

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

HIGOR ANDRADE CENTURION

Fotocatalisadores baseados em titanato de estrôncio para produção
de hidrogênio verde através da fotólise da água: estudo da dopagem
com molibdênio e formação de junções p – n

São Carlos
2023

HIGOR ANDRADE CENTURION

Fotocatalisadores baseados em titanato de estrôncio para produção de hidrogênio verde através da fotólise da água: estudo da dopagem com molibdênio e formação de junções p – n

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves

Versão Corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2023

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.

Centurion, Higor Andrade

Fotocatalisadores baseados em titanato de estrôncio para produção de hidrogênio verde através da fotólise da água: estudo da dopagem com molibdênio e formação de junções p - n / Higor Andrade Centurion; orientador Renato Vitalino Gonçalves - versão corrigida -- São Carlos, 2023. 138 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2023.

1. Titanato de estrôncio. 2. Cocatalisadores. 3. Fotólise da água. 4. Hidrogênio verde. 5. Junção p - n. I. Vitalino Gonçalves, Renato, orient. II. Título.

Aos meus pais, Rosenira e Geraldo, pelo exemplo de vida, amor e carinho incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Rosenira e Geraldo, pelo amor e carinho incondicional. Vocês foram fundamentais não só para a realização deste trabalho, mas por todas as minhas conquistas. Amo vocês.

À minha companheira de vida, Tathiane, que sempre esteve ao meu lado, segurou minha mão e ajudou a seguir em frente. Obrigado por me incentivar a sempre buscar meus sonhos. Te amo até o infinito e além.

Aos meus irmãos, Junior e Triciane, por todo o carinho desde sempre. Agradeço também à Patrícia (cunhada) e Yukio (cunhado).

Aos meus sobrinhos Matheus, Vinicius e Heitor, por serem luz em nossas vidas.

Ao meu orientador e amigo Renato Vitalino Gonçalves, pelos valiosos ensinamentos e apoio, nunca vou me esquecer dos papéis com os “próximos passos”, após nossas reuniões. Sobretudo, obrigado por acreditar no meu potencial e me confiar este desafio.

Aos queridos amigos do NaCA, que fiz durante o doutorado, Thalles, Maurício, Everlin, Bruno Lima, Bruno Rossi, Leonardo, Gustavo Andrade, Juliana, Lucas e Washington, obrigado por me acolherem em São Carlos. Vocês tornaram esse processo mais fácil.

Aos meus amigos da graduação, Wesley e Weverton obrigado pelo carinho, pelas conversas, listas de exercícios e pelo companheirismo.

Aos meus amigos de infância, Dailson, Maria, Rodrigo e Taynara. Obrigado por fazerem parte da minha trajetória, vocês são especiais.

Aos professores da UFGD, em especial à Ariane, que sempre me incentivou a fazer pós-graduação na USP.

Aos técnicos do NaCA, Inês, Érica, Geraldo, Cássio, Luiz e Manoel, por dispor de seu tempo para ajudar a realizar este trabalho e pela amizade especial.

Ao Professor Mateus Ferrer, pelas simulações realizadas neste trabalho.

Ao Professor Flávio Leandro de Souza, pela Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Professor Heberton Wender, pelas análises de fotoluminescência.

Ao grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) pela infraestrutura.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de doutorado direto (processo 2018/11059-0) e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa (processo 2017/18716-3).

RESUMO

CENTURION, H. A. **Fotocatalisadores baseados em titanato de estrôncio para produção de hidrogênio verde através da fotólise da água:** estudo da dopagem com molibdênio e formação de junções p - n. 2023. 138 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Os problemas associados ao uso de combustíveis fósseis, como emissão de gases de efeito estufa e esgotamento de suas reservas naturais, demandam o desenvolvimento de novas fontes de energia, sobretudo renováveis e limpas. Neste contexto o hidrogênio verde proveniente da fotólise da água utilizando fotocatalisadores em suspensão é uma importante estratégia para explorar a luz solar como fonte de energia e produzir um combustível com alta densidade energética e livre de emissão de CO₂. Devido as suas propriedades eletrônicas, o SrTiO₃ é um material promissor para atuar como fotocatalisador na reação de fotólise da água. Contudo, limitações intrínsecas como largo *bandgap* (~3,2 eV) e altas taxas de recombinação de cargas fotogeradas, acabam por cercear seu potencial fotocatalítico. Neste trabalho, buscou-se otimizar a atividade fotocatalítica do SrTiO₃ pela incorporação de íons de Mo⁶⁺ como dopante bem como pela utilização de nanopartículas de NiO@Ni(OH)₂ ou Rh₂O₃/Cr_xO₃ como cocatalisadores. O SrTiO₃ puro e dopados com Mo, foi sintetizado pelo método do sal fundido e posteriormente decorado com nanopartículas de níquel utilizando a técnica de pulverização catódica e Rh₂O₃/Cr_xO₃ por impregnação. Associado a inserção do Mo⁶⁺ como dopante, foi observado uma drástica redução da recombinação de cargas fotogeradas e atividade fotocatalítica sob irradiação visível, atribuído a níveis eletrônicos intermediários, previstos por simulações teóricas e por medidas de reflectância difusa na região UV-Vis. A deposição de nanopartículas de NiO@Ni(OH)₂ e Rh₂O₃/Cr_xO₃ foi associada a melhora da separação de cargas devido a formação de junções p - n, cujas simulações de alinhamento de bandas indicam que estes cocatalisadores atuaram como armadilhas de buracos, e sítios de oxidação da água. A supressão da recombinação de cargas fotogeradas foi confirmada a partir de medidas de fotoluminescência. Em sua configuração mais otimizada, o SrTiO₃ dopado com Mo e decorado com níquel, na presença de água e metanol (20 vol%), apresentou taxas de evolução de H₂ de 20 μmol h⁻¹ e AQY de 2,58%, sendo mais de 30 vezes superior ao SrTiO₃ como preparado. Enquanto o Mo:SrTiO₃/Rh₂O₃/Cr_xO₃ exibiu expressiva atividade fotocatalítica em água pura, com taxa de evolução de H₂ de aproximadamente 100 μmol h⁻¹ e AQY de 5,4%. Dessa forma, este trabalho demonstrou que o SrTiO₃ dopado com Mo, possui excelente potencial para

aplicação como fotocatalisador na produção de H_2 , especialmente após a deposição de catalisadores.

Palavras-chave: Titanato de estrôncio. Cocatalisadores. Fotólise da água. Hidrogênio verde.

Junção p – n.

ABSTRACT

CENTURION, H. A. **Photocatalysts based on strontium titanate for green hydrogen production by water splitting**: study of molybdenum doping and formation of junctions p – n. 2023. 138 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

The problems associated with the use of fossil fuels, such as the emission of greenhouse gases and the depletion of natural reserves, require the development of new energy sources, especially renewable and clean. In this context, green hydrogen from the water splitting process using photocatalysts suspended in water is an important strategy to explore the use of natural light and produce a fuel with high energy density, easy to store, and free of CO₂ emissions. Due to its electronic properties, SrTiO₃ is a promising material to act as a photocatalyst in water splitting reactions. However, intrinsic limitations such as wide bandgap (~3.2 eV) and high rates of recombination of photogenerated charges end up limiting its photocatalytic potential. In this work, the photocatalytic activity of SrTiO₃ was enhanced by using the Mo⁶⁺ ions as a dopant, as well as by using nanoparticles of NiO@Ni(OH)₂ or Rh₂O₃/Cr_xO₃ as cocatalysts. Pure and Mo-doped SrTiO₃ were synthesized by the molten salt method and decorated with nickel nanoparticles using the sputtering technique and Rh₂O₃/Cr_xO₃ nanoparticles using the impregnation method. Associated with the insertion of Mo⁶⁺ as a dopant, it was reduced the recombination of photogenerated charges and photocatalytic activity under visible irradiation, attributed to intermediate electronic levels, predicted by theoretical simulations, and confirmed by diffuse reflectance measurements in the UV-Vis region. After the deposition of NiO@Ni(OH)₂ and Rh₂O₃/Cr_xO₃ nanoparticles, a significant reduction in the recombination of photogenerated charges was expected, associated with the formation of p – n junctions, whose band alignment simulations indicate that these cocatalysts act as hole traps, maximizing charge separation. The suppression of recombination of the photogenerated charges was confirmed by photoluminescence measurements. In its most optimized configuration, SrTiO₃ doped with Mo and decorated with nickel, in the presence of water and methanol (20 vol%), presented H₂ evolution rates of 20 μmol h⁻¹ and AQY of 2,58%, being more than 30 times higher than SrTiO₃ as prepared. While Mo:SrTiO₃/Rh₂O₃/Cr_xO₃ exhibited significant photocatalytic activity in pure water, with an H₂ evolution rate of approximately 100 μmol h⁻¹ and AQY of 5,4%. This work demonstrates that Mo-doped SrTiO₃ particles have excellent potential for application as a photocatalyst in the production of H₂, especially after the deposition of cocatalysts.

Keywords: Strontium titanate. Cocatalyst. Water splitting. Green hydrogen. Junction p – n.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- A) Consumo energético global ao longo dos anos, partindo de 1800 até 2021 e as principais fontes primárias de energia utilizadas para suprir a demanda. B) Estimativa da variação na concentração atmosférica de CO₂, entre os anos de 1960 até 2020. 29
- Figura 2- Densidade energética gravimétrica de diversos combustíveis fósseis de uso comum como gasolina, metano, diesel e propano em comparação ao hidrogênio. 31
- Figura 3- Representação esquemática do mecanismo de funcionamento de uma célula combustível, abastecida com H₂ proveniente da reação de fotólise da água, no qual moléculas de H₂ e O₂ são recombinadas em um processo eletroquímico, gerando uma corrente elétrica e como subproduto vapor de água. 31
- Figura 4- Demanda mundial de H₂, dividida entre os setores da indústria química. 32
- Figura 5- Representação esquemática de reações de fotoeletrolise da água. A) Reação de oxidação da água utilizando um fotoanodo irradiado por luz e submetido a um potencial externo; B) Reação de redução da água em um fotocátodo irradiado por luz e submetido a um potencial externo; C) Reação completa de fotólise da água utilizando um fotoanodo e um fotocátodo irradiados por luz. 34
- Figura 6- Formação de bandas de energia a partir da sobreposição de orbitais atômicos. 35
- Figura 7- Estrutura de bandas eletrônicas entre diferentes tipos de materiais. A) Isolantes; B) Semicondutores; C) Condutores. 36
- Figura 8- Espectro solar de irradiância *versus* comprimento de onda, padrão de referência AM 1.5G. 38
- Figura 9- Estrutura de bandas de materiais semicondutores tipicamente empregados como fotocatalisadores em reações de fotólise da água. Os potenciais de oxirredução da água estão posicionados em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (do inglês NHE) em valor de pH 0. 38
- Figura 10- Representação esquemática das etapas da reação de fotólise da água, como absorção do fóton, dissociação e difusão de cargas e reações de oxirredução, utilizando apenas um único fotocatalisador (material semiconductor). 39
- Figura 11- Representações esquemáticas do alinhamento interfacial de bandas em junções entre metais e semicondutores. A) Barreira Schottky. B) Contato ôhmico. 41
- Figura 12- Representação esquemática do alinhamento de bandas entre dois materiais semicondutores em uma junção p – n. 42
- Figura 13- Representação esquemática do processo de transferência de cargas entre dois semicondutores em uma heterojunção, sendo estas do tipo 1, 2, tandem e 3. 43

Figura 14-	Representação esquemática do mecanismo de formação de nanopartículas sobre um substrato particulado (pó), utilizando a técnica de deposição por pulverização catódica.	45
Figura 15-	A) Estrutura cristalina cúbica do SrTiO ₃ com átomos de estrôncio nos vértices e um átomo de titânio no centro coordenado por seis átomos de oxigênio em forma de octaédro. B) Densidade de estados do SrTiO ₃ obtida por simulações baseadas em DFT.	48
Figura 16-	Processo de síntese de nanopartículas semicondutoras pelo método do sal fundido.	51
Figura 17-	Processo de síntese do STO via reação do sal fundido. Mistura dos reagentes (esquerda), material resultante do tratamento térmico (centro) e STO após a lavagem (direita).	56
Figura 18-	Configuração experimental para a deposição via pulverização catódica (A) Câmara de pulverização catódica Intercovamex H2. (B) Sistema de agitação utilizado para deposição via pulverização catódica sobre substrato particulado. C) Processo de deposição de nanopartículas de níquel sobre o SrTiO ₃	57
Figura 19-	(A) Configuração experimental para realizar a fotólise da água. (B) Reator para fotólise da água e espectro da lâmpada de Xe com e sem filtro AM 1.5G.	62
Figura 20-	Padrão de difração de raios X do SrTiO ₃ sintetizado via síntese do sal fundido, utilizando o SrCl ₂ como sal fundente, a 1000 °C durante 1, 5, 10 ou 15 horas. ...	65
Figura 21-	Microscopia eletrônica de Varredura do SrTiO ₃ sintetizado a 1000 °C com tempo de tratamento térmico de: A) 1 hora; B) 5 horas; C) 10 horas e D) 15 horas.	66
Figura 22-	Padrão de difração de raios X do SrTiO ₃ sintetizado via síntese do sal fundido, utilizando o SrCl ₂ como sal fundente, a 900, 1000 e 1100 °C durante 10 horas. .	68
Figura 23-	MEV do SrTiO ₃ obtido pelo método do sal fundido, com diferentes temperaturas de síntese por 10 h. A) 900 °C; B) 1000 °C; C) 1100 °C.	69
Figura 24-	Espectros de XPS do SrTiO ₃ sintetizado com diferentes temperaturas de tratamento térmico. Espectro <i>Survey</i> e de alta resolução do O 1s, Sr 3d e Ti 2p. .	70
Figura 25-	A) Espectro de reflectância difusa do SrTiO ₃ sintetizado sob diferentes temperaturas. Curva de Tauc para determinar o valor do <i>bandgap</i> óptico do STO sintetizado a diferentes temperaturas.	73
Figura 26-	Evolução de H ₂ utilizando 25 mg de SrTiO ₃ sintetizado a diferentes temperaturas, disperso em solução aquosa contendo 20 vol% de metanol e irradiado por um lâmpada de Xe equipada com filtro AM 1.5G.	74
Figura 27-	Otimização da concentração de massa e metanol, utilizando o STO sintetizado a 1000 °C por 10 horas e intensidade de irradiação de 300 mW cm ⁻² com filtro AM 1.5G. A) Produção de H ₂ acumulada por 4 horas, utilizando diferentes concentrações de fotocatalisador em 50 ml de solução aquosa contendo 20 vol% de metanol. B) Produção de H ₂ acumulada por 4 horas, utilizando 25 mg de	

fotocatalisador disperso em água pura e soluções aquosas contendo diferentes concentrações de metanol.	75
Figura 28- Padrão de difração de raios X do SrTiO ₃ puro e dopado com Mo ⁶⁺ em concentrações entre 0 e 1 mol%. Em destaque, pico de difração (1 0 1) do SrTiO ₃	77
Figura 29- Imagens de MEV do SrTiO ₃ puro e dopado com Mo com concentração de 0 mol% (A), 0,1 mol% (B), 0,25 mol% (C), 0,5 mol% (D), 0,75 mol% (E) e 1 mol% (F).	78
Figura 30- Espectro de XPS <i>survey</i> do SrTiO ₃ puro e dopado com Mo ⁶⁺ em diferentes concentrações.	79
Figura 31- Espectro de XPS de alta resolução do Ti 2p das amostras de SrTiO ₃ pura e dopada com Mo ⁶⁺ em diferentes concentrações.	80
Figura 32- Concentração de espécies de Ti ⁴⁺ e Ti ³⁺ quantificado por XPS, na superfície do SrTiO ₃ puro e dopado com Mo em diferentes concentrações.	81
Figura 33- Espectro de XPS de alta resolução do O 1s do SrTiO ₃ puro e dopado com Mo em diferentes concentrações.	82
Figura 34- Espectro de XPS de alta resolução do Mo 3d do 0,25 mol% Mo:STO.	83
Figura 35- Determinação da posição da banda de valência do STO e 0,25 mol% Mo:STO, relativo ao nível de Fermi, por XPS.	84
Figura 36- A) densidade de estados do SrTiO ₃ ; B) estrutura de bandas do SrTiO ₃ ; C) densidade de estados do Mo:SrTiO ₃ ; D) estrutura de bandas do Mo:SrTiO ₃	85
Figura 37- A) Espectro de reflectância difusa do STO puro e dopado com Mo em diferentes concentrações. B) Determinação do <i>bandgap</i> óptico pelo método de Tauc.	86
Figura 38- Espectro de fotoluminescência do STO e 0,25 mol% Mo:STO obtido com excitação monocromática de 350 nm.	87
Figura 39- Evolução de H ₂ utilizando 25 mg de X Mo:STO (X= 0, 0,1 mol%, 0,25 mol%, 0,5 mol%, 0,75 mol%, 1 mol%) suspenso em solução aquosa com 20 vol% de metanol e irradiado por uma lâmpada de Xe de 300 W equipado com um filtro AM 1.5G com potência de irradiação de 300 mW cm ⁻²	88
Figura 40- STO antes e depois da deposição de nanopartículas de níquel por pulverização catódica.	90
Figura 41- Estudo morfológico e de composição elementar do SrTiO ₃ decorado com nanopartículas de níquel depositadas via pulverização catódica durante 30 min. A) Imagens de MEV do SrTiO ₃ decorado com níquel; B) Mapeamento EDS do STO decorado com níquel.	90
Figura 42- Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução do SrTiO ₃ decorado com nanopartículas de níquel e mapeamento de composição elementar.	91

Figura 43-	Espectro de XPS de alta resolução do Ni 2p, referente as nanopartículas de níquel depositadas sobre o Mo:STO.	92
Figura 44-	Espectro de XPS de alta resolução do Ni 2p, da amostra 0,25% Mo:STO/NiO@Ni(OH) ₂ após 12 horas de reação de fotólise da água para produção de H ₂	93
Figura 45-	A) determinação do <i>bandgap</i> óptico do NiO@Ni(OH) ₂ utilizando o método de Tauc. B) determinação da posição da banda de valência do NiO@Ni(OH) ₂ , por medida de XPS.	94
Figura 46-	Análise de Mott-Schottky para os filmes de Mo:STO e NiO@Ni(OH) ₂ depositados sobre substrato de FTO.	95
Figura 47-	Diagrama de bandas calculado experimentalmente para o Mo:STO e NiO@Ni(OH) ₂ antes do contato físico.	96
Figura 48-	A) Alinhamento interfacial de bandas da heteroestrutura Mo:STO/NiO@Ni(OH) ₂ , calculado pelo modelo clássico de dobramento de bandas. B) Análise qualitativa do transporte de cargas na heteroestrutura sob iluminação.	96
Figura 49-	Espectro de XPS de alta resolução do Ti 2p _{3/2} e Ni 2p _{3/2} do 0,25 mol% Mo:STO, NiO@Ni(OH) ₂ e 0,25 mol% Mo:STO/NiO@Ni(OH) ₂ . As linhas pontilhadas indicam a posição central das componentes associadas ao NiO e Ti ⁴⁺	98
Figura 50-	Espectro de fotoluminescência do 0,25 mol% Mo:STO e 0,25 mol% Mo:STO/NiO@Ni(OH) ₂ obtido a partir de excitação luminosa em 300 nm.	99
Figura 51-	Otimização da concentração de nanopartículas de níquel catalisador, controlando o tempo de deposição via pulverização catódica sobre o STO, para reações de evolução de H ₂	101
Figura 52-	Evolução de H ₂ utilizando 25 mg de fotocatalisador disperso em solução aquosa com 20 vol% em metanol e irradiado com intensidade de 300 mW cm ⁻² com filtro AM 1,5G.	102
Figura 53-	Evolução de H ₂ utilizando como fotocatalisador o Mo:STO/NiO@Ni(OH) ₂ disperso em solução aquosa contendo 20 vol% de metanol e irradiado com luz visível (> 400 nm) com intensidade de 300 mW cm ⁻²	103
Figura 54-	Evolução de H ₂ utilizando 25 mg de Mo:STO/NiO@Ni(OH) ₂ ou TiO ₂ P25 disperso em solução aquosa contendo 20 vol% de metanol e irradiado com intensidade de 300 mW cm ⁻² com filtro AM 1,5G.	104
Figura 55-	Avaliação da atividade fotocatalítica para produção de H ₂ do Mo:STO/NiO@Ni(OH) ₂ em testes de reciclagem, com intervalos de 3 h. As reações foram conduzidas utilizando 25 mg de fotocatalisador disperso em 50 mL de solução aquosa com 20 vol% de metanol, e fonte de irradiação AM 1.5G com intensidade de 300 mW cm ⁻²	105
Figura 56-	Avaliação da estabilidade fotocatalítica para produção de H ₂ do Mo:STO/NiO@Ni(OH) ₂ , durante 100 h de irradiação constante. A reação foi	

	conduzida utilizando 25 mg de fotocatalisador disperso em 50 mL de solução aquosa com 20 vol% de metanol, e fonte de irradiação AM 1.5G com intensidade de 300 mW cm ⁻²	106
Figura 57-	Evolução de H ₂ e O ₂ a partir da fotólise da água, utilizando 25 mg de fotocatalisador disperso em 50 ml de água pura e irradiada com uma lâmpada de Xe equipada com um filtro AM 1.5G com intensidade 500 mW cm ⁻²	107
Figura 58-	A) Nanopartículas de Mo:STO antes da deposição de RhCrO _x . B) Nanopartículas de Mo:STO após a deposição de RhCrO _x	108
Figura 59-	Espectro de XPS de alta resolução do Mo:STO/RhCrO _x . A) Rh 3d. B) Cr 2p. ..	109
Figura 60-	Padrão de difração de raios X do filme de RhCrO _x depositado sobre substrato de Si.....	110
Figura 61-	Espectro de XPS de alta resolução. A) Rh 3d no Mo:STO/Rh ₂ O ₃ . B) Cr 2p no Mo:STO/Cr _x O ₃	110
Figura 62-	Espectros de XPS de alta resolução do Mo:STO/Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ após 12 horas de reação de fotólise da água. A) Rh 3d. B) Cr 2p.....	111
Figura 63-	A) Posição da banda de valência do Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ determinada por XPS. B) Determinação do <i>bandgap</i> óptico do Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ pelo método de Tauc.	112
Figura 64-	Análise de Mott-Schottky do filme de Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ , depositado sobre um substrato condutor de FTO.	113
Figura 65-	Diagrama de bandas do Mo:STO e Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ antes do contato físico.....	114
Figura 66-	Alinhamento de bandas da heteroestrutura Mo:STO/Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ após o equilíbrio do nível de Fermi.	115
Figura 67-	Espectro de XPS de alta resolução do Rh 3d _{5/2} e Ti 2p _{3/2} das amostras Mo:STO, Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ filme e Mo:STO/Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ . As linhas tracejadas indicam a posição central das componentes de Rh(III) e Ti(IV).	116
Figura 68-	A) Correção do alinhamento de bandas da heteroestrutura Mo:STO/Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ pelo método de Kraut. B) Alinhamento interfacial de bandas do Mo:STO/Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ após irradiação luminosa.	117
Figura 69-	Espectro de fotoluminescência do STO, Mo:STO e Mo:STO/Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ obtido a partir de excitação luminosa em 350 nm.	118
Figura 70-	Evolução de H ₂ e O ₂ a partir da fotólise da água, utilizando 25 mg de Mo:STO/Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ com diferentes concentrações, disperso em 50 ml de água pura e irradiada com uma lâmpada de Xe equipada com um filtro AM 1.5G com intensidade 500 mW cm ⁻²	119
Figura 71-	Fotólise da água, utilizando 25 mg de TiO ₂ P25 comercial (Aldrich) disperso em água pura com irradiação AM 1.5G com intensidade de 500 mW cm ⁻²	120

- Figura 72- Avaliação da estabilidade fotoquímica do 0,25 mol% Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ para produção de H₂ a partir de água pura e irradiação AM 1.5G com intensidade de 500 mW cm⁻². Os ciclos foram realizados com 12 h de duração e entre cada ciclo, o sistema foi purgado com Ar e vácuo..... 120
- Figura 73- Evolução de H₂ utilizando o 0,25 mol% Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ como fotocatalisador disperso em 50 ml de solução aquosa contendo 20% do volume de metanol e irradiação por uma lâmpada de Xe equipada com filtro AM 1.5G e intensidade de 500 mW cm⁻²..... 121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Configuração experimental para fotólise da água.	46
Tabela 2- Largura total à meia altura do pico (1 1 0) do padrão de difração do SrTiO ₃ sintetizado sob diferentes temperaturas de tratamento térmico e área de superfície BET.	68
Tabela 3- Influência da temperatura de síntese do SrTiO ₃ , na concentração de V _O relativo ao oxigênio estrutural e na concentração de defeitos eletrônicos do tipo Ti ³⁺	72
Tabela 4- Concentração de molibdênio nas amostras de X mol% Mo:STO (X = 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 e 1) determinado por XPS.	79
Tabela 5- Concentração V _O relativa a concentração de oxigênio estrutural do SrTiO ₃ puro e dopado com Mo ⁶⁺ em diferentes concentrações.	82
Tabela 6- Energias de ligação do Ti 2p _{3/2} e Ni 2p _{3/2} do Mo:STO e NiO@Ni(OH) ₂ antes e após a formação da heteroestrutura e valores de ΔE _V e ΔE _C após a formação da heteroestrutura.	98
Tabela 7- Energias de ligação do Ti 2p _{3/2} e Rh 3d _{5/2} do Mo:STO e Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ antes e após a formação da heteroestrutura e valores de ΔE _V e ΔE _C após a formação da heteroestrutura.	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM 1.5G	Referência de massa de ar atmosférico (do inglês, <i>Air Mass 1.5G</i>)
AQY	Eficiência quântica aparente (do inglês, <i>apparent quantum yield</i>)
DFT	Teoria da densidade do funcional (do inglês, <i>density function theory</i>)
DOS	Densidade de estados (do inglês, <i>Density of States</i>)
DRX	Difração de raios X
FCEV	Veículos elétricos movidos a célula combustível (do inglês, <i>fuel cell electric vehicles</i>)
FWHM	Largura a meia altura (do inglês, <i>Full width at half maximum</i>)
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
NHE	Eletrodo normal de hidrogênio (do inglês, <i>Normal hydrogen electrode</i>)
PL	Fotoluminescência (do inglês, <i>photoluminescence</i>)
ppm	parte por milhão
RHE	Eletrodo reversível de hidrogênio (do inglês, <i>Reversible hydrogen electrode</i>)
SC	Semicondutor
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
USP	Universidade de São Paulo
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	29
2.1	O panorama energético global	29
2.2	O hidrogênio combustível: desafios de produção e implementação	30
2.3	Materiais semicondutores	35
2.4	Fundamentos da reação de fotólise da água	37
2.5	Cocatalisadores e heterojunções	40
2.6	Parâmetros de qualidade	45
2.7	O SrTiO ₃	48
2.8	Síntese do SrTiO ₃ por reação de sal fundido.....	50
3	OBJETIVOS	53
3.1	Objetivos gerais	53
3.2	Objetivos específicos	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	Materiais	55
4.2	Síntese do SrTiO ₃	55
4.3	Deposição de nanopartículas de níquel por pulverização catódica	56
4.4	Deposição de Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃ por impregnação.....	57
4.5	Difração de Raios X	58
4.6	Determinação de área de superfície.....	58
4.7	Caracterização morfológica.....	58
4.8	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	58
4.9	Espectroscopia de absorção UV-Vis e Fotoluminescência	59
4.10	Análise de Mott-Schottky e alinhamento interfacial de band.....	60
4.11	Simulação da estrutura eletrônica de bandas por DFT	61
4.12	Reação de fotólise da água	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	O SrTiO ₃	65
5.1.1	Síntese, Caracterização estrutural e morfológica	65
5.1.2	Caracterização eletrônica e óptica	70
5.1.3	Estudo da atividade fotocatalítica do SrTiO ₃	73

5.2 O SrTiO ₃ dopado com Mo ⁶⁺	76
5.2.1 Caracterização estrutural e morfológica	76
5.2.2 Propriedades eletrônicas e ópticas do Mo:SrTiO ₃	78
5.2.3 Estudo da atividade fotocatalítica do Mo:STO	88
5.3 Deposição de cocatalisadores sobre o Mo:SrTiO ₃	89
5.3.1 Deposição de NiO@Ni(OH) ₂	89
5.3.2 Avaliação da atividade fotocatalítica do Mo:STO/NiO@Ni(OH) ₂	100
5.3.3 Deposição de Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃	108
5.3.4 Avaliação da atividade fotocatalítica do Mo:STO/Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃	119
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	123
REFERÊNCIAS	125

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, historicamente são nossa principal fonte energética, contudo, seu uso suscitou inúmeros problemas, como emissão de grandes quantidades de CO₂ na atmosfera, possível esgotamento de suas reservas naturais e dependência econômica. (1–3) Assim, fica clara a urgência para o desenvolvimento de fontes sustentáveis e renováveis de energia. Dentre estas, a solar merece especial atenção, por ser perene e principalmente devido à alta incidência energética. Embora seja altamente competente para substituir os combustíveis fósseis, a energia solar ainda possui um papel pequeno no atual cenário energético global. (4-5)

Neste contexto, o hidrogênio obtido pela fotólise da água utilizando luz natural passou a ser um importante candidato para o armazenamento e utilização da energia solar. Este processo, foi proposto pela primeira vez em 1972 por Honda e Fujishima, em que a molécula de água foi dissociada, utilizando um eletrodo de dióxido de titânio irradiado com luz ultravioleta, pavimentando assim os fundamentos da dissociação fotocatalítica da água. (6) Desde então, há uma intensa busca por materiais semicondutores, que possam ser empregados como fotocatalisadores em reações de fotólise da água, como é o caso do SrTiO₃, TiO₂, g-C₃N₄, Ta₂O₅ e NaTaO₃. (7-8)

No grupo de materiais semicondutores que possuem posições de bandas de energia favoráveis para realizar a dissociação fotocatalítica da água, podemos destacar o SrTiO₃ como um dos principais candidatos, haja vista que associado a este material, são reportadas excelentes taxas de evolução de H₂, além de exibir estabilidade fotoquímica em ambiente aquoso. (9) Além do mais, o SrTiO₃ possui dois sítios catiônicos que facilitam a modificações de suas propriedades estruturais e eletrônicas a partir do uso de dopantes. (9-10)

O SrTiO₃ pode ser obtido por diversas metodologias de síntese, baseadas em processos físicos ou químicos. Dentre estes, a reação de estado sólido se destaca como uma das que apresenta maior rendimento e de mais simples implementação, contudo, o material resultante tipicamente não apresenta morfologia definida e partículas bem dispersas, propriedades interessantes para fotocatalisadores aplicados em reações de fotólise da água. (10) Sendo assim, a reação de sal fundido, proposta como uma modificação da reação de estado sólido no qual há a adição de um sal com baixo ponto de fusão, permite maior transporte de massa durante a síntese, resultando em partículas bem definidas e desagregadas, além de reduzir sensivelmente a temperatura necessária para cristalizar o produto, em relação a reação de estado sólido. (10) O SrTiO₃ sintetizado por este método exibe morfologia cúbica com dimensões nanométricas. (11)

Embora seja um material com alto potencial fotocatalítico, o SrTiO₃ apresenta uma série de limitações que cerceiam sua atividade fotocatalítica, como elevada taxa de recombinação de elétrons e buracos fotogerados e largo *bandgap* (~3,2 eV), absorvendo apenas a região do ultravioleta, que corresponde a cerca de 4 % do espectro solar. (12-13) Neste contexto, é necessário adotar estratégias que possam mitigar estas limitações, como é o caso do uso de dopantes e cocatalisadores.

O uso de dopantes vem sendo largamente adotado para modificar as propriedades físico-químicas do SrTiO₃, levando a significativo aumento em sua atividade fotocatalítica. Metais de transição como Rh, Cr, Mn e Fe são responsáveis por reduzir o valor de *bandgap* óptico do SrTiO₃, portanto, aumentam a região de absorção óptica para a faixa do visível. (9) Adicionalmente, os dopantes também são empregados no controle de defeitos eletrônicos, suprimindo a formação de centros de recombinação de cargas fotogeradas, como é o caso do Al, responsável por reduzir drasticamente a concentração de defeitos eletrônicos do tipo Ti³⁺. (14-15) Recentemente o Mo, como dopante, demonstrou potencial para reduzir a recombinação de cargas fotogeradas e tornar o SrTiO₃ fotoativo sob luz visível, aumentando expressivamente sua taxa de evolução de H₂ (16-17). Contudo, seu uso é ainda insipiente, sendo necessário estudos mais profundos para elucidar seu mecanismo de ação.

