da concentração de água. Numa condição com baixa concentração de água é observado nanotubos com paredes lisas enquanto em altas concentrações observa efeitos de ondulações devido alta taxa de dissolução química [72].

Com objetivo de produzir nanotubos com morfologia de paredes lisas e dissolução controlada, tem sido bastante utilizado eletrólitos orgânicos como etileno glicol na literatura [79]. Esses eletrólitos apresentam alta viscosidade, portanto baixa mobilidade de espécies iônicas o que diminui a taxa de crescimento da camada óxida e a sua dissolução. O mesmo apresenta maior controle sob as flutuações de corrente, logo os nanotubos produzidos nesse meio apresenta uma morfologia mais controlada em comparação com eletrólitos aquosos [80].

Tensão aplicada:

De forma geral, a formação de nanotubos ocorre aplicando um potencial constante. Apesar de que alguns experimentos utilizam o método galvanostato, diversos pesquisadores observaram menor controle na formação dos nanotubos nesse processo [72]. Também, pode-se anodizar variando o potencial aplicado, como por exemplo aplicando um pulso, com objetivo de obter morfologias complexas como nanotubos com formato de bamboo ou com nanotubos de paredes duplas [81–83]. Não obstante, a tensão aplicada determina o diâmetro dos nanotubos. Observa-se uma relação linear do aumento do diâmetro com aumento da tensão aplicada [80].

2.6.2. Síntese hidrotermal

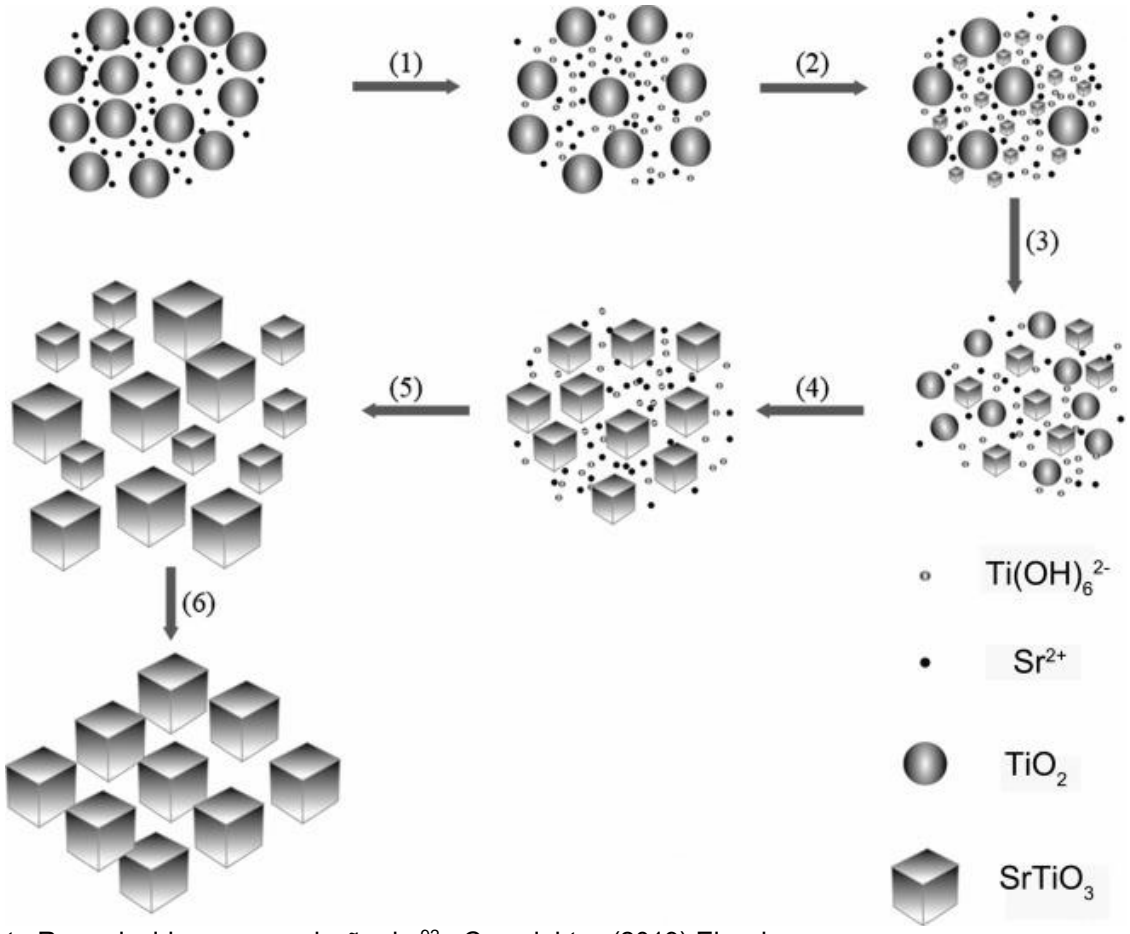
A síntese hidrotermal é um dos meios de produção de nanoestrutura com maior potencial de escalabilidade, devido à sua simplicidade instrumental e também seu baixo custo. Esse método permite produzir nanoestruturas com preciso controle de tamanho e morfologia variando os parâmetros de síntese. Assim, é possível obter geometrias complexas como nanoflores, nanocubos e nanotubos [40,84–86]. O termo hidrotermal se origina da geologia no qual o calor e a pressão em regiões próxima a crosta terrestre criam um ambiente adequado para síntese de estruturas óxidas complexas, como pedras preciosas (esmeralda). De fato, o processo hidrotermal sintético surgiu no início do século XIX na produção de cristais de quartzo [87].

O processo pode ser definido como uma reação heterogênea na presença de um meio eletrolítico quando sob pressão acima de 1 atm e em temperaturas superiores à 100 °C. Nessas condições, ocorre a dissolução e recristalização de materiais em condições no qual normalmente seria insolúvel [88]. A razão desse fenômeno se origina devido as propriedades especiais do solvente perto da região supercrítica, como por exemplo: baixa viscosidade, alta constante dielétrica e rápido transporte de massa [89]. Essas propriedades favorecem a cristalização e o crescimento de cristais. Também, é possível ajustar as propriedades de solubilidade durante o hidrotermal utilizando mineralizadores. Os mineralizadores são moléculas pequenas que em baixas concentrações reagem com o soluto inicial originando compostos intermediários com maior solubilidade [89]. Os principais mineralizadores utilizados na reação hidrotérmica são íons OH^-, sais álcalis e amoníacos entre outros. Esses compostos influenciam a cinética de cristalização e também podem funcionar como modificadores de morfologia [88].

Além de apresentar grande potencial na produção de nanoestruturas, o método hidrotermal pode ser empregado na impregnação ou modificação de nanoestruturas in situ. Kalyani et al (2015) impregnou $SrTiO_3$ na superfície de nanoestruturas 1D de TiO_2 (Nanofios) quando submetida no hidrotermal [90]. Enquanto, Zhang et al (2010) modificou nanotubos de TiO_2 com íons estrôncios, formando assim uma heterojunção entre $SrTiO_3$ e TiO_2 [91]. O mecanismo da formação da fase $SrTiO_3$ na superfície dos materiais pode ser explicado pelo processo de dissolução-precipitação, vide Figura 10. Inicialmente em um meio alcalino, a superfície do TiO_2 se hidrolisa formando o complexo $[Ti(OH)_6]^{2-}$. Esse

complexo reagem com os íons Sr^{+2} dissolvidos no meio eletrolítico assim originando pequenos núcleos de $SrTiO_3$. A medida que o tempo de síntese avança, as sementes da fase tendem a crescer em grãos ou partículas dessa nova fase [43].

Figura 10 - O processo de dissolução e precipitação de $SrTiO_3$ em nanopartículas de TiO_2 numa síntese hidrotérmica.



Fonte Reproduzido com permissão de [92] . Copyright © (2019) Elsevier

3. MATERIAIS E MÉTODOS

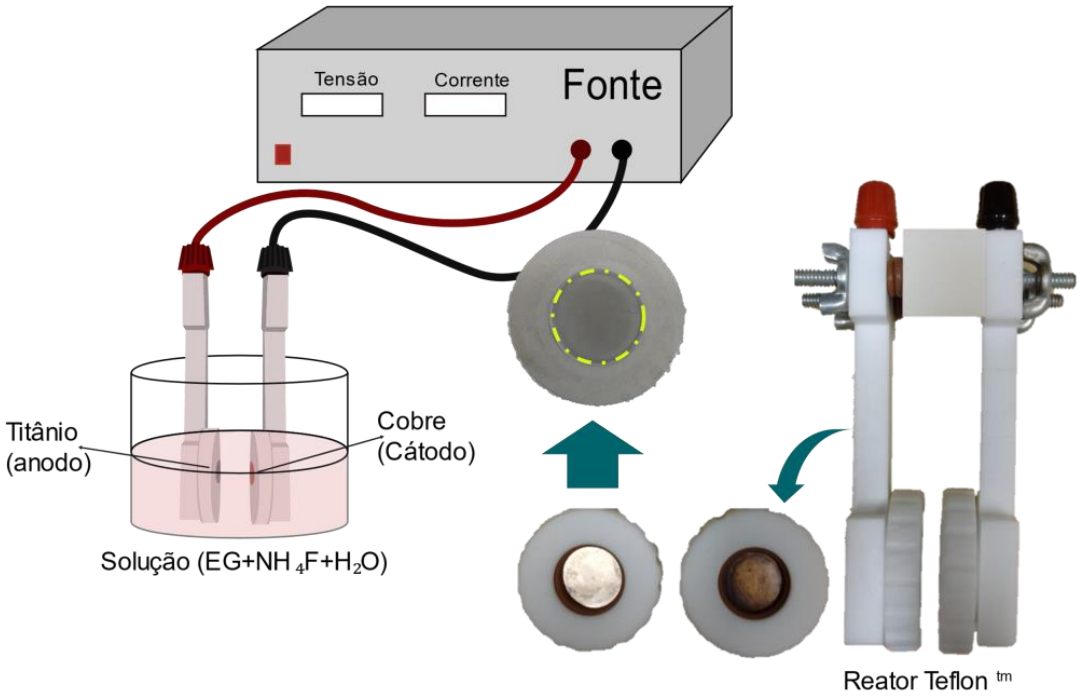
3.1. Materiais e Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram usados como adquiridos sem nenhuma etapa de purificação. Fluoreto de amônio (NH_4F) (Vetec, 99%), etileno glicol (Synth, 98%), Água deionizada Milli-Q Pore, hidróxido de estrôncio octahidratado ($Sr(OH)_2.8H_2O$) (Sigma Aldrich, >95%), nitrato de lantânio hexahidratado ($LaNO_3.6H_2O$, Sigma Aldrich, >98%), Sulfito de sódio (Na_2SO_3, Vetec >95%), fosfato de potássio dibásico anidro (K_2HPO_4, Synth >98%), fosfato de potássio monobásico anidro (KH_2PO_4, Alfa Aesar >98%)

3.2. Síntese dos nanotubos de TiO_2

Primeiramente, as placas de titânio comercial (0,5 mm de espessura, 98,8% de pureza, Titanews inc.) foram cortados em discos com diâmetro de 25 mm. Antes da anodização, os discos passaram por etapas de limpeza com detergente neutro seguido de limpeza ultrassônica com álcool isopropílico e acetona. Conseguinte, os discos foram inseridos no reator de anodização, como ilustrado na Figura 11. O eletrodo de trabalho e contra eletrodo foram respectivamente, o disco de titânio e um disco de cobre comercial com a mesma espessura e área de 1,3 cm^2. Ambos foram mantidos separados por uma distância constante de 1,0 cm durante o processo. O banho eletrolítico foi preparado com uma solução de 70,0 mL de etileno glicol com a concentração de 0,3 %p.m de NH_4F e 2,0 %p.m de água deionizada. A anodização foi realizada utilizando uma fonte DC (Tektronix PWS4721) aplicando uma tensão constante de 55,0 V durante 90,0 minutos enquanto a corrente era monitorada por tempo. A temperatura do eletrólito foi mantida na temperatura ambiente (~25 °C).

Figura 11 - Representação esquemática do aparato experimental do processo de anodização.:



Fonte: Elaborado pelo autor

3.3. Formação da heterojunção de $SrTiO_3/TiO_2$

Posteriormente, os discos de titânio anodizado foram lavados com água destilada para eliminar os resíduos orgânicos e íons fluoretos remanescentes da amostra e em seguida secadas em atmosfera ambiente. Logo após a anodização, o topo dos nanotubos geralmente apresenta uma camada fina de óxido superficial de TiO_2. Com objetivo de eliminar essa camada, aplicou-se um ataque ácido com 0,5 %p.m (~20mg) de NH_4F em 50 mL de água deionizada durante 5 minutos no banho ultrassônico [93]. Os discos anodizados foram tratados termicamente numa mufla comercial no patamar de 450 °C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/minuto. Após isso a amostra foi resfriada naturalmente dentro da mufla até atingir a temperatura ambiente.

Aplicou-se o método hidrotermal com objetivo de modificar os nanotubos de TiO_2 com íons de Sr^{+2} para formar a heterojunção de $SrTiO_3/TiO_2$. A solução com íons de estrôncio foi preparada em 80mL de água deionizada e a concentração de 25 mM de $Sr(OH)_2.8H_2O$. Os discos anodizados e tratados termicamente foram posicionados junto com a solução no fundo de um reator de teflon de 100 mL, e inseridos dentro de uma autoclave de aço inoxidável, vide Figura 12. Aqueceu o reator dentro de uma mufla (EDG equipamentos FC-1) comercial à

temperatura de 180 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min durante 30, 60 e 120 minutos. Após terminar o processo, os reatores foram rapidamente removidos do forno e resfriado em um reservatório com água. As amostras foram lavadas com água destilada e caracterizadas.

Figura 12 -Reator de teflon e autoclave utilizada no processo hidrotermal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4. Dopagem do sistema $SrTiO_3/TiO_2$ com íons de La^{+3}

A dopagem da heterojunção com íons de La^{+3} ocorreu na mesma solução hidrotermal para a formação da heterojunção $SrTiO_3/TiO_2$. Na solução hidrotermal foi adicionado $LaNO_3.6H_2O$ e variou-se a concentração em molaridade de La^{+3} em relação aos íons de estrôncio: 5 %p.m (1,25 mM) e 10 %p.m (2,50 mM). As condições de síntese foram as mesmas da formação da heterojunção com uma rampa de aquecimento 10 °C/min até temperatura de 180 °C. A duração da síntese hidrotermal variou por 30 e 60 minutos.

3.5. Caracterização morfológica e estrutural

A morfologia dos nanotubos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura de campo de emissão (FEG-SEM, ZEISS Sigma Gemini). A estrutura cristalina dos nanotubos foi analisada por difração de raios X (DRX) utilizando um difratrometro Ultima IV Cu Kα (40 kV e 45 mA). Os valores de 2θ analisados variaram de 20 a 80° com varredura de 0,02° por tempo fixo de 3 segundos com o

ângulo rasante incidente de 1°.

As imagens da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras foram obtidas usando um microscópio JEOL JEM-2100F com uma tensão acelerante de 200 KV (LNNano, Proposta TEM-24295). As amostras foram preparadas raspando os nanotubos do substrato e dispersando-os em água. A solução foi então levada à um banho ultrassónico durante dois minutos para dispersão, e posteriormente foi gotejado em uma grade de cobre (400 mesh) recoberto com um filme ultrafino de carbono para então ser deixado secar no ar.

3.6. Caracterização óptica e eletrônica

As medidas de absorbância e determinação de *band gap* foram realizadas através da espectroscopia de UV-Vis, usando um espectrômetro Ocean Optics HR4000 com uma esfera integradora. O band gap óptico foi determinado por gráfico de Tauc [94].

A análise química superficial foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês XPS) usando um espectrômetro ScientaOmicron (ESCA+) com analisador hemisférico de alta performance (EA-125) com radiação monocromática Al Kα (h ν = 1486,6 eV) como fonte de excitação. A pressão de trabalho durante análise foi de 10^{-9} Pa numa câmara de ultra-vácuo. Os resultados de XPS foram tratados utilizando o programa CasaXPS (Casa Software Ltd., UK) e as posições dos picos no espectro foi calibrado com base na energia de ligação do carbono C 1s (284,8 eV). Nos espectros em alta resolução foi removido o background utilizando uma curva do tipo Shirley em todas as amostras. Os picos foram ajustados por uma Pseudo-Voigt respeitando a proporção de área e largura meia altura de todos os picos

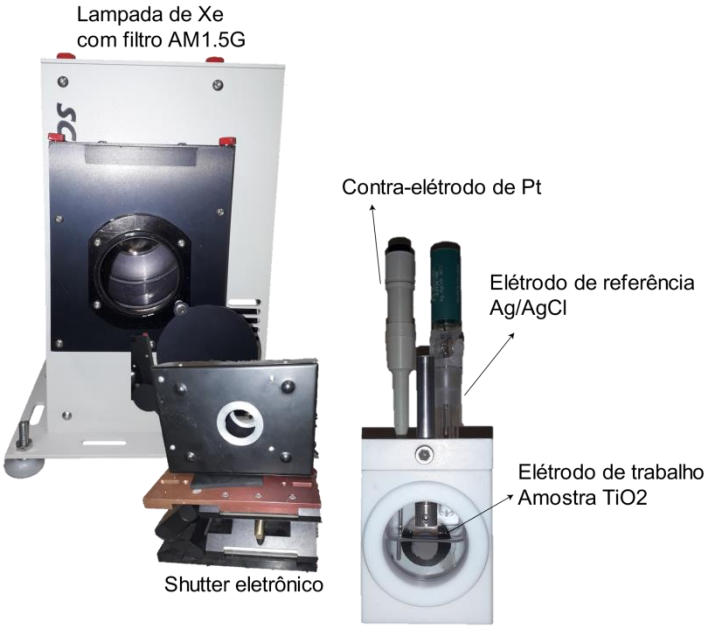
3.7. Experimento de foto eletroquímica

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados numa estação de trabalho Autolab PGSTAT128N usando um sistema de três eletrodos numa solução tampão fosfato 0,25 M (pH 7,1). A solução fosfato foi preparada utilizando 500 mL de água deionizada com 0,134 M de K_2HPO_4 e 0,116 M de KH_2PO_4, também foi adicionado 0,25 M de Na_2SO_3 que atua como coletor de buracos. Os discos de titânio, o eletrodo Ag/AgCl (3M KCl) e um bastão de platina atuam respectivamente como fotoanodo, elétrodo de referência e contra-elétrodo. A área exposta dos

nanotubos foi de 1,3 cm^2 e essa área ficou completamente imersa na solução para prevenir correntes no escuro. A área não reativa dos nanotubos foi coberto por uma tinta preta insolúvel em água (Maza primer universal). A fonte de luz foi um simulador solar classe AAA (ScienceTech) equipado com uma lâmpada de Xe de 300 W e um filtro AM 1.5G, sendo a potência da lâmpada medida e calibrada para 100 $mWcm^{-2}$ quando o reator se encontra à 17,8 cm de distância da fonte luminosa. O aparato experimental utilizado pode ser observado na Figura 13. As curvas de densidade de corrente por tensão aplicada foram medidas usando o método de voltametria de varredura linear (do inglês LSV) com a luz cessando a cada 6 segundos. A taxa de varredura foi de 0,02 $Vs^{-1,}$ e a varredura de -0,4 V à 1,0 V vs. Ag/AgCl. O potencial foi corrigido para eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) utilizando Equação de Nernst (Eq. 2).

$$V_{RHE} = V_{Ag/AgCl} + 0{,}0592 \times pH + 0{,}197. \quad (2)$$

Figura 13 - Aparato experimental da célula eletroquímica com a fonte emissora de luz.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês Electrochemical Impedance spectroscopy, EIS) aplicou-se um potencial de circuito aberto constante numa faixa de frequência que variou de 10^{-1} à 10^5 Hz na estação de trabalho (Autolab PGSTAT128N) sob iluminação de 100 $mWcm^{-2}$ (1 sol). A impedância real e imaginária foi plotada num gráfico de Nyquist, e conseguinte realizou uma simulação de um circuito equivalente que descreve o comportamento

resistivo e capacitivo no Software NOVA 2.1 Autolab.

Outra medida eletroquímica realizada foi o Mott-Schottky, para isso aplicou-se uma frequência de 1 KHz variando o potencial de -1 a 1 V em 25 pontos. A resistência da célula eletrolítica foi calculada previamente no gráfico de Nyquist como 5,42 Ω. Com isso, o programa utilizou essa resistência para plotar o gráfico tensão pelo inverso da capacitância. De acordo com a equação de Mott-Schottky (Eq. 3), a densidade de portadores de carga e o potencial da banda plana foram calculados fazendo a regressão linear da curva.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\varepsilon\varepsilon_0 N_d A^2}\left(V - V_{fb} + \frac{K_b T}{q}\right) \quad (3)$$

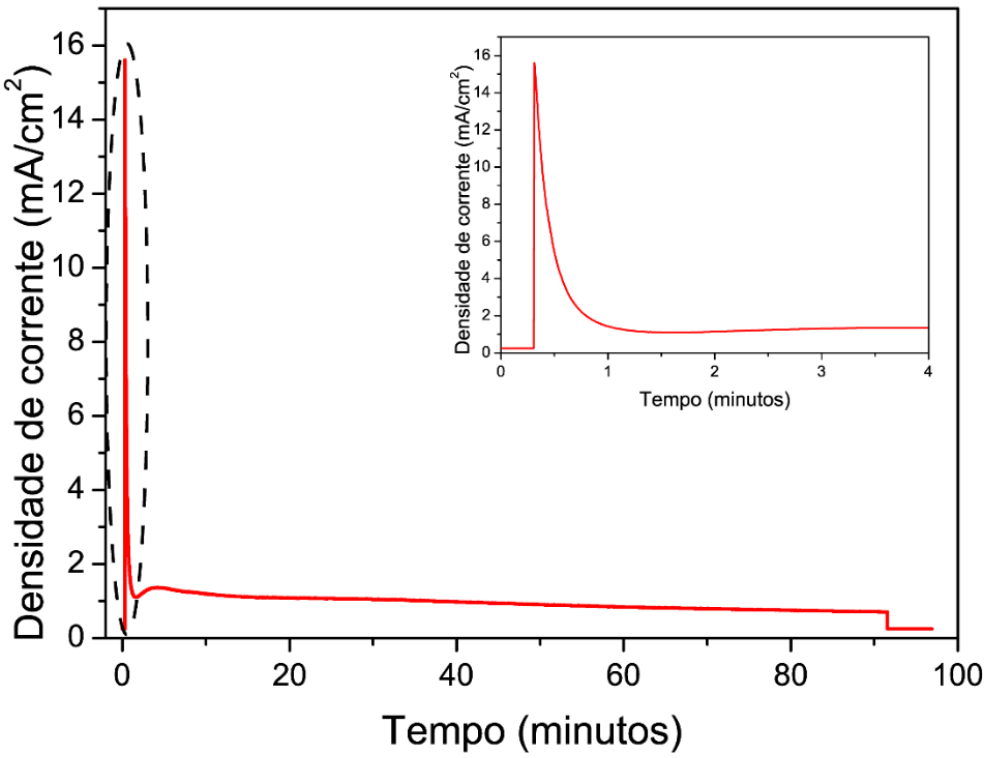
Onde q é a carga elementar do elétron, ε_0 é a permissividade relativa do vácuo (8,86 x 10^{-14} F/cm), ε é a constante dielétrica do material, N_d é a densidade de portadores de carga, A é área, V_{fb} é o potencial de banda plana e K_b é a constante de Boltzmann (1,381x10^{-23} J/K).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese de nanotubos de TiO_2

Os nanotubos de TiO_2 foram preparados pela anodização de discos metálicos de titânio. Durante a anodização, a formação dos nanotubos foi monitorada pela curva de densidade de corrente por tempo, vide Figura 14. Observa-se que a curva apresentou comportamento característico de anodização, com um aumento brusco na densidade de corrente, e seguida de uma queda acentuada e posterior estabilização em um platô. Geralmente, em anodizações sob longas durações observa-se um aumento da densidade de corrente ocasionado pelo colapso da estrutura nanotubular ou pelo deslocamento dos tubos da placa de Ti metálico [95]. Como esse fenômeno não foi identificado, então o processo ocorreu de forma estável durante 90 minutos. Assim, é esperado que os nanotubos apresentem uma morfologia bem definida. Para todas as amostras anodizadas neste trabalho, a curva de corrente apresentou um comportamento semelhante, mostrando que o sistema é altamente reprodutível.

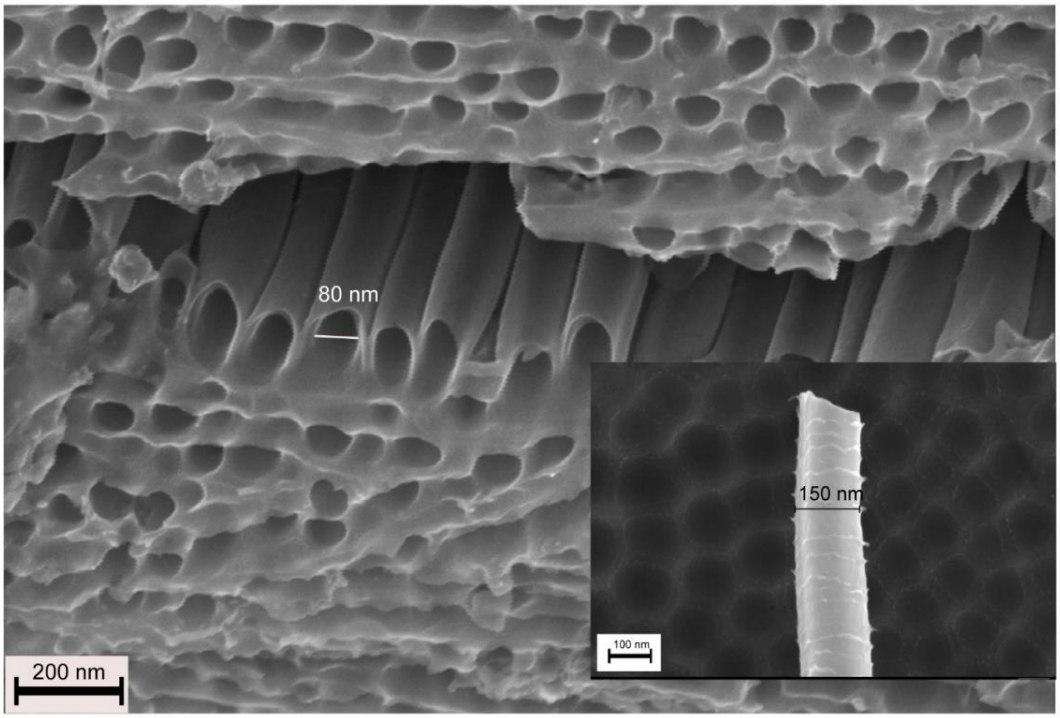
Figura 14 - Curva densidade de corrente por tempo de um processo de anodização.



Fonte: Elaborada pelo autor

A morfologia dos nanotubos como anodizados foram investigados por MEV, como apresentado na Figura 15. Os nanotubos apresentam diâmetro interno e externo respectivamente de aproximadamente 80 nm e 140 nm. A espessura da parede varia por região, as regiões intermediárias podem atingir à espessura de 30 nm. A superfície das paredes dos nanotubos são lisas sem crescimento de grãos e partículas. Os nanotubos de TiO_2 como anodizados apresentaram pequenos ramos na parede, tipo estrutura de bamboo. Essa morfologia ocorre em razão da presença de pulsos de corrente durante o processo de anodização, que é um fenômeno que ocorre de forma não intencional na amostra [82]. Porém, muitos autores sugerem que essa morfologia tem efeito benéfico na catálise e fotocatálise [81,82]. A Figura 1 mostra que o topo dos nanotubos são abertos [96].

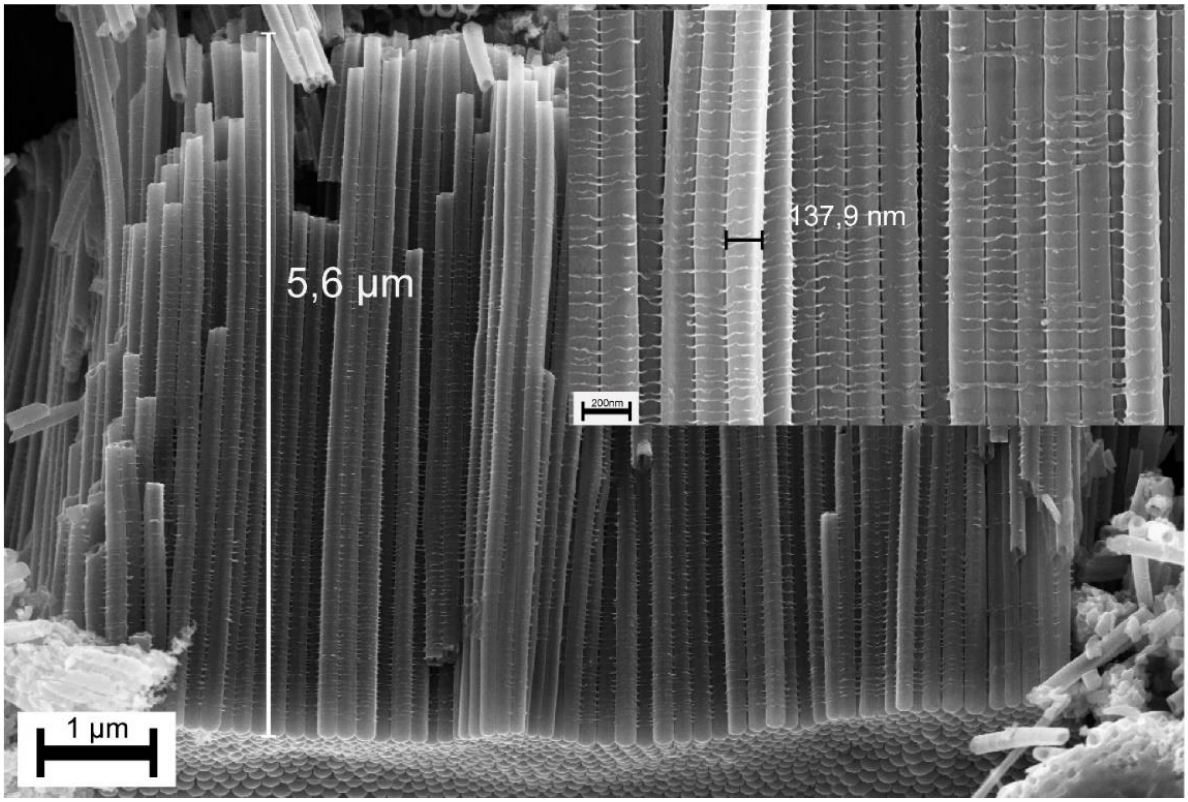
Figura 15 – Imagens de MEV da amostra como anodizada.



Fonte: Elaborada pelo autor

O comprimento dos nanotubos foi de aproximadamente 5,6±0,3μm vide Figura 16. Adán et al (2016) observou melhoria nas propriedades fotocatalíticas na medida que o comprimento dos nanotubos aumentava, até atingir a saturação em 5 μm [97]. Como os nanotubos sintetizados nesse trabalho apresentou tamanho relativamente igual ao ponto de saturação, espera-se que os mesmos apresentam alta atividade fotossintética.

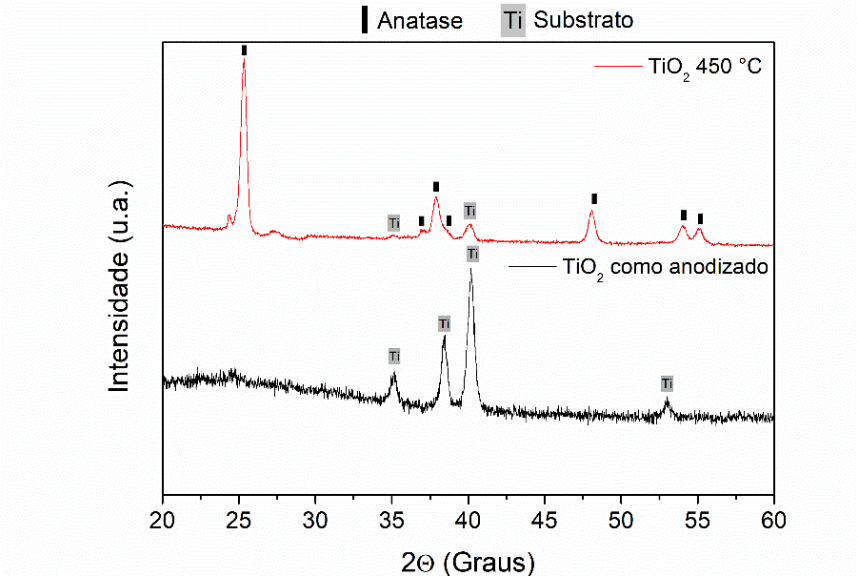
Figura 16 – Imagens de MEV dos nanotubos como anodizados em uma disposição lateral.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os nanotubos como anodizados apresentaram uma fase amorfa, que está de bom acordo com a literatura [72]. Logo, é necessário tratá-los termicamente com intuito de cristaliza-los na fase anatase ou rutilo. De acordo com os resultados de difração de raios X, a amostra tratada termicamente à 450 °C apresentou uma porção majoritária da fase anatase (PDF 86-1157), com pequenos picos correspondente à fase cristalina rutilo (PDF 87-0920), vide Figura 17. Porções significativas de fase rutilo começam surgir em temperaturas à partir de 480 °C, enquanto acima de 550 °C observa o colapso e destruição da morfologia nanotubular [80]. O tratamento térmico foi planejado com objetivo de obter somente a fase cristalina anatase. Devido essa fase apresentar maior atividade fotossintética comparado aos outros polimorfismos do TiO_2. Também, o crescimento da fase rutilo em formato de partículas sobre a superfície da parede dos nanotubos é indesejado, pois os contornos de grãos atuam como sítios de armadilhas para a termalização dos portadores de carga.

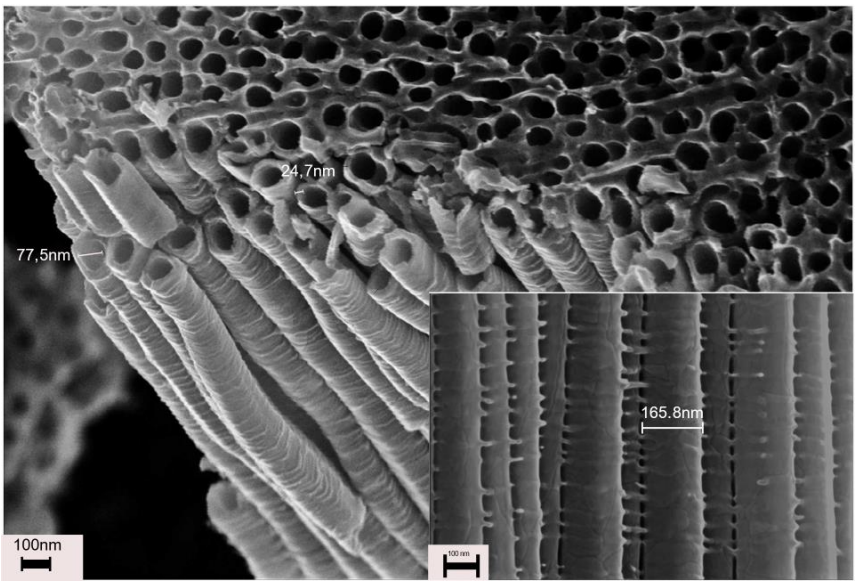
Figura 17 - Difratograma de raios X dos nanotubos como anodizados e calcinados à 450°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

A morfologias dos nanotubos calcinada à 450 °C é apresentado na Figura 18. Após o tratamento térmico, não observou mudanças significativas na morfologia dos nanotubos de TiO_2. Os nanotubos apresentaram diâmetro interno e externo de respectivamente de 77,5 e 165,8 nm, a espessura das paredes foi de aproximadamente de 25 ±12 nm. Não foi observado crescimento de partículas nas paredes devido o tratamento térmico. Somente o surgimento de pequenos contornos de grão na superfície dos nanotubos. Esse resultado pode indicar à formação da fase anatase nos nanotubos de TiO_2 e que a temperatura não foi alta suficiente para o surgimento de grãos.