Cocatalisadores também figuram como uma das principais estratégias para maximizar a atividade fotocatalítica de materiais semicondutores, sendo responsáveis por aumentar a separação e transferência de cargas, além de suprimir a recombinação de elétrons e buracos fotogerados. Cocatalisadores baseados em níquel são responsáveis por aumentar significativamente a atividade fotocatalítica do SrTiO₃, tornando este, um dos principais cocatalisadores de baixo custo para este semicondutor (18-20). O NiO cocatalisador é tipicamente empregado como um extrator de buracos e sítio de oxidação da água. Por se tratar de um semicondutor do tipo p, a junção entre o NiO e SrTiO₃ é do tipo p – n, no qual, devido ao balanço de cargas na interface, é formado um campo elétrico interfacial, que acelera os buracos fotogerados para o NiO enquanto os elétrons migram para a superfície do SrTiO₃, maximizando a separação de cargas (21). Por outro lado o cocatalisador Ni(OH)₂ atua como um extrator de elétrons e um sítio de redução da água, para tal, este cocatalisador inicialmente sofre um processo de autorredução, resultando em Ni metálico, para posteriormente reduzir a água (22). Alternativamente aos cocatalisadores de níquel, o RhCrO_x vem sendo apontado como um dos cocatalisadores mais eficientes para o SrTiO₃ em reações de dissociação fotocatalítica da água, especialmente quando combinados ao SrTiO₃ dopado com Al, levando a valores de eficiência quântica aparente acima de 50 % e estabilidade fotoquímica para produção de H₂, superior à 1000 h. (23-25) Este fotocatalisador atualmente está entre os mais

ativos e estáveis para reações de fotólise da água. Apesar de seu excelente potencial fotocatalítico, ainda há uma grande deficiência em investigações quanto as propriedades estruturais e eletrônicas do cocatalisador RhCrO_x , restringindo seu entendimento a apenas apontar que este atua como um sítio de redução da água. (26-27)

Neste trabalho, será explorado o potencial fotocatalítico em reações de fotólise da água para produção de H_2 , do SrTiO_3 e Mo:SrTiO_3 sintetizado pelo método do sal fundido, e modificados com cocatalisadores baseados em níquel ou Rh e Cr, buscando compreender, em detalhes, do ponto de vista físico o papel de cada uma destas promissoras estratégias.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, vamos elucidar elementos fundamentais para o estudo dos fenômenos físicos e químicos que se relacionam com o processo de fotólise da água, além de contextualizar a situação energética mundial, o papel do hidrogênio como combustível e seus métodos de produção.

2.1 O panorama energético global

A demanda energética global, impulsionada pelo desenvolvimento tecnológico da humanidade, apresenta um forte crescimento ao longo de décadas, culminando nos atuais 176 TWh por ano. Este crescimento vertiginoso é sustentado especialmente pelo setor industrial e de transporte, que representam os maiores consumidores de energia primária. (1) Atualmente esta demanda energética é suprida majoritariamente pelo consumo de combustíveis fósseis (~77%) como fonte primária de energia, conforme apresentado na Figura 1. Contribuindo de maneira minoritária, fontes renováveis ou de baixa emissão de CO₂, como a hidrelétrica, solar e eólica representam cerca de 11 % do abastecimento energético global.

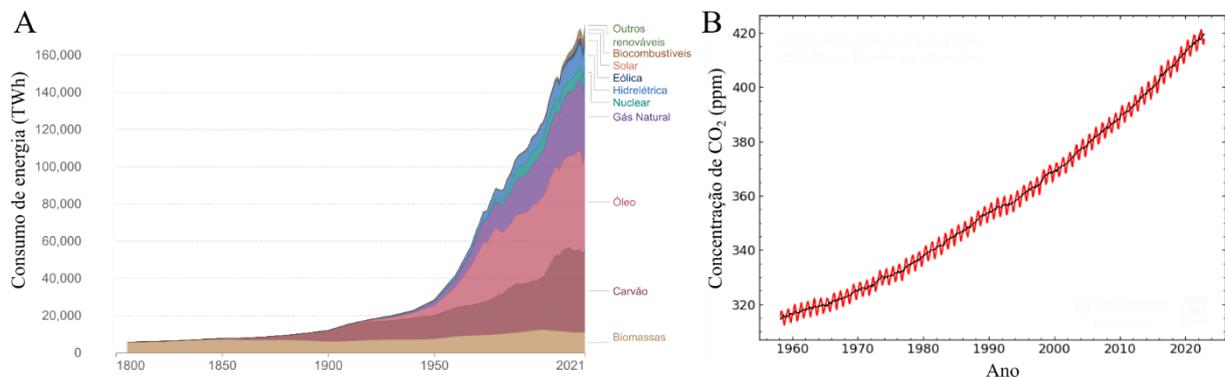


Figura 1- A) Consumo energético global ao longo dos anos, partindo de 1800 até 2021 e as principais fontes primárias de energia utilizadas para suprir a demanda. B) Estimativa da variação na concentração atmosférica de CO₂, entre os anos de 1960 até 2020.

Fonte: A) *Our world in data* (4); B) NOAA (28)

Devido ao lento processo geológico com que os combustíveis fósseis são produzidos, o seu contínuo consumo ocorre em taxa inequivocadamente superior a taxa com que são produzidos. O desequilíbrio entre as taxas de consumo e produção dos combustíveis fósseis resultarão no esgotamento de suas reservas. Estimativas apontam para severos problemas de abastecimento de combustíveis fósseis em algumas décadas, especialmente para o petróleo e gás natural. (2,29)

Outro problema ainda mais urgente, é a emissão de gases de efeito estufa, em especial o CO₂. Anualmente são emitidas cerca 30 Gt de CO₂ na atmosfera terrestre (3), intimamente relacionada com a queima de combustíveis fósseis, levando a valores recorde de dióxido de carbono na atmosfera, superior a 400 ppm, conforme apresentado na Figura 1 B. Devido a este grande acúmulo de CO₂ na atmosfera, é observado e esperados o aumento da temperatura média da superfície terrestre, suscitando diversos desbalanços ambientais. (30) Assim, fica clara a urgência para o desenvolvimento de fontes de energia renováveis e livres de emissão de CO₂.

Dentre as típicas fontes renováveis de energia, a solar merece especial atenção, por ser perene e principalmente devido à alta incidência energética de 1000 W m⁻², sendo este valor cerca de 10.000 vezes superior ao atual consumo global. (8,31) Embora seja altamente promissor para substituir os combustíveis fósseis, a energia solar ainda possui um papel pequeno no atual cenário energético global. Assim, estratégias para melhor aproveitá-la são cruciais para garantir que seremos capazes de suprir nossa demanda energética de modo sustentável e livre de emissão de gases de efeito estufa. Neste contexto o hidrogênio verde obtido pela dissociação da molécula de água é um excelente vetor energético que pode ser explorado para armazenar e utilizar a energia solar.

2.2 O hidrogênio combustível: desafios de produção e implementação

O compromisso assumido por diversas nações, de reduzir e oportunamente mitigar a emissão de gases de efeito estufa, demandam por reestruturações de diversos setores da sociedade, como é o caso do abastecimento energético global. Neste sentido, a urgente busca por fontes de energia renováveis com potencial de substituir os combustíveis de origem fóssil, apontam o hidrogênio, como um promissor candidato. (7) Isto se deve majoritariamente a alta densidade energética do hidrogênio, de cerca de 140,4 KJ g⁻¹, sensivelmente superior aos valores típicos de combustíveis de origem fóssil, conforme ilustrado na Figura 2. (32) Ademais, o consumo do hidrogênio para obter energia, é livre da liberação de gases de efeito estufa, apresentando apenas como subproduto a emissão de vapor de água.

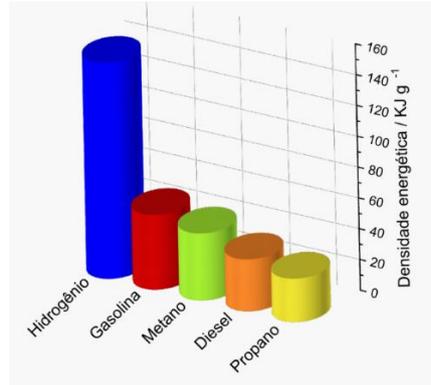


Figura 2- Densidade energética gravimétrica de diversos combustíveis fósseis de uso comum como gasolina, metano, diesel e propano em comparação ao hidrogênio.

Fonte: Elaborada pelo autor

A principal proposta para extrair de modo eficiente a energia química da molécula de H_2 , é pela utilização de células combustíveis, nas quais o H_2 e O_2 são consumidos em um processo eletroquímico, formando-se assim H_2O e uma corrente elétrica (33), conforme ilustrado na Figura 3. Sendo assim, de modo geral, qualquer sistema alimentado por energia advinda do hidrogênio extraído por uma célula combustível é elétrico. Neste contexto, o hidrogênio se apresenta com um combustível muito versátil, haja vista que seu armazenamento pode ocorrer por compressão, liquefação e adsorção física ou química, dependendo da aplicação desejada, além de apresentar possibilidade de realizar recargas rapidamente. (34) Estas vantagens operacionais são fatores fundamentais para armazenar a energia excedente de fontes renováveis intermitentes (34), como o caso de painéis solares, sob baixo custo de infraestrutura ou na implementação como combustível em sistemas de mobilidade, como o caso de veículos, caminhões, trens, dentre outros. (35)

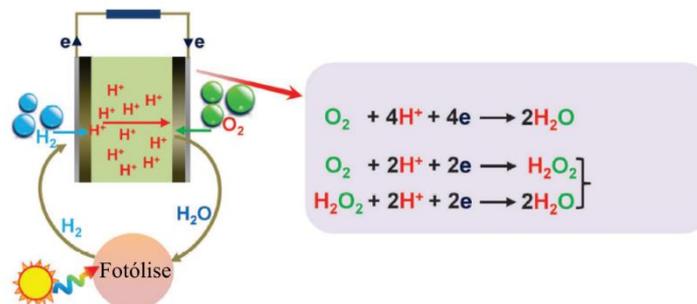


Figura 3- Representação esquemática do mecanismo de funcionamento de uma célula combustível, abastecida com H_2 proveniente da reação de fotólise da água, no qual moléculas de H_2 e O_2 são recombinadas em um processo eletroquímico, gerando uma corrente elétrica e como subproduto vapor de água.

Fonte: Adaptada de QI *et al.* (33)

Veículos elétricos movidos a células combustíveis (do inglês FCEVs) que utilizam o hidrogênio como combustível, já são uma realidade, como é o caso dos veículos de passageiros fabricados pela Toyota, Honda e Hyundai. Em contexto nacional, podemos destacar a iniciativa da Universidade de São Paulo (USP), de implementar, ainda em 2023, estações de produção e abastecimento de H₂ verde, possibilitando a transição de sua frota de ônibus a diesel para alimentação via células combustíveis utilizando o H₂ como combustível. (36) É preciso destacar que além do segmento de transporte, o hidrogênio pode ser utilizado como vetor energético para o abastecimento elétrico industrial e residencial. (35)

Embora o hidrogênio apresente excelente potencial para ser utilizado como matriz energética, de acordo com a Agência Internacional de Energia (do inglês IEA), a produção global de H₂ (94 Mt) é destinada majoritariamente para atender a demanda da indústria química na produção de amônia, metanol, beneficiamento do ferro e para a indústria petroquímica no refino do petróleo, conforme apresentado na Figura 4. (37) O papel ainda insipiente do hidrogênio como vetor energético recai principalmente em seu processo de fabricação, haja vista que este ocorre utilizando combustíveis de origem fóssil. O hidrogênio produzido por métodos que utilizam fontes renováveis de energia apresenta alto custo de implementação e baixa competitividade econômica.

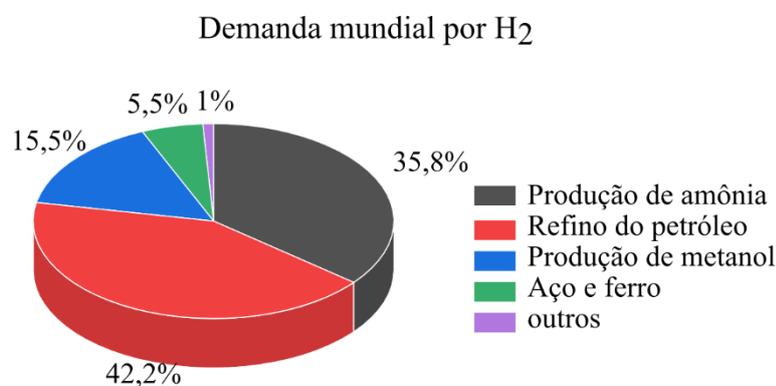


Figura 4- Demanda mundial de H₂, dividida entre os setores da indústria química.

Fonte: Elaborada pelo autor

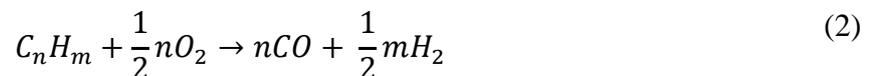
Diferentemente de combustíveis fósseis cuja ocorrência se dá em reservas naturais, o hidrogênio, devido a elevada reatividade deste elemento, não ocorre na natureza na forma gasosa H₂, mas sim presente majoritariamente em moléculas de hidrocarbonetos e de água. (38) Sendo assim, um dos maiores desafios tecnológicos na implementação do hidrogênio como vetor energético com baixa emissão de poluentes sólidos, líquidos e de gases de efeito estufa recai no seu processo de obtenção.

Cerca de 96% de todo o hidrogênio produzido mundialmente é de origem fóssil, sendo principalmente extraído a partir da reforma a vapor do metano, seguido por processos de oxidação parcial do carvão. (39) A IEA estima que a cada 1 kg de hidrogênio produzido por fontes fósseis, cerca de 10 kg de CO₂ são emitidos, representando anualmente a emissão de cerca 900 Mt de CO₂ como subproduto. (37)

A reforma a vapor do metano é um processo endotérmico que ocorre a altas temperaturas, entre 800 e 1000 °C. A interação entre o vapor de água e o metano sob estas condições, dissocia a molécula de H₂O e CH₄, produzindo 3H₂ e CO. Ainda durante este processo, o CO pode interagir com o vapor de água aquecido, produzindo CO₂ e H₂. (5,39) A reação global deste processo está representada na equação 1.



Utilizando uma abordagem diferente, o processo de oxidação parcial para produção de hidrogênio, envolve a combustão de hidrocarbonetos (como o carvão, óleo ou metano). Esta reação tem um caráter exotérmico, ocorrendo sob temperaturas superiores a 1000 °C, liberando como subprodutos da reação H₂ e CO em quantidades que variam com a espécie de hidrocarboneto parcialmente oxidado, conforme apresentado na equação 2. (39)



Embora de maneira minoritária, o hidrogênio também é produzido industrialmente a partir de processos livres do consumo de combustíveis fósseis e de emissão de gases de efeito estufa, pela eletrólise da água, utilizando fontes renováveis de energia, como solar e eólica. (40) Neste caso, um conjunto de eletrodos (cátodo e ânodo) ligados a uma fonte de energia externa, irão oxidar e reduzir a molécula de água, produzindo H₂ e O₂. (39,41)

O processo de eletrólise pode ser modificado substituindo os eletrodos por fotoeletrodos semicondutores, os quais irão absorver energia luminosa (luz solar), a fim de reduzir o custo energético da dissociação da molécula de água. Esta configuração é conhecido como fotoeletrólise de água, observado pela primeira vez em 1972 por Fujishima e Honda (6), cujo experimento detectou o surgimento de uma fotocorrente ao irradiar um eletrodo de TiO₂ com luz UV. Este trabalho mudou o paradigma da produção de hidrogênio “verde”, pavimentando os fundamentos da dissociação fotocatalítica da água.

Em linhas gerais, quando um fotoeletrodo semicondutor é irradiado por uma fonte de luz, elétrons são excitados para a banda de condução ao passo em que buracos são formadas na banda de valência. Sendo assim, os buracos fotogeradas em um fotoanodo cujo potencial da banda de valência seja mais positivo que 1,23 eV vs NHE (pH 0), irá oxidar a molécula de água, enquanto

o potencial aplicado irá acelerar os elétrons foto gerados para o contra eletrodo de Pt, reduzindo o próton (Figura 5, esquerda). (42-43) Por outro lado, elétrons foto gerados em um fotocatodo, cuja banda de condução seja mais negativa que 0 eV vs NHE (pH 0), irão reduzir o próton, enquanto o potencial aplicado irá conduzir a carga (e^-) produzida no contra eletrodo de Pt, pela oxidação da água, para o fotocatodo (Figura 5, centro). (42-43) Por fim, é possível utilizar em conjunto um fotocatodo e um fotoanodo para dissociar a molécula de água, no qual, atendendo os requisitos necessários, dispensa a necessidade de aplicar um potencial externo (Figura 5, direita). (42-43)

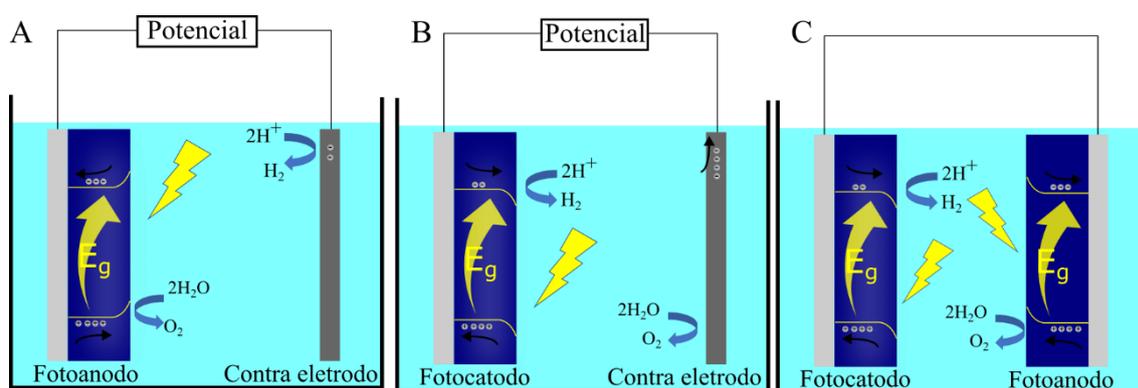


Figura 5- Representação esquemática de reações de fotoeletrolise da água. A) Reação de oxidação da água utilizando um fotoanodo irradiado por luz e submetido a um potencial externo; B) Reação de redução da água em um fotocato do irradiado por luz e submetido a um potencial externo; C) Reação completa de fotólise da água utilizando um fotoanodo e um fotocato do irradiados por luz.

Fonte: Elaborada pelo autor

Além do processo de fotoeletrolise, também é possível dissociar a molécula de água, utilizando fotocatalisadores particulados suspensos em água, configurando o processo de fotólise da água. Diferentemente da fotoeletrolise, que faz uso de fotoeletrodos e um potencial externo, na fotólise da água o material fotocatalisador, será responsável por reduzir o próton e oxidar a molécula de água simultaneamente, a partir de transferências de cargas na superfície do semiconductor, sem o uso de potencial externo. (44) Este processo apresenta a configuração experimental, para produção de H_2 combustível, mais simples, demandando apenas de uma fonte de luz, fotocatalisador e água.

De modo geral, é possível classificar o hidrogênio em cores, cinza, azul e verde, a depender do método de produção adotado. O hidrogênio cinza é obtido pelos tradicionais métodos de produção, baseados em combustíveis fósseis (reforma a vapor do metano e oxidação parcial), com principal característica a emissão de grandes quantidades de CO_2 . (45) O hidrogênio azul também é produzido a partir do consumo de combustíveis fósseis, contudo, é adicionado a cadeia de produção um sistema de captura e armazenamento de CO_2 , reduzindo drasticamente a emissão de

gases poluentes na atmosfera. (45) Por fim, o hidrogênio é considerado verde, quando produzido a partir de fontes renováveis de energia e sem emissão de gases de efeito estufa, como o produzido a partir da eletrólise da água utilizando energia solar ou eólica e mais recentemente a fotoeletrólise e fotólise da água utilizando luz solar. (45)

As seções seguintes tratarão em detalhes os requisitos físico-químicos para a dissociação fotocatalítica da água pelo processo de fotólise utilizando materiais semicondutores.

2.3 Materiais semicondutores

No contexto deste trabalho é pertinente uma breve introdução a física de semicondutores. Elétrons em átomos isolados ocupam níveis eletrônicos discretos e bem definidos, contudo, ao aproximar um segundo átomo cujo orbital sobreponha o orbital do primeiro átomo, temos que a energia de cada nível eletrônico é dividida em dois novos estados, ligantes e antiligantes. Ao adicionar um terceiro átomo, a sobreposição dos orbitais irá formar um terceiro orbital molecular, e assim sucessivamente para cada átomo inserido. (46-47) Em um sólido, existem N átomos arranjados de modo que seus orbitais estejam em sobreposição, gerando N novos níveis de energia, cuja variação infinitesimal, se aproximam a um comportamento contínuo, formando bandas de energia (48), conforme apresentado na Figura 6.

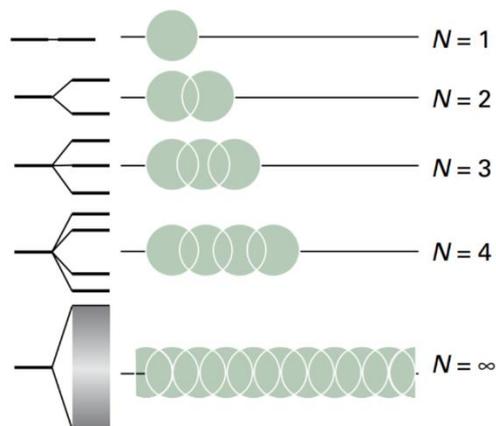


Figura 6- Formação de bandas de energia a partir da sobreposição de orbitais atômicos.

Fonte: Adaptada de ATIKINS *et al.* (47)

A banda preenchida com maior energia é chamada de banda de valência, enquanto a banda não ocupada, com menor energia é conhecida como banda de condução. Entre as bandas de valência e condução existem estados eletrônicos proibidos, decorrente da interferência destrutiva entre as funções de onda eletrônicas, designado *bandgap*. (48) Neste contexto, a condutividade elétrica de um material é classificada quanto a magnitude do *bandgap*, podendo este ser uma

isolante (*bandgap* maior que 4 eV) ou um semicondutor (*bandgap* menor que 4 eV). (49) Por outro lado, em metais não há *bandgap*, haja vista que as bandas de valência e condução estão sobrepostas, conforme apresentado na Figura 7.

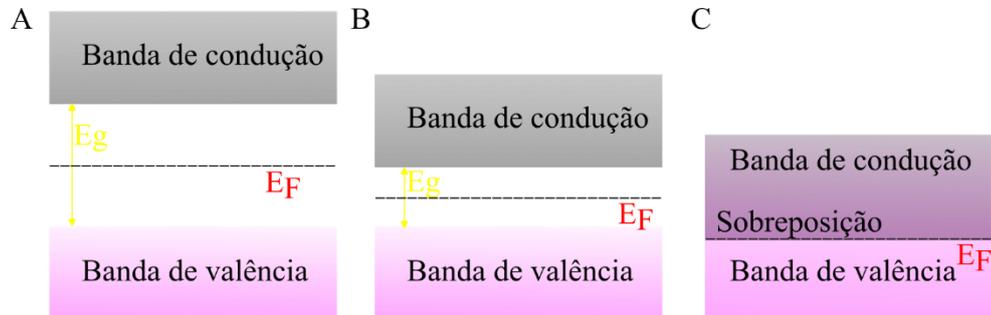


Figura 7 - Estrutura de bandas eletrônicas entre diferentes tipos de materiais. A) Isolantes; B) Semicondutores; C) Condutores.

Fonte: Elaborada pelo autor

Materiais semicondutores podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Semicondutores intrínsecos, estão em sua forma perfeita, ou seja, livre de impurezas, cujo nível de Fermi se encontra exatamente entre as bandas de valência e condução (48). Contudo, usualmente semicondutores intrínsecos apresentam baixa condutividade elétrica, necessitando de modificações como inserção de dopantes para maximizar esta propriedade. Neste contexto, o átomo dopante atuará com um doador ou aceptor de elétrons. (49) Semicondutores com imperfeições ou impurezas, portanto com excesso de cargas, são classificados como semicondutores extrínsecos.

O átomo dopante é considerado doador, se possuir maior número de elétrons de valência em relação ao átomo que compões o semicondutor intrínseco, como por exemplo um semicondutor de silício dopado com fósforo. Neste caso, o excesso de elétrons do dopante irá formar estados eletrônicos doadores parcialmente preenchidos próximos a banda de condução, conferindo ao semicondutor um caráter do tipo n. (49) Por outro lado, o átomo dopante é considerado aceptor caso apresente menor número de elétrons de valência, com relação ao átomo do semicondutor intrínseco. Neste caso, o átomo dopante receberá elétrons da banda de valência gerando, excesso de buracos, sendo assim, responsável por formar estados aceptores próximos a banda de valência, conferindo ao semicondutor um caráter do tipo p. (49)

Dentre as inúmeras aplicações tecnológicas que os materiais semicondutores apresentam, a capacidade de dissociar a molécula de água em H_2 e O_2 vem recebendo grande destaque devido a necessidade por busca de fontes de energia limpas e renováveis. As próximas seções apresentam

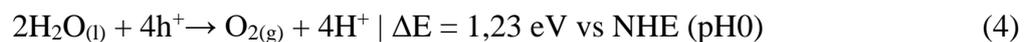
as possibilidades para o uso de materiais semicondutores como fotocatalisadores em reações de fotólise da água.

2.4 Fundamentos da reação de fotólise da água

A produção de H₂ verde a partir da fotólise da água, em linhas gerais, consiste em converter a energia solar em energia química contida na molécula de hidrogênio. Sendo assim, a reação de fotólise da água é uma reação não espontânea, ou seja, os produtos da reação apresentam energia livre de Gibbs superior aos dos reagentes, sendo necessário extrair energia de uma fonte externa, como a radiação luminosa. A variação da energia livre de Gibbs na reação de dissociação da molécula de água é de + 237,2 KJmol⁻¹. (8) A reação global da dissociação fotocatalítica da água está apresentada na equação (3).



A equação global da dissociação da molécula de água, descrita acima, pode ser dividida em duas reações parciais, sendo estas a oxidação e redução da molécula de água. Deste modo, atendendo os potenciais eletroquímicos para oxidação da água (1,23 V vs NHE pH0) e redução do próton (0 V vs NHE pH0), a energia mínima teórica de cada elétron envolvido nas reações de fotólise da água é de 1,23 eV. Sendo assim, para que um semicondutor realize as semirreações de oxidação e redução da água, apresentadas nas equações (4) e (5) respectivamente, é necessário que este apresente *bandgap* igual ou superior a 1,23 eV. (7,31)



Em materiais semicondutores, a reação de oxidação e redução da água ocorrerão caso a banda de condução apresente potencial mais negativo que 0 V vs NHE (pH 0) e a banda de valência potencial mais positivo que 1,23 V vs NHE, respectivamente. No tocante ao valor mínimo de *bandgap* necessário para fotólise da água, fótons com energia igual ou superior a 1,23 eV, corresponde a irradiação luminosa com comprimentos de onda inferior a 1000 nm, representando toda a região de infravermelho próximo, visível e UV do espectro solar, conforme referência AM 1.5G, apresentado na Figura 8.

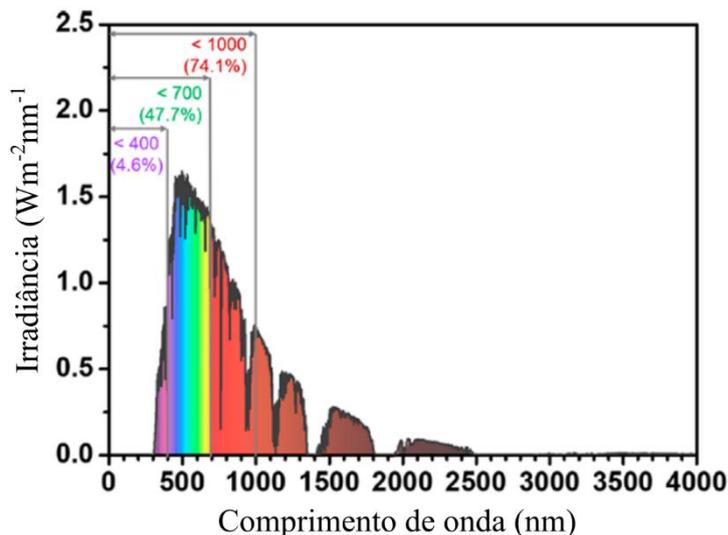


Figura 8- Espectro solar de irradiância *versus* comprimento de onda, padrão de referência AM 1.5G.

Fonte: Adaptada de WANG *et al.* (50)

Seguindo os requisitos para realizar a reação de fotólise da água, existem diversos materiais semicondutores com estrutura de bandas eletrônicas adequadas para serem empregados como fotocatalisadores, contudo, quase todos estes materiais apresentam *bandgap* maior que 3 eV, como é o caso do TiO_2 , ZrO_2 , KTaO_3 , ZnS e SrTiO_3 , conforme apresentado na Figura 9. (51) O largo *bandgap* destes materiais, permite absorção óptica apenas da faixa do UV, que corresponde a cerca de 4% da energia do espectro solar, impondo limitações na capacidade destes semicondutores de utilizar energia solar para produzir H_2 . (50) Apesar da curta janela de absorção, estes fotocatalisadores, apresentam excelente desempenho fotocatalítico sob irradiação UV, em especial o SrTiO_3 , cuja eficiência quântica aparente ultrapassa a marca de 50%. (23,52-53)

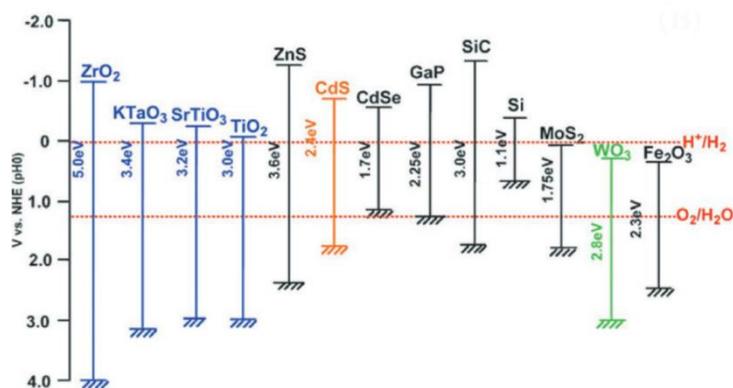


Figura 9- Estrutura de bandas de materiais semicondutores tipicamente empregados como fotocatalisadores em reações de fotólise da água. Os potenciais de oxirredução da água estão posicionados em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (do ingles NHE) em valor de pH 0.

Fonte: Adaptada de TEE *et al.* (51)

Em contrapartida, semicondutores com *bandgap* menor que 3 eV, no geral, não apresentam posições de bandas adequadas para realizar as reações de oxidação e redução da água, apenas para uma reação parcial, como é o caso do WO_3 e Fe_2O_3 . Apesar de não realizar a fotólise completa da água, estes semicondutores apresentam elevada atividade fotocatalítica para evolução de O_2 a partir da oxidação da água, utilizando apenas luz visível. (54)

De modo geral, a fotólise da água utilizando materiais semicondutores (SC) segue um ciclo básico que envolve a absorção do fóton com energia apropriada pelo SC, excitando um elétron da banda de valência para a banda de condução (I); após a separação do par elétron-buraco, as cargas irão difundir-se para a superfície do SC (II); por fim, ocorrerá a oxidação e redução da molécula de água (III) (7), conforme esquematizado na Figura 10.

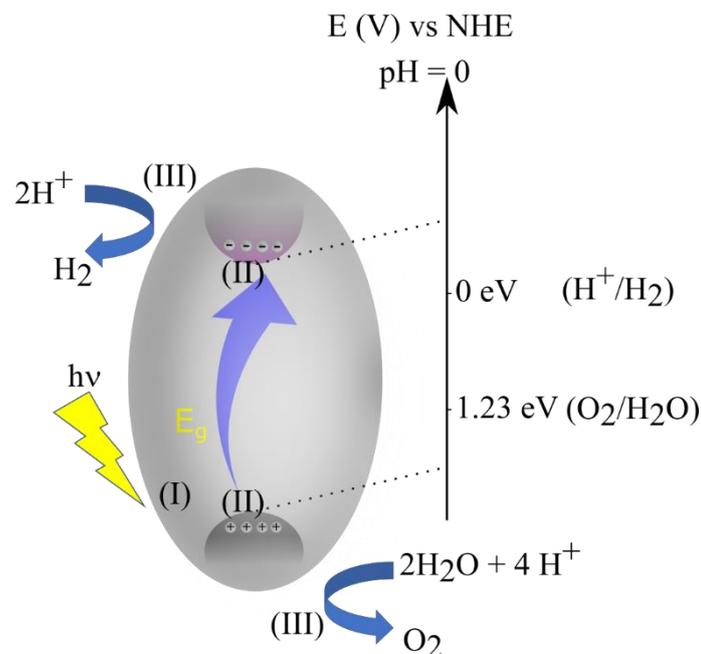


Figura 10- Representação esquemática das etapas da reação de fotólise da água, como absorção do fóton, dissociação e difusão de cargas e reações de oxirredução, utilizando apenas um único fotocatalisador (material semiconductor).

Fonte: Elaborada pelo autor

(I) Absorção do fóton é o ponto inicial para reação de fotólise da água, sendo este, sempre com energia igual ou superior ao *bandgap* do SC e necessariamente superior a 1,23 eV. Para cada fóton absorvido, há intrinsecamente a formação de um par de elétron e buraco. (55)

(II) Difusão de cargas ocorre após a formação do par de elétrons e buracos foto gerados, os quais irão dissociar-se em cargas livres. Caso o éxciton se dissocie em cargas livres, estas deverão migrar para a superfície do semiconductor. Durante a migração das cargas para a superfície,

ocorrerá de maneira predominante o fenômeno de recombinação de cargas, haja vista que este é um processo extremamente rápido na ordem 10^{-9} s enquanto a difusão de cargas ocorre em torno de 10^{-8} s, tornando este um dos principais fatores limitantes para fotólise da água. (7,51,56) A recombinação podem ocorrer banda a banda pela emissão de um fóton ou devido a defeitos estruturais na rede cristalina (57). Sendo assim, um semiconductor terá mais portadores de cargas em sua superfície se possuir elevada cristalinidade e dimensões nanométricas.

(III) Reações redox na superfície do SC é a última etapa do processo de fotólise da água. Neste caso, os portadores de cargas com potenciais adequados irão oxidar e reduzir a molécula da água, conforme Figura 10. (56)

Ainda que um SC atenda aos requisitos mínimos para a dissociação fotocatalítica da água, ele ainda, pode ser incapaz de realizar este processo. Isto se deve a perdas energéticas que ocorrem durante a transferência de cargas. Sendo assim, em sistemas reais, existe um valor de sobre potencial em relação ao potencial mínimo teórico de 1,23 V vs NHE (pH 0) para realizar a reação de fotólise da água, sendo necessário tipicamente que o SC possua *bandgap* superior a 2,3 eV. (8) Além disso, baixa mobilidade e difusão eletrônica e altas taxas de recombinação de elétrons e buracos, são os principais fatores limitantes para a implementação de fotocatalisadores em reações de fotólise da água.

Nesta perspectiva, é necessário adotar estratégias que mitiguem uma ou mais limitações, como é o caso do uso de heterojunções ou cocatalisadores. A seção seguinte irá tratar das principais estratégia adotadas para maximizar a atividade fotocatalítica de um fotocatalisador.

2.5 Cocatalisadores e heterojunções

As reações parciais de oxidação da água e redução do próton, envolvem transferência de cargas entre o SC e a molécula de água, sendo assim, estratégias para maximizar a atividade fotocatalítica de um fotocatalisador envolvem potencializar sua capacidade de separar e transferir cargas. Neste contexto, o uso de cocatalisadores, é fortemente associado a supressão da recombinação de elétrons e buracos, reduzir o valor do sobre potencial e formação de sítios ativos para as reações de oxirredução. (7,58)

Devido a semelhanças entre os mecanismos de ação, um cocatalisador para fotólise da água, também exhibe excelente performance como eletrodos em processo de eletrólise da água. (59-60) Sendo assim, é natural que alguns materiais cocatalisadores apresentem maior afinidade para reações de evolução de H_2 (cátodos) como os metais Pt e Pd ou afinidade para reações de evolução de O_2 , como os óxidos metálicos RuO_2 e IrO_2 . (31,59) Apesar de serem excelentes cocatalisadores, estes metais e óxidos metálicos são escassos e de valor significativamente elevado, acarretando o

aumento do custo de produção dos fotocatalisadores. Entretanto, diversos estudos apontam metais de transição, mais abundantes, como o Ni, Fe, Co, Cu entre outros, como excelentes sítios para reações de oxirredução da água. (61-64)

Na interface entre um semicondutor e um metal (cocatalisador) ocorrerão trocas de cargas, devido ao processo de equilíbrio do nível de Fermi. Considerando um semicondutor do tipo n, com função trabalho menor que a função trabalho do metal, o fluxo de cargas preferencial será de elétrons do semicondutor para o metal, até atingir a condição de equilíbrio. (65-66) Neste caso, o acúmulo de cargas na interface metal-semicondutor, induz a formação de uma região de depleção de elétrons no semicondutor, causando o dobramento das bandas eletrônicas, configurando uma barreira do tipo Schottky, conforme apresentado na Figura 11 A. Neste cenário o metal atua como um extrator ou armadilha de elétrons, promovendo separação das cargas foto geradas e consequentemente aumentando o seu tempo de vida. Por outro lado, se o metal possuir função trabalho menor que a função trabalho do semicondutor, o fluxo de elétrons será do metal para o semicondutor, formando neste uma região de acúmulo de cargas, conforme apresentado na Figura 11 B. Nesta situação, o equilíbrio do nível de Fermi, resultará em trocas intermitentes de elétrons entre o semicondutor e o metal, formando um contato do tipo Ôhmico. (65,66)

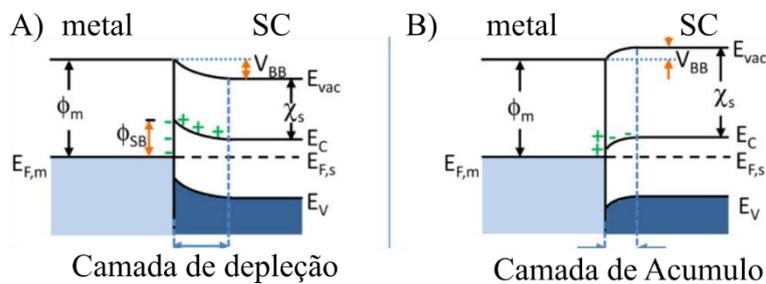


Figura 11- Representações esquemáticas do alinhamento interfacial de bandas em junções entre metais e semicondutores. A) Barreira Schottky. B) Contato ôhmico.

Fonte: Adaptada de ZHANG *et al.* (65).

Outro tipo de heteroestrutura é composto por cocatalisadores óxidos, no qual há a formação de uma junção do tipo p – n. Neste caso, o equilíbrio do nível de Fermi envolve a transferência de elétrons do semicondutor do tipo p para o do tipo n, resultando em um dobramento de bandas em ambos os semicondutores, conforme apresentado na Figura 12. Em decorrência do acúmulo interfacial de cargas, é gerado um campo elétrico interfacial, que aponta do semicondutor tipo n para o tipo p. (55) Sob irradiação luminosa, as cargas foto geradas são aceleradas em direções opostas, levando a melhor separação de cargas e supressão da recombinação de elétrons e buracos.

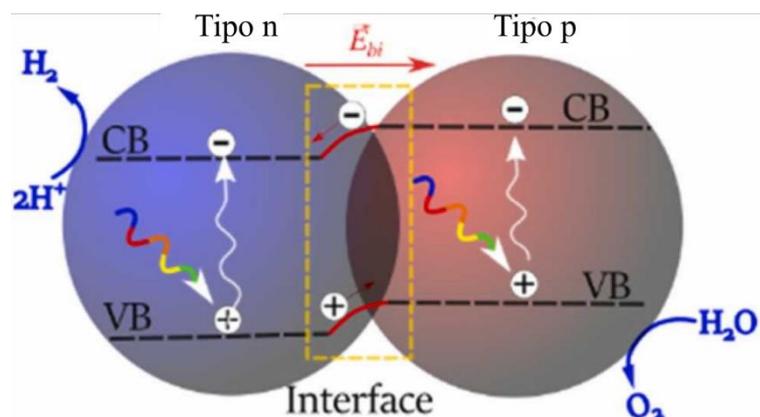


Figura 12- Representação esquemática do alinhamento de bandas entre dois materiais semicondutores em uma junção p – n.

Fonte: Adaptada de CENTURION *et al.* (55)

A heteroestrutura entre o Ni metálico, NiO e o SrTiO₃ são exemplos pertinentes de uma junção do tipo Schottky e p – n, respectivamente. Em um estudo baseado em espectroscopia de fotovoltagem de superfície, Townsend *et al.* (67), confirmou o fluxo preferencial de elétrons foto gerados no SrTiO₃ para o Ni metálico cocatalisador, tal qual esperado em uma junção Schottky. Por outro lado, buracos foto gerados migram para a estrutura de NiO. A migração de buracos foto gerados para o NiO se dá devido a formação do campo elétrico interno, decorrente do equilíbrio do nível de Fermi na interface NiO/SrTiO₃, tal qual esperado em uma junção p – n. (21,68) Em decorrência da separação de cargas suscitado pela deposição de Ni e NiO sobre o SrTiO₃, é observado um expressivo ganho fotocatalítico deste, mesmo em reações realizadas em água pura. (67)

Heteroestruturas baseadas na junção entre dois ou mais semicondutores, que apresentem potencial fotocatalítico para fotólise da água, é uma estratégia frequentemente utilizada para aumentar a janela de absorção óptica (UV e parte do visível) do fotocatalisador e aumentar a separação de cargas, sendo empregados tipicamente em reações de fotólise da água em água pura. Baseado no alinhamento interfacial de bandas (bandas planas), podem ser formadas três tipos de heterojunções classificadas como tipo 1, 2 ou 3, (55,69) conforme apresentado na Figura 13.

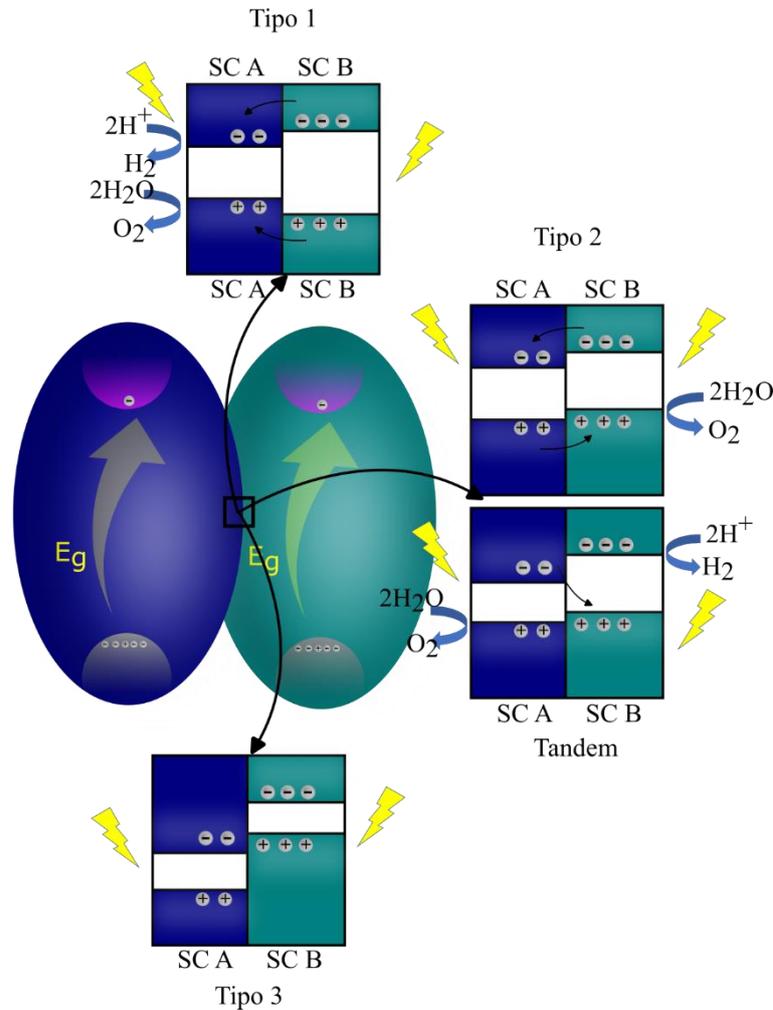


Figura 13- Representação esquemática do processo de transferência de cargas entre dois semicondutores em uma heterojunção, sendo estas do tipo 1, 2, tandem e 3.

Fonte: Elaborada pelo autor

Heterojunções do tipo 1, ocorrem quando o potencial da banda de condução do SC A é maior que a do SC B, no qual elétrons foto gerados no SC A migram para o SC B. Por outro lado, a banda de valência do SC A apresenta potencial menor que a do SC B, resultando na transferência de buracos foto gerados no SC B para o SC A. Esta configuração, apresenta certas desvantagens, haja vista que há um acúmulo de cargas no SC A, tornando o sistema suscetível a recombinação de cargas. (55,70)

Heterojunções do tipo 2, ocorrem quando o potencial da banda de condução e valência do SC A são mais positivas que as do SC B, resultando na transferência de elétrons foto gerados no SC B para o SC A, enquanto buracos foto gerados no SC A são transferidos para o SC B. Neste tipo de heterojunção, a separação de cargas é maximizada, suprimindo a recombinação de elétrons e buracos foto gerados. Ainda neste tipo de heterojunções, em situação apropriadas, os elétrons foto gerados na banda de condução do SC A são transferidos para a banda de valência do SC B,

recombinando-se com os buracos fotogerados nestes. (55,70) Esta configuração é conhecida como esquema Z ou junção Tandem. Este mecanismo de transferência de carga possui semelhança com o processo de fotossíntese natural, em que a planta utiliza água e CO₂ para produzir glicose por meio de uma elaborada cadeia de agentes fotossensíveis e transferência de cargas. Devido a esta coincidência, o termo fotossíntese artificial é frequentemente utilizado para referenciar o processo de dissociação fotocatalítica da água. (55,70)

Heterojunções do tipo 3, ocorrem quando a banda de condução do SC A é mais positiva que a banda de valência do SC B, ou seja, não há sobreposição entre o *bandgap* dos semicondutores. Neste caso a transferência de cargas entre os semicondutores ocorre mediante uma força motriz, sendo raramente proposta. (55,70)

Por fim, quanto ao processo de formação de heteroestruturas, existem diversos métodos reportados para deposição de materiais cocatalisadores ou fotocatalisadores sobre um fotocatalisador substrato, como a impregnação, fotodeposição, processo hidrotérmico, pulverização catódica, entre outros. (71)

Dentre as principais técnicas de deposição, a pulverização catódica exibe um conjunto de características que a torna altamente atrativa para o preparo e modificação de fotocatalisadores, como versatilidade em depositar metais, óxidos metálicos ou materiais cerâmicos, altamente aderidos ao substrato. (72-75) Além do mais, os materiais depositados apresentam alta pureza, haja vista que este processo não demanda de solventes ou estabilizantes. Por fim, devido as condições de deposição serem rigorosamente controladas é possível garantir reprodutibilidade entre as deposições.

Embora seja uma técnica tradicionalmente utilizada para deposição de filmes finos, trabalhos recentes demonstraram o potencial da pulverização catódica para deposição de nanopartículas cocatalisadoras sobre substratos em forma de pó. (61-63,76-79) Esta inovadora abordagem se baseia em manter o substrato (pó) em constante agitação durante o processo de deposição, garantindo que as faces expostas do substrato para a deposição sejam constantemente alternadas, permitindo o crescimento de nanopartícula homogeneamente em sua superfície, conforme ilustrado na Figura 14.

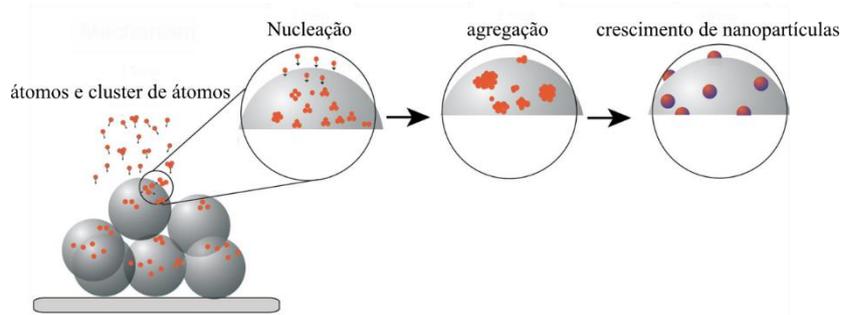


Figura 14- Representação esquemática do mecanismo de formação de nanopartículas sobre um substrato particulado (pó), utilizando a técnica de deposição por pulverização catódica.

Fonte: Adaptada de GONÇALVES *et al.* (80)

Durante o processo de deposição de nanopartículas sobre um substrato particulado, os átomos e clusters de átomos ejetados do alvo pelo processo de pulverização catódica, são aderidas a superfície do substrato, seguido por sua nucleação. O acúmulo de material resulta na formação de ilhas isoladas, seguido pelo crescimento das nanopartículas. (80) Devido a suas dimensões de poucos nanômetros (~5 nm) as nanopartículas cocatalisadoras depositadas possuem elevada área de superfície, resultando em maior atividade fotocatalítica, especialmente em comparação com outros métodos de deposição. (63)

2.6 Parâmetros de qualidade

O desempenho fotocatalítico de um material semiconductor para a reação de fotólise da água, além de ser intrinsecamente associado aos parâmetros físico-químicos do fotocatalisador, também depende fortemente da configuração experimental adotada. A falta de um padrão universal para conduzir este tipo de reação, leva a uma grande variedade de condições experimentais, conforme apresentado na Tabela 1. Sendo assim, a comparação do desempenho fotocatalítico de um fotocatalisador, entre diferentes centros de pesquisa, com base em valores absolutos de evolução de H_2 , se torna inviável.

Tabela 1- Configurações experimentais tipicamente empregadas em reações de fotólise da água.

Fotocatalisador	Solução	Reator	Iluminação	Ref.
Al:SrTiO ₃	100 mg de fotocatalisador disperso em 100 ml de água.	Reator de quartzo com volume de 165 mL, ligado diretamente ao cromatógrafo gasoso.	Lâmpada de Xe equipada com filtro AM 1.5G com intensidade de 300 mW cm ⁻²	(13)
Rh:SrTiO ₃ /BiVO ₄	50 mg de fotocatalisador disperso em 50 mL de água com pH ajustado para 3,5	Reator de quartzo	Lâmpada de Xe equipada com filtro de corte (solução de NaNO ₂) e intensidade de 1098 mW cm ⁻²	(81)
SrTiO ₃ -TiO ₂	50 mg de fotocatalisador disperso em 150 mL de água	Reator de vidro boro silicato	Lâmpada de Xe	(82)
Al,La:SrTiO ₃	100 mg de fotocatalisador disperso em 60 ml de água	Reator de quartzo	Lâmpada de Xe com intensidade de irradiação de 1140 mw cm ⁻²	(83)
g-C ₃ N ₄	50 mg de fotocatalisador disperse em 100 mL de água	Reator de vidro boro silicato	Lâmpada de Xe equipada com um filtro de corte (<420nm) com intensidade de 438 mW cm ⁻²	(84)
g-C ₃ N ₄	50 mg de fotocatalisador disperso em 50 ml de solução aquosa contendo 10 vol% de trietanolamina	Reator de quartzo de 90 mL,	Lâmpada de Xe equipada com filme AM 1.5G e intensidade de 300 mW cm ⁻² .	(76)
g-C ₃ N ₄	10 mg de fotocatalisador disperse em 20 mL de água	Reator de vidro com volume de 40 mL	Lâmpada de Xe	(85)

Fonte: Elaborada pelo autor

Neste contexto, a comparação entre diversos fotocatalisadores só pode ser realizado, de maneira satisfatória, a partir de métricas que não dependam das configurações experimentais adotadas. A métrica, solar para hidrogênio (sigla do inglês STH) é a eficiência com que um material converte a energia solar em energia química na molécula de H₂. (55) O STH é um parâmetro que independe das condições experimentais em que o fotocatalisador foi avaliado, sendo também utilizado como um indicador da viabilidade econômica para a implementação do fotocatalisador em escala comercial. (86) O STH é definido pela razão entre a energia necessária

para formar a molécula de H₂ e a energia irradiada na forma de luz incidente (irradiação solar), conforme apresentado na equação 6. (55,87)

$$STH = \frac{r_{H_2} \Delta G}{P_{irradiação} A} \quad (6)$$

O r_{H_2} representa a taxa com que o hidrogênio é produzido (mol s⁻¹), o ΔG corresponde a variação na energia livre de Gibbs para a produção de 1 mol de H₂, cujo valor é de 237 kJ mol⁻¹, $P_{irradiação}$ é a potência de irradiação com espectro de luz solar (AM 1.5G) e A corresponde a área irradiada.

Outro parâmetro fundamental para avaliar o rendimento de um fotocatalisador é a eficiência quântica aparente (do inglês AQY). A AQY tem por definição a razão entre o número de moléculas de H₂ produzidas pelo fotocatalisador e o número de fótons absorvidos (utilizando luz monocromática), conforme apresentado na equação 7. (23)

$$AQY = \frac{N_{H_2}}{N_f} \times 2 \times 100 \quad (7)$$

Onde N_{H_2} representa o número de mols de H₂ produzidos no período avaliado e N_f corresponde ao número de fótons absorvidos. A equação é multiplicada por 2, pois para cada molécula de H₂ produzida, são necessários 2 fótons.

O número de fótons incidentes por unidade de tempo pode ser determinado a partir da potência de irradiação da luz monocromática, detectado com o auxílio de uma termopilha. Neste caso, o número de fótons incidentes pode ser derivado com algumas considerações físicas. Inicialmente é preciso determinar a quantidade total de energia, da luz monocromática, incidente no reator, sendo está expressa pela equação (8).

$$E_{incidente} = PSt \quad (8)$$

Onde P é a potência de irradiação, S é a área irradiada e t é o tempo de irradiação. Ao dividir (8) pela energia de um único fóton monocromático, obtemos a quantidade de fótons incidentes, conforme descrito na equação (9).

$$\frac{E_{incidente}}{E_{fóton}} = \frac{PSt}{hv} = n^{\circ} \text{ de fóton incidente} \quad (9)$$

Onde h é a constante de Plank e ν é a frequência da radiação monocromática. Sendo assim, todos os parâmetros necessários para determinar o número de fótons podem ser facilmente obtidos de maneira experimental com o uso de uma fonte de luz monocromática ou um monocromador e uma termopilha. Outro método eficiente para determinar o número de fótons incidentes é a actinometria química, o qual consiste em fotodegradar uma solução padronizada, utilizando

irradiação monocromática e posteriormente quantificar por absorção UV-Vis a fração fotodegradada e por correlação, determinar o fluxo de fótons incidentes no reator. (88)

2.7 O SrTiO₃

O SrTiO₃ é uma perovskita do tipo ABO₃ composta por um metal alcalino terroso (Sr) no sítio A e um metal de transição (Ti) no sítio B. Em temperaturas superiores a 110 K possui estrutura cristalina cúbica, com grupo espacial Pm3m e parâmetro de rede igual a 0,3905 nm. (9) Sua célula unitária acomoda um átomo de Ti central, coordenado por 6 átomos de oxigênio, em forma de octaedros e átomos de Sr ocupando os vértices, conforme apresentado na Figura 15 A. (89) Dados os raio iônico do Sr (1,44 Å), Ti (0,61 Å) e O (1,4 Å), o fator de tolerância Goldshimidt para esta estruturas perovskitas é de ~1, indicando a excelente acomodação dos átomos, resultando em alta estabilidade estrutural. (90)

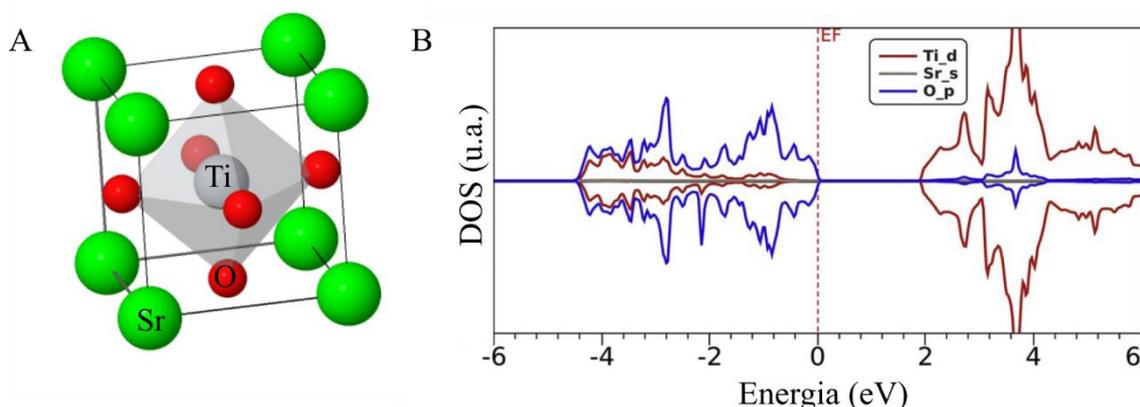


Figura 15- A) Estrutura cristalina cúbica do SrTiO₃ com átomos de estrôncio nos vértices e um átomo de titânio no centro coordenado por seis átomos de oxigênio em forma de octaédro. B) Densidade de estados do SrTiO₃ obtida por simulações baseadas em DFT.

Fonte: A) Elaborada pelo autor; B) Adaptada de BENTOUR *et al.* (91)

No tocante as suas propriedades eletrônicas, o SrTiO₃ é um semiconductor do tipo n com *bandgap* óptico calculado experimentalmente entre 3,2 e 3,4 eV com transição eletrônica indireta. A densidade de estados (do inglês DOS), obtidos a partir de simulações baseadas em DFT (*density functional theory*), apresentado na Figura 15 B, revela que a banda de valência do SrTiO₃ é composta majoritariamente por orbitais do O 2p, enquanto a banda de condução é composta especialmente por orbitais do Ti 3d. (91) Além do mais, devido ao potencial da banda de valência ser mais positivo que 1,23 V e a banda de condução ser mais negativa que 0 V, ambos em relação

ao NHE em pH 0, o SrTiO₃ apresenta condições físico-químicas para oxidar e reduzir a molécula de água. (9)

Além de suas propriedades eletrônicas favoráveis para realizar a reação de fotólise da água, o SrTiO₃ apresenta elevada estabilidade química e física em meio aquoso, com atividade fotocatalítica comprovadamente estável por mais de 1000 h sob irradiação luminosa. (24) Devido as suas características singulares, o SrTiO₃ possui grande destaque para aplicação como fotocatalisador. Este semicondutor foi utilizado pela primeira vez como um fotocatalisador em 1976 na forma de eletrodos, como um fotocátodo, em uma célula fotoeletroquímica. (92) Desde então, o potencial fotocatalítico deste material vem sendo avaliado na configuração de filmes finos, placas, e suspensão de nanopartículas. (9,93-94)

Embora o SrTiO₃ seja amplamente empregado como fotocatalisador em reações de fotólise da água, o seu largo *bandgap* (~3,2 eV) limita sua atividade fotocatalítica à luz UV, que corresponde a cerca de 4% do espectro solar. Sendo assim, uma proeminente estratégia para contornar esta limitação intrínsecas ao SrTiO₃, é o uso de elementos externos como dopante, como os metais de transição. (10,13,95)

Em geral, os dopantes promovem a introdução de estados eletrônicos intermediários, frequentemente associados a redução no *bandgap* óptico do fotocatalisador, como ocorre quando o SrTiO₃ é dopado com Rh. (96-99) Além de aumentar a região de absorção ótica do semicondutor, os dopantes também estão associados a redução da recombinação do par elétron-buracos, aumento da mobilidade, separação e transferência de cargas, resultando em um fotocatalisador sensivelmente mais ativo para reações de fotólise da água. (9) Embora o uso de metais nobres aumente drasticamente a atividade fotocatalítica do SrTiO₃, o seu alto custo de produção é um fator limitante para aplicação comercial do fotocatalisador resultante. Nesta perspectiva diversos metais, mais abundantes, vêm sendo utilizados como dopantes, como o Fe, Zn, Cr, La, Na, K e Ga, cuja atividade fotocatalítica é igualmente satisfatória. (12,100-104)

Recentemente Domen e colaboradores, propuseram que dopar o SrTiO₃ com cátions de baixa valência, estaria relacionado ao aumento de sua atividade fotocatalítica, como resultado da redução de defeitos de Ti³⁺ na estrutura cristalina do SrTiO₃. (14) Nesta perspectiva, o SrTiO₃ dopado com íons de Al³⁺ tem apresentado excepcional desempenho fotocatalítico, com eficiência quântica aparente acima de 60 % em 365 nm. (23,27) Osterloh e colaboradores, também sintetizaram o SrTiO₃ dopado com Al³⁺, demonstrando experimentalmente, por análises de XPS, que íons de Al³⁺ suprimem a presença de Ti³⁺ (13,105).

Embora o dopante Al³⁺, seja responsável por aumentar drasticamente a atividade fotocatalítica do SrTiO₃, não é observado mudanças no valor de *bandgap* do material dopado,

mantendo a atividade fotocatalítica do Al:SrTiO₃ restrita a região do UV. Sendo assim, é pertinente buscar por dopantes que além de maximizar a atividade fotocatalítica do SrTiO₃ a desloque para a região do visível. Nesta perspectiva, o uso de dopantes com alta valência, como o Mo⁶⁺, embora pouco explorado, se mostra muito promissor para produção de H₂ fotocatalítico (16-17). As produções de H₂ reportadas para o SrTiO₃ dopado com íons de Mo⁶⁺, aproximam-se as observadas em sistemas dopados com metais nobres. (16-17) Isto se deve ao deslocamento para o visível na absorção óptica deste material e supressão da recombinação de cargas foto geradas, associado a formação de estados eletrônicos intermediários, contudo ainda há muito para ser esclarecido sobre este sistema.

2.8 Síntese do SrTiO₃ por reação de sal fundido

O processo de síntese de um material semiconductor particulado, assim como a dopagem, cocatalisadores e heterojunções, apresenta fundamental relação com o bom desempenho fotocatalítico em reações de fotólise da água. Sendo assim, é natural que existem diversos métodos para sintetizar o SrTiO₃, como o processo hidrotérmico, sol-gel, coprecipitação, mistura de oxido por estado sólido, dentre outros. (106)

A reação de estado sólido é um dos métodos de síntese experimentalmente mais simples de se realizar, possui baixo custo de operação além de possibilitar a obtenção de grande quantidade de material e com alto rendimento. (106) Entretanto, as partículas sintetizadas pela reação de estado sólido apresentam baixa definição morfológica e grandes agregados. Estas características são responsáveis por limitar a performance fotocatalítica do fotocatalisador obtido. De maneira alternativa, a síntese por sal fundido, que consiste na reação de estado sólido acrescido de um sal com baixa temperatura de fusão, é uma engenhosa solução para obter partículas nanométricas, desagregadas e com morfologia definida. (106-107)

A síntese por sal fundido pode ser dividida em três etapas, conforme apresentado na Figura 16, iniciando pela mistura mecânica dos precursores (tipicamente óxidos e carbonatos) a um sal com baixa temperatura de fusão. (107-108) A segunda etapa se dá a partir do tratamento térmico da mistura, a uma temperatura superior a temperatura de fusão do sal. O sal fundido atua como um solvente, permitindo maior transporte de massa, portanto melhor homogeneidade dos reagentes. (107-108) Por fim, a nucleação e crescimento das partículas, geralmente na ordem de algumas centenas de nanômetros. (107-108)

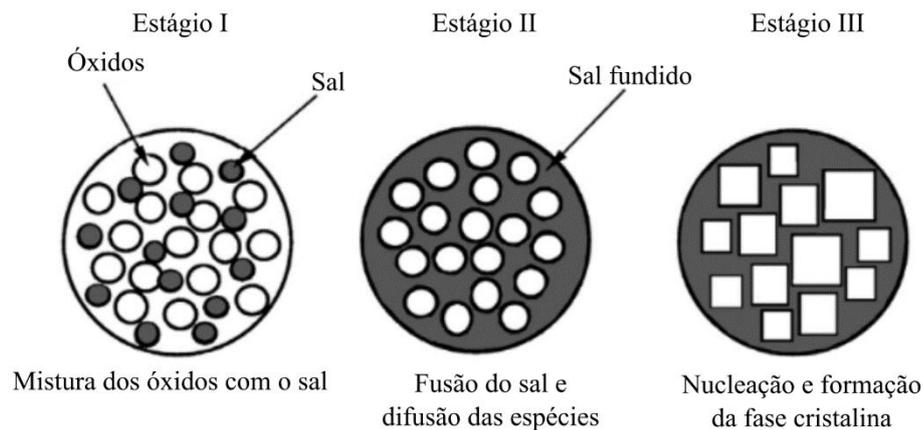


Figura 16- Processo de síntese de nanopartículas semicondutoras pelo método do sal fundido.