Figura 18 - Micrografia dos nanotubos calcinados a 450 °C visto lateralmente

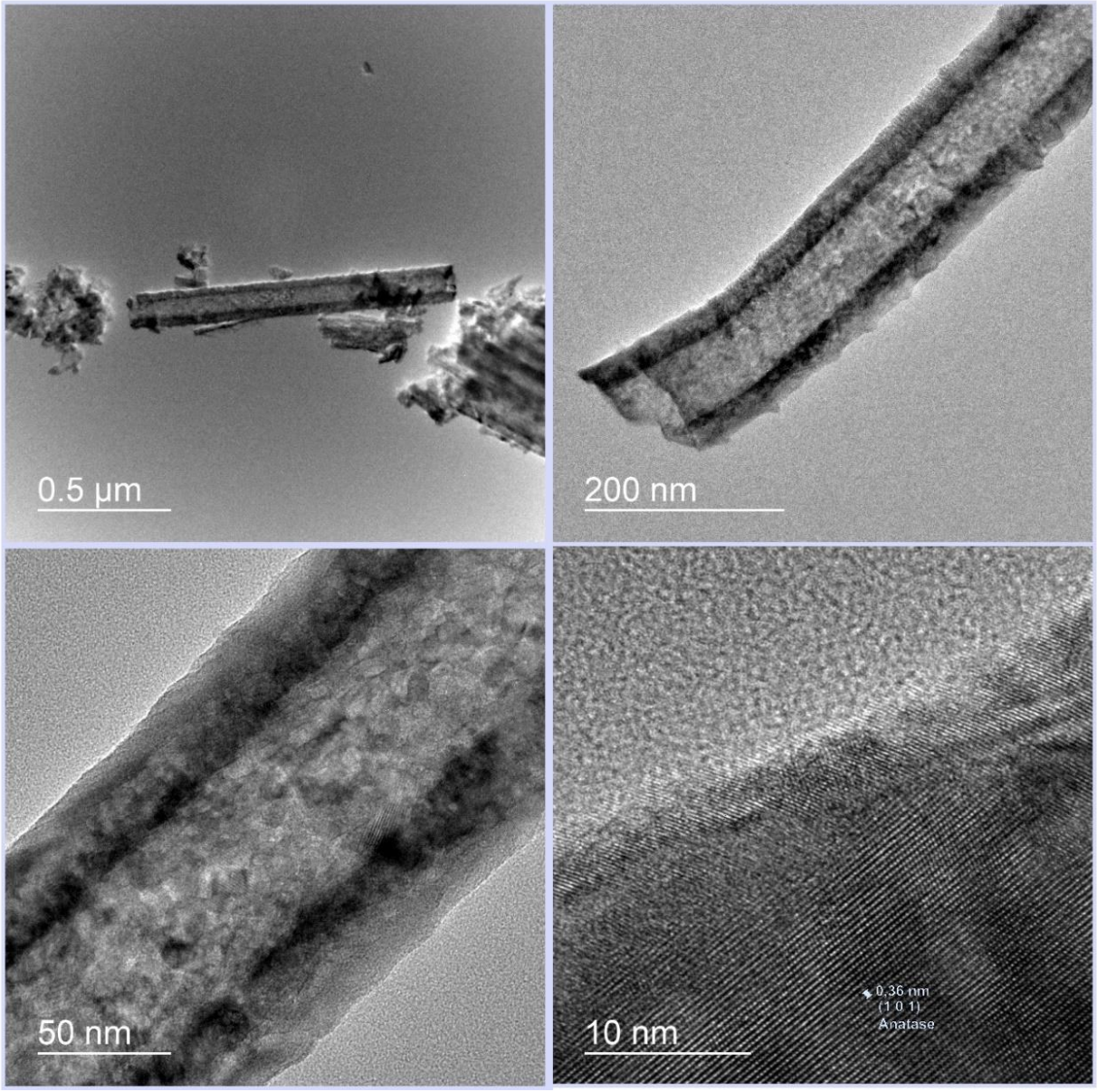


. Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 19 mostra as imagens de microscopia eletrônica de

transmissão (TEM) para a amostra de nanotubos de TiO_2 calcinados a 450 °C. A morfologia dos nanotubos foi bem regular, sendo que não foi observado crescimento de grãos na superfície dos nanotubos de TiO_2 após a calcinação. A distância interplanar também foi determinada medindo as franjas da rede cristalina das imagens de alta resolução. Então, obteve a distância interplanar de 0,36 nm que foi indexado referente ao plano (1 0 1) da fase anatase (pdf 86-1157) que corrobora com os resultados de DRX. Esse resultado mostra que temperatura de tratamento térmico foi suficiente para cristalização da fase anatase sem que ocorresse a destruição ou crescimento exacerbado de grãos cristalino na superfície.

Figura 19 - Micrografias de transmissão de alta resolução dos nanotubos de TiO_2 calcinado à 450°C



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

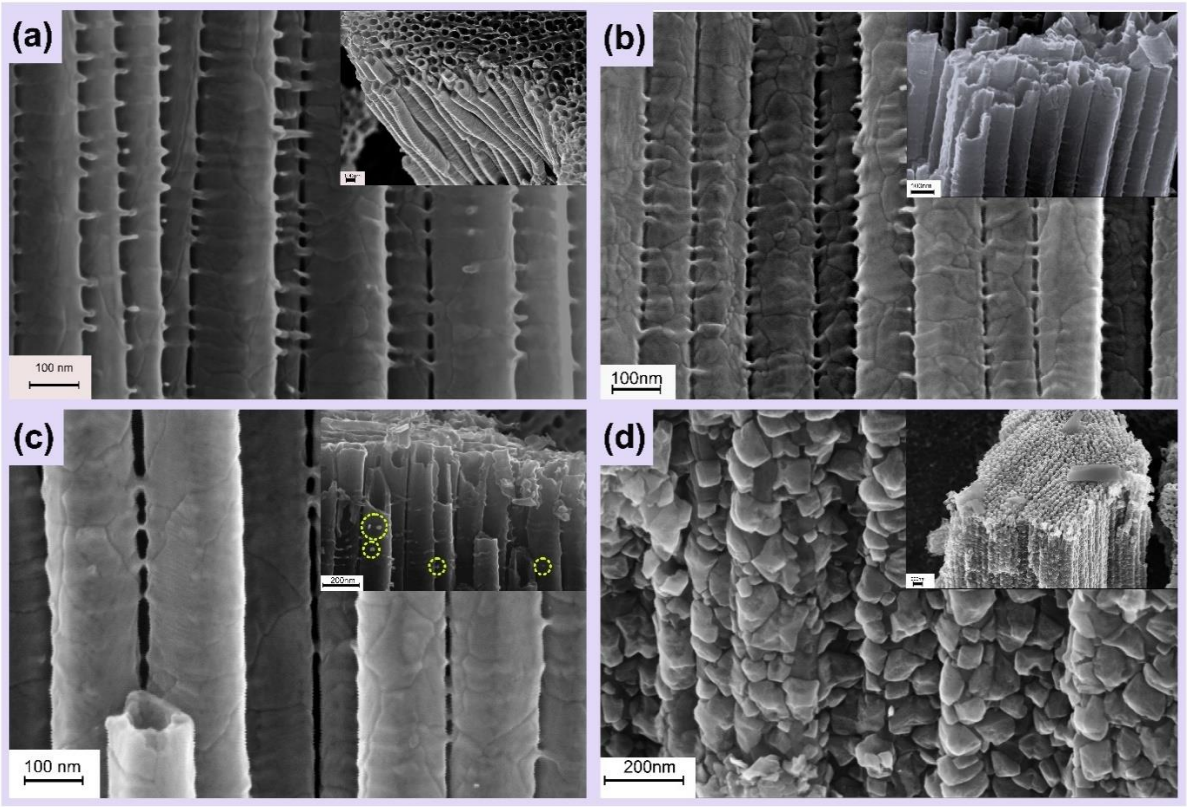
4.2. Formação da heterojunção de $SrTiO_3/TiO_2$

4.2.1. Caracterização morfológica e estrutural

A formação de heterojunção de $SrTiO_3/TiO_2$ foi realizada via síntese hidrotermal com nanotubos de TiO_2 calcinados na presença de íons de Sr^{+2}. Nesta reação, os íons de Sr^{+2} reagem com o titânio dos nanotubos formando a fase $SrTiO_3$. É esperado que após a síntese, a morfologia dos nanotubos mude de acordo com a duração do processo, formando contornos ou grãos. A morfologia da heterojunção dos nanotubos de $SrTiO_3/TiO_2$ quando variando o tempo de síntese pode ser vista na Figura 20. Primeiramente, a Figura 20(a) mostra a parede dos nanotubos da amostra pura tratada termicamente à 450 °C. Como descrito na seção anterior, essa amostra apresentou somente contornos de grãos da fase anatase na sua superfície.

A figura 20(b) mostra os nanotubos calcinados à 450 °C e tratados no hidrotermal com 25 mM de íons de Sr^{+2} por 30 minutos. Nessa amostra observou um aumento dos contornos já presentes na amostra pura. Apesar dessa mudança morfológica, não observou crescimento de partículas e grãos na superfície. Os nanotubos da amostra tratada por 1,0 hora no hidrotermal é mostrado na figura 20(c). Os mesmos apresentam contornos de grãos similar à amostra tratada por 30 minutos. Porém, também observou aparecimento de pequenas partículas crescendo na superfície das paredes, circulados na imagem em amarelo. Essas partículas surgem devido à duração do processo que fazem com que ocorra um aumento da porção cristalina da fase $SrTiO_3$. A medida que a duração da síntese hidrotermal aumenta, essas partículas crescem por amadurecimento de ostwald, coalescendo em grãos maiores, como observado na Figura 20(d). Essa figura representa morfologia dos nanotubos tratado por 2 horas, nesta observou crescimento exagerado das partículas que destrói o formato de tubos.

Figura 20- Imagens de MEV das heterojunções de nanotubos quando variado o tempo de tratamento hidrotermal. (a)calcinado puro, (b) 30 minutos, (c) 1 hora, (d) 2 horas.

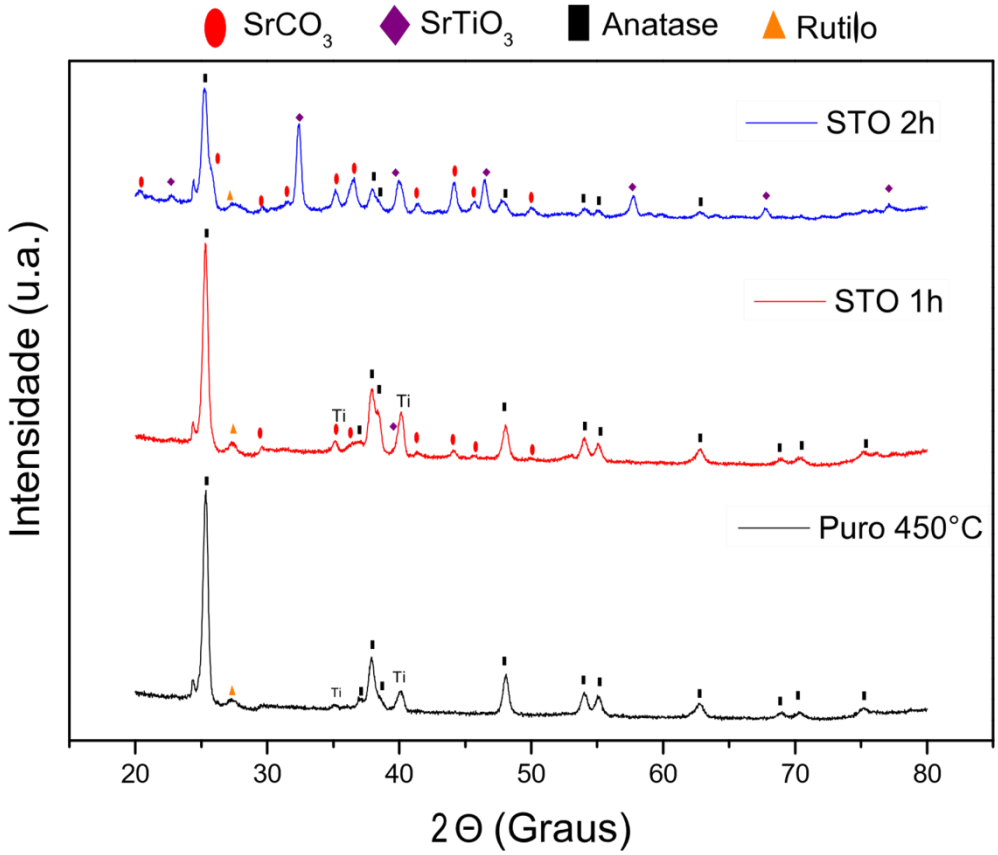


Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 21 apresenta os resultados da difração de raios X para as amostras modificadas com íons de Sr^{+2}. O padrão de difração para amostra tratada no hidrotermal durante 1,0 h apresentou novos picos de difração em comparação a TiO_2 puro, estes foram indexados ao carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) (pdf 71-2393). Essa fase é normalmente associada como uma impureza após o tratamento com íons de Sr^{+2}. devido a reação do estrôncio com CO_2 da atmosfera [43]. Na condição de tratamento hidrotermal por 1 hora não foi observado picos correspondentes a fase titanato de estrôncio. Provavelmente, o tempo de duração da reação não permitiu crescimento de partículas suficientemente grandes para serem detectadas pela difração de raios X. Esse resultado é o oposto da amostra tratada no hidrotermal durante 2h, que apresentou picos de difração bem definidos da fase de $SrTiO_3$ (pdf 35-0734). Esse resultado corrobora com a morfologia observada nas imagens de MEV (Figura 21d) desta condição, onde as partículas cresceram exacerbadamente ao longo das paredes de nanotubos. Considerando que essas partículas podem ser $SrTiO_3$, logo formou uma maior porção cristalina dessa fase. A condição de

tratamento hidrotermal por 30 minutos apresentou os picos similares ao identificado em 1,0 h. O tratamento hidrotermal foi insuficiente para formar a fase $SrTiO_3$ na superfície em quantidades detectáveis por DRX em ambas condições.

Figura 21 - Difratograma das amostras tratadas hidrotermicamente variando o tempo de reação.1 Curva preta: amostra pura, curva vermelha: tratado durante 1 hora, curva azul tratado por 2 horas.

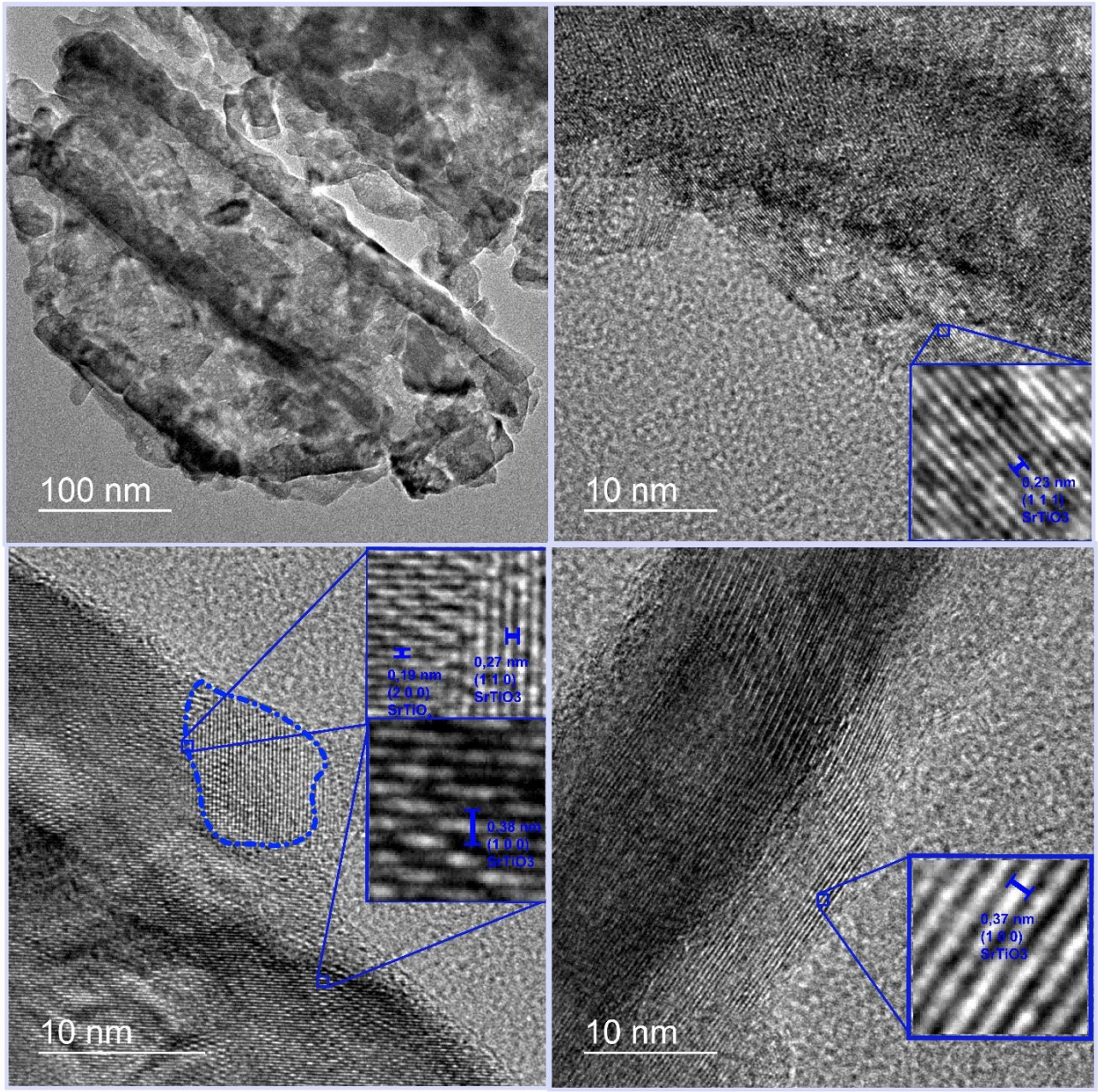


Fonte: elaborado pelo autor

Como não foi possível identificar a presença da fase $SrTiO_3$ na amostra tratada hidrotermicamente com íons Sr^{+2} por 30 minutos na difração de raios X, foi empregado a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para análise da morfologia e identificação de planos cristalinos, vide Figura 22. A Figura 22 mostra as imagens dos nanotubos em diferentes resoluções por TEM. A imagem de TEM com escala de 100 nm mostra que os nanotubos tratados hidrotermicamente por 30 minutos apresentaram crescimento de contornos com morfologia muito mais bem distinta e definida quando comparado com somente os nanotubos puros. Pelas imagens de alta-resolução foi possível determinar as distâncias das franjas da rede cristalina em diversas regiões dos nanotubos. Identificou que os contornos formados têm diferentes distâncias interplanares de 0,23; 0,19; 0,27 e 0,38 nm que foram identificados respectivamente como os planos

(1 1 1), (2 0 0), (1 1 0) e (1 0 0) da fase $SrTiO_3$ (pdf 35-0734). A presença desses diversos planos cristalinos nas paredes dos nanotubos de TiO_2 confirmam a heterojunção do TiO_2 com $SrTiO_3$. Não foi possível identificar planos cristalinos referente a fase anatase nas imagens de TEM da heterojunção. Uma possível explicação se deve que a camada de $SrTiO_3$ na superfície mascara a presença da fase anatase que se encontra nas regiões afastadas [98].

Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da heterojunção dos nanotubos de $SrTiO_3/TiO_2$ tratado no hidrotermal por 30 minutos



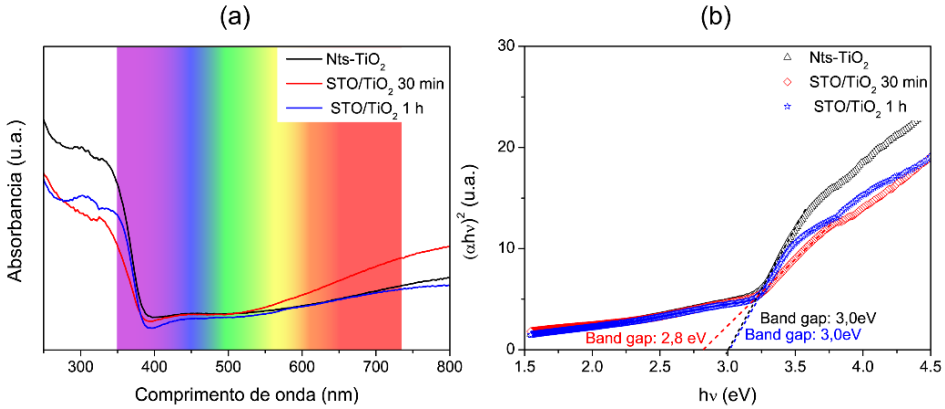
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.2.2. Propriedades ópticas e eletrônicas

As propriedades ópticas dos materiais foram analisadas por espectroscopia UV-Vis. A figura 23(a) mostra os espectros de absorbância dos materiais numa faixa de comprimento de onda de 250 a 800 nm. A curva preta representa o espectro de absorção dos nanotubos puros de TiO_2 calcinadas à 450 °C, onde é possível observar que esse material apresenta absorção somente na faixa do ultravioleta, tendo uma brusca queda em 350 nm. O espectro em vermelho representa a amostra tratada hidrotermicamente durante 30 minutos para a formação da heterojunção com $SrTiO_3$, apresentando absorção de luz somente na faixa do ultravioleta, que é esperado para o $SrTiO_3$ [38]. Porém a queda de absorção da mesma não foi brusca comparado aos nanotubos de TiO_2 puros e calcinados. Também, nessa amostra foi observado um aumento da absorção em comprimentos de ondas acima de 600 nm. Uma possível explicação é que o tempo de reação foi insuficiente para a formação da estrutura estequiométrica da fase do $SrTiO_3$, ou seja, uma estrutura livre de defeitos catiônicos e aniônicos. Em suma, obteve uma estrutura com defeitos cristalinos que pode ter criado níveis intermediários de energia dentro do band gap, como sub band gap [99,100,101]. Por último, a amostra tratada hidrotermicamente durante 1 hora apresentou características intermediárias entre o TiO_2 puro e a amostra de 30 minutos. Entretanto não foi identificado na amostra tratada por 1,0 h, o fenômeno de absorção posterior à 600 nm relatado na amostra de 30 minutos. Provavelmente, ao aumentar o tempo de reação para 1 h ocorreu uma maior formação da fase $SrTiO_3$ que mitigou os defeitos na rede cristalina.

O band gap óptico das amostras foram estimadas utilizando a equação de Tauc [22], vide Figura 23(b). Os nanotubos puros calcinados à 450 °C apresentou band gap estimado de 3,0 eV, esse valor está na faixa reportado para o TiO_2 [18.] Quando a amostra foi tratada hidrotermicamente durante 1 h, observou-se que o valor do band gap estimado foi o mesmo que o da amostra pura. O $SrTiO_3$ tem um band gap similar ao TiO_2, então espera-se que não tivesse ocorrido mudanças nas propriedades ópticas da mesma nessa condição. O band gap da amostra tratada no hidrotermal durante 30 minutos foi de aproximadamente 2,8 eV. Essa redução significativa pode ter sido causada formação de uma estrutura $SrTiO_3$ com defeitos, devido as condições de síntese hidrotermal [101].

Figura 23 – (a) Espectros de absorção UV-Vis das heterojunções de nanotubos de $SrTiO_3/TiO_2$ variando o tempo de reação hidrotermal e (b) Determinação do band gap óptico pelo gráfico de Tauc.



Fonte: Elaborado pelo autor

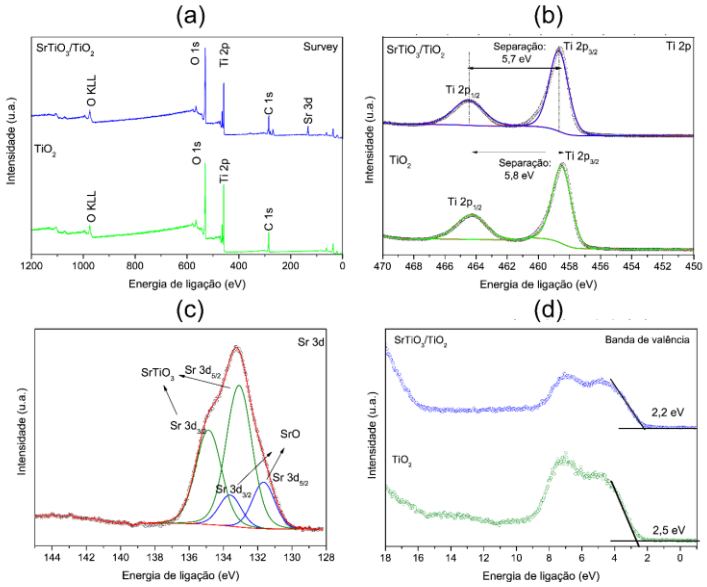
A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi empregada com objetivo de analisar a estrutura eletrônica e a composição química da superfície dos materiais. As amostras analisadas foram os nanotubos puros calcinados à 450 °C e os tratados hidrotermicamente durante 30 minutos. Os espectros survey das amostras está apresentado na figura 24(a). A amostra pura apresentou picos de energia de ligação referente aos elementos titânio, oxigênio e carbono; enquanto que a heterojunção de $SrTiO_3/TiO_2$ apresentou picos correspondente aos mesmos elementos da amostra pura mais o elemento estrôncio. Com objetivo de determinar o estado de valência desses elementos, mediu-se o espectro de alta resolução para a região de energia de ligação do Ti 2p e Sr 3d. A Figura 25(b) apresenta a região do espectro de Ti 2p da amostra pura e da heterojunção dos nanotubos $SrTiO_3/TiO_3$. Para ambas as amostras, dois picos na posição 458,57 e 464,52 eV (dubleto) foram detectados e correspondem respectivamente à Ti $2p_{1/2}$ e Ti $2p_{3/2}$ do Ti^{+4}. Além do mais, a energia de separação dos dubletos foi de 5,8 eV e esses valores estão de bom acordo com o reportado na literatura para o TiO_2 como referente a fase anatase e para o $SrTiO_3$ [102,103]. O espectro de resolução do Ti 2p da heterojunção tratada por 1 hora, presente na Figura S1(a), apresentou energia de separação de 5,7 eV semelhante ao reportado para condição de 30 minutos.

O espectro de alta resolução da energia de ligação do Sr 3d está apresentado na Figura 24(c). Essa região em energia foi deconvoluida em 4 picos: dois dubletos respectivamente para o Sr $3d_{5/2}$ e Sr $3d_{3/2}$ na posição 131,58 e 133,54

eV identificado como SrO [104] e outros dois dubletos em 133,08 e 134,88 eV referente ao $SrTiO_3$ [103]. O percentual relativo elementar do SrO e $SrTiO_3$ foi respectivamente de 16,06 e 83,94 %p.e. A presença do SrO se origina de vacâncias catiônicas no sítio do estrôncio como um mecanismo de auto compensação pela presença de defeitos na estrutura do $SrTiO_3$ [49]. O espectro de alta resolução da ligação do Sr 3d na heterojunção tratada durante 1 hora apresentou somente um dubleto correspondente a energia de ligação do $SrTiO_3$, como pode ser observado na Figura S1(b). Não foi observado dubletos referentes a presença de SrO, indicando que o maior tempo de reação hidrotermal foi suficiente para mitigar os defeitos na estrutura cristalina do $SrTiO_3$.

A figura 25(d) apresenta o espectro na região da banda de valência da amostra pura e da heterojunção tratada por 30 minutos. A banda de valência foi determinada utilizando uma regressão linear na região próximo ao 0 eV, que é o nível de Fermi da amostra, por definição. Os valores respectivamente do TiO_2 e $SrTiO_3/TiO_2$ foram 2,5 e 2,2 eV. Enquanto que a heterojunção tratada durante 1 hora apresentou banda de valência de 1,8 eV, uma redução significativa comparado a heterojunção tratada por 30 minutos, vide Figura S1(c). A posição da banda de valência da heterojunção $SrTiO_3/TiO_2$ foi menor comparado à amostra pura, o que está de acordo com o reportado na literatura para uma heterojunção entre TiO_2 e $SrTiO_3$ [105].

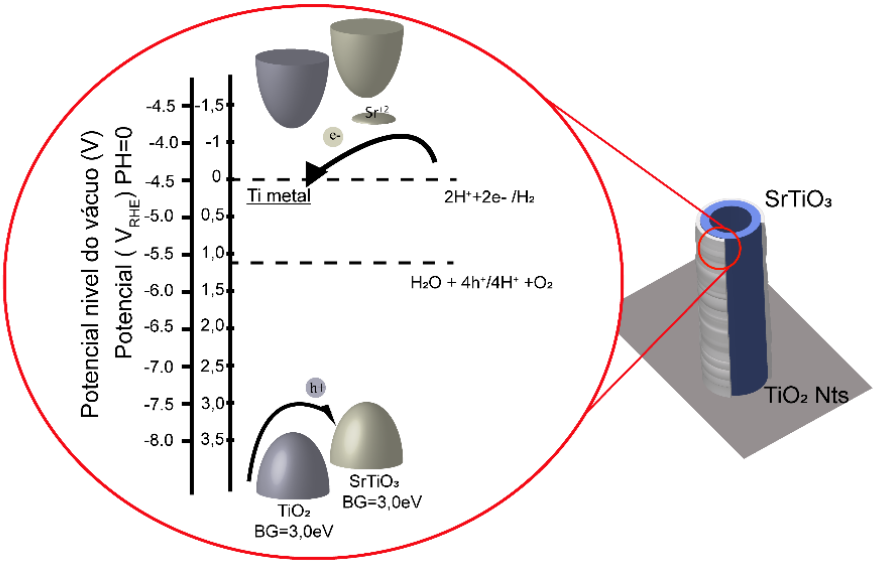
Figura 24 - Espectro de XPS da amostra pura e da heterojunção $SrTiO_3$/ TiO_2 tratada durante 30 minutos. (a) Espectro Survey (b) Ti 2p (c) Sr 3d (d) Banda de valência.



Fonte: Elaborada pelo autor

A partir do band gap calculado pelo método de Tauc e a determinação das posições da banda de valência determinado pelo XPS, foi possível então construir um diagrama que representa a estrutura de bandas vide Figura 25. Esse modelo sugere que a heterojunção tem uma transferência de portadores de carga do tipo II, no qual diminuiria a taxa de recombinação deste material. Além do mais, este modelo também considerou a presença de defeitos Sr^{+2} intra gap próximo a banda de condução da heterojunção, que é quando a amostra é tratada durante 30 minutos no hidrotermal.

Figura 25 - Diagrama de Bandas proposto para a heterojunção de TiO_2 e $SrTiO_3$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

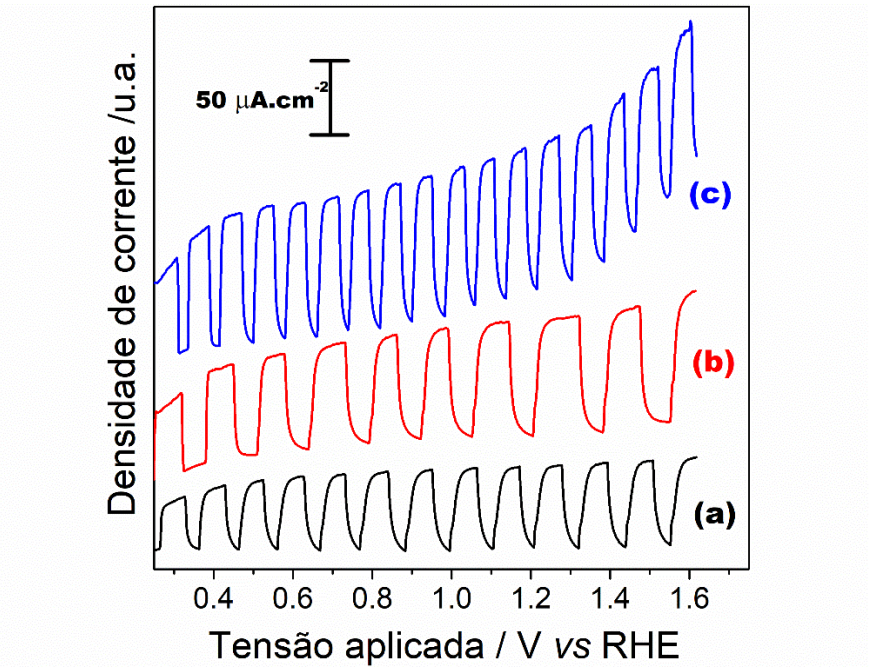
4.2.3. Reações fotoeletroquímicas

A performance dos nanotubos para a fotossíntese artificial foi avaliada pela reação fotoeletroquímica utilizando o método de voltametria linear. A figura 26 mostra as curvas de densidade de corrente das amostras: TiO_2 calcinada à 450 °C (TiO_2 Puro), a amostra tratada no hidrotermal com íons de estrôncio por 30 minutos (STO/TiO_2 30 min) e 1 hora (STO/TiO_2 1 h) sob iluminação intermitente. A curva preta corresponde ao TiO_2 Puro, a mesma apresentou uma fotocorrente de 65 $\mu A.cm^{-2}$ em 1,23 V vs RHE. Os resultados observados na curva vermelha e azul, correspondente à condição de tratamento hidrotermal por 30 minutos e 1 hora respectivamente. A amostra STO/TiO_2 30 min apresentou fotocorrente de 85 $\mu A.cm^{-2}$ na 1,23 V vs RHE. Este resultado levemente superior ao TiO_2 puro é devido o tratamento hidrotermal ter formado uma heterojunção entre $SrTiO_3$ e TiO_2 que

melhora o transporte de portadores de cargas. A amostra de STO/TiO_2 1,0 h apresentou fotocorrente 111 μA.cm^{-2} no 1,23 V vs RHE, que é uma melhora significativa comparado aos nanotubos de TiO_2 puros. A condição de 1 hora apresentou maior atividade fotossintética do que quando tratada durante 30 minutos.

O hidrotermal realizado com tempo de síntese de 30 minutos apresentou menor crescimento de contornos de grão comparado com amostra tratada por 1 hora, como foi observado nas imagens de MEV da figura 20. O que sugere que essa amostra apresentaria uma maior atividade fotossintética, pois a baixa concentração de contornos indica menor sítios no qual os portadores de cargas tenderiam a se recombinarem. Entretanto, o tempo curto de síntese fez com que formasse uma estrutura $SrTiO_3$ com defeitos cristalinos, com a presença de possíveis sub band gaps como descritos na Figura 23, além da formação de vacâncias catiônicas que foi observado no resultado de XPS da Figura 24. Mediante o exposto, a amostra de 30 minutos apresentou uma atividade fotocatalítica inferior quando tratado por 1 hora em vista que o tratamento hidrotermal por 1 h resulta na formação de uma $SrTiO_3$ com menor concentração de defeitos. Não obstante, aplicou técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica para entender o processo de transferência de portadores de carga e determinar a quantidade de sítios ativos das heterojunções.