Fonte: Adaptada de XUE *et al* (109)

Devido ao sal fundido mediar o processo de síntese, os precursores envolvidos reagem a temperaturas mais baixas, se comparado com a reação de estado sólido, facilitando a cristalização do produto. (106) Além de reduzir a temperatura de síntese, este processo permite um crescimento isotrópico das partículas, portanto, tem como característica apresentar excelente controle morfológico (forma e distribuição de tamanho de partícula) além de evitar a formação de agregados. (107) Vale destacar que o sal, neste processo de síntese, não atua como um reagente, sendo totalmente removido por lavagem após o resfriamento da síntese.

O SrTiO_3 sintetizado via síntese do sal fundido, tipicamente exibe morfologia cúbica, com dimensões em torno de 200 nm, faces bem expostas e livre de impurezas e fases cristalinas secundárias. (11) O principal sal fundente utilizado na síntese do SrTiO_3 é a mistura eutética NaCl-KCl, o qual, é misturado ao TiO_2 e SrCO_3 ou $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e tratado termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$. (11,110-111) O SrCl_2 também é um sal largamente utilizado na síntese de partículas de SrTiO_3 , entretanto este sal é utilizado em um processo de duas etapas, conhecido como tratamento em fluxo. Neste processo, inicialmente é obtido a fase cristalina do SrTiO_3 e posteriormente este material é misturado ao SrCl_2 e submetido novamente a tratamento térmico ($1100\text{ }^\circ\text{C}$). (83) As nanopartículas obtidas são tipicamente maiores ($\sim 1\mu\text{m}$) e com morfologia cúbica bem definida. Contudo esta metodologia de síntese é passível de contaminações, a depender da composição do cadinho utilizado. (25)

O SrTiO_3 sintetizado via síntese do sal fundido, apesar das características morfológicas favoráveis, é pouco explorado como fotocatalisador em reações de fotólise da água. Sendo assim, estudos que visam avaliar a possibilidade de utilizar a síntese do sal fundido para produzir nanopartículas de SrTiO_3 como fotocatalisador é imprescindível. Neste trabalho será avaliado a atividade fotocatalítica do SrTiO_3 , sintetizado pelo método do sal fundido com o SrCl_2 como sal fundente, para produção de H_2 pela fotólise da água.

3 OBJETIVOS

Nesta seção serão apresentados os objetivos gerais e específicos que delimitarão as atividades realizadas nesta tese de doutorado.

3.1 Objetivos gerais

Obter nanopartículas de titanato de estrôncio (SrTiO_3) a partir do método de síntese do sal fundido e reduzir o processo de recombinação de cargas pela inserção de molibdênio como dopante ($\text{Mo}:\text{SrTiO}_3$). Formar junções p – n entre o $\text{Mo}:\text{STO}$ e os cocatalisadores $\text{NiO}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$. Avaliar a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores obtidos para produção de H_2 em reações de fotólise da água sob luz solar simulada. Determinar o papel dos cocatalisadores, na atividade fotocatalítica do $\text{Mo}:\text{SrTiO}_3$.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanocubos de SrTiO_3 via método do sal fundido;
- Dopar o SrTiO_3 com diferentes concentrações de íons de Mo^{6+} ;
- Depositar nanopartículas de níquel ($\text{NiO}@\text{Ni}(\text{OH})_2$) via pulverização catódica;
- Depositar nanopartículas de $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ via impregnação;
- Caracterizar a morfologia, propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais sintetizados;
- Investigar o alinhamento interfacial de bandas do $\text{Mo}:\text{STO}/\text{NiO}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Mo}:\text{STO}/\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$.
- Estudo da atividade fotoquímica das nanopartículas sintetizadas em solução aquosa ou água pura, para produção de H_2 , utilizado a técnica de cromatografia gasosa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentados os métodos de síntese dos fotocatalisadores avaliados, os reagentes utilizados e técnicas para avaliações físicas e químicas empregadas. Todos os reagentes empregados neste trabalho possuem grau analítico e foram utilizados com recebidos do fabricante. O titanato de estrôncio puro (SrTiO_3) e dopado com molibdênio (Mo:SrTiO_3) foi sintetizado pelo método do sal fundido, posteriormente foi decorado com nanopartículas de níquel por pulverização catódica ou decorado com $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ por impregnação.

4.1 Materiais

Os reagentes empregados na síntese dos nanocubos de SrTiO_3 puro e dopado com Mo^{6+} foram o TiO_2 anatase (Merck 99%), MoO_3 (Merck 99,5%), $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Neon 98%) e SrCO_3 (Merck 99,9%). A deposição de níquel via pulverização catódica ocorreu utilizando alvo metálico de Ni (Process Materials 99,99%) com 2 polegadas de diâmetro, e o gás Ar (White Martins 99,99%). A deposição por impregnação química, do $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$, ocorreu utilizando o $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99,9%) e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 99,9 %). Por fim, como agente de sacrifício nas reações de fotólise da água, foi utilizado o metanol (Synth).

4.2 Síntese do SrTiO_3

Nanocubos de SrTiO_3 (STO), foram sintetizados em um processo de única etapa via rota do sal fundido, a partir da mistura de TiO_2 e SrCO_3 em quantidades equimolares. O sal mediador da síntese foi o $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionado com razão molar entre STO e $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 1:1. Os reagentes foram misturados em um almofariz de ágata por 1 h. Após o processo de homogeneização a mistura foi levada a um forno à 900, 1000 ou 1100 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 3 °C min^{-1} . Os tempos de tratamento térmico investigados foram de 1, 5, 10 e 15 h. Após o processo de síntese é formado um sólido (STO e SrCl_2), conforme apresentado na Figura 17. A fim de remover completamente o sal da síntese, a massa sólida foi dissolvida em água deionizada (~ 60 °C) e centrifugada diversas vezes, em um processo de lavagem. Por fim, a suspensão foi seca em uma estufa a 80 °C por 12 h, resultando em um pó branco.

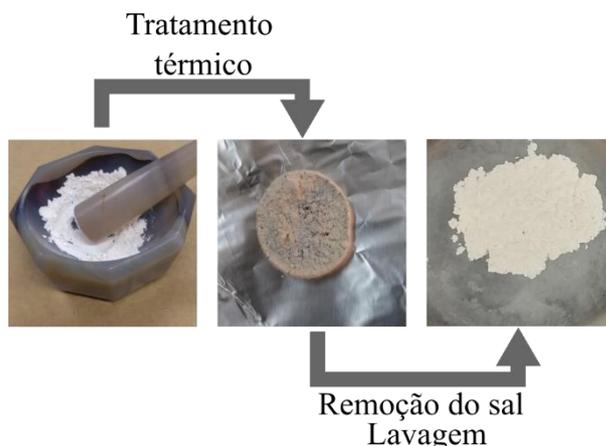


Figura 17- Processo de síntese do STO via reação do sal fundido. Mistura dos reagentes (esquerda), material resultante do tratamento térmico (centro) e STO após a lavagem (direita).

Fonte: Elaborada pelo autor

O STO dopado com Mo^{6+} , foi sintetizado de maneira análoga ao STO puro, com a adição de MoO_3 durante a mistura dos reagentes no preparo do material. A quantidade de Mo utilizado seguiu a razão $\frac{\text{Mo}}{\text{Mo}+\text{Ti}} = 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 \text{ e } 1 \text{ mol}\%$.

4.3 Deposição de nanopartículas de níquel por pulverização catódica

A deposição de NiO@Ni(OH)_2 como cocatalisador ocorreu utilizando um equipamento de pulverização catódica Intercovamex H2, equipado com um sistema de agitação ressonante (desenvolvido no grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas – NaCA), conforme apresentado na Figura 18 (A) e (B). Tipicamente, 200 mg de fotocatalisador são acomodados em um porta amostra ancorado no sistema de agitação, com movimentação senoidal, controlado por um gerador de frequência. A faixa de frequência utilizada para melhor agitar as partículas é de 80 a 120 Hz. Após posicionar a amostra no interior da câmara, esta será evacuada até uma pressão de base na ordem de 10^{-6} Torr. A atmosfera de deposição é mantida por um fluxo constante de 15 ml min^{-1} de Ar ultrapuro, com pressão de trabalho na ordem de 10^{-2} Torr. Durante a deposição a amostra ficou a uma distância de 5 cm do alvo metálico de Ni. O plasma de deposição foi gerado por uma fonte DC, ajustada em 150 W, durante 10, 20, 30 e 40 min.

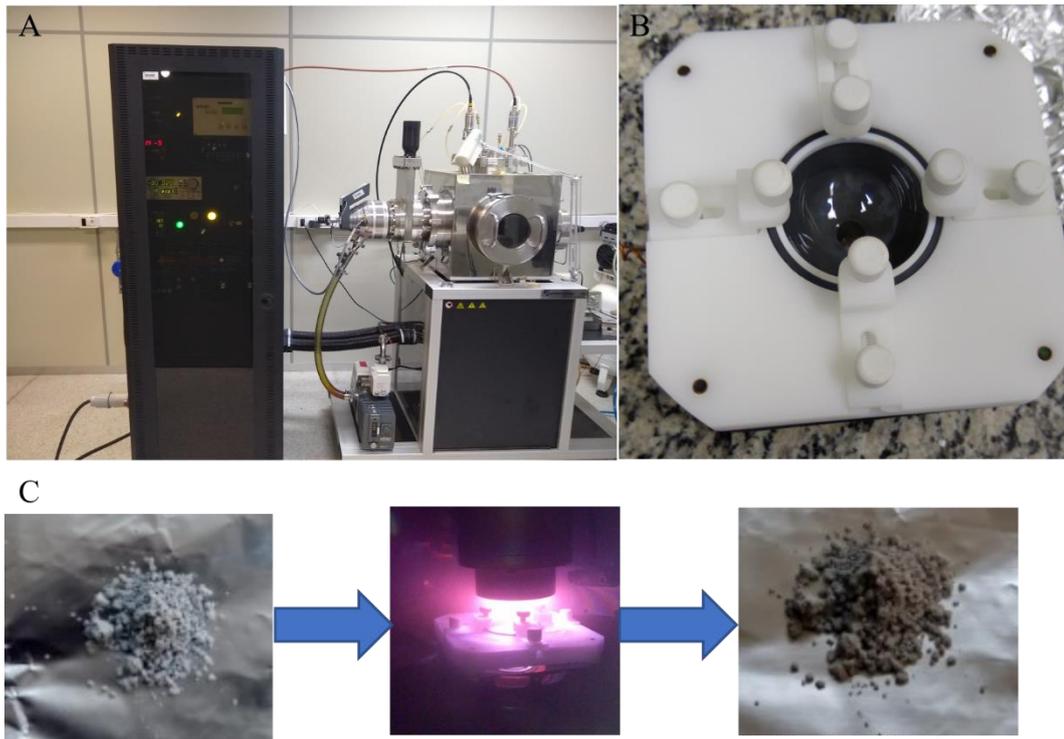


Figura 18- Configuração experimental para a deposição via pulverização catódica (A) Câmara de pulverização catódica Intercovamex H2. (B) Sistema de agitação utilizado para deposição via pulverização catódica sobre substrato particulado. C) Processo de deposição de nanopartículas de níquel sobre o SrTiO_3 .

Fonte: Elaborada pelo autor

Após a deposição, as partículas de STO apresentaram mudança de cor, passando a exibir tons acinzentados, conforme apresentado na Figura 18 C. Por fim, o material resultante foi homogeneizado com o auxílio de uma peneira com espaçamento de grade de $149 \mu\text{m}$.

4.4 Deposição de $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ por impregnação

A deposição de nanopartículas de $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ sobre o Mo:STO por impregnação ocorreu pela mistura do semiconductor (300 mg) em uma solução aquosa contendo volumes apropriados das soluções de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (9,7 mM) e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (28,8 mM) para obter as concentrações de cocatalisadores na superfície do fotocatalisador de 0,1, 0,2 e 0,4 % (m/m). (13) A razão em massa de Rh e Cr foi de 1:1. A mistura contendo o Mo:STO, $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi seca com o auxílio de uma chapa aquecida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente levada a um forno a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, com taxa de aquecimento e resfriamento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A deposição de filmes de $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ sobre o substrato de FTO e Si, ocorreu pelo método de *drop cast*, utilizando as soluções de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com razão em massa de Rh e Cr de 1:1. Após a deposição, os filmes foram tratados termicamente a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, com taxa de aquecimento e resfriamento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.5 Difração de Raios X

A estrutura cristalina do STO puro e dopado com Mo, foi investigada utilizando um difratômetro de raios X, Rikagu Ultima IV, equipado com uma fonte de radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com intervalo de análise com valores em 2θ entre 20° até 80° e tempo de aquisição de 5 s a cada $0,02^\circ$. Ao conjunto de amostras dopadas, foi adicionado Si como padrão interno em concentração de 5 % (m/m), a fim de calibrar o difratograma com relação ao pico de difração (1 1 1) do Si.

4.6 Determinação de área de superfície

A área de superfície das nanopartículas sintetizadas foi determinada a partir do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando o N₂ como gás de adsorção-dessorção em isotermas. Tipicamente foram utilizadas 300 mg de amostra para a medida, previamente dispersas por uma peneira com espaçamento de grade de 149 μm . O equipamento utilizado para a realização das medidas foi o Micromeritics, ASAP 2020.

4.7 Caracterização morfológica

A Morfologia dos nanocubos de STO puro e dopado Mo foi investigada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS FEG Sigma Gemini equipado com um detector Oxford Penta Fet com precisão para medidas de EDS. Durante as medidas de MEV, o equipamento operou em 6 KV, enquanto durante a análise de EDS operou em 10 KV. Para a análise, as partículas foram depositadas sobre um substrato de Si pelo método *drop cast*, utilizando uma suspensão do material ($\sim 0,1 \text{ mg ml}^{-1}$) em álcool isopropanol, e secas a temperatura ambiente. Antes da deposição sobre o substrato de Si, a suspensão foi dispersa com o auxílio de um banho ultrassônico durante 10 min. Por fim, antes da análise de microscopia, as amostras foram recobertas com Pt, a fim de evitar acúmulo de cargas durante a medida.

Com o objetivo de investigar em detalhes a estrutura dos cocatalisadores depositados sobre o STO, imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET) com correção campo escuro de alto ângulo (do inglês HAADF) e mapeamento EDS foram realizadas utilizando um equipamento Titan Themis.

4.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês XPS) foi empregada com o objetivo de obter informações acerca das propriedades eletrônicas da superfície

dos fotocatalisadores sintetizados no presente trabalho. O espectrômetro utilizado foi o Scienta-Omicron ESCA+ equipado com um analisador esférico de alta resolução EAC-2000 Sphere e uma fonte de radiação $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV). O efeito de acúmulo de cargas foi corrigido utilizando um canhão de elétrons de baixa energia (1,6 eV). A câmara de análise é evacuada em condição de ultra alto vácuo, com pressão da ordem 10^{-9} mbar. O preparo do material ocorre, cobrindo uma pequena área do porta amostras (<1 cm²) com fita carbono de dupla face colante, na qual, a superfície exposta da fita será recoberta com uma pequena quantidade de fotocatalisador (<5 mg). A amostra é posicionada em uma antecâmara, que será evacuado até a condição de ultra alto vácuo para então ser transportado para a câmara de análise.

A calibração do espectro de XPS ocorreu utilizando como referência a energia de ligação C-C presente no carbono adventício, com valor fixo de 284,8 eV. (112) A análise e tratamento matemático dos espectros foram realizados utilizando o software CasaXPS (Casa software Ltd), no qual o *background* foi simulado utilizando uma função Shirley e os picos foram deconvoluídos por uma função Voigt, respeitando as restrições de área e largura a meia altura para cada orbital analisado.

4.9 Espectroscopia de absorção UV-Vis e Fotoluminescência

A espectroscopia de absorção UV-Vis foi realizada com o auxílio de um espectrômetro Shimadzu UV-2600 equipado com uma esfera integradora. O espectrômetro foi calibrado utilizando um padrão de branco de sulfato de bário (BaSO₄). Para a obtenção dos espectros de reflectância difusa, não há necessidade de preparo prévio da amostra, apenas posicioná-la em um porta amostra cilíndrico com área de análise coberta por uma janela de Quartzo. A determinação do valor de *bandgap* óptico foi realizada a partir do método de Tauc, expresso na equação 10. (113)

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad (10)$$

Onde α é o coeficiente de absorção óptico, ν é a frequência da radiação eletromagnética, h a constante de Plank e E_g a energia de *bandgap*. A natureza da transição eletrônica associada a absorção de fótons pode ser direta ou indireta, conferindo a γ o valor de 1/2 ou 2 respectivamente.

A determinação do coeficiente de absorção óptico a partir do espectro de reflectância difusa pode ser obtido pela função de Kubelka-Munk, $F(R)$, conforme a equação 11. (113)

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}, R_\infty = \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} \quad (11)$$

Sabendo que $F(R)$ segue proporcional a α , podemos aplicar (11) em (10), obtendo o método de Tauc aplicado a função de Kubelka-Munk.

$$(F(R)hv)^{\frac{1}{\gamma}} = B(hv - E_g) \quad (12)$$

Por fim, o valor de *bandgap* óptico é estimado a partir da extrapolação linear da curva $(F(R)hv)^{\frac{1}{\gamma}}$ versus hv .

O espectro de fotoluminescência foi obtido utilizando um equipamento Fluorolog-3 (Horiba Jobins Yvon), com excitação monocromática de 300 ou 350 nm, obtido com uma lâmpada de Xe.

4.10 Análise de Mott-Schottky e alinhamento interfacial de band

As análises de Mott-Schottky foram realizadas a partir dos resultados de capacitância obtidos por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica com frequência de 1000 KHz utilizando um potenciostato autolab (PGSTAT128N). Como resultados é possível determinar os potenciais de banda plana e densidade de portadores de cargas. As equações 13 e 14 são utilizadas para o cálculo de Mott-Schottky para semicondutores do tipo n e tipo p.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{eA^2\epsilon_r\epsilon_0N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (13)$$

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{eA^2\epsilon_r\epsilon_0N_A} \left(-E + E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (14)$$

Definindo C_{sc} como a capacitância na camada de depleção, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, ϵ_r é a permissividade elétrica do semicondutor, A é a área de superfície do eletrodo de trabalho (filme de $Mo:SrTiO_3$ e Rh_2O_3/Cr_xO_3 depositados por *drop cast* e $NiO@Ni(OH)_2$ depositado por pulverização catódica), E designa o potencial aplicado, N_D e N_A são as densidades de portadores de cargas, E_{fb} é o potencial de banda plana e por fim, T é a temperatura em que a análise foi realizada.

O alinhamento interfacial de bandas foi proposto considerando uma heteroestrutura cuja junção seja do tipo p – n. Por conveniência, a interface da heteroestrutura foi posicionada espacialmente na origem do eixo x ($x = 0$), de modo que o semicondutor tipo n está em $x < 0$ e o semicondutor tipo p está em $x > 0$. Considerando que em condição de equilíbrio, há acúmulo de cargas opostas na interface, formando regiões espaciais de depleção W_n ou W_p . Em decorrência do acúmulo local de cargas, ocorre o dobramento das bandas eletrônicas dos semicondutores, cujo comportamento do potencial eletrostático na interface pode ser descrito pela equação de Poisson

unidimensional para heterojunções p – n, $-d^2V/dx^2=q/\epsilon_r\epsilon_0$, cujas soluções estão apresentadas na equação 15. (73)

$$E_C(x) = \begin{cases} E_{C,n} + qV_n, x < -W_n \\ E_{C,n} + qV_n - \frac{qN_D}{2\epsilon_0\epsilon_{r,n}}(x + W_n)^2, -W_n \leq x < 0 \\ E_{C,p} - qV_p + \frac{qN_A}{2\epsilon_0\epsilon_{r,p}}(x - W_p)^2, 0 \leq x < W_p \\ E_{C,p} - qV_p, x > W_p \end{cases} \quad (15)$$

Definindo V_n e V_p como a variação de potencial nas camadas n e p respectivamente, os quais podem ser definidos pela densidade de portadores de cargas e da constante dielétrica, temos as equações 16 e 17.

$$V_n = \frac{N_D W_n^2}{2\epsilon_0\epsilon_{r,n}} = \frac{\epsilon_{r,p} N_A}{q(\epsilon_{r,p} N_A + \epsilon_{r,n} N_D)} V_{bi} \quad (16)$$

$$V_p = \frac{N_D W_p^2}{2\epsilon_0\epsilon_{r,n}} = \frac{\epsilon_{r,n} N_D}{q(\epsilon_{r,p} N_A + \epsilon_{r,n} N_D)} V_{bi} \quad (17)$$

Definindo V_{bi} como a magnitude da queda de potencial na interface, temos a equação 18.

$$V_{bi} = V(-W_n) - V(W_p) = V_n + V_p = E_{F,p} - E_{F,n} \quad (18)$$

No qual $E_{f,p}$ e $E_{f,n}$ são as energias de Fermi dos semicondutores tipo p e n respectivamente. De modo semelhante, podemos redefinir W_n e W_p , obtendo as equações 19 e 20.

$$W_n = \left(\frac{2\epsilon_0\epsilon_{r,n} N_D V_n}{q N_D} \right)^{1/2} \quad (19)$$

$$W_p = \left(\frac{2\epsilon_0\epsilon_{r,n} N_A V_p}{q N_A} \right)^{1/2} \quad (20)$$

Quanto ao comportamento da banda de valência de cada um dos semicondutores na interface, é possível assumir que sua variação de potencial segue de modo idêntico ao da banda de condução, haja vista que o *bandgap* se mantém invariável.

4.11 Simulação da estrutura eletrônica de bandas por DFT

O estudo teórico da estrutura de bandas por DFT, se deu pela utilização de uma supercélula 2X2X2 resultando em 40 átomos, no qual foi utilizado o funcional B3LYP com a correção da dispersão de London com o pacote CRYSTAL 17 (114-116). Todas as bases atômicas utilizaram o modelo Triple-Zeta Valence com polarização. O dopante foi inserido pela substituição de um Ti^{4+} por um Mo^{6+} , que representa uma concentração de 12,5%. A simulação foi realizada com uma

concentração de dopante superior ao empregado experimentalmente neste trabalho, devido ao custo computacional para simular concentrações menores de dopante.

4.12 Reação de fotólise da água

As reações de fotólise da água foram conduzidas utilizando um aparato experimental desenvolvido exclusivamente no grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), que permite coletar os produtos gasosos em fluxo contínuo de até 6 reatores em simultâneo. Este sistema consiste em um reator de Quartzo ligado a uma válvula multicanal (Agilent) ligada ao Cromatógrafo Gasoso Agilent 7980-B (CG) por uma linha de gás de aço inoxidável com diâmetro de 1/8", conforme ilustrado na figura 19 (A). Os produtos gasosos, foram continuamente conduzidos pela linha de gás, ao qual o reator está conectado, utilizando Ar como gás de arraste, com fluxo constante de $0,9 \text{ ml min}^{-1}$, controlado por um *massflow* (Cole-Parmer). A amostra passou por duas colunas, sendo a peneira molecular (Agilent) e HP-Plot/Q (Agilent) ambas aquecidas a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A detecção dos produtos gasosos das reações de fotólise foram realizadas utilizando um detector de condutividade térmica (TCD). Os dados foram analisados utilizando o software OpenLab (Agilent).

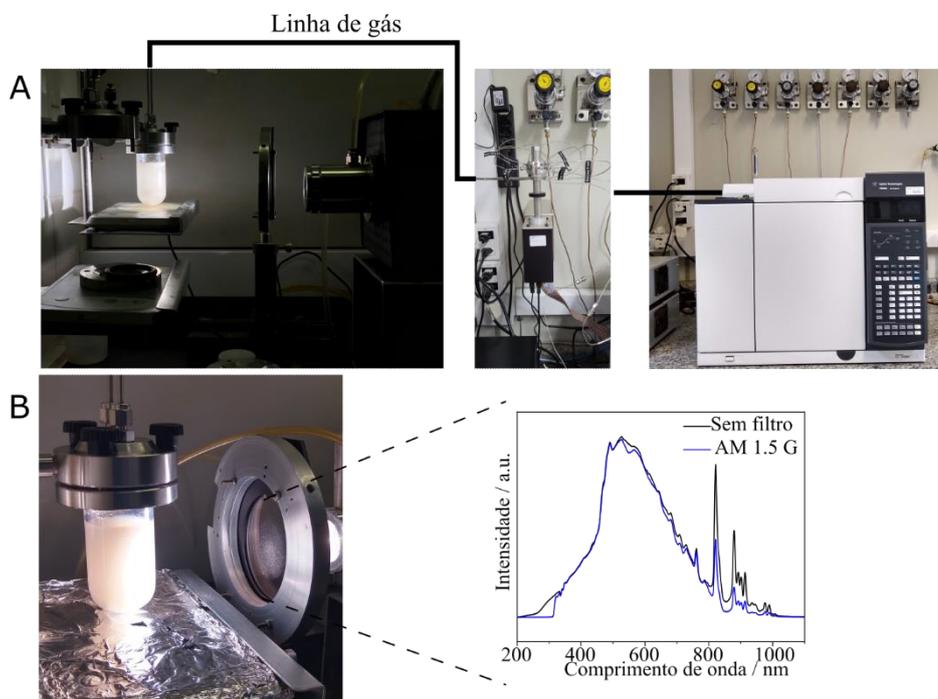


Figura 19- (A) Configuração experimental para realizar a fotólise dá água. (B) Reator para fotólise da água e espectro da lâmpada de Xe com e sem filtro AM 1.5G.

Fonte: Elaborada pelo Autor

A quantificação dos gases ocorreu utilizando uma curva de calibração, obtida a partir da injeção de valores conhecidos de H₂ e O₂. Foram injetados volumes de 100 µl até 5 µl variando em 10 µl, utilizando seringas *gastight*. Ressalta-se que todos os pontos injetados foram realizados em tréplicas, para garantir melhor precisão na quantificação dos produtos gasosos.

Como fonte de irradiação, foi utilizando uma lâmpada de Xe Cermax (300W) acoplada a uma coluna de água de 3,8 cm, a fim de absorver parte da radiação infravermelho emitida pela lâmpada. Por fim, é possível converter este sistema em um simulador solar, utilizando um filtro AM 1.5 G (Sciencetech), que irá modificar o espectro luminoso da lâmpada para idêntico ao espectro solar, conforme apresentado na Figura 19 B.

As reações de fotólise da molécula de água foram conduzidas utilizando os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho. O preparo das reações ocorreu, suspendendo 25 mg do fotocatalisador em 50 ml de água pura ou quando pertinente solução aquosa com 20 vol% de metanol. A suspensão foi submetida a um banho ultrassônico por 5 min, a fim de garantir melhor dispersão das partículas. Subsequentemente, a suspensão foi acondicionada no reator de Quartzo de 90 ml, ligado pela linha de gás até o CG. O reator foi irradiado pelo simulador solar com potência de 300 ou 500 mW cm⁻², ajustado com o auxílio de uma termopilha Gentec XLP 12-3S-H2-D0.

A eficiência quântica aparente para produção de H₂ a partir da fotólise da água, foi obtida a partir da razão entre a quantidade de fótons monocromáticos absorvidos e a quantidade de moléculas de H₂ produzidas, conforme apresentado na equação 7. Para este experimento, foi acoplado ao simulador solar, um monocromador, ajustado para o comprimento de onda de 360 nm. As amostras avaliadas foram preparadas de modo análogo ao empregado para as reações de fotólise da água.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho de doutorado serão apresentados e discutidos nesta seção. Inicialmente será abordado o processo de síntese de nanopartículas de SrTiO_3 pelo método de sal fundido, seguido por caracterizações estruturais, morfológicas, eletrônicas e sua aplicação fotocatalítica na produção de H_2 . Em seguida, o SrTiO_3 será dopado com íons de Mo^{6+} , seguido pela sua caracterização estrutural, morfológica, eletrônica e aplicação fotocatalítica para produção de H_2 . Por fim, serão investigados o papel do NiO@Ni(OH)_2 e $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ como cocatalisadores e seus efeitos na atividade fotocatalítica do $\text{Mo}:\text{SrTiO}_3$.

5.1 O SrTiO_3

5.1.1 Síntese, Caracterização estrutural e morfológica

Nanopartículas de STO foram obtidas a partir do método de sal fundido, sendo este um processo de síntese de baixo custo e alto rendimento. Inicialmente foi realizado a otimização do processo de síntese, variando o tempo e temperatura de tratamento térmico.

A influência do tempo de tratamento térmico, na obtenção da fase cristalina do SrTiO_3 , foi investigada fixando-se a temperatura de síntese em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1, 5, 10 e 15 h e razão molar entre sal e produto de 1:1. Como resultado da reação foi gerado uma massa sólida, resultante da solidificação do SrCl_2 e após o processo de lavagem, um pó branco, conforme esperado para o STO. A estrutura cristalina do STO, obtido via síntese do sal fundido com diferentes tempos de tratamento térmico, foi investigada a partir de medidas de difração de raios X, cujos padrões estão dispostos na Figura 20.

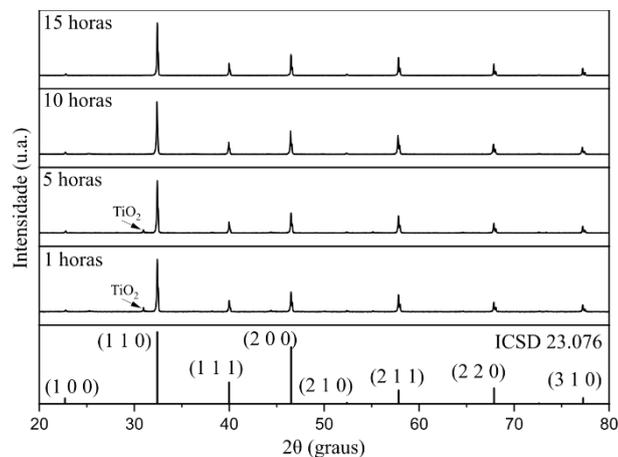


Figura 20- Padrão de difração de raios X do SrTiO_3 sintetizado via síntese do sal fundido, utilizando o SrCl_2 como sal fundente, a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1, 5, 10 ou 15 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor

De modo geral, os padrões de difração dos materiais sintetizados a 1000 °C, por diferentes tempos, corresponderam a estrutura cúbica do SrTiO₃, cujos picos de difração coincidem com a referência ICSD 23.076. Contudo, os padrões de difração do STO obtidos com tempo de tratamento térmico de 1 e 5 horas apresentaram estrutura cristalina secundária, correspondente ao TiO₂ (ICSD 36.408). A presença do dióxido de titânio, indicou que o tempo de tratamento térmico empregado não foi suficiente para que os precursores reagissem completamente. Por outro lado, a partir de 10 horas de tratamento térmico, a presença de TiO₂ cristalino foi suprimida, indicando que todos os precursores reagiram, resultando em um produto de fase cristalina pura. Tipicamente, a síntese do SrTiO₃ via reação de estado sólido é realizada com tempo de tratamento térmico de 10 h, sendo assim, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com o reportado na literatura (117-119).

A morfologia das amostras de STO, sintetizadas a 1000 °C por diferentes tempos de tratamento térmico foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, e as imagens estão apresentadas nas Figuras 21 A – D.