Figura 26- Curvas de densidade de corrente por tensão aplicada nas amostras TiO_2 pura (a) e variando o tempo de tratamento hidrotermal (b) 30 min (c) 60 min.



Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 27 mostra o gráfico de Nyquist das amostras durante iluminação (100 mW/cm^2) e quando aplicado em um potencial de circuito aberto. Todas as amostras apresentaram comportamento de semicirculo que é característico de sistemas capacitivos. Portanto, modelou-se um circuito equivalente que pode representar os processos de transferência de carga deste sistema.

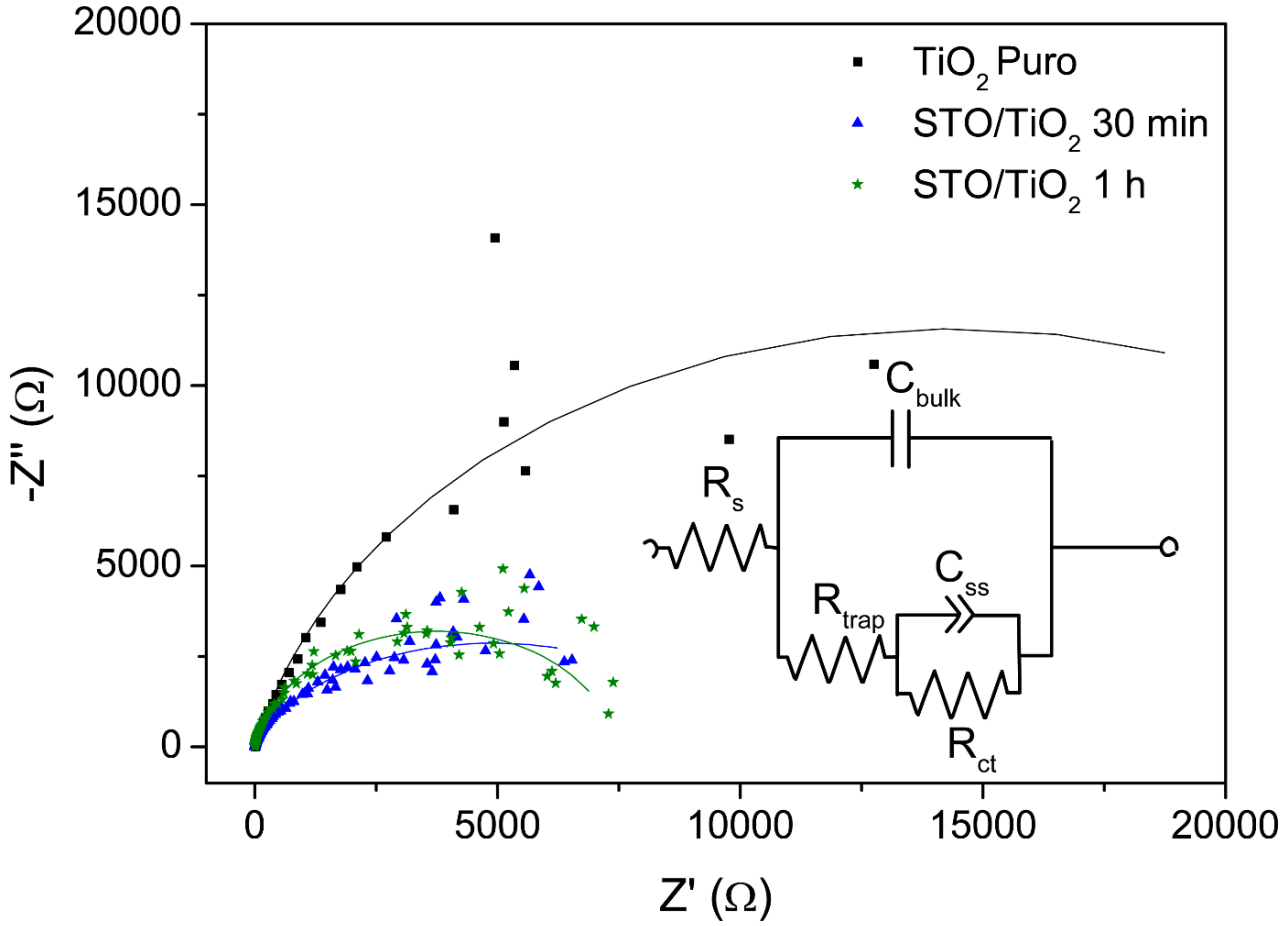
O Sistema equivalente escolhido foi [R(C[R(RQ)])] que é bem estabelecido na literatura com uma boa representação para nanotubos de TiO_2, vide Figura 27 [106]. Os principais componentes desse circuito são: R_s resistência do meio eletrolítico, R_{trap} é resistência da migração de portadores de carga relacionado com os buracos armadilhados na superfície; C_{bulk} é a capacitância da região de depleção, R_{ct} é a resistência da transferência de portadores do semicondutor para o eletrólito, enquanto que C_{ss} é um componente capacitivo relativo ao número de sítios ativos na superfície [106–108]. Os nanotubos de TiO_2 puro apresentou R_{ct} de 28,8 KΩ, enquanto após o tratamento com íons de estrôncio, o valor de R_{ct} foi reduzido para 10,5 e 7,5 KΩ na condição de 30 minutos e 1,0 hora respectivamente. Essa queda sugere que o tratamento hidrotermal melhorou a transferência de portadores de cargas.

O R_{trap} indica a Resistencia de transferência de portadores de cargas e a injeção de buracos para o eletrólito. O TiO_2 puro apresentou R_{trap} de 2,6 Ω que resistencia foi reduzida para 1,3 Ω após o tratamento hidrotermal durante 1,0 h. A formação da heterojunção provavelmente melhorou a transferencia de portadores de carga assim reduzindo os sitios de armadilhas. Porém, esse comportamento não foi identicado quando os nanotubos foi tratado no hidrotermal por 30 minutos. Essa amostra apresentou R_{trap} 6,7 Ω que é maior comparado com os nanotubos puros. Uma possivel explicação foi que o tratamento hidrotermal em curta duração gerou sub band gaps que atuariam com sítios de recombinação

Não obstante, o componente capacitivo (C_{ss}) está relacionado a quantidade de sítios ativos na interface. Neste trabalho identificou que o componente C_{ss} que melhor descrevia o processo eletroquímico foi um elemento de fase constante (do inglês CPE). Este componente é equivalente à um comportamento capacitivo-resistivo de uma dupla-camada elétrica, a unidade do sistema internacional é Siemens-segundos (℧-s) elevado à *N*. O *N* pode indicar a rugosidade microscopia da dupla camada além da idealidade do CPE, variando de 0 à 1. Quanto mais próximo a 1, o C_{ss} tende a se comportar como um componente

capacitivo ideal [109,110]. A amostra pura apresentou C_{ss} de 34,9 μ℧-s, enquanto os nanotubos tratados com íons de Sr^{+2} por 30 minutos e 1,0 hora obtiveram aumento da capacitância para 84,0 e 41,6 μ℧-s respectivamente. Assim sugerindo que a formação da heterojunção aumentou o número de sítios ativos na superfície. De acordo com essa informação, a amostra tratada por 30 minutos apresentou o maior número de sítios ativos. Entretanto, isso não reflete nas medidas fotoeletroquímica devido à presença de sub band gaps que limita a sua eficiência.

Figura 27 - Gráficos de Nyquist das heterojunções variando o tempo de tratamento hidrotermal e o circuito equivalente que representa os semicírculos.



Fonte: Elaborado pelo autor

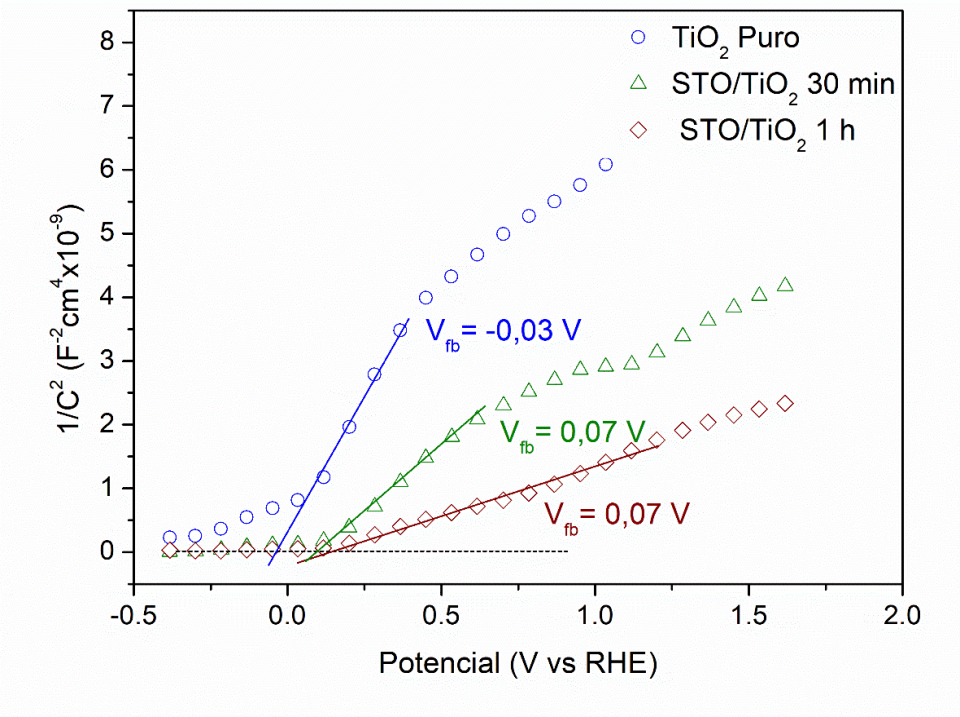
Tabela 1 - Componentes do circuito equivalente que descreve a curva de impedância nas heterojunções

	R_s (Ω)	R_{trap}(Ω)	R_{ct}(KΩ)	C_{bulk}(μF)	C_{ss} (μ℧-s^N)	$\varkappa^2$
TiO_2 puro	5,4	2,6	28,8	0,6	34,9 (N=0.8)	1,1
STO/TiO_2 30 min	5,4	6,7	10,5	14,4	84,0 (N=0.6)	3,2
STO/TiO_2 1 h	5,4	1,3	7,49	6,3	41,6 (N=0.8)	2,7

Fonte: Elaborada pelo autor

Também, foi utilizado à análise de Mott-Schottky para determinar o potencial de banda plana e as densidade de portadores de cargas. Com esse objetivo, realizou-se regressão linear da primeira curva do gráfico potencial pelo inverso do quadrado da capacitância, vide Figura 28. Os nanotubos puros apresentou potencial de banda plana de -0,03 V, enquanto as amostras tratadas no hidrotermal por 30 minutos e 1 hora ambas apresentaram potencial de 0,07 V. Esse aumento no potencial de banda plana significa melhoria na densidade de portadores de carga na superfície, em razão que o aumento da densidade de doadores desloca o nível de Fermi em direção à banda de condução [111]. A densidade de portadores de carga foi calculada utilizando a equação 3. A densidade de portadores de cargas da amostra pura foi de 1,09 x 10^{20} 1/cm^3 quando assumido que a constante dielétrica do TiO_2 foi de 95 u.a. As heterojunções apresentaram significativo aumento da densidade de portadores de carga. Sendo essas de 2,20 x 10^{20} e 6,20 x 10^{20} 1/cm^3 respectivamente para as amostras tratadas no hidrotermal durante 30 minutos e 1 hora. A formação da heterojunção promoveu aumento da densidade de portadores de cargas em todas as condições.

Figura 28 - Gráfico de Mott-Schottky das heterojunções quando varia o tempo de tratamento hidrotermal.



Fonte: Elaborado pelo autor

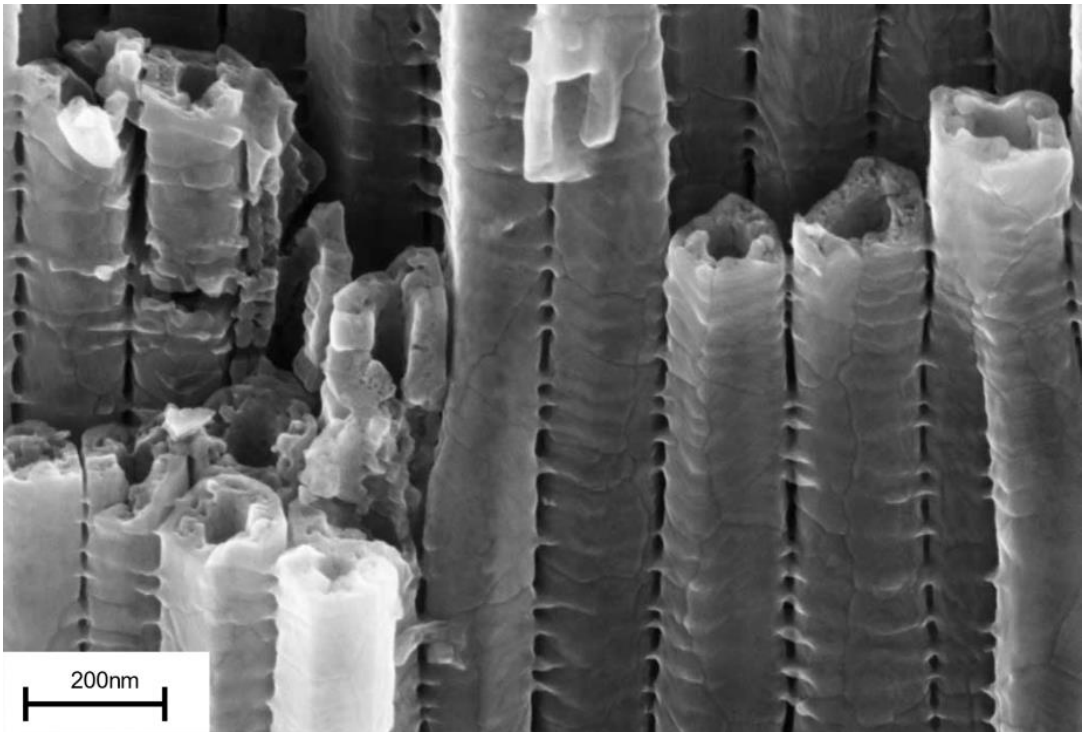
A próxima seção tem como objetivo analisar a dopagem de lantânio na estrutura dos nanotubos de $SrTiO_3/TiO_2$.

4.3. Dopagem com ions La^{+3} na heterojunção de $SrTiO_3/TiO_2$

4.3.1 Caracterização morfológica e estrutural

A dopagem com íons de La^{+3} foi realizada com uma etapa única dentro do reator hidrotermal. A Figura 29 mostra que a amostra manteve sua morfologia nanotubular após a reação hidrotermal durante 30 minutos e 10% de íons de lantânio em relação à molaridade do precursor de estrôncio (2,5 mM). Comparando com amostra não dopada, os nanotubos dopados não apresentaram nenhuma alteração morfológica significativa.

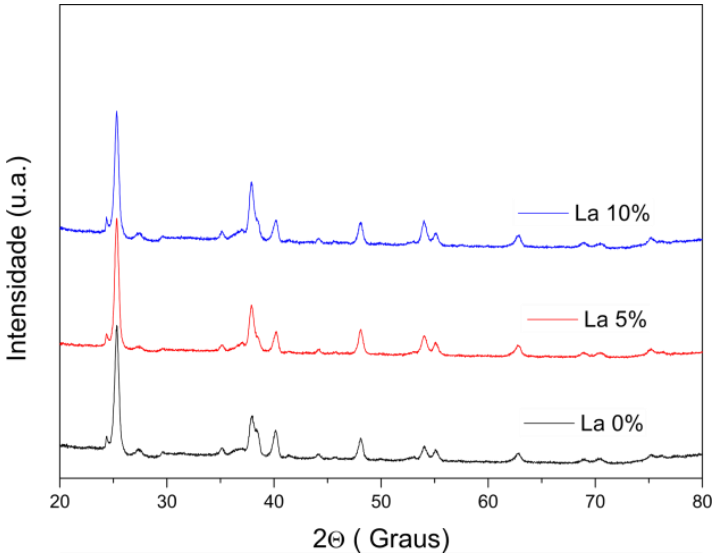
Figura 29 - Imagem de MEV das amostras após tratamento hidrotermal durante 30 minutos e dopados com 10% La^{+3}.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A difração de raios X foi empregado para analisar a estrutura cristalina dos nanotubos após a dopagem com íons de causado pela dopagem de íons lantânio. Como observado na Figura 30, os picos de difração de todas as amostras foram indexados como a fases anatase, rutilo e $SrCO_3$ já descrito na seção anterior na figura 21. Como era esperado, as amostras dopadas não apresentaram picos de fases secundárias como óxido de lantânio ou titanato de lantânio. Também, não foi identificado nenhum deslocamento de picos da fase anatase, sugerindo que a concentração de dopantes foi muito baixa para alterar os parâmetros da rede cristalina.

Figura 30 - Difratograma das heterojunções tratadas durante 30 minutos dopadas com diferentes concentrações de íons de lantânio.



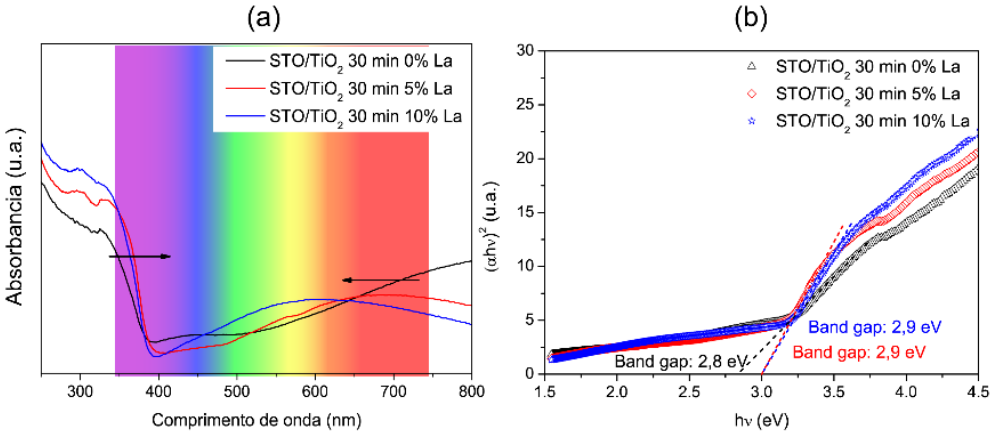
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.3.2. Propriedades ópticas e eletrônicas

A espectroscopia de Uv-Vis foi empregada para analisar o efeito da dopagem nas propriedades ópticas do material. Ambas as amostras apresentaram uma mudança de inclinação na região de queda do ultravioleta para o visível quando aumentava a concentração de íons de lantânio, vide Figura 31(a). Essa sútil mudança indica que o dopante modificou as propriedades ópticas do material. Também, observou que a banda de absorção no comprimento de onda acima 600 nm apresentou um deslocamento em direção à menores comprimentos de ondas. Essa banda foi descrita como sub band gaps na estrutura do $SrTiO_3/TiO_2$ na seção anterior. Assim, supõe-se que a dopagem de íons lantânio reduziu a concentração de defeitos na estrutura eletrônica da fase $SrTiO_3$.

Utilizando o gráfico de Tauc, foi possível estimar o band gap óptico das heterojunções, vide Figura 31(b). Os nanotubos tratados no hidrotermal somente com íons de estrôncio apresentou band gap de 2,8 eV. Nas amostras dopadas com íons de lantânio, observou um aumento do band gap para 2,9 eV em ambas condições de dopagem. Na seção anterior, foi proposto que o processo hidrotermal durante 30 minutos criou uma estrutura $SrTiO_3$ com defeitos cristalinos com presença sub band gap. Ao dopar esse material, os íons de lantânio podem incorporam na estrutura cristalina no sítio do estrôncio. Assim eliminando os defeitos e aumenta o band gap para um valor próximo do $SrTiO_3$ completamente cristalino.

Figura 31 – (a) Espectro de absorção Uv-Vis das heterojunções tratadas por 30 minutos variando a concentração de dopantes de lantânio e (b) determinação do band gap pelo método de Tauc.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Com objetivo de entender o efeito da dopagem na estrutura eletrônica do material, utilizou-se o XPS na amostra tratada por hidrotermal durante 30 minutos com 10% de íons de lantânio em relação concentração em massa do precursor de estrôncio. O espectro survey está ilustrado na Figura 32(a), os nanotubos tratados no hidrotermal com 10% de íons de lantânio apresentaram picos correspondente a Ti 2p, O 1s, C 1s, Sr 3d e La 3d. O espectro de alta resolução do Ti 2p está descrito na Figura 32(b). A amostra dopada não apresentou diferenças significativas em relação a posição dos picos comparado a amostra não dopada. A posição dos dubletos do Ti $2p_{1/2}$ e Ti $2p_{3/2}$ foram respectivamente 458,54 e 464,39 eV que é similar ao Ti^{+4} observado na amostra $SrTiO_3/TiO_2$ sem dopagem (Figura 24). O espectro de alta resolução do Ti 2p da amostra dopada com tratamento hidrotermal durante 60 minutos apresentou as posições de picos e separação de dubletos semelhante à condição de 30 minutos, como pode ser observado na Figura S2(b). Esse resultado era esperado já que a dopagem do La^{+3} deve ocorrer provavelmente no sítio do estrôncio. A Figura 32(c) apresenta o espectro de alta resolução do lantânio 3d para condição de 30 minutos, esse elemento apresenta multipletos para um mesmo estado de valência que corresponde ao La^{+3}. Esse mesmo estado de valencia também foi observado na condição de tratamento por 1 hora, vide Figura S2(b). A presença do estado de oxidação La^{+3} mostra que ocorreu a incorporação deste elemento na superfície do material. Como as propriedades ópticas das heterojunções modificaram-se com a concentração de íons de lantânio, supõe-se que ocorreu a dopagem do lantânio na estrutura do $SrTiO_3$.

O espectro de alta resolução do Sr 3d da amostra dopada está

apresentado na Figura 32(d). Essa região foi separada em 4 picos: dois dubletos Sr $3d_{5/2}$ e Sr $3d_{3/2}$ respectivamente na posição 131,70 e 132,89 eV referente ao SrO[104] e outros dois dubletos em 133,45 e 135,15 eV descrito como $SrTiO_3$[103]. O percentual relativo elementar do $SrTiO_3$ e SrO foram de respectivamente 91,02 %p.e e 8,98 %p.e. Em comparação a amostra sem íons de lantânio tratada durante 30 minutos, observou uma variação de 0,37 eV na energia de ligação do Sr $3d_{5/2}$. Provavelmente causado pelo aumento da densidade eletrônica advindo a dopagem substituicional dos íons La^{+3} nos sítios Sr^{+2}. Além do mais, o percentual relativo elementar do estado de oxidação SrO diminuiu consideravelmente quando comparado a de $SrTiO_3/TiO_2$ heterojunção sem a dopagem (Figura 24). Esses sítios foram descritos na seção anterior como vacâncias catiônicas causada pelo processo de síntese. A redução dessas vacâncias implica que a dopagem ocorreu no sítio do Sr^{+2}. Logo, a dopagem tem potencial de eliminar defeitos intrínsecos do $SrTiO_3$ causados durante a síntese. Esse mecanismo de balanceamento está descrito na notação de Kröger-Vink (Eq. 4) [53].

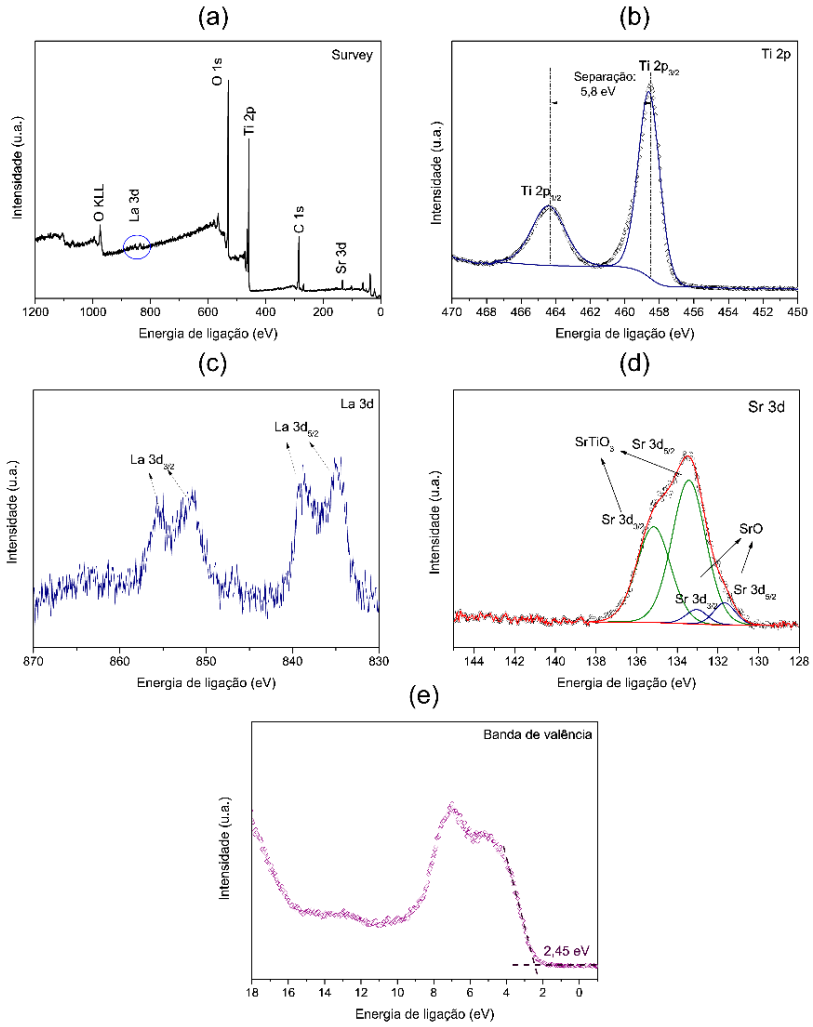
$$La_2O_3(-2SrO) + V_O'' \rightarrow 2La_{Sr}^{\cdot} + 3O_O^X \qquad (4)$$

O espectro de alta resolução do Sr 3d da heterojunção dopada com 10% de íons de lantânio e tratada no hidrotermal durante 1 hora não apresentou a presença do estado de oxidação referente SrO, vide Figura S2(c). Entretanto observou a presença de dois dubletos na posição 133,97 e 135,63 eV que são referentes a energia de ligação do $SrCO_3$ [104].

A posição do máximo da banda de valência foi determinada por XPS, visto na Figura 32(e). A amostra dopada apresentou o valor da banda de valência de 2,45 eV em relação ao seu nível de Fermi, que foi estimado pela extrapolação linear. Esse valor está muito próximo ao valor encontrado para os nanotubos de TiO_2 puro (Figura 24(d)). Sugerindo que a dopagem modificou a estrutura de banda de valência para um comportamento esperado de um $SrTiO_3$ cristalino. Também a partir do band gap determinado pela equação de Tauc da Figura 31, foi proposto um diagrama de bandas da heterojunção TiO_2 e $SrTiO_3$ dopado com La^{+3}, apresentado na Figura 33. A estrutura de bandas teve uma sútil mudança com a dopagem, a posição da banda de condução do La-$SrTiO_3$ foi mais negativo em comparação ao TiO_2. Esse modelo difere com o diagrama proposto para heterojunção sem dopagem visto na Figura 25. Entretanto neste modelo, o TiO_2 e La-$SrTiO_3$ apresentaram as

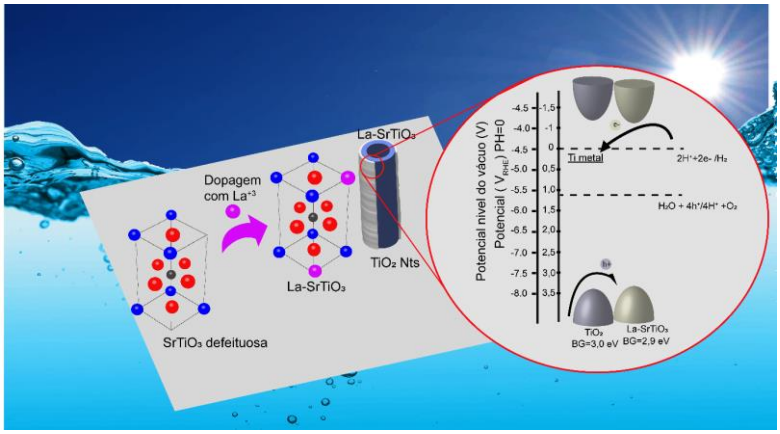
posições de bandas de valência e condução similares entre si, logo tende ocorrer um alinhamento de bandas que favoreceria a separação dos portadores de carga.

Figura 32 - Espectro de XPS da amostra pura e da heterojunção $SrTiO_3/TiO_2$ tratado durante 30 minutos dopado com 10% de íons de lantânio. (a) Espectro Survey (b) Ti 2p (c) La 3d (d) Sr 3d (e) Banda de valência



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 33 - Diagrama de bandas proposto para heterojunção $La\text{-}SrTiO_3/TiO_2$



Fonte: Elaborada pelo próprio autor

4.3.3. Reações fotoeletroquímicas

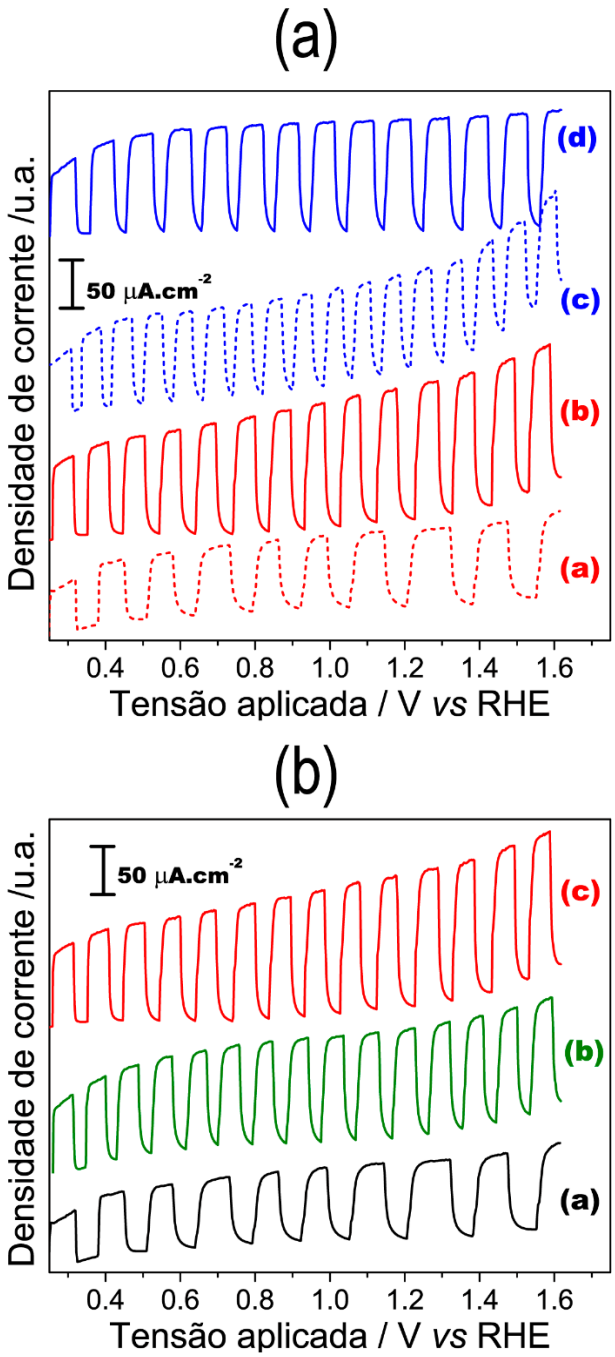
A atividade fotossintética das heterojunções $SrTiO_3/TiO_2$ dopadas com íons lantânio foram medidas utilizando método de voltametria linear com a iluminação referente à 1 sol. A Figura 34(a) apresenta o gráfico de fotocorrente por tensão aplicado das heterojunções dopadas com 10% de íons de lantânio quando variando o tempo de síntese hidrotermal. A curva preta corresponde a heterojunção $SrTiO_3/TiO_2$ por 30 minutos sem dopantes, que o resultado já foi apresentado na figura 26. A amostra tratada no hidrotermal por 30 minutos e dopada com 10% de íons de lantânio, apresentou um aumento significativo na densidade da fotocorrente para 150 $\mu A.cm^{-2}$ no 1,23 V vs RHE. Esse resultado é aproximadamente o dobro do valor da fotocorrente encontrado para heterojunção sem dopantes. A possível explicação para melhoria da atividade fotossintética desta amostra, já foi discutido anteriormente no XPS da Figura 32. A dopagem reduz a quantidade de defeitos intrínsecos na estrutura cristalina oriundo da síntese hidrotermal, assim reduz sub band gap que atuam como sítios de recombinação.

A amostra dopada com 10% de La^{+3} e tratado por 1,0 hora apresentou densidade de fotocorrente de 125 $\mu A.cm^{-2}$ no 1,23 V vs RHE. Em contraste com a fotocorrente da amostra sem dopagem na condição de 1,0 hora presente na figura 26, a dopagem apresentou um aumentou da fotocorrente mas de forma não muito significativa. A estrutura $SrTiO_3/TiO_2$ tratada por 1,0 hora apresentava menor concentração de defeitos comparado a amostra de 30 minutos. Logo, essa condição teve menor quantidade vacâncias de Sr^{+2} no qual o La^{+3} poderiam incorporar. Além do mais, o tempo de reação hidrotermal na condição de 1,0 hora fez com que ocorresse maior crescimento de contornos e grãos no qual os portadores de cargas poderiam sofrer recombinação. Essas foram as possíveis causas que a amostra tratada durante 1,0 hora não apresentou uma maior atividade fotocatalítica quando dopadas, em comparação a amostra tratada durante 30 minutos.

A figura 34(b) apresenta a densidade de fotocorrente das heterojunções tratados no hidrotermal por 30 minutos quando variado a concentração de íons dopantes La^{+3} (5% e 10%). A curva vermelha corresponde quando concentração de La^{+3} foi de 5% e nesta condição observou uma fotocorrente de 125 $\mu A.cm^{-2}$ no 1,23 V vs RHE. A curva azul que representa heterojunção tratada no hidrotermal por 30 minutos com 10% de íons La^{+3} foi a que apresentou melhor

atividade fotossintética do conjunto de amostras analisadas. A concentração de íons dopantes tem efeito benéfico nas estruturas cristalinas com defeitos, e observa-se uma reação linear de um aumento da fotocorrente com aumento da concentração de dopantes. Porém, a dopagem deve ter uma condição limítrofe no qual íons passam ser incorporados não apresentando melhoria significativa na atividade fotocatalítica.