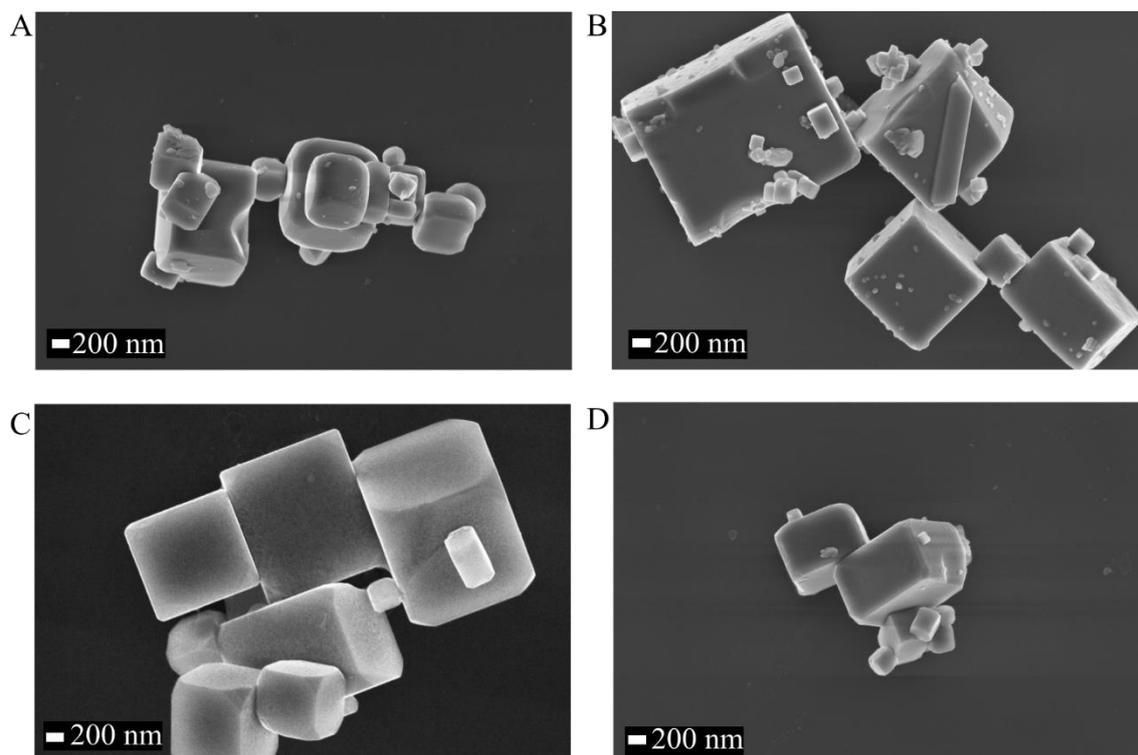


Figura 21- Microscopia eletrônica de Varredura do SrTiO₃ sintetizado a 1000 °C com tempo de tratamento térmico de: A) 1 hora; B) 5 horas; C) 10 horas e D) 15 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com a Figura 21, é possível notar que todas as amostras sintetizadas apresentaram morfologia cúbica. O STO sintetizado com tratamento térmico de 1 h, Figura 21 A, apesar da tendência a formar microestrutura cúbica, exibiu arestas e vértices arredondados e faces planas com alguns defeitos na superfície além alguns aglomerados disformes, com tamanho médio de partícula de $674 \text{ nm} \pm 285 \text{ nm}$. A aparente falta de definição em sua morfologia pode ser atribuída ao curto período de tratamento térmico, o qual, não foi suficiente para o crescimento apropriado das partículas, enquanto os aglomerados disformes podem ser resultantes dos precursores que não reagiram durante o processo de síntese, em acordo com o observado nos padrões de difração de raios X. O STO tratado termicamente por 5 h, por outro lado, exibiu cubos definidos, contudo ainda apresentam algumas estruturas disformes em sua superfície, possivelmente resultantes de resíduo dos precursores com tamanho médio de $792 \pm 437 \text{ nm}$. As amostras de STO tratadas termicamente por 10 e 15 horas apresentaram morfologia semelhante, com cubos bem definido e faces expostas, sem a presença de aglomerados disformes em sua superfície, com tamanho médio de $881 \pm 386 \text{ nm}$ e $1005 \pm 456 \text{ nm}$ respectivamente. A presença de partículas desagregadas e com faces bem definidas é uma característica desejável para deposição de cocatalisadores, especialmente por técnicas físicas, como é o caso da pulverização catódica. A fim de restringir os parâmetros de análise, dentro do intervalo analisado, o tempo mínimo para obter o STO com fase cristalina pura e morfologia bem definida é de 10 h de tratamento térmico. Sendo assim, as próximas etapas serão realizadas utilizando tempo de tratamento térmico de 10 h.

Buscando investigar a influenciada da temperatura de tratamento térmico sobre o processo de cristalização do STO, foram empregadas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C, considerando como limite inferior de temperatura, o ponto de fusão do SrCl_2 (874 °C). A estrutura cristalina dos materiais sintetizado, foram investigadas pela técnica de DRX, cujos difratogramas estão apresentados na Figura 22.

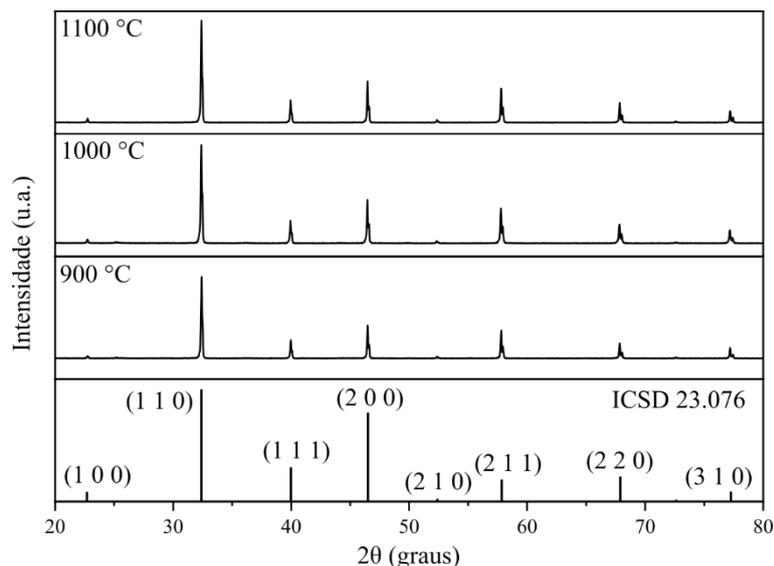


Figura 22- Padrão de difração de raios X do SrTiO_3 sintetizado via síntese do sal fundido, utilizando o SrCl_2 como sal fundente, a 900, 1000 e 1100 °C durante 10 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Neste caso, todas as temperaturas de síntese foram suficientes para obter o STO com única fase cristalina. Ademais, os picos de difração das amostras obtidas a diferentes temperaturas, exibem uma ligeira redução em seus valores de largura total à meia altura (do inglês FWHM), com o aumento da temperatura, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2- Largura total à meia altura do pico (1 1 0) do padrão de difração do SrTiO_3 sintetizado sob diferentes temperaturas de tratamento térmico e área de superfície BET.

Temperatura de tratamento térmico	FWHM (°) do pico (1 0 0)	Área de superfície BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
900 °C	0,123	0,63
1000 °C	0,109	0,36
1100 °C	0,084	0,20

Fonte: Elaborada pelo autor

A cristalinidade do material, está intimamente relacionado com a largura do pico de difração, sendo este mais estreito ao passo em que cristalinidade é maior. (25) Desta forma, os valores de FWHM apresentados na Tabela 2, indicam que o aumento da temperatura de tratamento térmico, resultou na melhora da cristalinidade do STO. Por outro lado, estudos apontam que associado ao aumento da energia térmica durante o processo de síntese, há o aumento do tamanho das partículas obtidas. (120-121) Sendo assim a morfologia das partículas de STO obtidas com

diferentes temperaturas de tratamento térmico foram investigadas via microscopia eletrônica de varredura, cujas imagens estão apresentadas na Figura 23.

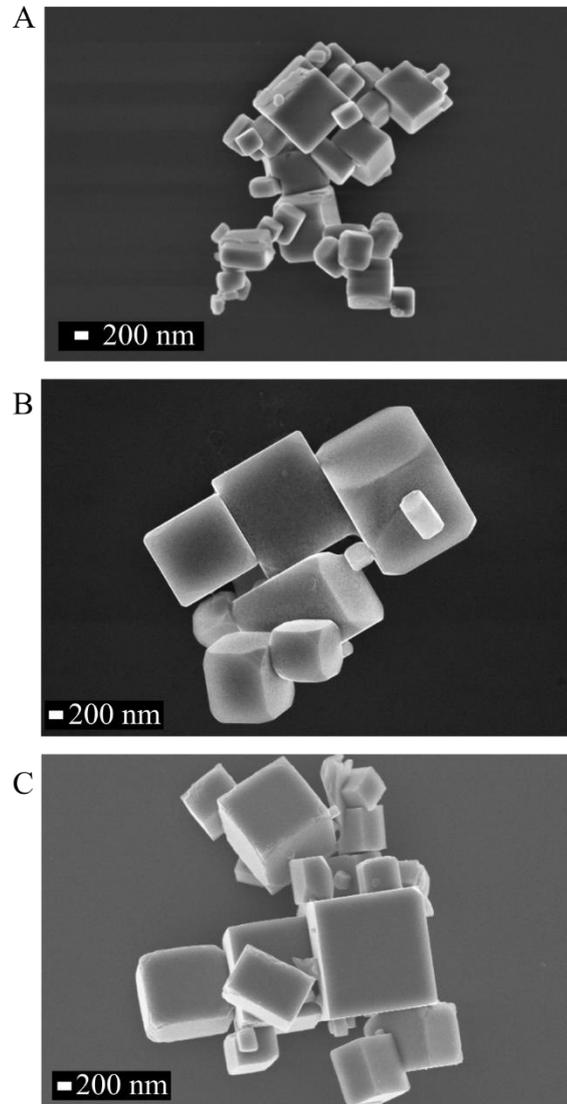


Figura 23- MEV do SrTiO₃ obtido pelo método do sal fundido, com diferentes temperaturas de síntese por 10 h. A) 900 °C; B) 1000 °C; C) 1100 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor

Conforme apresentado na Figura 23, a temperatura de síntese exibiu forte influência no tamanho das partículas de STO, sendo de 534 ± 246 nm para a amostra tratada a 900 °C, 881 ± 386 nm para a amostra tratada a 1000 °C e 1183 ± 442 nm para a amostra tratada a 1100 °C. Quanto a morfologia, apenas a amostra tratada a 900 °C apresentou estrutura cúbica com arestas indefinidas, enquanto as amostras tratadas a 1000 e 1100 °C apresentaram estrutura cúbica com faces e arestas definidas. Complementarmente, foram realizadas medidas de área superficial BET, vide Tabela 2, os quais indicam significativa redução no valor de área de superfície com o aumento da

temperatura de tratamento térmico. Este comportamento, em acordo com o observado nas imagens de MEV, é decorrente do aumento do tamanho médio das partículas sintetizadas.

5.1.2 Caracterização eletrônica e óptica

As propriedades eletrônicas de superfície do STO sintetizado sob diferentes temperaturas, foram investigadas via XPS, e apresentadas na Figura 24. Inicialmente foram realizadas varreduras no intervalo de 0 até 1200 eV (espectro *survey*) das amostras sintetizadas, as quais apresentam picos de emissão de fotoelétrons com energias de ligação correspondentes aos elementos Sr, Ti, O e C. A ausência do sinal correspondente ao cloro, indica que a remoção do SrCl_2 após o processo de síntese ocorreu de modo eficiente, além de comprovar que o sal não atuou como um reagente, caso contrário seria esperado uma dopagem não intencional com Cl.

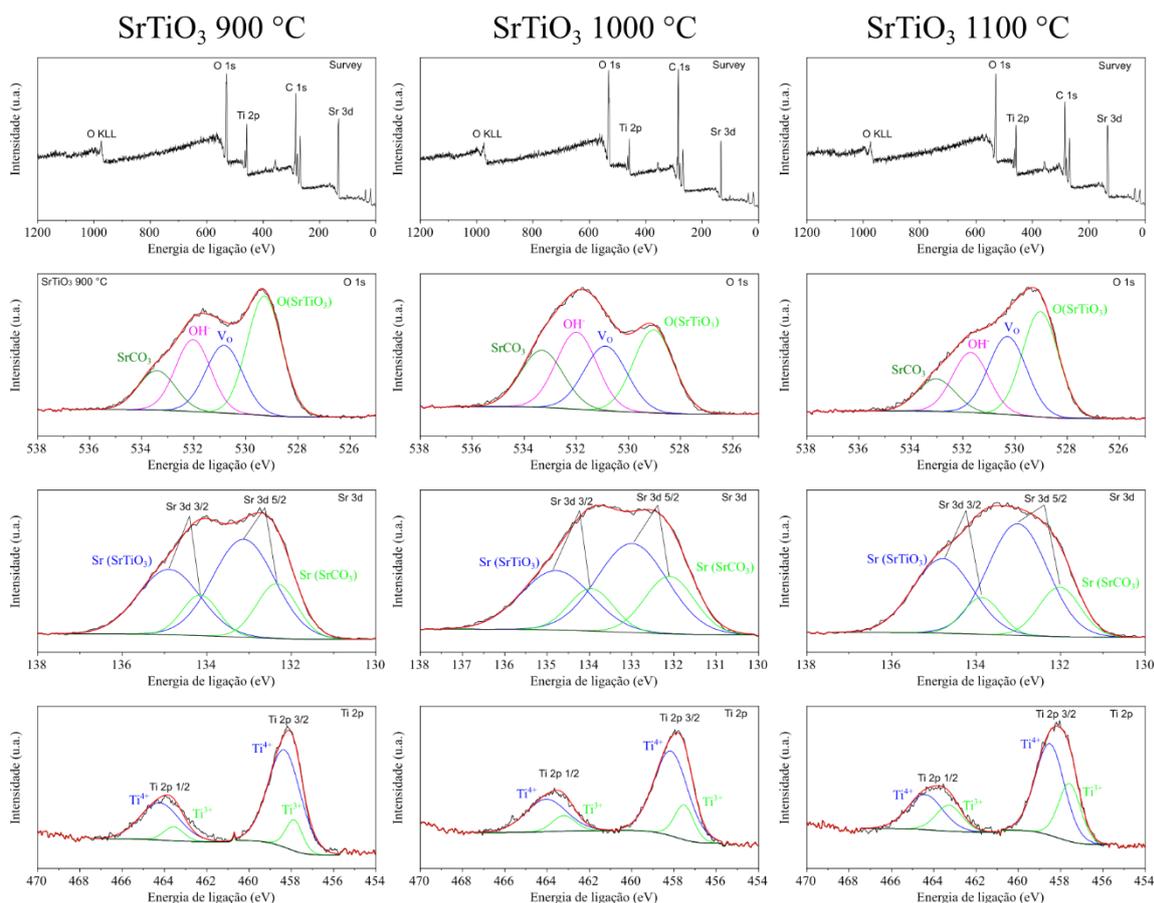


Figura 24 - Espectros de XPS do SrTiO_3 sintetizado com diferentes temperaturas de tratamento térmico. Espectro *Survey* e de alta resolução do O 1s, Sr 3d e Ti 2p.

Fonte: Elaborada pelo autor

A presença do carbono na superfície das amostras, foi decorrente de contaminantes provenientes da atmosfera, haja vista que estas foram expostas a atmosfera ambiente, contudo, não

é esperado que o carbono adsorvido na superfície do STO desempenhe algum papel significativo em suas propriedades como fotocatalisador. Este tipo de contaminação devido a sua altíssima ocorrência, passou a ser utilizado como um dos principais parâmetros de calibração de medidas de XPS, utilizando a bem definida energia de lição do carbono adventício (C-C) em 284.8 eV. (112) Sendo assim, este trabalho também utilizou a energia de ligação característica do carbono adventício como parâmetro de calibração.

O espectro de alta resolução do Sr 3d, não apresentou sensível mudança com respeito a temperatura de síntese, sendo este deconvoluído em 2 pares de dubletos. O dubleto mais pronunciado com energias de ligação em 132,9 eV (Sr 3d_{5/2}) e 134,7 eV (Sr 3d_{3/2}) corresponde as energias de ligação do Sr²⁺ pertencente à estrutura do SrTiO₃. (122-123) O segundo dubleto, com intensidade menor com energias de ligação em 132,1 eV (Sr 3d_{5/2}) e 133,9 eV (Sr 3d_{3/2}) corresponde ao estrôncio ligado a estruturas secundárias, como o SrCO₃, resultante do processo de síntese. (122)

O espectro de alta resolução do O 1s, é fortemente influenciado pela temperatura de síntese empregada. De modo geral, todos os espectros podem ser deconvoluídos em 4 componentes distintas. O primeiro pico de emissão de fotoelétrons em torno de 529 eV foi atribuído a energia de ligação do O na estrutura do SrTiO₃ (15), embora haja variações relativas aos demais picos, este possui o sinal mais intenso, para todas as temperaturas de tratamento térmico. O segundo pico, centrado em torno de 530,9 eV foi atribuído a espécies de oxigênio com baixa coordenação, sendo resultante da formação de vacâncias de oxigênio (V_O). (61,124-126) O pico em 532 eV, foi associado a formação de grupos hidroxilas na superfície do STO, decorrentes da humidade presente na atmosfera ambiente, a qual as amostras foram expostas e armazenadas. (61) Por fim o pico em 533,37 eV foi associado a formação de SrCO₃ (15), em acordo ao observado no espectro de alta resolução do Sr 3d.

A presença de V_O observada no espectro de alta resolução do O 1s é comumente apontada como consequência do uso de elevadas temperatura de tratamento térmico durante o preparo do SrTiO₃ (14). Sendo assim, é esperado que o aumento da temperatura de síntese empregada neste trabalho, resulte no aumento da concentração de V_O na superfície do STO. Neste contexto, a influência da temperatura de síntese na concentração de V_O foi realizado a partir da razão entre a concentração de oxigênio estrutural e V_O, cujos valores estão dispostos na tabela 3.

Tabela 3 - Influência da temperatura de síntese do SrTiO₃, na concentração de V_O relativo ao oxigênio estrutural e na concentração de defeitos eletrônicos do tipo Ti³⁺.

Temperatura de síntese	Razão V _O /O(SrTiO ₃)	Concentração de Ti ³⁺
900 °C	0,6	14,1 %
1000 °C	0,8	18,9 %
1100 °C	0,9	27,4 %

Fonte: Elaborada pelo autor

Conforme observado na Tabela 3, o aumento na temperatura de síntese, resultou em quantidades mais expressivas de V_O na superfície do STO. Como consequência da presença de vacâncias de oxigênio, é esperado um balanço interno de cargas, resultando na formação de espécies de Ti³⁺. (15) O defeito eletrônico Ti³⁺ é tipicamente apontado como um centro de recombinação de cargas fotogeradas, sendo assim, fotocatalisadores com elevadas concentrações desta espécie de titânio, podem ter sua atividade fotocatalítica prejudicada. (13-14,83)

Com o objetivo de confirmar a formação de defeitos do tipo Ti³⁺ na superfície do STO, devido a vacâncias de oxigênio, o espectro de alta resolução do Ti 2p foi analisado. O ajuste matemático do sinal de XPS deste elemento químico foi realizado levando em consideração o efeito de estado final Coster-Kronig, no qual há um alargamento adicional do componente Ti 2p_{1/2}. (127-128) Sendo assim, a razão entre FWHM entre os dubletos diverge de 1 bem como a razão entre as áreas dos picos diverge de 0,5. Levando em consideração o efeito Coster-Kronig, o espectro de alta resolução do Ti 2p exibiu dois pares de dubletos, sendo o primeiro com energia de ligação de 458,28 eV (Ti 2p_{3/2}) e 464,18 eV (Ti 2p_{1/2}), correspondente ao Ti⁴⁺, esperado na estrutura do SrTiO₃. (15,129) O Segundo par de dubletos, com energia de ligação em 457,54 eV (Ti 2p_{3/2}) e 463,24 eV (Ti 2p_{1/2}) indicou a presença de espécies de Ti³⁺. (129) Correlacionado à presença de V_O, a concentração de defeitos eletrônicos do tipo Ti³⁺, é dependente da temperatura de síntese do STO, (14) conforme apresentado na Tabela 3.

As propriedades ópticas do SrTiO₃ foram investigadas utilizando a técnica de reflectância difusa na região UV-Vis, conforme apresentado na Figura 25 A. É possível verificar que todos os espectros exibem uma queda abrupta na intensidade de reflectância, em comprimentos de onda abaixo de 370 nm, associado a típica região de absorção óptica do SrTiO₃. (82) Ademais, a temperatura de síntese não apresentou significativas mudanças no espectro de reflectância difusa.

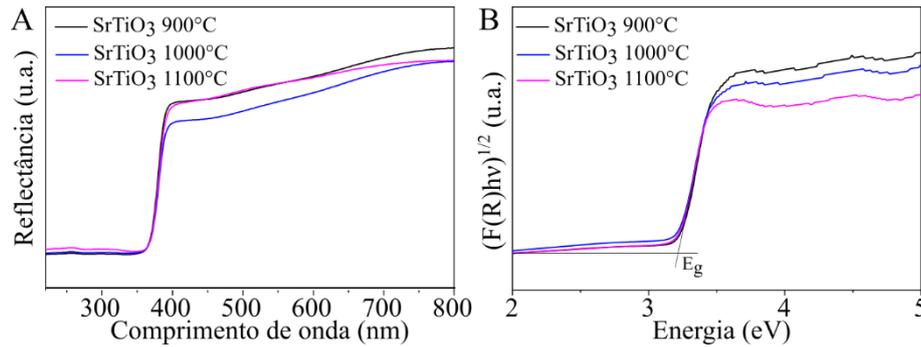


Figura 25- A) Espectro de reflectância difusa do SrTiO₃ sintetizado sob diferentes temperaturas. Curva de Tauc para determinar o valor do *bandgap* óptico do STO sintetizado a diferentes teperaturas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base nas curvas de reflectância difusa, foi possível estimar o valor do *bandgap* óptico do STO sintetizado neste trabalho. Para tal, utilizou-se a função de Kubelka-Munk, para estabelecer uma relação de proporcionalidade com o coeficiente de absorção óptico, seguido pelo uso da função de Tauc, conforme apresentado na Figura 25 B. A partir da curva de Tauc, o valor do *bandgap* óptico, considerando uma transição indireta, foi estimado com base na intersecção entre a extrapolação da região linear com o eixo x. O valor de *bandgap* obtido foi de 3,15 eV, em conformidade ao esperado para o SrTiO₃.

A próxima seção irá investigar o potencial fotocatalítico do STO sintetizado via síntese do sal fundido, a luz das caracterizações estruturais, morfológicas e eletrônicas abordadas acima.

5.1.3 Estudo da atividade fotocatalítica do SrTiO₃

A dissociação da molécula de água em H₂ e O₂ utilizando semicondutores e luz (fotocatálise), é um processo lento e de baixa eficiência, devido a problemas intrínsecos dos semicondutores, como, rápida recombinação de cargas, baixa difusão eletrônica, em especial dos buracos. Neste contexto, uma estratégia largamente utilizada para suprimir a recombinação de cargas fotogeradas e aumentar a eficiência dos fotocatalisadores na reação de fotólise da água é o uso de agentes de sacrifício, que irão atuar como extratores de buracos ou elétrons do fotocatalisador. (130-132)

Para maximizar a produção de H₂, o metanol é o agente de sacrifício mais difundido, devido a sua melhor eficiência em comparação a outros compostos orgânicos. (132) O seu potencial de oxidação é de 0 V vs NHE em pH 0, mais negativo que 1,23 V vs NHE em pH 0 para a oxidação da água, portanto sua oxidação em detrimento da oxidação da água é uma reação termodinamicamente mais fácil. (130) Sendo assim, a fim de aumentar a taxa de evolução de H₂

dos fotocatalisadores sintetizado neste trabalho e conseqüentemente facilitar o estudo da atividade fotocatalítica destes, foi utilizado o metanol com agente de sacrifício.

A atividade fotocatalítica do STO para evolução de H_2 ocorreu por meio da suspensão de 25 mg de fotocatalisador disperso em solução aquosa, contendo 20 vol% de metanol, que foi irradiado por um simulador solar constituído de uma lâmpada de Xe e filtro AM 1.5G (simulação do espectro solar) com potência de irradiação de 300 mW cm^{-2} . O desempenho fotocatalítico, para produção de H_2 , do STO sintetizado a diferentes temperaturas, está apresentado na Figura 26. Inicialmente todas as amostras apresentaram um período de indução, caracterizado por baixa atividade fotocatalítica, se comparado as horas seguintes. Após duas horas de irradiação, os fotocatalisadores apresentam taxas de evolução de H_2 constante, sendo de aproximadamente, $0,65 \mu\text{mol h}^{-1}$, $0,75 \mu\text{mol h}^{-1}$ e $0,15 \mu\text{mol h}^{-1}$ para o STO sintetizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Destacamos que os mesmos fotocatalisadores não apresentaram atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível ($>400 \text{ nm}$), devido ao seu largo *bandgap*.

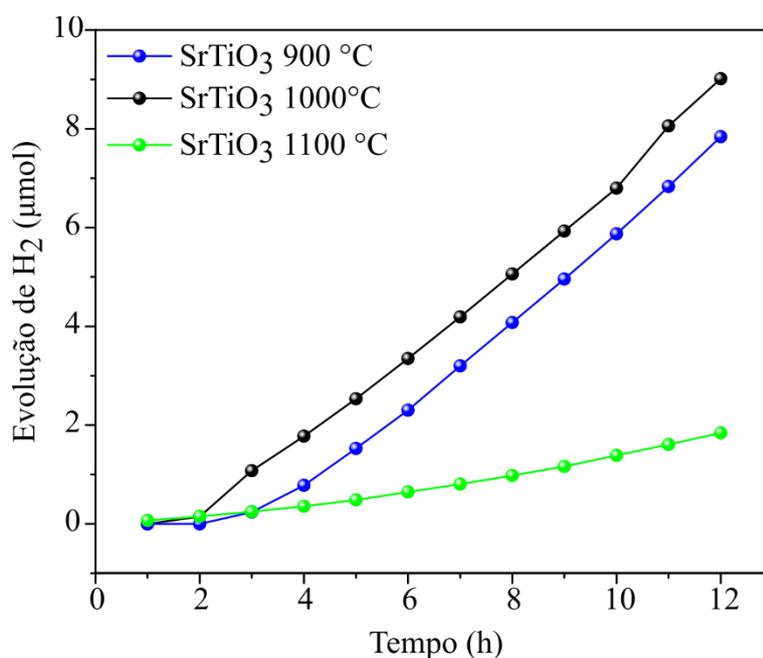


Figura 26 - Evolução de H_2 utilizando 25 mg de $SrTiO_3$ sintetizado a diferentes temperaturas, disperso em solução aquosa contendo 20 vol% de metanol e irradiado por um lâmpada de Xe equipada com filtro AM 1.5G.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base no apresentado na Figura 26, foi possível verificar que o STO sintetizado a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou a menor taxa de evolução de H_2 , devido especialmente a elevada concentração de defeitos eletrônicos do tipo Ti^{3+} em sua superfície, haja vista que estes são notoriamente conhecidos como centros de recombinação de cargas. (14) Ademais, esta amostra apresentou a

menor área de superfície, devido ao crescimento e coalescência das partículas resultantes, portanto há menos sítios ativos disponíveis para a redução da molécula de água.

Por outro lado, os fotocatalisadores sintetizados a 900 e 1000 °C apresentaram atividade fotocatalítica semelhantes, com destaque para o STO obtido a 1000 °C. A semelhança entre a atividade fotocatalítica destes fotocatalisadores possivelmente recai no fato de que ambos apresentam concentrações próximas de defeitos eletrônicos do tipo Ti^{3+} . Contudo, a presença de vacâncias de oxigênio é mais pronunciada no STO tratado termicamente a 1000 °C, sendo estas frequentemente atribuída a ganhos fotocatalíticos para o STO. (133) Adicionalmente, a maior cristalinidade do STO sintetizado a 1000 °C em comparação ao sintetizado a 900 °C, também pode ser um fator decisivo para o seu melhor desempenho fotocatalítico.

A concentração de massa na solução, bem como de agente de sacrifício (metanol), são fatores fundamentais para obter o máximo potencial fotocatalítico da configuração experimental empregada. Sendo assim, a Figura 27 apresenta o estudo da concentração de fotocatalisador em 50 ml de solução aquosa e a influência da concentração de metanol na produção de H_2 .

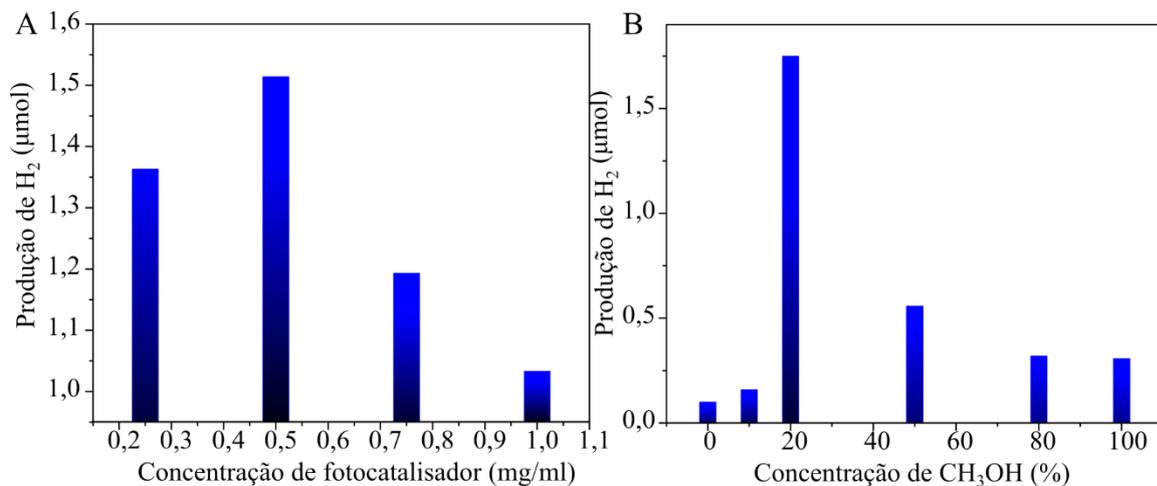


Figura 27 - Otimização da concentração de massa e metanol, utilizando o STO sintetizado a 1000 °C por 10 horas e intensidade de irradiação de 300 mW cm^{-2} com filtro AM 1.5G. A) Produção de H_2 acumulada por 4 horas, utilizando diferentes concentrações de fotocatalisador em 50 ml de solução aquosa contendo 20 vol% de metanol. B) Produção de H_2 acumulada por 4 horas, utilizando 25 mg de fotocatalisador disperso em água pura e soluções aquosas contendo diferentes concentrações de metanol.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base na Figura 27 A, é possível notar que o aumento da concentração de fotocatalisador na solução foi responsável por aumentar a produção de H_2 , chegando em um valor ótimo com concentração de $0,5 \text{ mg ml}^{-1}$. Esta concentração de fotocatalisador, na geometria cilíndrica do reator, é a que melhor permite a penetração da irradiação luminosa ao longo do comprimento do reator, de modo que sua absorção pelo STO seja maximizada. Por outro lado,

concentrações acima da ótima, resultam em significativa perda fotocatalítica, possivelmente resultante do bloqueio de luz pelo excesso de partículas suspensas, resultando em menos partículas com incidência de luz em sua superfície.

A concentração de metanol também possui forte influência na capacidade do STO de produzir H_2 , conforme apresentado na Figura 27 B. Com concentração fixa de 0,5 mg/ml de fotocatalisador, foi variado a concentração de metanol de 0 até 100 % (v/v), no qual a produção de H_2 foi significativamente acrescida com a adição de metanol, até uma condição ótima com 20 % do volume da solução. Valores acima da condição ótima podem ser responsáveis por saturar a superfície do fotocatalisador, e conseqüentemente, reduzir a adsorção de moléculas de água. Este resultado também indica que a maior fração da produção de H_2 é resultante da redução da água e não da oxidação do metanol.

Embora o STO exiba atividade fotocatalítica para produção de H_2 , conforme observado acima, é esperado que este semicondutor apresente típicas limitações, como elevada taxa de recombinação de cargas fotogeradas, mesmo com o uso de agentes de sacrifício. (9,134) Sendo assim, como estratégia adotada neste trabalho para reduzir a recombinação de cargas fotogeradas, foi adotado uso de molibdênio como dopante, conforme será abordado nas próximas seções.

5.2 O $SrTiO_3$ dopado com Mo^{6+}

5.2.1 Caracterização estrutural e morfológica

Levando em consideração os resultados obtidos na seção anterior, a condição de preparo do STO em todas as etapas seguintes deste trabalho será de 1000 °C por 10 h. A obtenção do STO dopado com íons de Mo^{6+} ($Mo:STO$), se deu em um processo de uma única etapa, utilizando a síntese de sal fundido, de modo análogo ao STO puro, com a adição do óxido de molibdênio (MoO_3). Com o objetivo de investigar o efeito da inserção de dopante na matriz cristalina do STO, foram realizadas medidas de DRX, cujos padrões de difração estão apresentados na Figura 28. Conforme pode ser verificado, todas as amostras dopadas apresentam uma única fase cristalina, atribuída a estrutura cúbica do $SrTiO_3$, indicando que a inserção do Mo^{6+} como dopante, não induziu a formação de fases cristalinas secundárias.

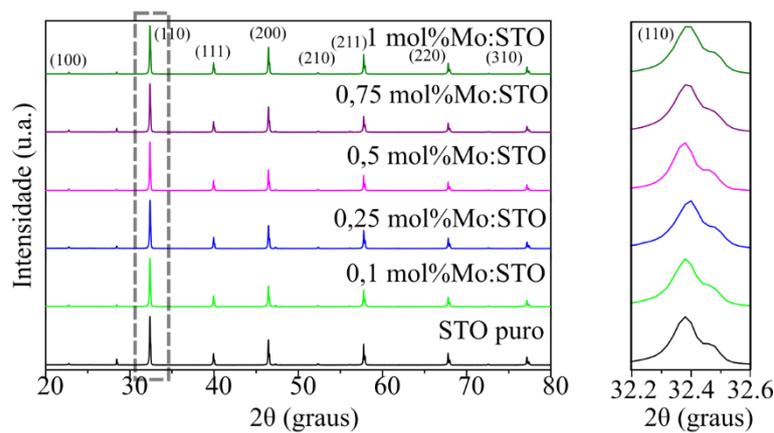


Figura 28- Padrão de difração de raios X do SrTiO_3 puro e dopado com Mo^{6+} em concentrações entre 0 e 1 mol%. Em destaque, pico de difração (1 1 0) do SrTiO_3 .