Figura 34 - Curva densidade de fotocorrente por tensão das heterojunções dopadas. **Painel I** – (a) $SrTiO_3/TiO_2$-30 min, (b) 10%La:$SrTiO_3/TiO_2$-30 min, (c) $SrTiO_3/TiO_2$-60min e (d) 10%La:$SrTiO_3/TiO_2$-60min. **Painel II** (a) $SrTiO_3/TiO_2$-30 min (b) 5%La:$SrTiO_3/TiO_2$-30 min (c) 10%La:$SrTiO_3/TiO_2$-30 min $TiO_2/SrTiO_2$-30 min

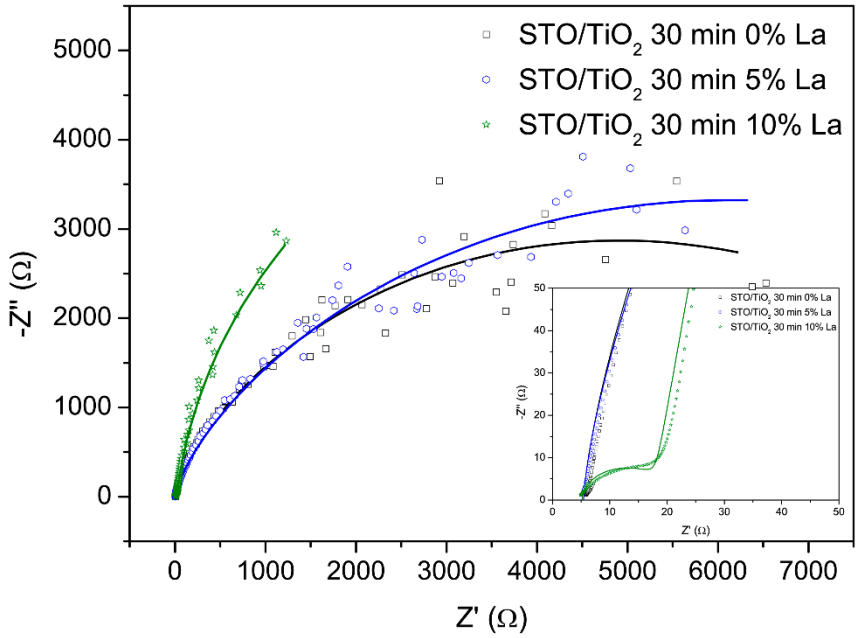


Fonte: Elaborado pelo autor

Para entender as propriedades de transporte de portadores de carga foi empregado a espectroscopia de impedância eletroquímica nas amostras dopadas, vide Figura 35. O sistema equivalente escolhido foi [R(C[R(RQ)])] já descrito na seção anterior na figura 27. Este sistema equivalente tem duas componentes a ser analisada que são a resistência e capacitância do sistema. As amostras dopadas aumentaram R_{ct} para 13,0 e 12,8 KΩ respectivamente na concentração 5% e 10% íons de lantânio. Esse valor é relativamente maior comparado a heterojunção sem a presença de dopantes, o que indica que o tratamento com íons dopantes provocou um aumento na resistência de transporte de portadores de cargas. O R_{trap} que é a resistência de migração de portadores de carga e armadilhamento de buracos, aumentou em todas as condições de dopagem. Portanto, supõe-se que os íons dopantes criaram sítios de armadilha de portadores de cargas. Apesar do aumento da resistência com a dopagem, o componente capacitivo do sistema aumentou consideravelmente. A capacitância da amostra tratada com 5% de lantânio foi 95,3 μ℧*s, um aumento de 13% comparado com a amostra sem dopagem

O C_{ss} está relacionado a quantidade de sítios ativos na interface, portanto a densidade de portadores de cargas. A capacitância da amostra tratada com 5% de lantânio foi 95,3 μ℧-s, um aumento de 13% comparado com a amostra sem dopagem. Entretanto, bem inferior a capacitância observada na condição de 10% onde C_{ss} foi de 463,0 μ℧-s, valor 450% superior a heterojunção sem dopagem e 1200% comparados aos nanotubos de TiO_2 puro. Esse efeito capacitivo está descrito no gráfico quando analisado em região de frequências elevadas. Nesta faixa de frequência observa-se um semicírculo que representa um comportamento capacitivo, apesar da alta resistividade das amostras. Com objetivo de entender melhor as propriedades eletroquímicas, foi aplicado o método Mott-Schottky. A presença dessa elevada capacitância na amostra dopada com 10% de lantânio sugere um maior número de sítios ativos nessa condição.

Figura 35 - Gráficos de Nyquist das heterojunções tratadas durante 30 minutos variando a concentração de íons dopantes e uma ampliação na região de alta frequencia.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 2 - Componentes do circuito equivalente que descreve a curva de impedância das heterojunções dopadas

	R_s (Ω)	R_{trap}(Ω)	R_{ct}(KΩ)	C_{bulk}(μF)	C_{ss} (μ℧-s^N)	χ^2
STO/TiO_2 30 min 0 %La	5,42	6,7	10,5	14,4	84,0 (N=0,57)	3,23
STO/TiO_2 30 min 5 %La	5,42	7,2	13,0	13,9	95,3 (N=0,56)	2,77
STO/TiO_2 30 min 10 %La	5,42	12,2	12,8	27,8	463,0 (N=0,92)	2,44

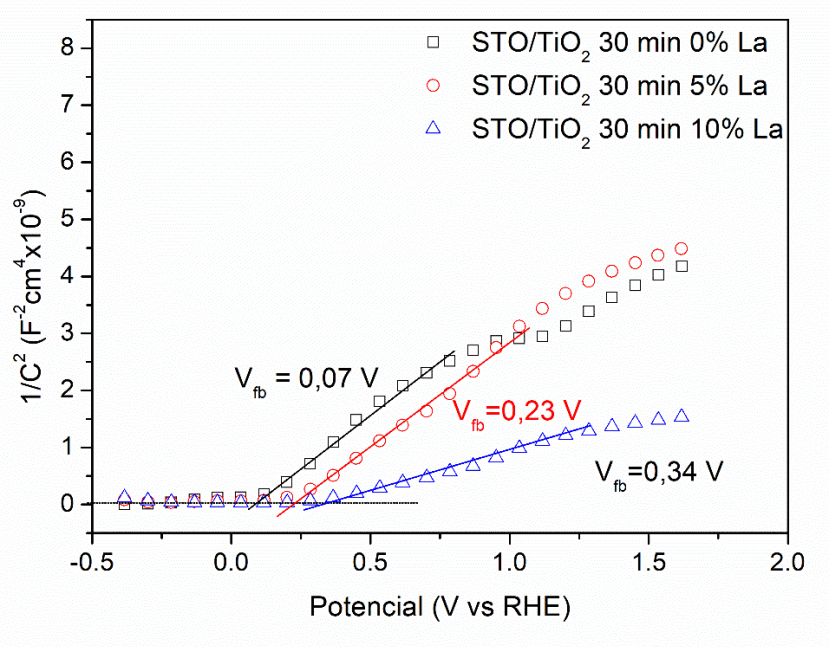
Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com análise de Mott-Schottky, observou que a dopagem com lantânio modificou o potencial de banda plana e a densidade de portadores de carga. Como observado na Figura 36, o potencial de banda plana das heterojunções dopadas com 5% e 10% de La^{+3} foram respectivamente 0,23 e 0,34 V. O aumento do potencial de banda plana pode indicar maior densidade de portadores de cargas na superfície das amostras dopadas, já que os portadores de cargas podem provocar um dobramento de bandas na região do nível de Fermi[111].

A densidade de portadores de carga das amostras dopadas foi calculada utilizando a equação 3. A amostra dopada com 5% de lantânio apresentou densidade de portadores de cargas de 2,50 x 10^{20} 1/cm^3, enquanto amostra dopada com 10% de lantânio foi de 7,44 x 10^{20} 1/cm^3. Esse resultado sugere que a dopagem

com lantânio aumenta a densidade de portadores de carga e correlaciona com os resultados de impedância eletroquímica.

Figura 36 - Gráfico de Mott-Schottky das heterojunções variando a concentração de íons La^{+3}



Fonte: Elaborado pelo autor

5. CONCLUSÕES

A fotossíntese artificial é um método promissor e sustentável para produzir hidrogênio solar a fim de contribuir com a redução da dependência mundial de combustíveis fósseis. Neste trabalho, foi produzido heterojunção de nanotubos de TiO_2 e $SrTiO_3$ através da síntese por anodização e consequente tratamento hidrotermal. O tratamento hidrotermal afetou consideravelmente a morfologia dos nanotubos. As reações com durações acima de 2 horas provocaram o crescimento exacerbado de grãos levando o colapso da morfologia. Não obstante, curtos tempos de tratamento provocam a formação de uma fase de $SrTiO_3$ com defeitos cristalinos.

Os resultados de UV- Vis mostraram a presença de sub band gap nas amostras tratadas no hidrotermal durante 30 minutos. Além disso, ocorreu a redução do band gap óptico devido a formação de estrutura $SrTiO_3$ com alto grau de desordem. Os resultados de XPS também sugere a presença de vacâncias catiônicas intrínsecas causadas pelas condições de síntese em curtas durações.

As medidas fotoeletroquímicas apresentaram uma maior atividade fotossintética nas amostras produzidas com 1,0 hora de tratamento hidrotermal. Além do mais, essa condição de síntese apresentou maior densidade de portadores de carga quando comparado com a amostra pura. A condição de tratamento hidrotermal por 30 minutos apresentou resultados fotoeletroquimicos inferior a amostra tratada durante 1 hora. Porém, a espectroscopia de impedância eletroquímica sugeriu que essa condição apresenta um maior número de sítios ativos na superfície.

O tratamento hidrotermal com íons de lantânio foi aplicado com objetivo de melhorar a eficiência das heterojunções. A dopagem com lantânio entraria de forma substitucional na estrutura cristalina do $SrTiO_3$ no sítio do Sr^{+2} atuando como doador de elétrons, além de balancear os defeitos presentes na estrutura cristalina. Não foi observado modificação de morfologia e nem a presença de segundas fases com a dopagem. A introdução de íons de lantânio modificou o band gap para o valor próximo aos nanotubos de TiO_2. A presença de íons La^{+3} foi detectada por XPS, onde identificou a presença de dubletos referentes a La 3d. A amostra dopada apresentou uma variação na posição e a separação dos dubletos do Sr 3d quando comparado com a amostra sem dopagem. Isso sugere uma provável dopagem do

lantânio no sítio do estrôncio. Além do mais, o percentual relativo elementar do SrO, descrito como vacâncias catiônicas, diminui consideravelmente após a incorporação de íons de lantânio. Sugerindo que ocorreu uma dopagem com a redução de vacâncias catiônicas presentes na estrutura eletrônica.

A atividade fotossintética foi melhorada após a dopagem, com um aumento significativo na densidade de fotocorrente da condição de tratamento por 30 minutos com 10 % de ions de La^{+3}. Além disso, essa amostra apresentou um componente capacitivo considerável em altas frequências, o que sugere um maior número de sítios ativos presentes na superfície que foi corraborado com o resultado de Mott-Schottky.

Em geral, a dopagem foi benéfica neste sistema de heterojunção. Até o presente momento não ocorreu estudos do efeito da dopagem com lantânio em heterojunção de TiO_2 e $SrTiO_3$, o que faz com que esse trabalho seja inédito na literatura. Além do mais, este projeto fornece métodos para produção de heterojunções de óxidos metálicos dopados. Esse método pode ser estendido para outros óxidos como Fe_2TiO_5, $NiTiO_3$ e $CoTiO_3$, e também pode-se examinar este sistema com outros dopantes como Ce,Nb,Al em trabalhos futuros.

6. DADOS SUPLEMENTARES

Figura S1 – Espectro de XPS da heterojunção $SrTiO_3$/ TiO_2 tratada durante 60 minutos. (a) Ti 2p (b) Sr 3d(c) Banda de valência.

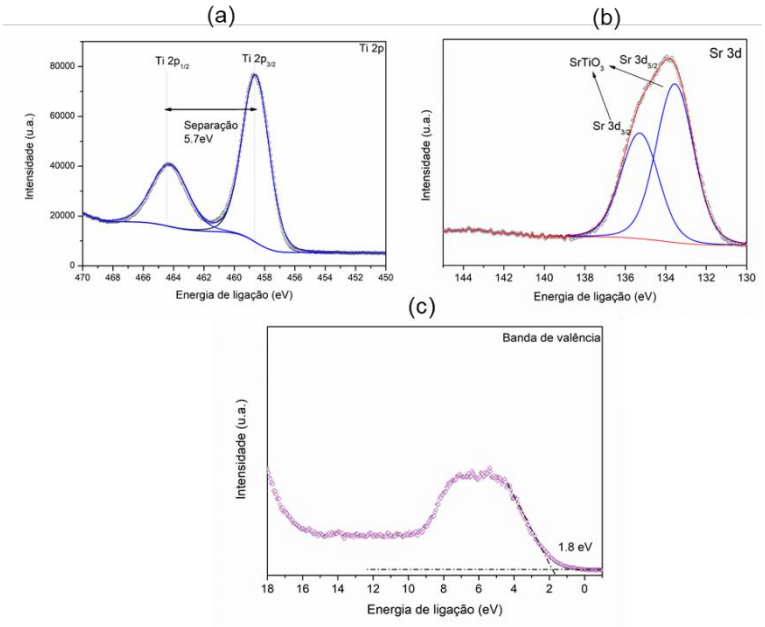
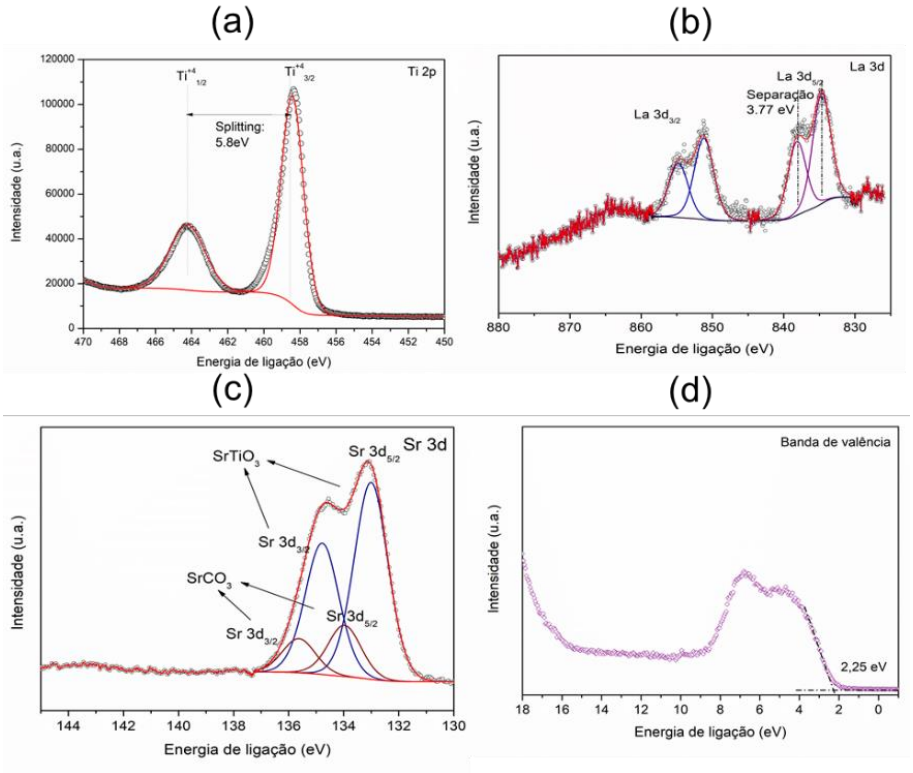


Figura S1 – Espectro da heterojunção $SrTiO_3$/TiO_2 tratado durante 60 minutos dopado com 10% de íons de lantânio. (a) Ti 2p (b) La 3d (c) Sr 3d (d) Banda de valência



7. REFERÊNCIAS

1. BP. *BP Statistical review of world energy*. *Statistical Review of World Energy* (2018).
2. BP. *BP Energy Outlook 2019 edition*. (2019).
3. OECD/IEA. *Energy*. *Director* (OECD Publishing, 2012). doi:10.1787/9789264115118-en
4. U.S. Energy Information Institution. *Annual Energy Outlook 2018 with projections to 2050*. *Annual Energy Outlook 2018 with projections to 2050* **44**, (2018).
5. Capellán-Pérez, I., Mediavilla, M., de Castro, C., Carpintero, Ó. & Miguel, L. J. Fossil fuel depletion and socio-economic scenarios: An integrated approach. *Energy* **77**, 641–666 (2014).
6. Höök, M. & Xu, T. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change – a review. *Energy Policy* **52**, 797–809 (2013).
7. Zecca, A. & Chiari, L. Fossil-fuel constraints on global warming. *Energy Policy* **38**, 1–3 (2010).
8. Ismail, A. A. & Bahnemann, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **128**, 85–101 (2014).
9. Bae, D. *et al.* Back-illuminated Si photocathode: a combined experimental and theoretical study for photocatalytic hydrogen evolution. *Energy Environ. Sci.* **8**, 650–660 (2015).
10. Acar, C. & Dincer, I. The potential role of hydrogen as a sustainable transportation fuel to combat global warming. *International Journal of Hydrogen Energy* (2018). doi:10.1016/j.ijhydene.2018.10.149
11. Satyapal, S. *2017 Annual Progress Report: DOE Hydrogen and Fuel Cells Program*. (2018).
12. Nagashima, M. Japan's Hydrogen strategy and its economic and geopolitical implications. Études de l'Ifri monica nagashima Centre for Energy. (2018).
13. Dincer, I. & Acar, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 11094–11111 (2014).
14. Chao, Z., Liu, N., Zhang, P., Ying, T. & Song, K. Estimation methods developing with remote sensing information for energy crop biomass: A comparative review. *Biomass and Bioenergy* **122**, 414–425 (2019).
15. Osterloh, F. E. Photocatalysis versus Photosynthesis: A Sensitivity Analysis of Devices for Solar Energy Conversion and Chemical Transformations. *ACS Energy Lett.* **2**, 445–453 (2017).
16. Cogdell, R. J., Gardiner, A. T., Yukihira, N. & Hashimoto, H. Solar fuels and inspiration from photosynthesis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **353**, 645–653 (2018).
17. FUJISHIMA, A. & HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
18. Gonçalves, R. V, Wender, H., Khan, S. & Melo, M. A. Photocatalytic Water Splitting by Suspended Semiconductor Particles BT - Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy Production. in (eds. Souza, F. L. & Leite, E. R.) 107–140 (Springer International Publishing, 2018).
19. Takanabe, K. Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design. *ACS Catal.* **7**, 8006–8022 (2017).