Fonte: Elaborada pelo autor

O Mo^{6+} , devido ao seu raio iônico ser próximo ao do Ti^{4+} , é tipicamente apontando como um dopante substitucional no sítio do Ti, em compostos como o SrTiO_3 ou TiO_2 . (16,135-136) Apesar de não formar estruturas cristalinas secundárias, a inserção de átomos dopantes, mesmo em baixas concentrações, na estrutura cristalina de um material, pode causar ligeiras distorções na rede cristalina, resultando em pequenos deslocamentos dos picos de difração. Sendo assim, para analisar a ocorrência do deslocamento dos picos de difração do STO, após a inserção do Mo^{6+} como dopante, as medidas de DRX foram realizadas utilizando o Si cristalino como padrão interno, a fim de calibrar os difratogramas obtidos, com base no pico (1 1 1) do Si. O recorte na Figura 28 referentes aos picos de difração (1 1 0) do STO puro e dopado com Mo^{6+} não apresentou deslocamento perceptível, possivelmente devido à baixa concentração do dopante e pela proximidade entre os raios iônicos do Mo^{6+} e Ti^{4+} , tornando a detecção dos deslocamentos fora da sensibilidade da técnica utilizada. Por fim, com o objetivo de avaliar a influência da inserção do dopante na morfologia do STO, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura do conjunto de amostras dopadas, conforme apresentada na Figura 29.

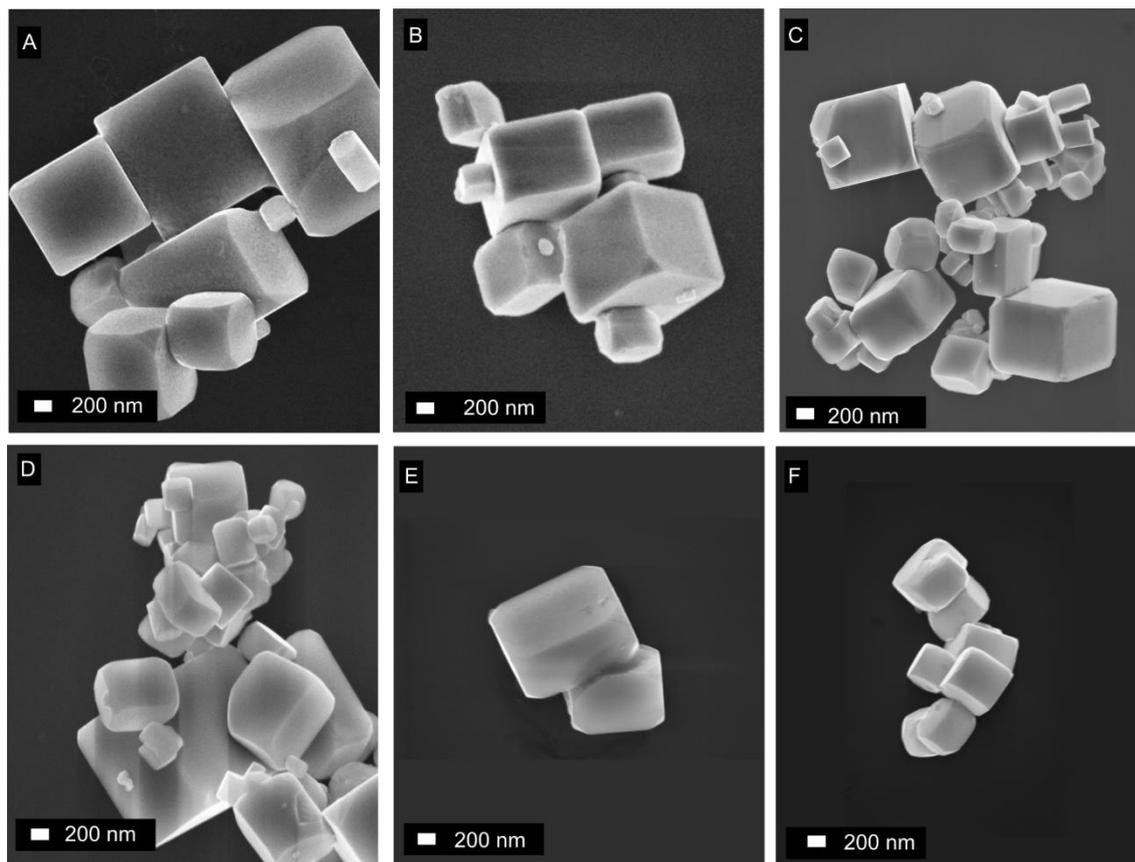


Figura 29- Imagens de MEV do SrTiO₃ puro e dopado com Mo com concentração de 0 mol% (A), 0,1 mol% (B), 0,25 mol% (C), 0,5 mol% (D), 0,75 mol% (E) e 1 mol% (F).

Fonte: Elaborada pelo autor

Imagens de MEV não mostraram modificações morfológicas no STO induzidas pelo uso de Mo⁶⁺ como dopante, no qual todas as amostras apresentaram morfologia cúbica com tamanho em torno de 800 nm, mesmo a amostra com mais alta concentração de dopante, conforme apresentado na Figura 29.

5.2.2 Propriedades eletrônicas e ópticas do Mo:SrTiO₃

A técnica de XPS foi empregada para investigar a influência do Mo⁶⁺ nas propriedades eletrônica de superfície do STO. Inicialmente foi realizado uma varredura no intervalo de 0 até 1200 eV, a fim de verificar o sinal dos principais elementos que compõe a amostra avaliada, conforme apresentado na Figura 30. Novamente podemos destacar a ausência do sinal do cloro, indicando o sucesso na remoção do sal utilizado no processo de síntese. No espectro *survey* foi observado a presença dos sinais do C 1s, O 1s, Ti 2p e Sr 3d, como esperado, dada a composição do SrTiO₃.

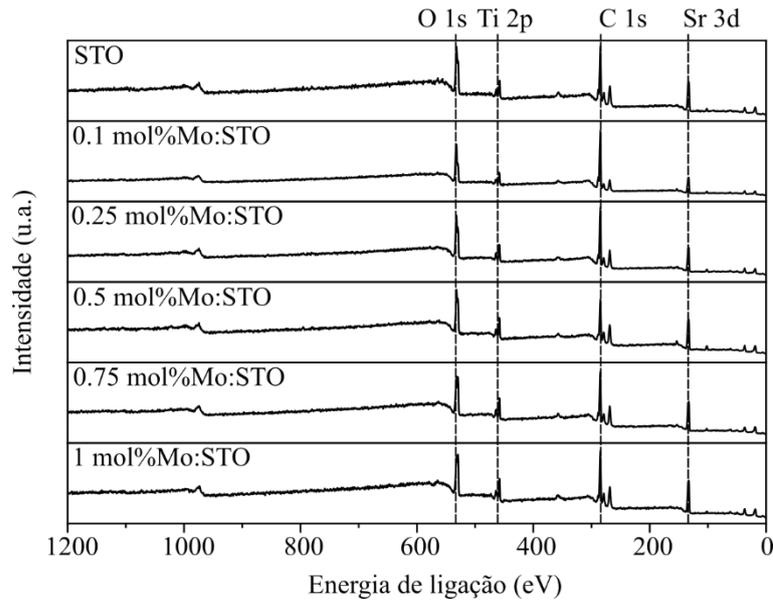


Figura 30- Espectro de XPS *survey* do SrTiO₃ puro e dopado com Mo⁶⁺ em diferentes concentrações.

Fonte: Elaborada pelo autor

A partir do espectro *survey* foi possível quantificar a presença do molibdênio na superfície do STO, conforme apresentado na Tabela 4. A proximidade entre as concentrações nominais de molibdênio e quantificada via XPS, são um forte indicativo da homogeneidade do dopante bem como do sucesso de sua incorporação no STO. Caso o dopante não tenha tido sido incorporado na estrutura do STO, seriam formadas estruturas de MoO₃ na superfície do material, resultando em uma concentração superficial de Molibdênio expressivamente superior a concentração nominal.

Tabela 4- Concentração de molibdênio nas amostras de X mol% Mo:STO (X = 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 e 1) determinado por XPS.

Amostra	Concentração superficial de Molibdênio (at%)
0.1 mol% Mo:STO	<0.00
0.25 mol% Mo:STO	0.39
0.5 mol% Mo:STO	0.54
0.75 mol% Mo:STO	0.81
1 mol% Mo:STO	0.94

Fonte: Elaborada pelo autor

Dopantes de valência superior ao elemento que será substituído, como o Mo^{6+} no sítio do Ti^{4+} , no STO, são apontados como responsáveis pela formação de defeitos eletrônicos e consequentemente formação de sítios de recombinação de cargas, especialmente em altas concentrações (14). Sendo assim, para investigar a dependência da concentração de defeitos eletrônicos do tipo Ti^{3+} , com a inserção de Mo^{6+} como dopante no STO, foram coletados os espectros de XPS alta resolução do Ti 2p das amostras dopada, conforme apresentado na Figura 31.

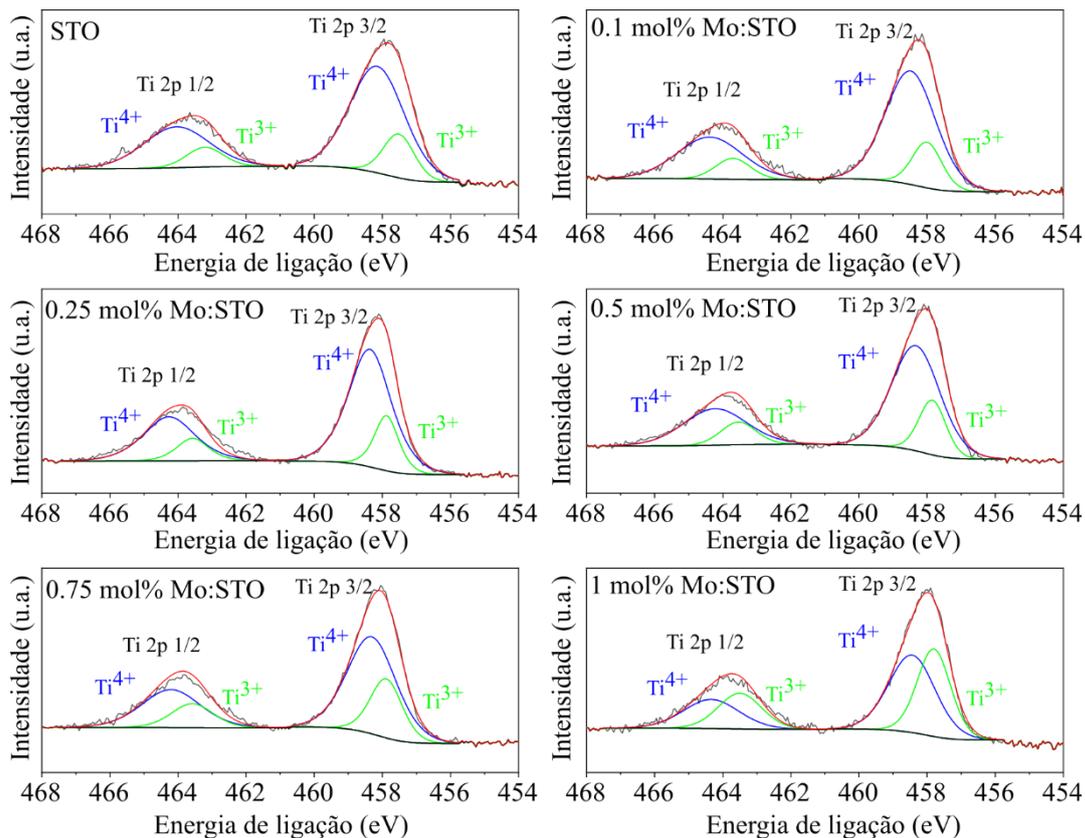
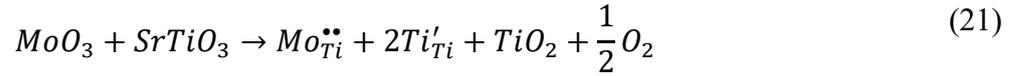


Figura 31- Espectro de XPS de alta resolução do Ti 2p das amostras de SrTiO_3 pura e dopada com Mo^{6+} em diferentes concentrações.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base no apresentado na Figura 31, os espectros de XPS de alta resolução do Ti 2p, foram deconvoluídos em dois pares de dubletos, sendo estes atribuídos ao Ti^{4+} presente na estrutura do SrTiO_3 (Ti $2p_{3/2}$ em 458,4 eV e Ti $2p_{1/2}$ em 464,3 eV) e a defeitos eletrônicos do tipo Ti^{3+} (Ti $2p_{3/2}$ em 457,8 eV e Ti $2p_{1/2}$ em 463,5 eV) (15,129). Com o aumento na concentração de Mo como dopante, a intensidade da componente associada ao Ti^{3+} também aumentou, sugerindo então que o dopante suscitou a formação de defeitos eletrônicos. Sendo assim, a formação de Ti^{3+} pode ser associada a dopagem aliovalente com o Mo^{6+} , formado pelo balanço de cargas após a adição do dopante, como representado na notação de Kröger-Vink, na equação 21.



De acordo com a equação 21, cada substituição de Ti^{4+} por íons de Mo^{6+} , resultará na redução de duas outras espécies de Ti^{4+} para Ti^{3+} . Esta intrínseca relação foi confirmada a partir da quantificação da concentração de Ti^{3+} na superfície do Mo:STO, conforme apresentado na Figura 32. Para baixas concentrações de dopantes como 0,1 e 0,25 mol%, o aumento da presença de espécies de Ti^{3+} não foi expressivo, por outro lado, altas concentrações de dopantes $> 0,5$ mol%, resultaram em um significativo crescimento na concentração de espécies de Ti^{3+} , em acordo ao esperado pela equação 21.

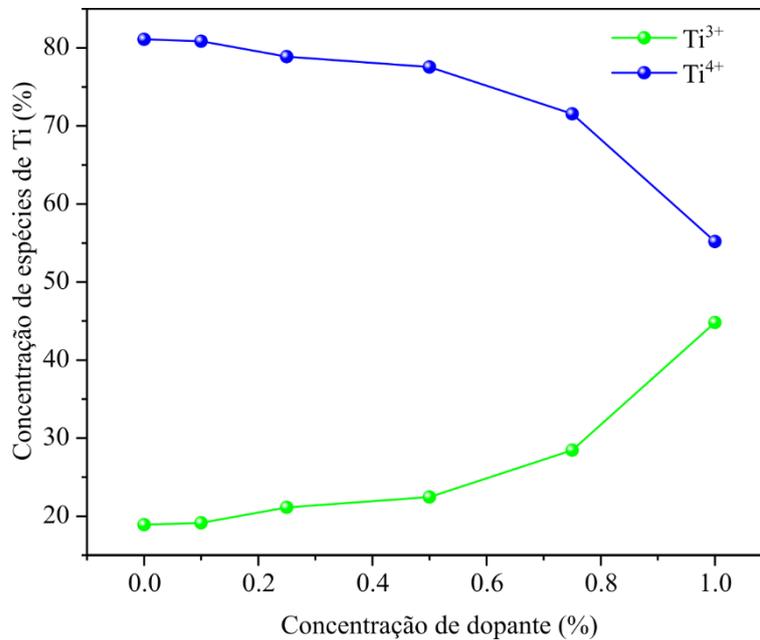


Figura 32- Concentração de espécies de Ti^{4+} e Ti^{3+} quantificado por XPS, na superfície do $SrTiO_3$ puro e dopado com Mo em diferentes concentrações.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os espectros de XPS de alta resolução do O 1s para as amostras dopadas, foram deconvoluídos em 4 componentes com as mesmas energias de ligação das observadas para o STO puro, conforme pode ser verificado na Figura 33. Apesar das semelhanças dos espectros, a razão entre as concentrações de V_O e oxigênio estrutural apresentaram significativa mudança. Sendo assim a Tabela 5 apresenta estes valores.

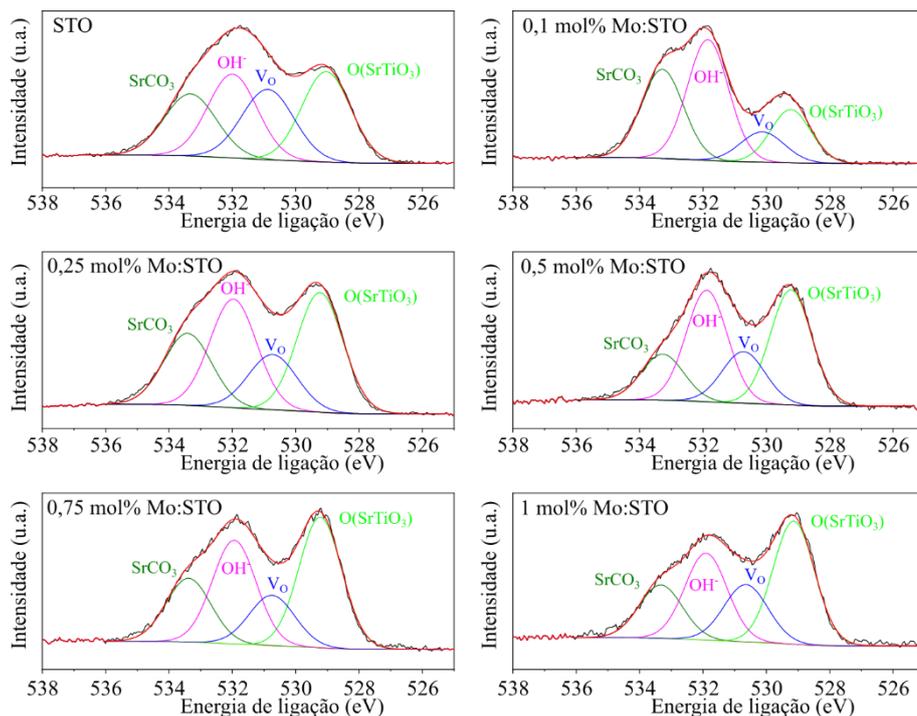


Figura 33- Espectro de XPS de alta resolução do O 1s do SrTiO₃ puro e dopado com Mo em diferentes concentrações.

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 5- Concentração de V_O relativa a concentração de oxigênio estrutural do SrTiO₃ puro e dopado com Mo⁶⁺ em diferentes concentrações.

Amostra	Razão V _O /O(SrTiO ₃)
STO	0,8
0,1 mol% Mo:STO	0,6
0,25 mol% Mo:STO	0,5
0,5 mol% Mo:STO	0,4
0,75 mol% Mo:STO	0,4
1 mol% Mo:STO	0,4

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base na tabela 5, é possível verificar que a adição do dopante reduziu ligeiramente a concentração de V_O na superfície do STO, podendo este comportamento ser responsável por manter a concentração de Ti³⁺ em torno de 20 %, para o conjunto de amostra dopada com baixas concentrações de dopantes (0,1 e 0,25 mol%).

O Espectro de XPS de alta resolução do Mo 3d, exibiu apenas um único par de dubletos, com energia de ligação em 232,3 eV (Mo 3d_{5/2}) e 235,5 eV (Mo 3d_{3/2}), atribuído ao Mo⁶⁺ (137), conforme apresentado na Figura 34. Este resultado indica que o dopante foi incorporado com o estado de oxidação inicial, sem sofrer processos de redução durante a síntese do Mo:STO. As

demais composições do STO dopado com Mo^{6+} , exibiram o mesmo comportamento, sendo assim o espectro na Figura 34 é representativo para todos os sistemas dopados.

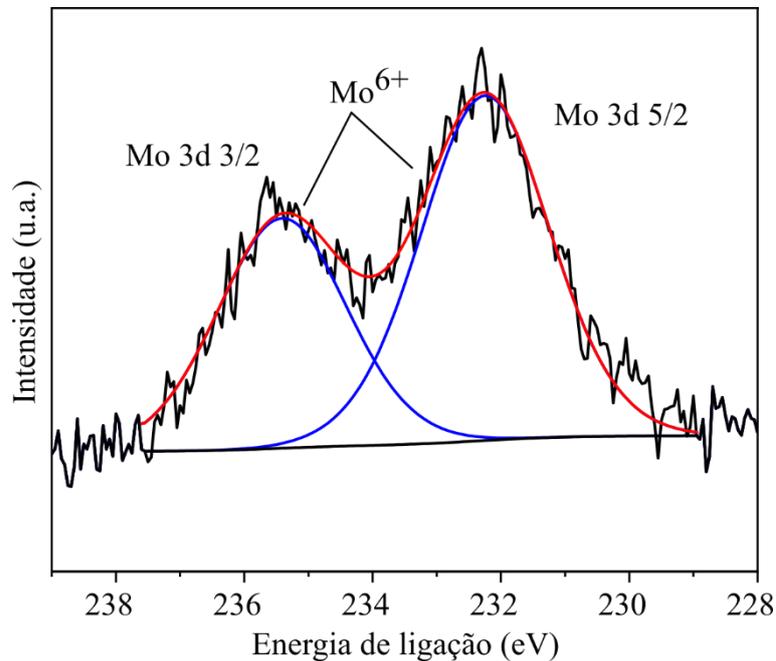


Figura 34- Espectro de XPS de alta resolução do Mo 3d do 0,25 mol% Mo:STO.

Fonte: Elaborada pelo autor

Por fim, a análise da posição da banda de valência com relação ao nível de Fermi com base em resultados de XPS foi realizada e apresentada na Figura 35. Neste caso, foram realizadas medidas de XPS em um intervalo de energia entre 10 eV até -4 eV, no qual naturalmente não há sinal de fotoelétrons com energia inferior a 0 eV. A posição da banda de valência com relação ao nível de Fermi é estimada a partir da regressão linear do primeiro sinal de fotoelétrons próximo a 0 eV. Para o STO puro, a banda de valência está localizada em 1,76 eV com relação ao nível de Fermi, em acordo ao tipicamente reportado na literatura para o STO (15,133). Após a adição de Mo^{6+} como dopante, foi possível verificar um ligeiro deslocamento de 0,1 eV para maior energia, posicionando a banda de valência a 1,86 eV com relação ao nível de Fermi. Este tipo de deslocamento é decorrente da dopagem com elementos doadores, como é o caso do Mo^{6+} , haja vista que são formados estados eletrônicos próximos a banda de condução.

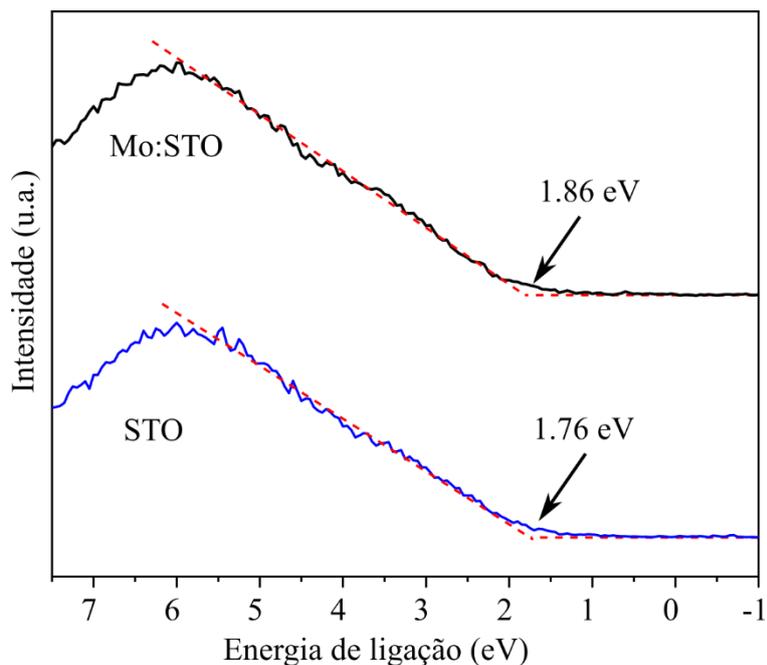


Figura 35- Determinação da posição da banda de valência do STO e 0,25 mol% Mo:STO, relativo ao nível de Fermi, por XPS.

Fonte: Elaborada pelo autor

Buscando compreender mais profundamente a influência do Mo^{6+} na estrutura eletrônica do STO, foram conduzidas simulações teóricas da estrutura de bandas do STO e Mo:STO por DFT, cujos resultados estão dispostos na Figura 36. De acordo com a estrutura de bandas simulada do STO, foi verificada uma transição eletrônica indireta (R- Γ) entre a banda de valência e condução com valor de *bandgap* de 3,59 eV, ligeiramente maior do que o observado experimentalmente. A densidade de estados (do inglês DOS), como esperado, aponta que a banda de condução do SrTiO_3 é composta majoritariamente por orbitais do O, enquanto a banda de condução é composta majoritariamente por orbitais do Ti.

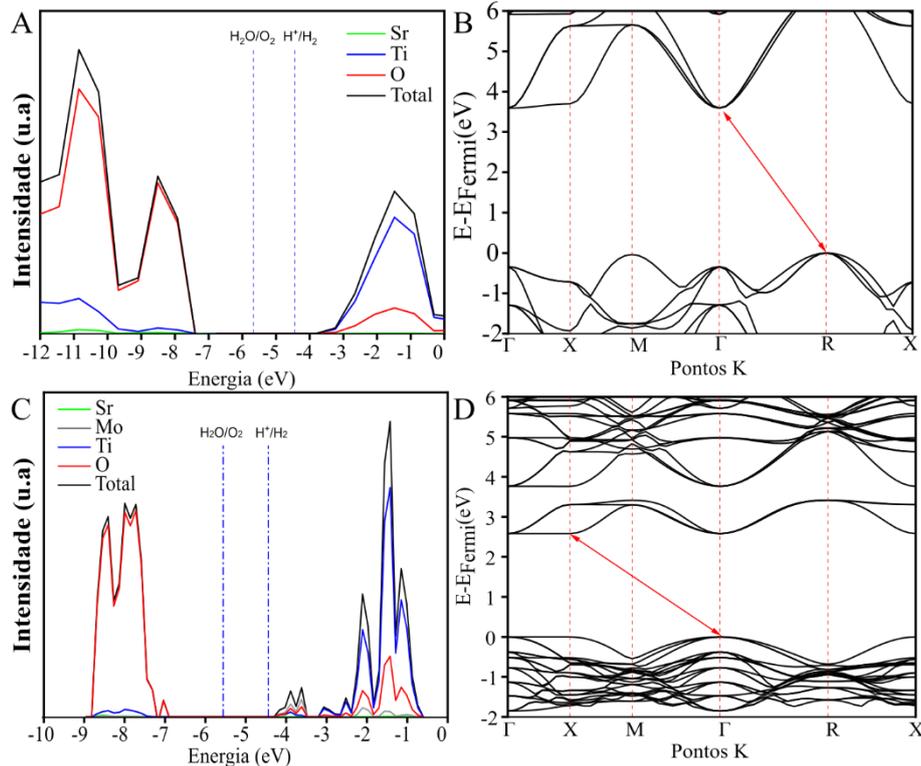


Figura 36- A) densidade de estados do SrTiO₃; B) estrutura de bandas do SrTiO₃; C) densidade de estados do Mo:SrTiO₃; D) estrutura de bandas do Mo:SrTiO₃.

Fonte: Elaborada pelo autor

Após a dopagem do STO com Mo⁶⁺, a densidade de estados observada apresentou a formação de um nível eletrônico isolado próximo a banda de condução, devido majoritariamente aos orbitais do Mo. A formação deste estado eletrônico pode ser responsável pelo deslocamento no nível de Fermi observado nos resultados de XPS, além de possivelmente estarem relacionados a absorção de luz visível. A adição de Mo⁶⁺, de acordo com a estrutura de bandas simulada, foi responsável por reduzir o valor de *bandgap* para 2,6 eV, a partir de uma transição indireta (G – X). Esta expressiva redução no valor de *bandgap* pode ser atribuído a limitações do modelo adotado, e devido a elevada concentração de dopante utilizado na simulação (~12%), a fim de reduzir o custo computacional.

Por fim, com o objetivo de investigar a influência dos estados eletrônicos intermediários atribuídos ao Mo, nas propriedades ópticas do STO, foram realizadas medidas de reflectância difusa, na região UV-Vis, do conjunto de amostras dopadas, conforme apresentado na Figura 37. De modo geral, os espectros de reflectância difusa apresentaram uma queda acentuada de intensidade em valores de comprimento de onda abaixo de 370 nm, semelhante ao observado para o STO puro. Adicionalmente, com o aumento da concentração de dopante, foi possível observar a

formação de uma banda de absorção na região de comprimento de onda entre 500 e 800 nm, que podem estar relacionadas aos estados eletrônico intermediários previstos teoricamente.

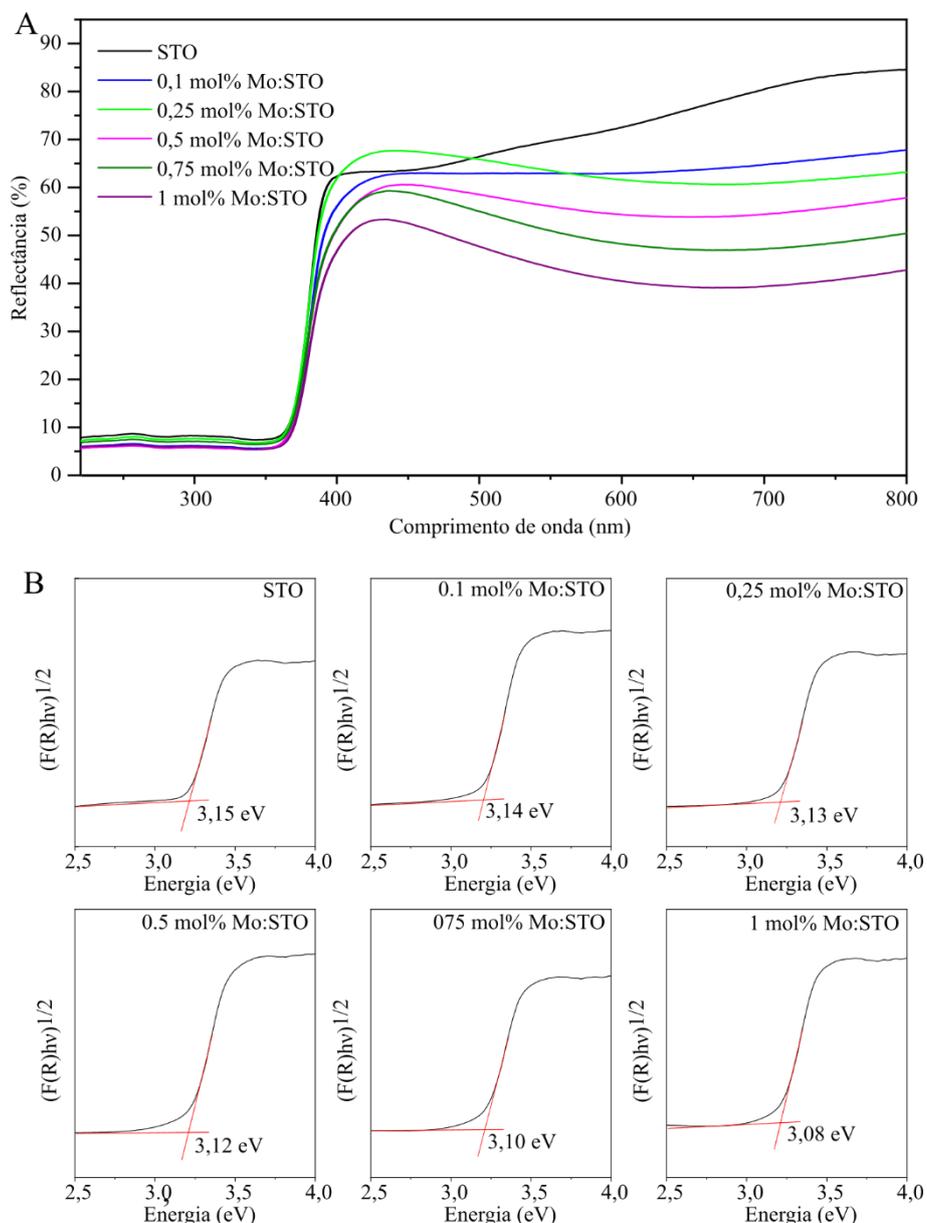


Figura 37- A) Espectro de reflectância difusa do STO puro e dopado com Mo em diferentes concentrações. B) Determinação do *bandgap* óptico pelo método de Tauc.

Fonte: Elaborada pelo autor

A estrutura de bandas simulada do Mo:STO, sugere que este dopante, pode atuar na redução do valor de *bandgap* óptico do STO, sendo assim, foi estimado experimentalmente o valor de *bandgap* do conjunto de amostras dopadas. A função de Kubelka-Munk foi utilizada para obter correlação com o coeficiente de absorção óptico das amostras analisadas e posteriormente aplicá-lo ao método de Tauc. Os valores de *bandgap* encontrados, variam de 3,15 eV para o STO puro até 3,08 eV para o 1 mol% Mo:STO. Dentro das concentrações avaliadas, apesar da tendência de

redução, o dopante não foi efetivamente responsável por reduzir o *bandgap* óptico do STO, embora os estados eletrônicos intermediários possam ser fotoativos sob luz visível.

A fim de verificar a influência da adição do Mo como dopante no STO, no tocante a supressão da recombinação de cargas fotogeradas, foi adotado a técnica de fotoluminescência. O sinal de fotoluminescência é formado pelo relaxamento eletrônico de elétrons excitados, para níveis de menor energia ou para o estado fundamental. (138) Sendo assim, esta técnica é uma interessante ferramenta para avaliar o processo de recombinação de elétrons e buracos fotogerados em materiais semicondutores. (138)

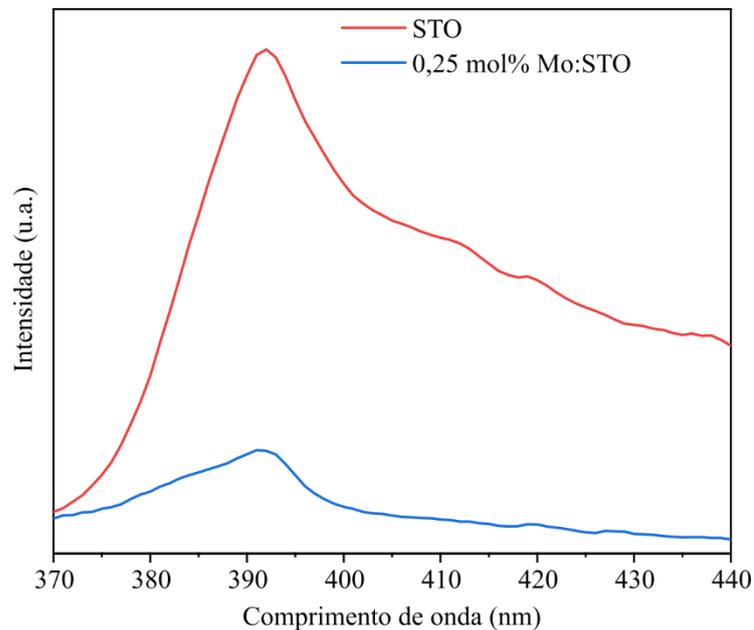


Figura 38- Espectro de fotoluminescência do STO e 0,25 mol% Mo:STO obtido com excitação monocromática de 350 nm.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base na Figura 38, as amostras STO e 0,25 mol% Mo:STO apresentam espectros de fotoluminescência com perfil semelhante, com um pico de emissão em torno de 395 nm associado a recombinação radiativa de elétrons e buracos fotogerados. Apesar da semelhança entre os espectros, após a adição do Mo foi observado uma significativa redução no sinal de fotoluminescência, indicando redução do processo de recombinação de elétrons e buracos fotogerados. (138-140) Sendo assim, a adição do Mo no STO como dopante, está associado a supressão da recombinação de cargas, o que pode impactar positivamente na atividade fotocatalítica deste semicondutor.

A próxima seção será destinada a investigar a influência das modificações eletrônicas impostas pela adição do Mo como dopante na atividade fotocatalítica, para produção de H₂, do STO.

5.2.3 Estudo da atividade fotocatalítica do Mo:STO

Com o objetivo de investigar a influência da inserção de Mo^{6+} como dopante no STO, com respeito a sua atividade fotocatalítica para produção de H_2 , foram conduzidos experimentos de fotólise da água. Como descrito na seção anterior, estes experimentos foram realizados, utilizando 25 mg de fotocatalisador, disperso em 50 ml de solução aquosa contendo 20 vol% de metanol e irradiação por um simulador solar (lâmpada de Xe equipada com filtro AM 1.5G) com intensidade de 300 mW cm^{-2} . A Figura 39 apresenta os resultados obtidos para evolução temporal de H_2 utilizando o STO puro e dopado com Mo em diferentes concentrações.

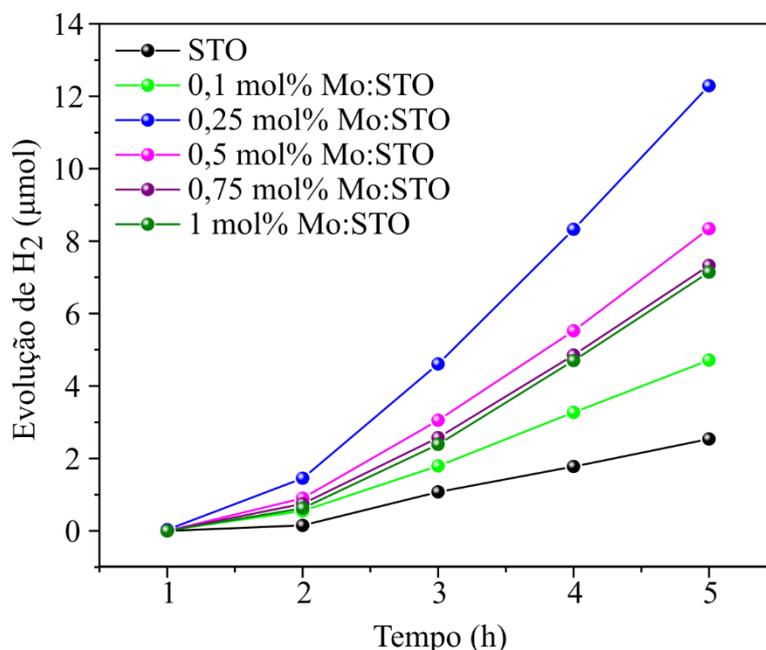


Figura 39- Evolução de H_2 utilizando 25 mg de X Mo:STO (X= 0, 0,1 mol%, 0,25 mol%, 0,5 mol%, 0,75 mol%, 1 mol%) suspenso em solução aquosa com 20 vol% de metanol e irradiado por uma lâmpada de Xe de 300 W equipado com um filtro AM 1.5G com potência de irradiação de 300 mW cm^{-2} .

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base no observado na Figura 39, a atividade fotocatalítica para produção de H_2 do STO foi fortemente influenciada pela presença do Mo^{6+} , levando ao aumento na taxa de evolução de H_2 , especialmente para baixas concentrações, como 0,1 e 0,25 mol%. A comparação entre as atividades fotocatalíticas do conjunto de amostras dopadas aponta a concentração de 0,25 mol% de Mo, como a ideal para o sistema estudado neste trabalho. Em comparação ao STO puro cuja produção de H_2 após 5 h foi de aproximadamente $2,3 \mu\text{mol}$, o 0,25 mol% Mo:STO apresentou atividade fotocatalítica 6 vezes maior, para produção de H_2 , com produção total após 5 h de irradiação de $13 \mu\text{mol}$.

O ganho fotocatalítico do conjunto de amostras dopadas com Mo, em especial com concentração de 0,25 mol% pode ser fortemente relacionado a redução da recombinação de elétrons e buracos fotogerados, conforme observado pela queda da intensidade do sinal de fotoluminescência, resultando em mais portadores de cargas disponíveis para as reações de oxirredução. Apesar de todas as amostras dopadas exibirem maior atividade fotocatalítica em comparação ao STO puro, é possível verificar uma clara redução na taxa de evolução de H₂ com o aumento da concentração de dopante (valores acima de 0,5 mol%). Este comportamento pode ser associado ao excesso de Ti³⁺ na superfície dos fotocatalisadores com alta concentração de dopante, ocasionando a formação de centros de recombinação de cargas.

Apesar do ganho fotocatalítico associado a inserção de Mo⁶⁺ na estrutura do STO, é esperado que este fotocatalisador ainda sofra de baixa transferência de cargas e expressiva recombinação de elétrons e buracos fotogerados, mesmo que apresente valores melhores que o STO puro. Sendo assim, é fundamental combinar a dopagem com outras estratégias que auxiliem a reduzir a recombinação de elétrons e buracos além de melhorar a transferência destas cargas, como é o caso dos cocatalisadores. Nesta perspectiva, a próxima seção irá tratar da deposição de nanopartículas de níquel sobre o Mo:STO e sua influência na atividade fotocatalítica deste fotocatalisador.

5.3 Deposição de cocatalisadores sobre o Mo:SrTiO₃

5.3.1 Deposição de NiO@Ni(OH)₂

Nanopartículas de níquel foram depositadas sobre o STO e 0,25 mol% Mo:STO, pela técnica de pulverização catódica, modificada para substratos em pó. Vale destacar, que devido a deposição por pulverização catódica ser tipicamente realizada sobre substratos planares, as soluções tecnológicas para o seu uso em substratos em forma de pó não são comerciais. Sendo assim, neste trabalho, foi acoplado ao porta amostras um sistema ressonante, a fim de manter a constante agitação do substrato durante a deposição, evitando o acúmulo de material depositado em pequenas porções do substrato, resultando em uma deposição não homogênea. Este sistema foi ostensivamente utilizado para deposição de nanopartículas em substratos na forma de pó, aplicados a reações de fotólise da água, com notórios ganhos fotocatalíticos (61-63,79-80).

Inicialmente, foi realizado uma varredura dos tempos de deposição, a fim de obter a concentração ótima de cocatalisador na superfície do STO, para produção de H₂. Os tempos de deposição empregados foram de 10, 20, 30 e 40 min, tipicamente sobre 200 mg de material. A

Figura 40 apresenta o STO antes e após a deposição de nanopartículas de níquel, no qual é possível notar uma significativa mudança na cor do material, em razão da carga de níquel em sua superfície.

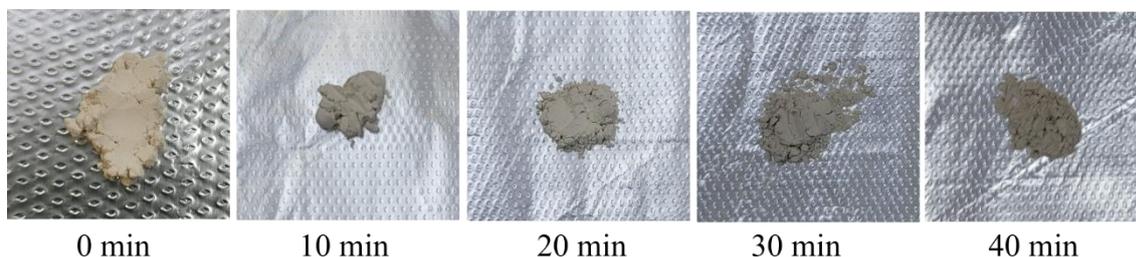


Figura 40- STO antes e depois da deposição de nanopartículas de níquel por pulverização catódica.

Fonte: Elaborada pelo autor

Buscando estudar a morfologia e dispersão das nanopartículas de níquel depositadas via pulverização catódica, foram realizadas imagens de MEV do STO decorado com nanopartículas de níquel e mapeamento EDS conforme apresentado na Figura 41.

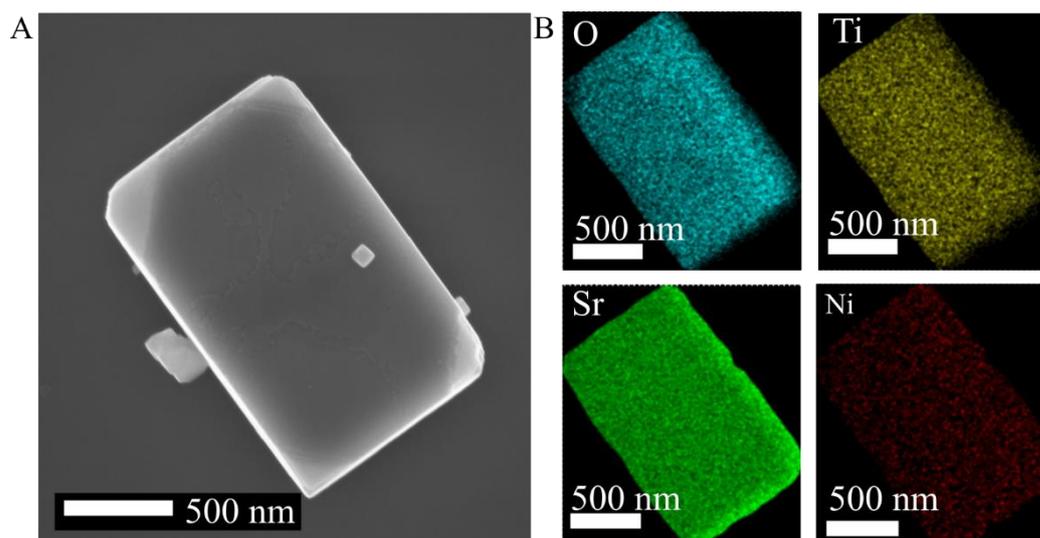


Figura 41- Estudo morfológico e de composição elementar do SrTiO_3 decorado com nanopartículas de níquel depositadas via pulverização catódica durante 30 min. A) Imagens de MEV do SrTiO_3 decorado com níquel; B) Mapeamento EDS do STO decorado com níquel.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base na imagem de MEV apresentada na Figura 41 A, não foi possível distinguir a formação de nanopartículas de níquel. É esperado que as nanopartículas depositadas por pulverização catódica nas condições experimentais empregadas, resultem na formação de estruturas com dimensões de algumas unidades de nm, (61,63) portanto estão fora da resolução da microscopia utilizada. Ademais, podemos destacar que o processo de deposição não induziu modificações morfológicas nos cubos de STO. Quanto ao mapeamento EDS, apresentado na

Figura 41 B, foi possível verificar a presença de níquel ao longo de toda a superfície do STO, confirmando experimentalmente a presença deste cocatalisador bem como a distribuição destas nanopartículas ao longo de toda a superfície do STO. Ademais, com o objetivo de investigar em detalhes a estrutura das nanopartículas de Ni depositadas sobre o STO, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, conforme apresentado na Figura 42.

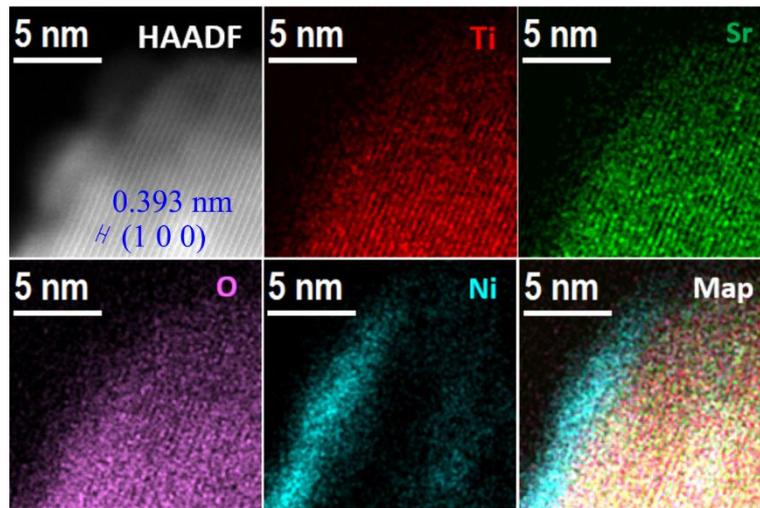


Figura 42- Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução do SrTiO₃ decorado com nanopartículas de níquel e mapeamento de composição elementar.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 42 apresenta imagem de MET do STO decorado com nanopartículas de níquel, no qual é possível verificar uma estrutura principal com alta cristalinidade e distância interplanar de 0,393 nm, correspondente ao plano cristalino (1 0 0) do SrTiO₃, com estrutura cúbica. Adicionalmente, há uma estrutura secundária na superfície do STO, que pode ser atribuído às nanopartículas de níquel depositadas por pulverização catódica. Quanto ao mapeamento de composição elementar, foi possível observar uma distribuição homogênea dos elementos O, Ti e Sr ao longo da amostra, enquanto na superfície, há apenas o sinal associado ao Ni, confirmando que a estrutura secundária observada na superfície corresponde as nanopartículas de níquel. Estas nanopartículas possuem tamanho em torno de 2 nm, como esperado para esta metodologia de deposição (63).

Após otimizar o processo de deposição de nanopartículas de níquel sobre o STO, todos os estudos subsequentes foram realizados utilizando como fotocatalisador substrato o 0,25 mol% Mo:STO (por conveniência passará a ser referido como Mo:STO). A fim de investigar o estado químico das nanopartículas de níquel depositadas na superfície do Mo:STO, foram realizadas medidas de XPS, cujos resultados estão apresentados na Figura 43. Com base no espectro de alta

resolução do Ni 2p, foi possível identificar duas espécies distintas de Ni²⁺, sendo o NiO, associado as componentes com energia de ligação em 854,7 eV (Ni 2p_{3/2}) e 872,2 eV (Ni 2p_{1/2}) e o Ni(OH)₂, em 856,3 eV (Ni 2p_{3/2}) e 872,2 eV (Ni 2p_{1/2}) (141). Embora as nanopartículas de níquel tenham sido depositadas a partir de um alvo de níquel metálico, os resultados de XPS sugerem que este cocatalisador após interagir com a atmosfera ambiente é convertido em uma estrutura mista de NiO@Ni(OH)₂. Este comportamento já foi observado em outros substratos decorados com nanopartículas de níquel, como é o caso do NaTaO₃ (61). Após a análise de XPS das nanopartículas de níquel depositadas via pulverização catódica, identificamos as amostras resultantes como Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂.

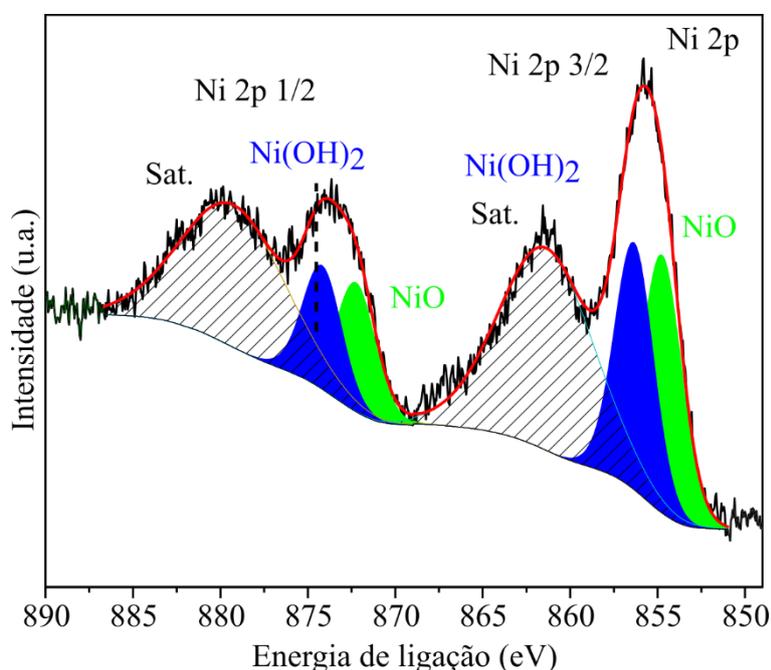


Figura 43- Espectro de XPS de alta resolução do Ni 2p, referente as nanopartículas de níquel depositadas sobre o Mo:STO.

Fonte: Elaborada pelo autor

As duas espécies de Ni²⁺ que foram identificadas por XPS, quando empregadas individualmente, possuem características de cocatalisadores distintas. O NiO, é largamente utilizado como um escavador de buracos, facilitando a reação de oxidação da água ou agente de sacrifício (19,79). O NiO é um semicondutor do tipo p e o STO é um semicondutor do tipo n, sendo assim a heteroestrutura STO/NiO é tipicamente tratada como uma junção p – n, portanto, o equilíbrio de cargas na interface desta junção resulta na formação de um campo elétrico interno, que acelera os buracos fotogerados para a estrutura de NiO, para em seguida serem engajadas em reações de oxidação na superfície do NiO. Por outro lado, o Ni(OH)₂ não possui um mecanismo

de funcionamento claro, embora seja consenso seu emprego como cocatalisador em reações de redução do próton. (22,142-144) Uma proposta de mecanismo aceita para o Ni(OH)_2 como cocatalisador, consiste em os elétrons fotoexcitados na banda de condução do fotocatalisador, reduzirem a espécie Ni(OH)_2 em Ni^0 e em seguida o níquel metálico atuará como um extrator de elétrons e sítio de redução do próton. (22,145-146) Sendo assim, para que o Ni(OH)_2 funcione com cocatalisador, o fotocatalisador substrato deve possuir potencial de redução mais negativo que o de redução do $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}^0$, sendo este de $-0,23 \text{ V vs NHE (pH = 0)}$, no qual o STO possui condições eletroquímicas (22).

Com o objetivo de verificar o comportamento químico do cocatalisador NiO@Ni(OH)_2 , após a reação de fotólise da água, em especial o Ni(OH)_2 , foram realizadas medidas de XPS, do fotocatalisador utilizado, conforme apresentado na Figura 44.

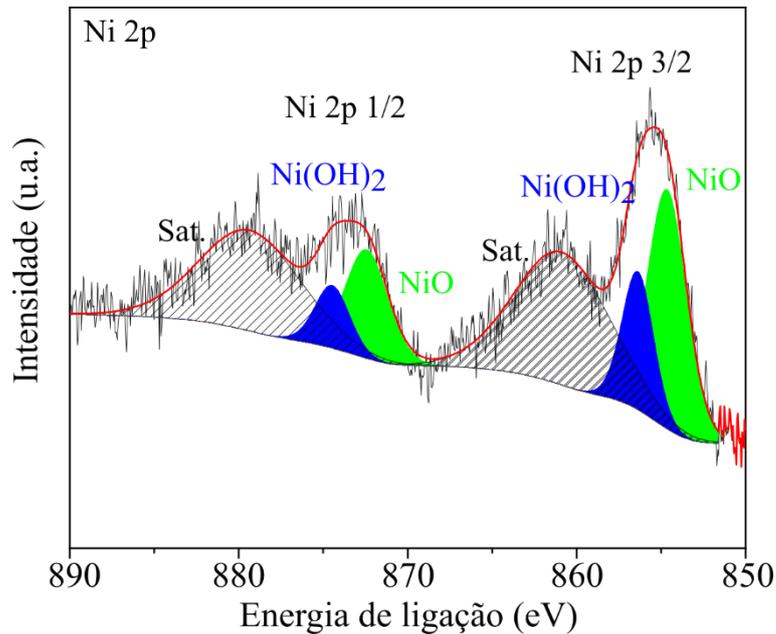


Figura 44- Espectro de XPS de alta resolução do Ni 2p, da amostra 0,25% Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ após 12 horas de reação de fotólise da água para produção de H₂.

Fonte: Elaborada pelo autor

O espectro de alta resolução do Ni 2p do Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ após 12 horas de reação de fotólise da água, ainda apresentou picos associados as espécies de NiO e Ni(OH)₂. Contudo a concentração destas apresentou significativa mudança, no qual, antes da reação a amostra possuía cerca de 51 at% de NiO e 49 at% de Ni(OH)₂ e após a reação, a concentração de NiO aumentou para 68 at% e o Ni(OH)₂ reduziu para 32 at%. Este comportamento pode indicar que a espécie de Ni(OH)₂ foi reduzida para Ni⁰ durante a reação, contudo, em algum ponto desta, foi oxidada para NiO, haja vista que estas partículas estão expostas em ambiente aquoso.

Buscando compreender em detalhes a influência das nanopartículas de NiO@Ni(OH)₂ sobre o fotocatalisador 0,25 mol% Mo:STO, foram construídos, a partir de medidas experimentais diagramas de bandas antes e após a formação da heteroestrutura. Inicialmente medidas de XPS, UV-Vis e análises de Mott-Schottky foram realizadas em cada um dos semicondutores, individualmente. Quanto ao 0,25 mol% Mo:STO, a combinação do valor de *bandgap* óptico de 3,13 eV e a posição da BV de 1,86 eV com relação ao nível de Fermi, confirmam experimentalmente o caráter do tipo n, do Mo:STO sintetizado neste trabalho, haja vista que para este tipo de semicondutor o nível de Fermi está mais próximo à banda de condução. De modo semelhante, foram realizadas medidas de XPS e UV-Vis de filmes de NiO@Ni(OH)₂ depositados via pulverização catódica sobre um substrato condutor de FTO, cujos resultados estão dispostos na Figura 45.

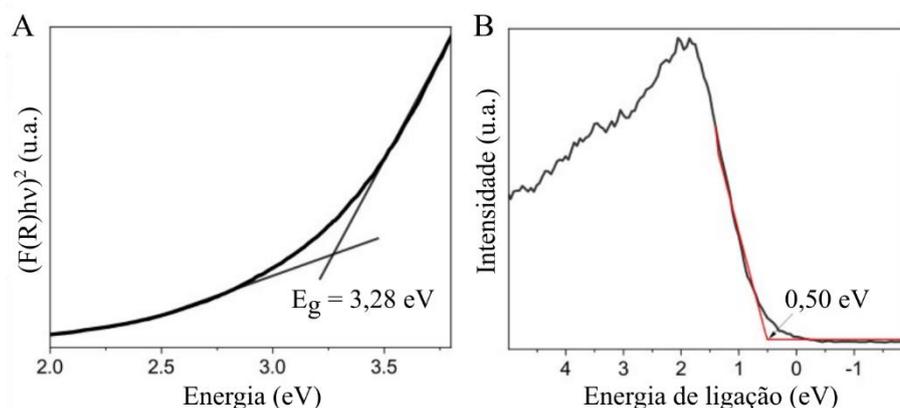


Figura 45- A) determinação do *bandgap* óptico do NiO@Ni(OH)₂ utilizando o método de Tauc. B) determinação da posição da banda de valência do NiO@Ni(OH)₂, por medida de XPS.

Fonte: Elaborada pelo autor

O valor de *bandgap* óptico do NiO@Ni(OH)₂, foi determinado a partir do método de Tauc aplicado a função de Kubelka-Munk, com valor de 3,28 eV. Ademais, a partir da varredura por XPS no intervalo de -4 até 20 eV, foi possível verificar que a BV se encontra a cerca de 0,50 eV em relação ao nível de Fermi. A partir destes dois resultados, é possível concluir que o nível de Fermi se encontra mais próximo da BV, portanto o NiO@Ni(OH)₂ apresenta comportamento de um semicondutor do tipo p.

Como o objetivo de determinar a densidade de portadores de cargas e potencial de banda plana do Mo:STO e NiO@Ni(OH)₂, foram realizadas análises de Mott-Schottky, cujos resultados estão apresentados na Figura 46. No caso do Mo:STO, foi preparado um filme sobre um substrato de FTO, pelo método de *drop cast* utilizando uma solução aquosa contendo 10 mg ml⁻¹ de material.

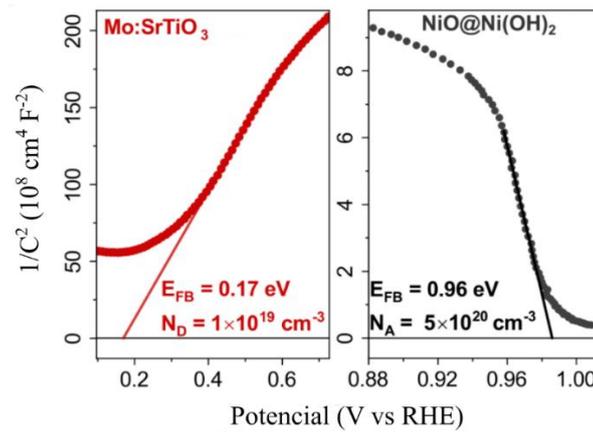


Figura 46 - Análise de Mott-Schottky para os filmes de Mo:STO e NiO@Ni(OH)₂ depositados sobre substrato de FTO.

Fonte: Elaborada pelo autor

A curva de capacitância vs potencial do Mo:STO, a qual foi realizada a análise de Mott-Schottky apresenta coeficiente linear positivo (comportamento típico de semicondutores tipo n), resultando em um potencial de banda plana de 0,17 V vs RHE e concentração de doadores de cargas $N_D = 1,12 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Por outro lado, a análise de Mott-Schottky do NiO@Ni(OH)₂ apresenta coeficiente linear negativo (comportamento típico para semicondutores tipo p), com potencial de banda plana de 0,96 V vs RHE e concentração de aceptores de cargas $N_A = 5,31 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Com base nos resultados de XPS, UV-Vis e Mott-Schottky foi possível construir um diagrama de energia para os dois semicondutores antes do contato físico, assumindo que para os semicondutores isolados, a E_{FB} corresponde a E_F , conforme ilustrado na Figura 47. Este resultado, sugere que a junção p - n Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ possui posicionamento de bandas tipicamente observadas para heterojunções do tipo II, com diferença de energia entre as bandas de valência ΔE_V de 0,57 eV e das bandas de condução ΔE_C de 0,72 eV. Vale destacar que analisar o alinhamento interfacial de bandas entre dois semicondutores, utilizando apenas um modelo de bandas planas construídos isoladamente pode levar a conclusões equivocadas, haja vista que não são levadas em consideração os efeitos físicos que ocorrem na interface entre os semicondutores, como o alinhamento do nível de Fermi, dobramento de bandas e formação de campo elétrico interfacial intrínseco ao equilíbrio de cargas na interface (73,147).

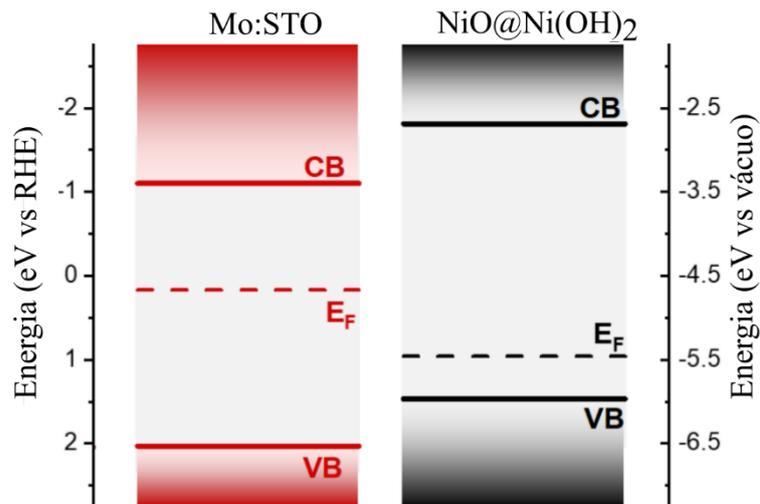


Figura 47- Diagrama de bandas calculado experimentalmente para o Mo:STO e NiO@Ni(OH)₂ antes do contato físico.

Fonte: Elaborada pelo autor

Neste contexto, um modelo que se aproxima do esperado para esta junção p – n, após o equilíbrio, é o modelo de dobramento de bandas clássico (73,148). Com as posições das bandas de valência e condução fixas na interface dos semicondutores, portanto ΔE_c e ΔE_v são invariantes. Este modelo assume que o nível do vácuo assim como o nível de Fermi, nos dois lados da junção se alinhe. Consequentemente, a afinidade eletrônica dos semicondutores deve ser igual antes e depois da junção ($\Delta\chi = q\Delta E_c$). Levando em consideração o conjunto matemático do modelo clássico de dobramento de bandas (apresentado na seção Materiais e Métodos), e os valores de *bandgap*, concentração de portadores de cargas, potencial de banda plana e banda de valência, foi proposto o alinhamento interfacial de bandas após o equilíbrio, conforme apresentado na Figura 48 A.

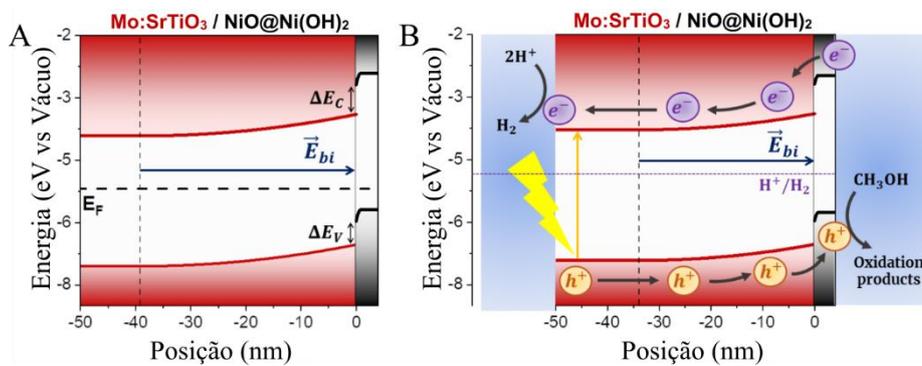


Figura 48- A) Alinhamento interfacial de bandas da heteroestrutura Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂, calculado pelo modelo clássico de dobramento de bandas. B) Análise qualitativa do transporte de cargas na heteroestrutura sob iluminação.