20. Yong, X. & Schoonen, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.* **85**, 543–556 (2000).
21. Aigrain, P. Recombination processes in semiconductors. *Nuovo Cim. Ser. 10* **7**, 724–729 (1958).
22. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. status solidi* **15**, 627–637 (1966).
23. Kraut, E. A., Grant, R. W., Waldrop, J. R. & Kowalczyk, S. P. Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1620–1623 (1980).
24. Petit, S. *et al.* How Should Iron and Titanium be Combined in Oxides to Improve Photoelectrochemical Properties? *J. Phys. Chem. C* **120**, 24521–24532 (2016).
25. Wang, L., Nguyen, N. T. & Schmuki, P. A facile surface passivation of hematite photoanodes with iron titanate cocatalyst for enhanced water splitting. *ChemSusChem* **9**, 2048–2053 (2016).
26. Krishnan Rajeshwar. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. in *Encyclopedia of Electrochemistry* (2007). doi:10.1002/9783527610426.bard060001
27. Kennedy, J. H. Flatband Potentials and Donor Densities of Polycrystalline α-Fe_2O_3 Determined from Mott-Schottky Plots. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 723 (2006).
28. Kment, S. *et al.* Photoanodes based on TiO_2 and α-Fe_2O_3 for solar water splitting – superior role of 1D nanoarchitectures and of combined heterostructures. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3716–3769 (2017).
29. Gonçalves, R. V. *et al.* Photochemical Hydrogen Production of Ta_2O_5 Nanotubes Decorated with NiO Nanoparticles by Modified Sputtering Deposition. *J. Phys. Chem. C* **121**, 5855–5863 (2017).
30. Liu, X., Wang, F. & Wang, Q. Nanostructure-based WO_3 photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7894 (2012).
31. Roger, I., Shipman, M. A. & Symes, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nat. Rev. Chem.* **1**, (2017).
32. Han, H. *et al.* Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chem. Rev.* **114**, 9987–10043 (2014).
33. Anpo, M. *et al.* Understanding TiO_2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **114**, 9919–9986 (2014).
34. Royer, S. *et al.* Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality. *Chem. Rev.* **114**, 10292–10368 (2014).
35. Moniruddin, M. *et al.* Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications. *Mater. Today Energy* **7**, 246–259 (2018).
36. Green, M. A., Ho-Baillie, A. & Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat. Photonics* **8**, 506–514 (2014).
37. Iwashina, K. & Kudo, A. Rh-doped $SrTiO_3$ photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible-light irradiation. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13272–13275 (2011).
38. Wang, C., Qiu, H., Inoue, T. & Yao, Q. Band gap engineering of $SrTiO_3$ for water splitting under visible light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**,

12507–12514 (2014).
39. Chen, H. C., Huang, C. W., Wu, J. C. S. & Lin, S. T. Theoretical investigation of the metal-doped $SrTiO_3$ photocatalysts for water splitting. *J. Phys. Chem. C* **116**, 7897–7903 (2012).
40. Huang, S. T. *et al.* Hydrothermal synthesis of $SrTiO_3$ nanocubes: Characterization, photocatalytic activities, and degradation pathway. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**, 1927–1936 (2014).
41. Kato, H., Sasaki, Y., Shirakura, N. & Kudo, A. Synthesis of highly active rhodium-doped $SrTiO_3$ powders in Z-scheme systems for visible-light-driven photocatalytic overall water splitting. *J. Mater. Chem. A* **1**, 12327–12333 (2013).
42. Levy, J. Physics of $SrTiO_3$ -based heterostructures and nanostructures. **211101**, 211101 (2016).
43. Phoon, B. L., Lai, C. W., Juan, J. C., Show, P. & Chen, W. A review of synthesis and morphology of $SrTiO_3$ for energy and other applications. *Int. J. Energy Res.* er.4505 (2019).
44. Gogoi, P. K. & Schmidt, D. Temperature-dependent dielectric function of bulk $SrTiO_3$: Urbach tail, band edges, and excitonic effects. *Phys. Rev. B* **93**, 1–11 (2016).
45. Pontes, F. M., Lee, E. J. H., Leite, E. R., Longo, E. & Varela, J. A. High dielectric constant of $SrTiO_3$ thin films prepared by chemical process. *J. Mater. Sci.* **35**, 4783–4787 (2000).
46. Wunderlich, W., Ohta, H. & Koumoto, K. Enhanced effective mass in doped $SrTiO_3$ and related perovskites. *Phys. B Condens. Matter* **404**, 2202–2212 (2009).
47. Wang, Q. *et al.* Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. *Nat. Mater.* **15**, 611–615 (2016).
48. Zhao, Z. *et al.* Electronic structure basis for enhanced overall water splitting photocatalysis with aluminum doped $SrTiO_3$ in natural sunlight. *Energy Environ. Sci.* **12**, 1385–1395 (2019).
49. Akhtar, M. J., Akhtar, Z. -U -N, Jackson, R. A. & Catlow, C. R. A. Computer Simulation Studies of Strontium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 421–428 (1995).
50. Astala, R. K. & Bristowe, P. D. Ab initio calculations of doping mechanisms in SrTiO3. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **12**, 79–90 (2004).
51. Merkle, R. & Maier, J. Defect association in acceptor-doped $SrTiO_3$: Case study for Fe′Ti VO.. and Mn″TiVO.. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2297–2303 (2003).
52. Fleischer, M., Meixner, H. & Tragut, C. Hole Mobility in Acceptor-Doped, Monocrystalline SrTiO3. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1666–1668 (1992).
53. INOUE, T., SEKI, N., KAMIMAE, J., EGUCHI, K. & ARAI, H. The conduction mechanism and defect structure of acceptor- and donor-doped $SrTiO_3$. *Solid State Ionics* **48**, 283–288 (1991).
54. Moos, R. & Hardtl, K. H. Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000° and 1400°C. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2549–2562 (2005).
55. Kobayashi, S. *et al.* High Electron Mobility of Nb-Doped $SrTiO_3$ Films Stemming from Rod-Type Sr Vacancy Clusters. *ACS Nano* **9**, 10769–10777 (2015).
56. Zulueta, Y. A., Dawson, J. A., Mune, P. D., Froeyen, M. & Nguyen, M. T.

Oxygen vacancy generation in rare-earth-doped $SrTiO_3$. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **253**, 2197–2203 (2016).
57. Sanwald, K. E. *et al.* Kinetic Coupling of Water Splitting and Photoreforming on $SrTiO_3$ -Based Photocatalysts. *ACS Catal.* **8**, 2902–2913 (2018).
58. Piskunov, S. *et al.* C-, N-, S-, and Fe-Doped TiO_2 and $SrTiO_3$ Nanotubes for Visible-Light-Driven Photocatalytic Water Splitting: Prediction from First Principles. *J. Phys. Chem. C* **119**, 18686–18696 (2015).
59. Kawasaki, S. *et al.* Electronic structure and photoelectrochemical properties of an Ir-doped $SrTiO_3$ photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **118**, 20222–20228 (2014).
60. Zhang, C. *et al.* Towards high visible light photocatalytic activity in rare earth and N co-doped $SrTiO_3$: a first principles evaluation and prediction. *RSC Adv.* **7**, 16282–16289 (2017).
61. Wang, J., Yin, S., Komatsu, M. & Sato, T. Lanthanum and nitrogen co-doped $SrTiO_3$ powders as visible light sensitive photocatalyst. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3207–3212 (2005).
62. Yamakata, A., Ishibashi, T., Kato, H., Kudo, A. & Onishi, H. Photodynamics of $NaTaO_3$ Catalysts for Efficient Water Splitting . *J. Phys. Chem. B* **107**, 14383–14387 (2003).
63. Leduc, J., Gönüllü, Y., Raauf, A., Fischer, T. & Mathur, S. Rare-Earth-Containing Materials for Photoelectrochemical Water Splitting Applications. *Semicond. Semimetals* **97**, 185–219 (2017).
64. Sun, X., Mi, Y., Jiao, F. & Xu, X. Activating Layered Perovskite Compound Sr_2TiO_4 via La/N Codoping for Visible Light Photocatalytic Water Splitting. *ACS Catal.* **8**, 3209–3221 (2018).
65. Wang, Q., Hisatomi, T., Ma, S. S. K., Li, Y. & Domen, K. Core/shell structured La- and Rh-Codoped $SrTiO_3$ as a hydrogen evolution photocatalyst in Z-scheme overall water splitting under visible light irradiation. *Chem. Mater.* **26**, 4144–4150 (2014).
66. Hu, S., Xiang, C., Haussener, S., Berger, A. D. & Lewis, N. S. An analysis of the optimal band gaps of light absorbers in integrated tandem photoelectrochemical water-splitting systems. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2984–2993 (2013).
67. Wang, H. *et al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5234 (2014).
68. Nasir, S. N. F. M. *et al.* New Insights into Se/$BiVO_4$ Heterostructure for Photoelectrochemical Water Splitting: A Combined Experimental and DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **121**, 6218–6228 (2017).
69. Afroz, K., Moniruddin, M., Bakranov, N., Kudaibergenov, S. & Nuraje, N. A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials. *J. Mater. Chem. A* **6**, 21696–21718 (2018).
70. Zhang, H., Kim, J. H., Kim, J. H. & Lee, J. S. Engineering Highly Ordered Iron Titanate Nanotube Array Photoanodes for Enhanced Solar Water Splitting Activity. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1–9 (2017).
71. Liu, N., Chen, X., Zhang, J. & Schwank, J. W. A review on TiO_2-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catal. Today* **225**, 34–51 (2014).
72. Roy, P., Berger, S. & Schmuki, P. TiO2 Nanotubes: Synthesis and Applications.

Angew. Chemie Int. Ed. **50**, 2904–2939 (2011).
73. Chen, J., Xu, L., Li, W. & Gou, X. α-Fe_2O_3 nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Adv. Mater.* **17**, 582–586 (2005).
74. Brammer, K. S., Frandsen, C. J. & Jin, S. TiO_2 nanotubes for bone regeneration. *Trends Biotechnol.* **30**, 315–322 (2012).
75. Deng, H., Huang, M.-C., Weng, W.-H. & Lin, J.-C. Iron oxide nanotube film formed on carbon steel for photoelectrochemical water splitting: effect of annealing temperature. *Surf. Interface Anal.* **48**, 1278–1284 (2016).
76. Wang, X. *et al.* Fluoride concentration controlled TiO_2 nanotubes: The interplay of microstructure and photocatalytic performance. *RSC Adv.* **6**, 18333–18339 (2016).
77. LEE, B. G. *et al.* Formation behavior of anodic TiO_2 nanotubes in fluoride containing electrolytes. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* **19**, 842–845 (2009).
78. Zwilling, V. *et al.* Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf. Interface Anal.* **27**, 629–637 (1999).
79. Ruan, C., Paulose, M., Varghese, O. K., Mor, G. K. & Grimes, C. A. Fabrication of highly ordered TiO_2 nanotube arrays using an organic electrolyte. *J. Phys. Chem. B* **109**, 15754–15759 (2005).
80. Indira, K., Mudali, U. K., Nishimura, T. & Rajendran, N. A Review on TiO_2 Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications. *J. Bio- Tribo-Corrosion* **1**, 1–22 (2015).
81. Kim, D., Ghicov, A., Albu, S. P. & Schmuki, P. Bamboo-type TiO_2 nanotubes: Improved conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16454–16455 (2008).
82. Albu, S. P., Kim, D. & Schmuki, P. Growth of aligned TiO_2 bamboo-type nanotubes and highly ordered nanolace. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 1916–1919 (2008).
83. Ji, Y., Lin, K. C., Zheng, H., Zhu, J. J. & Samia, A. C. S. Fabrication of double-walled TiO_2 nanotubes with bamboo morphology via one-step alternating voltage anodization. *Electrochem. commun.* **13**, 1013–1015 (2011).
84. Chao, J.-J., Wang, J.-J., Shiu, S.-C., Hung, S.-C. & Lin, C.-F. Hydrothermal synthesis of TiO_2 nanorod arrays on transparent conducting substrates. *11th IEEE Int. Conf. Nanotechnol.* 1235–1238 (2011).
85. Atabaev, T. S. Facile hydrothermal synthesis of flower-like hematite microstructure with high photocatalytic properties. *J. Adv. Ceram.* **4**, 61–64 (2015).
86. Cui, X. *et al.* Hematite nanorods with tunable porous structure: Facile hydrothermal-calcination route synthesis, optical and photocatalytic properties. *Powder Technol.* **266**, 113–119 (2014).
87. Byrappa, K. & Yoshimura, M. History of Hydrothermal Technology. in *Handbook of Hydrothermal Technology.* 51–73. Elsevier (2013).
88. Byrappa, K. & Yoshimura, M. Hydrothermal Technology—Principles and Applications. in *Handbook of Hydrothermal Technology* (eds. Byrappa, K. & Yoshimura, M. B. T.-H. of H. T. 2rd, 1–49 Elsevier (2013).
89. Brunner, G. *Hydrothermal and Supercritical Water Processes*. *Supercritical Fluid Science and Technology* **5**, (2014).
90. Kalyani, V. *et al.* Hydrothermal Synthesis of $SrTiO_3$: Role of Interfaces. *Cryst. Growth Des.* **15**, 5712–5725 (2015).

91. Performance, P., Zhang, J., Bang, J. H., Tang, C. & Kamat, P. V. Tailored TiO_2 $SrTiO_3$ Heterostructure Nanotube Arrays for Improved. *ACS Nano* **4**, 387–395 (2010).
92. Zhang, Y., Zhong, L. & Duan, D. Single-step hydrothermal synthesis of strontium titanate nanoparticles from crystalline anatase titanium dioxide. *Ceram. Int.* **41**, 13516–13524 (2015).
93. Tang, Y. X. *et al.* Preparation and characterization of TiO_2 nanotube arrays via anodization of titanium films deposited on FTO conducting glass at room temperature. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.* **24**, 2191–2197 (2008).
94. Ghobadi, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *Int. Nano Lett.* **3**, 2 (2013).
95. Joo, S., Muto, I. & Hara, N. In Situ Ellipsometric Analysis of Growth Processes of Anodic TiO_2 Nanotube Films. *J. Electrochem. Soc.* **155**, C154 (2008).
96. Liao, Y. *et al.* Open-top TiO_2 nanotube arrays with enhanced photovoltaic and photochemical performances via a micromechanical cleavage approach. *J. Mater. Chem. A* **3**, 14279–14283 (2015).
97. Adán, C., Marugán, J., Sánchez, E., Pablos, C. & Van Grieken, R. Understanding the effect of morphology on the photocatalytic activity of TiO_2 nanotube array electrodes. *Electrochim. Acta* **191**, 521–529 (2016).
98. Kalyani, V. *et al.* Hydrothermal Synthesis of $SrTiO_3$ Mesocrystals: Single Crystal to Mesocrystal Transformation Induced by Topochemical Reactions. *Cryst. Growth Des.* **12**, 4450–4456 (2012).
99. Šetinc, T., Spreitzer, M., Vengust, D., Jerman, I. & Suvorov, D. Inherent defects in sol-precipitation/hydrothermally derived $SrTiO_3$ nanopowders. *Ceram. Int.* **39**, 6727–6734 (2013).
100. Rutkowski, M. M., McNicholas, K., Zeng, Z. Q., Tuomisto, F. & Brillson, L. J. Optical identification of oxygen vacancy formation at $SrTiO_3$-(Ba,Sr)TiO_3 heterostructures. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47**, (2014).
101. Zhang, J., Walsh, S., Brooks, C., Schlom, D. G. & Brillson, L. J. Depth-resolved cathodoluminescence spectroscopy study of defects in $SrTiO_3$. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **26**, 1466 (2008).
102. Aas, N., Pringle, T. J. & Bowker, M. Adsorption and decomposition of methanol on TiO2, SrTiO3 and SrO. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 1015–1022 (1994).
103. Pilleux, M. E., Grahmann, C. R. & Fuenzalida, V. M. Hydrothermal Strontium Titanate Films on Titanium: An XPS and AES Depth-Profiling Study. J. Am. Ceram. Soc. **77**, 1601-1604 (1994)
104. Dupin, J., Gonbeau, D., Levasseur, A., Cedex, P. & Cedex, T. Systematic XPS studies of metal oxides , hydroxides and peroxides. Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 1319–1324 (2000).
105. Cheng, X., Zhang, Y., Hu, H., Shang, M. & Bi, Y. High-efficiency $SrTiO_3/TiO_2$ hetero-photoanode for visible-light water splitting by charge transport design and optical absorption management. *Nanoscale* **10**, 3644–3649 (2018).
106. Ali Yahia, S. A., Kadri, A., Benbrahim, N., Sutter, E. M. M. & Hamadou, L. Effect of Anodizing Potential on the Formation and EIS Characteristics of TiO_2 Nanotube Arrays. *J. Electrochem. Soc.* **159**, K83–K92 (2012).
107. Bassi, P. S. *et al.* Crystalline Fe_2O_3/Fe_2TiO_5 heterojunction nanorods with efficient charge separation and hole injection as photoanode for solar water oxidation. *Nano Energy* **22**, 310–318 (2016).

108. Lv, X. *et al.* Fe2TiO5-incorporated hematite with surface P-modification for high-efficiency solar water splitting. *Nano Energy* **32**, 526–532 (2017).
109. Brug, G. J., van den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M. & Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275–295 (1984).
110. Zoltowski, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *J. Electroanal. Chem.* **443**, 149–154 (1998).
111. Gurudayal, G. *et al.* Improving the efficiency of hematite nanorods for photoelectrochemical water splitting by doping with manganese. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 5852–5859 (2014).