Fonte: Elaborada pelo autor

O alinhamento interfacial de bandas da heteroestrutura, apresentado na Figura 48 A, resulta na formação de uma camada de depleção com as seguintes propriedades: (i) o alinhamento do nível de Fermi na heteroestrutura implica que em situação de equilíbrio há neutralidade de cargas, (ii) há a formação de um potencial elétrico interfacial, definido pela soma das quedas de potenciais nos semicondutores p e n, e (iii) o campo elétrico interfacial aponta em direção do NiO@Ni(OH)₂ a partir do Mo:STO. A camada de depleção no Mo:STO possui extensão de 39,16 nm enquanto no NiO@Ni(OH)₂ possui extensão de 0,82 nm. Este comportamento se deve, a maior concentração de portadores de cargas no lado p ($N_A > N_D$). Estes resultados demonstram que o NiO@Ni(OH)₂ induz uma significativa queda de potencial no Mo:STO (~0,52 V, entre a interface e o interior da amostra), resultando no campo elétrico interfacial, que pode ser utilizado para acelerar as cargas fotogeradas.

Quando esta heteroestrutura é iluminada, ocorrem dois efeitos físicos no alinhamento de bandas na interface: (i) o nível de Fermi é dividido em quase-níveis de Fermi, que estão associados ao fluxo de elétrons e buracos fotogerados, e (ii) o fenômeno de achatamento das bandas atua como um potencial externo que atenua a extensão da região de depleção, devido a presença de cargas fotogeradas. (147) Levando em consideração estes fatores, a Figura 48 B, apresenta um diagrama de bandas qualitativo da heteroestrutura Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ sob irradiação AM 1,5G.

De acordo com este alinhamento de bandas, as cargas fotogeradas nesta heteroestrutura são prontamente separadas pelo campo elétrico interfacial, suprimindo a recombinação de elétrons e buracos fotogerados. Buracos fotogerados são conduzidas para as nanopartículas de NiO@Ni(OH)₂ enquanto elétrons fotogerados migram para a superfície do Mo:STO, participando assim da reação de redução do próton.

A fim de corroborar experimentalmente o uso deste modelo, empregamos o método de Kraut, para avaliar utilizando dados de XPS, a magnitude da diferença de energia entre as banda de condução e valência (ΔE_c e ΔE_v), dos semicondutores após a junção (72-73,149).

A variação de energia entre as bandas de valências do Mo:STO e NiO@Ni(OH)₂ após o contato, foi calculado utilizando como referência a diferença entre a energia de ligação de níveis de caroço e a banda de valência dos dois semicondutores antes do contato bem como a diferença entre a energia de níveis de caroço entre os dois semicondutores na heteroestrutura, conforme apresentado na equação 22.

$$\Delta E_V = (E_{CL}^A - E_V^A) - (E_{CL}^B - E_V^B) + (E_{CL}^B - E_{CL}^A)_{heteroestrutura} \quad (22)$$

Neste contexto, as energias de ligação analisadas antes e depois da formação da heteroestrutura são correspondentes ao Ti 2p_{3/2} e Ni 2p_{3/2}, cujos espectros estão apresentados na Figura 49.

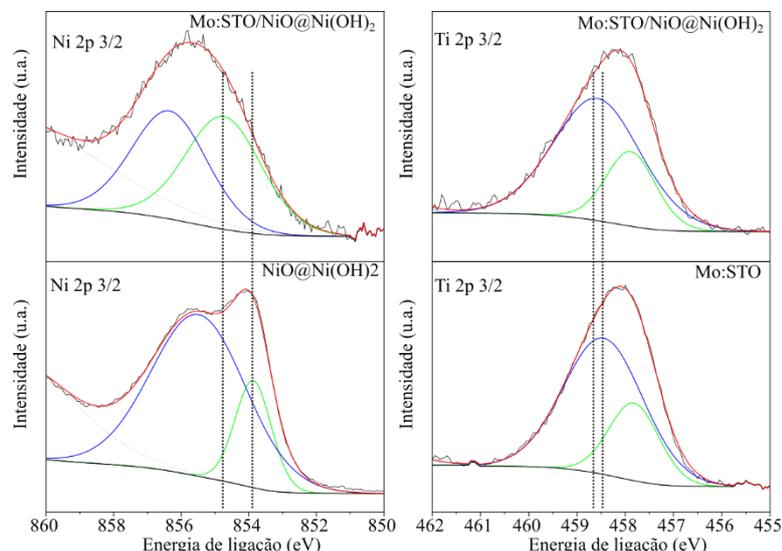


Figura 49- Espectro de XPS de alta resolução do Ti 2p_{3/2} e Ni 2p_{3/2} do 0,25 mol% Mo:STO, NiO@Ni(OH)₂ e 0,25 mol% Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂. As linhas pontilhadas indicam a posição central das componentes associadas ao NiO e Ti⁴⁺.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como é possível verificar na Figura 49, os picos de emissão de fotoelétrons sofrem deslocamentos após a formação da heteroestrutura, sendo uma evidência experimental do alinhamento interfacial de bandas. (150) Para facilitar a visualização da diferença entre as energias de ligações do Ti 2p_{3/2} e Ni 2p_{3/2} antes e após a formação da heterojunção, os valores foram dispostos na Tabela 6.

Tabela 6- Energias de ligação do Ti 2p_{3/2} e Ni 2p_{3/2} do Mo:STO e NiO@Ni(OH)₂ antes e após a formação da heteroestrutura e valores de ΔE_V e ΔE_C após a formação da heteroestrutura.

Material	$E_{Ti,2p_{3/2}}(eV)$	$E_{Ni,2p_{3/2}}(eV)$	$\Delta E_V(eV)$	$\Delta E_C(eV)$
Mo:SrTiO ₃	458,36			
NiO@Ni(OH) ₂		853,87		
Mo:SrTiO ₃ /NiO@Ni(OH) ₂	458,44	854,75	0,55	0,71

Fonte: Elaborada pelo autor

Considerando que a energia da banda de valência do Mo:STO possui energia de 1,86 eV e do NiO@Ni(OH)₂ 0,50 eV em relação ao nível de Fermi, temos pela equação 22, que a diferença entre a energia das bandas de valência destes semicondutores é de 0,55 eV. Ademais, podemos

determinar ΔE_C a partir do valor de ΔE_V e dos valores de *bandgap* de cada um dos semicondutores, conforme descrito na equação 23.

$$\Delta E_C = \Delta E_V + \left(E_G^{NiO@Ni(OH)_2} - E_G^{Mo:STO} \right) \quad (23)$$

No qual, obtemos o valor de 0,71 eV para ΔE_C . A proximidade nos valores de ΔE_V e ΔE_C antes e após a formação da heteroestrutura são um forte indicativo de que esta junção p – n segue a lei da afinidade eletrônica, portanto o modelo clássico de dobramento de bandas pode ser aplicado neste sistema, sem a necessidade de fatores de correção.

Por fim, a espectroscopia de fotoluminescência foi empregada para avaliar experimentalmente, se a deposição de nanopartículas de NiO@Ni(OH)₂, foi responsável por reduzir a recombinação de elétrons e buracos foto gerados. Os espectros de fotoluminescência do Mo:STO e Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ estão apresentados na Figura 50.

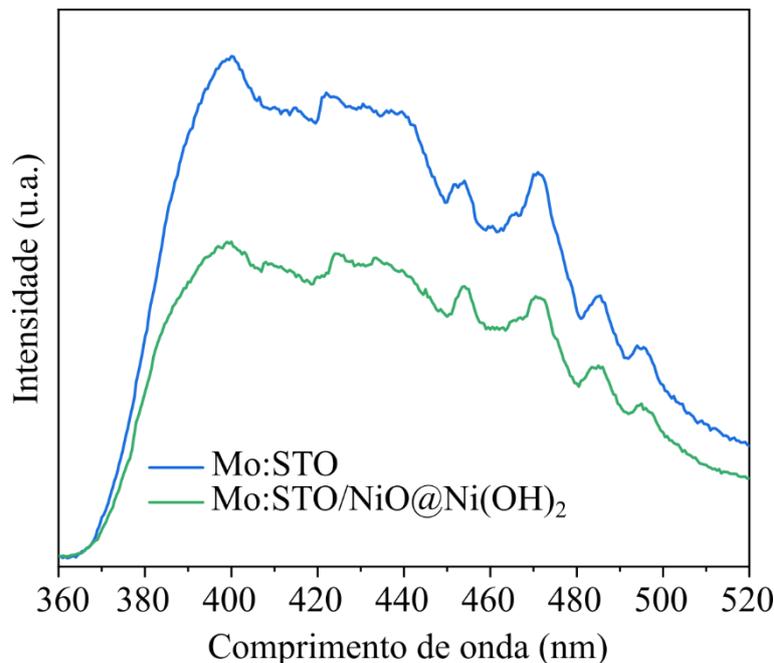


Figura 50- Espectro de fotoluminescência do 0,25 mol% Mo:STO e 0,25 mol% Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ obtido a partir de excitação luminosa em 300 nm.

Fonte: Elaborada pelo autor

O espectro de fotoluminescência na Figura 50 foi coletado sob excitação monocromática de 300 nm. Em ambas as amostras, foi possível notar um máximo de emissão em torno de 400 nm, característico da recombinação de elétrons e buracos do SrTiO₃. A amostra Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ exibiu uma significativa redução na intensidade do sinal de fotoluminescência, indicando a supressão da recombinação de cargas foto geradas, em total acordo com o esperado pelo modelo teórico de alinhamento de bandas. Estas características são

responsáveis por aumentar significativamente a atividade fotocatalítica do fotocatalisador resultante.

Como base nas análises realizadas acima, verificou-se que as nanopartículas de níquel depositadas via pulverização catódica, sobre o Mo:STO, possuem dimensões em torno de 2 nm, composta por NiO e Ni(OH)₂. A heteroestrutura Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ é atribuída a formação de uma junção p – n, cuja simulação do alinhamento de bandas sugere que os buracos fotogerados migram para a estrutura de NiO@Ni(OH)₂ enquanto os elétrons migram para a superfície do Mo:STO. A separação de cargas, prevista teoricamente, é confirmada a partir de medidas de fotoluminescência. Sendo assim, a próxima seção tratará dos efeitos da combinação do cocatalisador NiO@Ni(OH)₂ e do dopante Mo⁶⁺ na atividade fotocatalítica do STO.

5.3.2 Avaliação da atividade fotocatalítica do Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂

Buscando maximizar a atividade fotocatalítica do STO e Mo:STO, foram utilizadas nanopartículas de níquel (NiO@Ni(OH)₂) como cocatalisadores, depositados utilizando a técnica de pulverização catódica. Vale destacar que a deposição de cocatalisadores na superfície de fotocatalisadores tipicamente é acompanhado de um expressivo aumento na atividade fotocatalítica, devido melhor separação de cargas, formação de mais sítios ativos para reações de oxirredução, melhora na cinética de reação, dentre outros. (151) Este aumento é maximizado com o aumento da concentração de catalisador até atingir um ponto máximo, ideal para o sistema avaliado. Concentrações de cocatalisador acima da ideal, pode bloquear a incidência de luz, consequentemente reduzindo a atividade fotocatalítica do fotocatalisador substrato. (151)

Neste contexto, restringindo os parâmetros de potência, atmosfera e pressão de deposição, é possível realizar o controle da quantidade de material depositado apenas ajustando o tempo de deposição. Com o objetivo de obter a concentração ideal de nanopartículas de NiO@Ni(OH)₂, foram realizadas deposições por pulverização catódica, inicialmente sobre o STO puro, com tempo de 10, 20, 30 e 40 min. Os resultados de evolução de H₂ para o STO/NiO@Ni(OH)₂ com diferentes tempos de deposição estão apresentados na Figura 51.

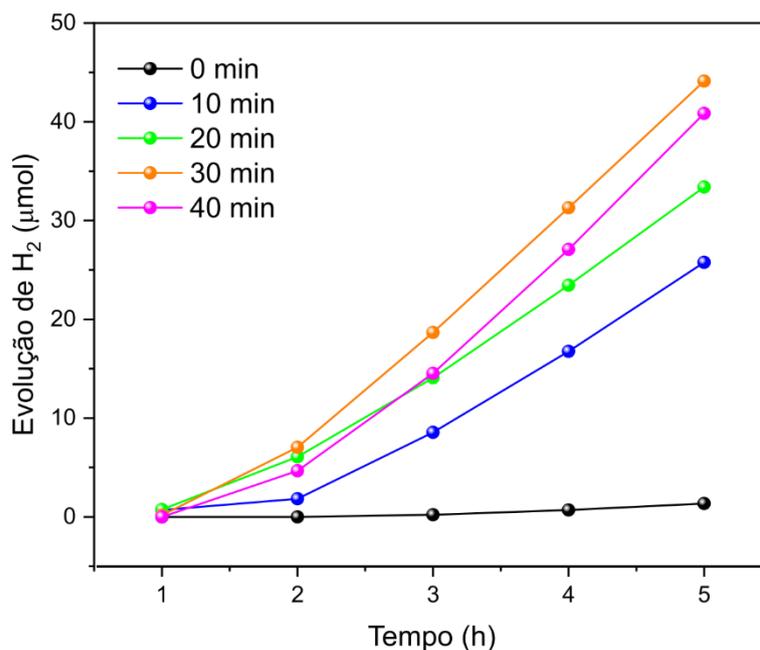


Figura 51- Otimização da concentração de nanopartículas de níquel catalisador, controlando o tempo de deposição via pulverização catódica sobre o STO, para reações de evolução de H₂.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base no observado na Figura 51, é possível verificar um expressivo aumento da atividade fotocatalítica do STO após a deposição de nanopartículas de níquel, culminando em um máximo de aproximadamente $9 \mu\text{mol h}^{-1}$ para 30 min de deposição. Este desempenho fotocatalítico para produção de H₂ corresponde a um aumento de 18 vezes com relação ao STO puro. Os tempos de deposição de 10 e 20 min também apresentaram ganho na atividade fotocatalítica do STO puro para produção de H₂, em torno de 10 e 13 vezes respectivamente. Acima de 30 min, a atividade fotocatalítica do STO passa a cair, indicando um excesso de cocatalisador, possivelmente bloqueando a radiação luminosa de chegar à superfície do fotocatalisador substrato.

Levando em consideração a condição ótima para a deposição das nanopartículas de NiO@Ni(OH)₂ descrita acima, foi realizado uma nova deposição sobre o Mo:STO, formando a heteroestrutura Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂, cuja atividade fotocatalítica para produção de H₂ está apresentada na Figura 52.

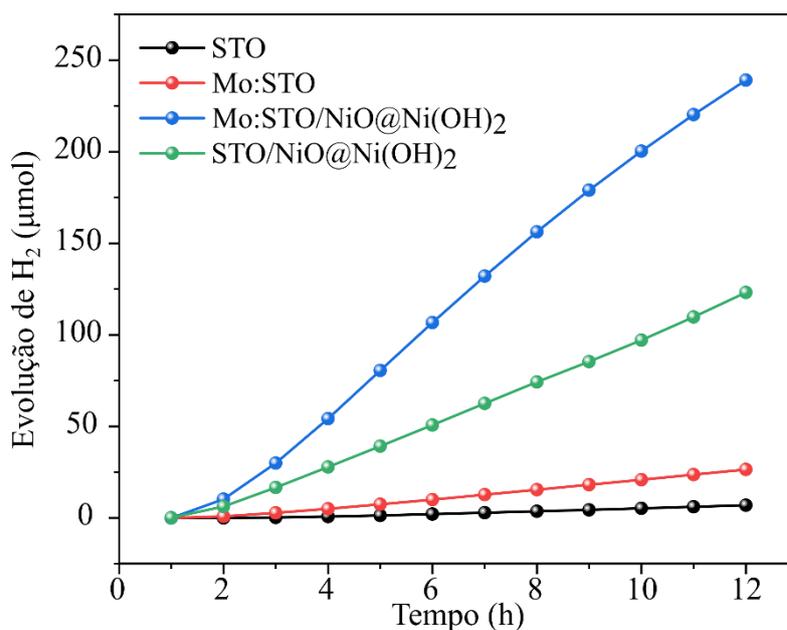


Figura 52- Evolução de H₂ utilizando 25 mg de fotocatalisador disperso em solução aquosa com 20 vol% em metanol e irradiado com intensidade de 300 mW cm⁻² com filtro AM 1,5G.

Fonte: Elaborada pelo autor

O fotocatalisador Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ apresentou atividade fotocatalítica para evolução de H₂ com taxa de 20 µmol h⁻¹, sendo esta cerca de 2 vezes superior ao STO/NiO@Ni(OH)₂ e cerca de 30 vezes superior ao STO como preparado. Este resultado confirma inequivocamente que o dopante atua de maneira construtiva para o ganho fotocatalítico do STO.

Levando em consideração as previsões teóricas de que a inserção de Mo⁶⁺ como dopante é responsável por formar estados eletrônicos intermediários na estrutura eletrônica do STO, sustentado por medidas de reflectância difusa que sugerem que estes estados suscitam absorção óptica na região visível, buscamos avaliar a atividade fotocatalítica do Mo:STO sob irradiação visível. Para tal, utilizamos como fotocatalisador o sistema mais otimizado Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂, disperso em solução aquosa e irradiado por uma lâmpada de Xe com filtro de corte < 400 nm e intensidade de 300 mW cm⁻². Os resultados de evolução de H₂ sob irradiação visível estão apresentados na Figura 53.

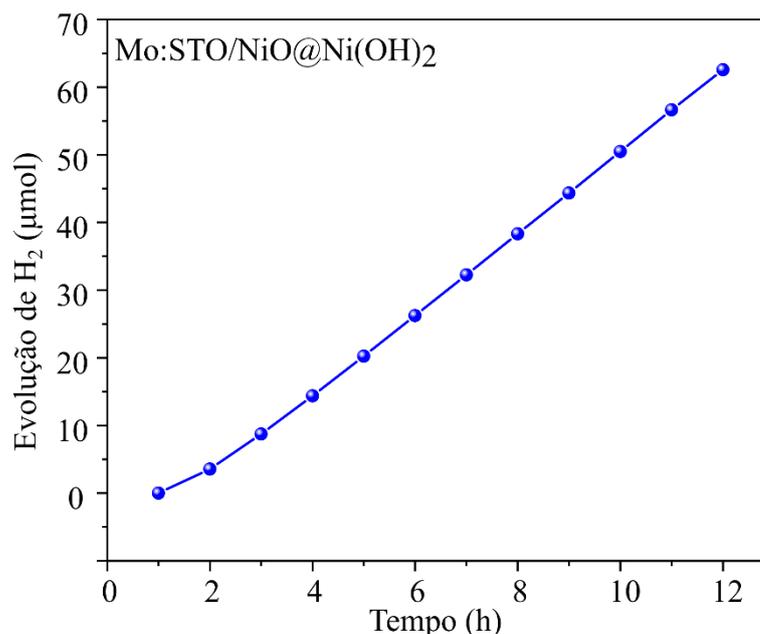


Figura 53- Evolução de H₂ utilizando como fotocatalisador o Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ disperso em solução aquosa contendo 20 vol% de metanol e irradiado com luz visível (> 400 nm) com intensidade de 300 mW cm⁻².

Fonte: Elaborada pelo autor

A produção de H₂ observada sob irradiação visível é um forte indicativo de que os estados eletrônicos intermediários associados ao Mo⁶⁺, previstos teoricamente, são fotoativos sob irradiação visível. Destacamos que a mesma reação foi realizada utilizando o STO/NiO@Ni(OH)₂ e não foi observado produção fotocatalítica de H₂. Após 12 h de irradiação, foram produzidos cerca de 62 µmol de H₂, que corresponde a cerca de 50 % da diferença entre as produções de H₂ do STO/NiO@Ni(OH)₂ e Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ sob irradiação AM 1.5G, indicando que a atividade fotocatalítica em luz visível desempenha um papel significativo na fotoatividade do STO dopado com Mo.

Apesar da excelente atividade fotocatalítica do Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂, sua comparação direta com outros sistemas reportados na literatura pode ser uma tarefa desafiadora, e possivelmente imprecisa, haja vista que as variadas condições experimentais podem afetar o desempenho fotocatalítico resultante do material avaliado. Sendo assim, foram adotadas duas métricas distintas para avaliar a atividade fotocatalítica do Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂: (i) comparação com o TiO₂ p25 comercial e (ii) experimento de AQY.

O TiO₂ p25 comercial (Aldrich), por ser um material de fácil acesso, com parâmetros físico-químicos bem estabelecidos, vem sendo apontado como um excelente padrão para caracterização de sistemas fotocatalíticos (152). Sendo assim, este material foi utilizado como padrão de comparação com o Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂, cujos resultados estão apresentados na

Figura 54. Após 5 h de irradiação luminosa, o Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ apresentou produção de H₂ cerca de 15 vezes maior que o TiO₂ p25.

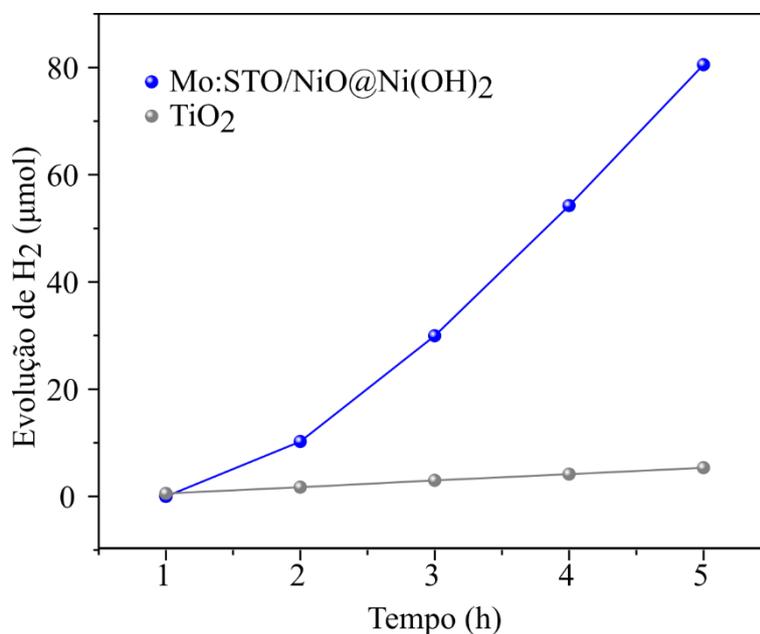


Figura 54- Evolução de H₂ utilizando 25 mg de Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ ou TiO₂ P25 disperso em solução aquosa contendo 20 vol% de metanol e irradiado com intensidade de 300 mW cm⁻² com filtro AM 1,5G.

Fonte: Elaborada pelo autor

Outra métrica largamente utilizada para avaliar o desempenho de um fotocatalisador, independente das condições experimentais adotadas, é a eficiência quântica aparente, a qual determina a razão entre a quantidade de H₂ fotogerado e de fótons absorvido. O experimento de AQY foi realizado utilizando as mesmas condições experimentais para evolução de H₂, utilizando uma fonte de luz monocromática com comprimento de onda de 360 nm. Após 1,5 h de irradiação com intensidade de 40 mW cm⁻² em uma área de 4,4 10⁻⁵ m², foram produzidos 3,7 μmol de H₂, correspondendo a uma eficiência quântica aparente de 2,58 %.

Além de exibir atividade fotocatalítica para produção de H₂, é desejável que o fotocatalisador seja estável em meio aquoso, por longos períodos de irradiação, indicando a viabilidade deste em larga escala. Sendo assim, buscando avaliar a estabilidade fotoquímica do Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂, foram realizados dois experimentos de produção fotocatalítica de H₂, o primeiro avalia a capacidade de reciclagem do fotocatalisador e o segundo sua atividade fotocatalítica em um intervalo de 100 h de irradiação (AM 1.5G) ininterrupta.

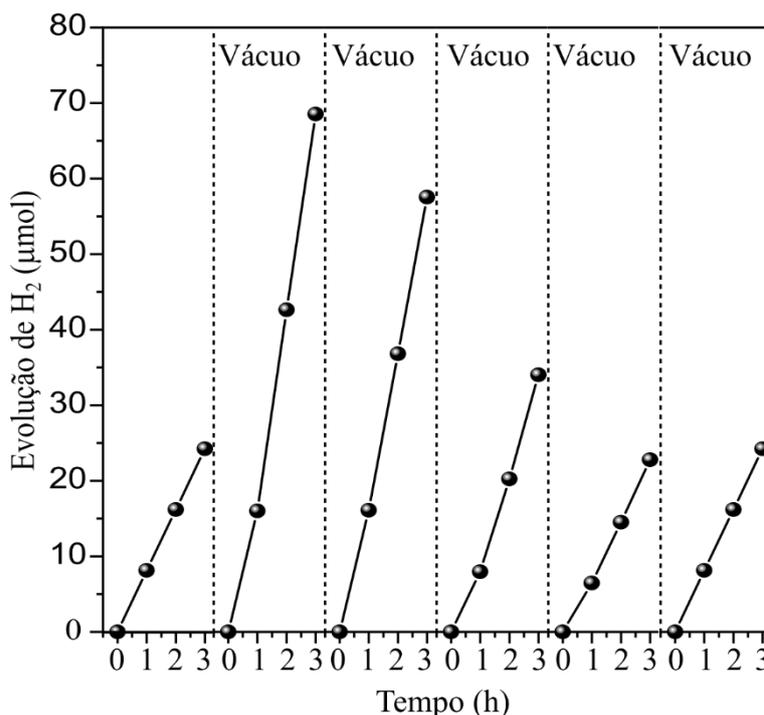


Figura 55- Avaliação da atividade fotocatalítica para produção de H₂ do Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ em testes de reciclagem, com intervalos de 3 h. As reações foram conduzidas utilizando 25 mg de fotocatalisador disperso em 50 mL de solução aquosa com 20 vol% de metanol, e fonte de irradiação AM 1.5G com intensidade de 300 mW cm⁻².

Fonte: Elaborada pelo autor

O teste de reciclagem do Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ ocorreu a partir de 6 ciclos de três horas, conforme apresentado na figura 55. Entre cada um dos ciclos supracitados, a suspensão foi dispersa por um banho ultrassônico durante 5 min, a fim de remover agregados de partículas na solução e nas paredes do reator, seguido pela purga do reator com Ar e vácuo. Nos ciclos iniciais, foi possível verificar um crescente aumento da taxa de evolução de H₂. Após o terceiro ciclo, o sistema apresentou queda na taxa de evolução de H₂, possivelmente associado a redução na concentração de Ni(OH)₂ e aumento da concentração de NiO conforme observado por XPS. A partir do 5º ciclo, foi observado uma estabilização das taxas de evolução de H₂, sugerindo que as modificações na superfície do cocatalisador estabilizaram, mantendo assim um novo equilíbrio entre as concentrações de NiO e Ni(OH)₂.

A estabilidade temporal do Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂, para produção de H₂, foi avaliada em um intervalo de 100 h de irradiação ininterrupta, cujo resultado está apresentado na Figura 56.

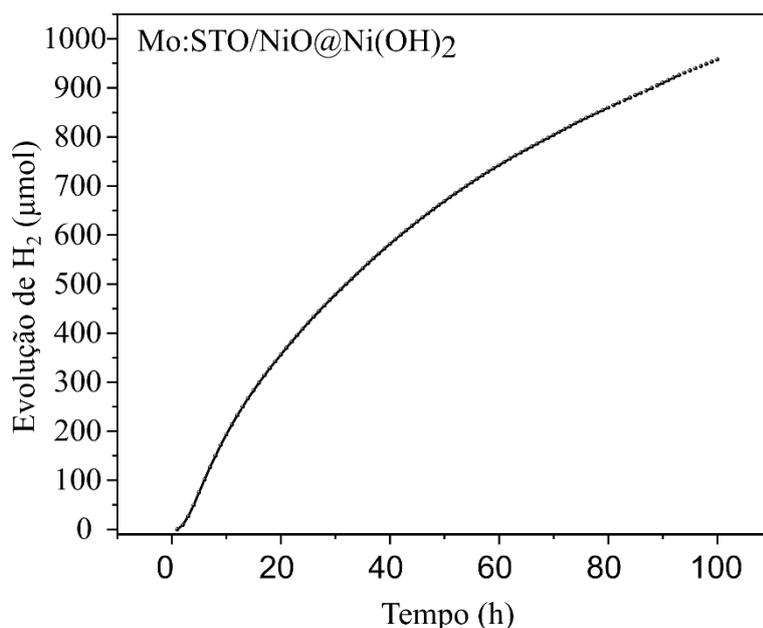


Figura 56- Avaliação da estabilidade fotocatalítica para produção de H₂ do Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂, durante 100 h de irradiação constante. A reação foi conduzida utilizando 25 mg de fotocatalisador disperso em 50 mL de solução aquosa com 20 vol% de metanol, e fonte de irradiação AM 1.5G com intensidade de 300 mW cm⁻².

Fonte: Elaborada pelo autor

Conforme observado na figura 56 as primeiras 20 h de irradiação, foram marcadas pela mais alta taxa de evolução de H₂, de cerca de 18 µmol h⁻¹, coerente com o observado nos experimentos anteriores. Contudo, com o avanço do tempo, o fotocatalisador apresentou uma gradual queda em sua atividade fotocatalítica, estabilizando nas horas final com taxa de evolução de H₂ de cerca de 5 µmol h⁻¹. Esta queda na atividade fotocatalítica pode ser atribuída principalmente a aglomeração mecânica das partículas em suspensão, bem como devido ao acúmulo destas nas paredes internas do reator, bloqueando a incidência de luz. Ademais, a hipótese de que o Ni(OH)₂ é reduzido para Ni⁰ durante o processo de fotólise da água e posteriormente é oxidado também pode ser relacionado a este comportamento.

Os resultados da dopagem do STO com Mo⁶⁺ e a deposição de nanopartículas de níquel para formar a junção p – n, Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂, foram publicados no periódico internacional *ACS Applied Energy Materials* com o título “*Constructing Particulate p–n Heterojunction Mo:SrTiO₃/NiO@Ni(OH)₂ for Enhanced H₂ Evolution under Simulated Solar Light*”. (153)

Apesar dos subprodutos da oxidação dos agentes de sacrifícios serem de interesse para a indústria química, a dissociação completa da molécula de água em H₂ e O₂ utilizando apenas o fotocatalisador, luz solar e água é um dos principais objetivos na conversão de energia solar pela fotólise da água. Sendo assim, com o objetivo de avaliar a capacidade fotocatalítica do Mo:STO e Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ de dissociar a molécula de água em H₂ e O₂ sem o uso de metanol, foram

conduzidos experimentos de fotólise da água, utilizando 25 mg de fotocatalisador e água pura. A fonte de irradiação (lâmpada de Xe equipada com filtro AM 1.5G) foi ajustada para uma intensidade de 500 mW cm^{-1} a fim de maximizar a produção de H_2 e O_2 e facilitar a detecção dos gases gerados. Os resultados deste experimento estão apresentados na Figura 57.

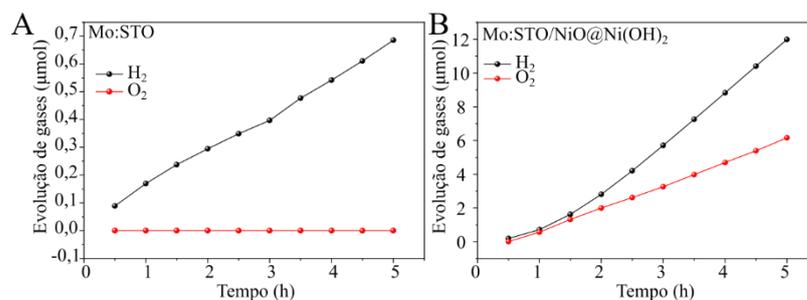


Figura 57- Evolução de H_2 e O_2 a partir da fotólise da água, utilizando 25 mg de fotocatalisador disperso em 50 ml de água pura e irradiada com uma lâmpada de Xe equipada com um filtro AM 1.5G com intensidade 500 mW cm^{-2} .

Fonte: Elaborada pelo autor

Conforme apresentado na Figura 57 A, após 5 h de irradiação AM 1.5G, foram detectados produção total de H_2 de cerca de $0,63 \mu\text{mol}$, e quantidade negligenciável de O_2 , utilizando o Mo:STO puro como fotocatalisador. Como esperado, este resultado indica que a etapa de oxidação da água é a mais desafiadora do processo de fotólise, inerentemente afetando a produção de H_2 , em comparação ao mesmo experimento utilizando o metanol como agente de sacrifício, haja vista que o excesso de buracos na superfície do fotocatalisador, suscita a recombinação de cargas fotogeradas. Por outro lado, ao utilizar o cocatalisador NiO@Ni(OH)_2 é observado uma produção de H_2 após 5 h de irradiação de aproximadamente $12 \mu\text{mol}$, representando um ganho fotocatalítico de cerca de 19 vezes em relação ao fotocatalisador puro, além de exibir produção de O_2 de cerca $6 \mu\text{mol}$. Este resultado evidencia o papel do NiO@Ni(OH)_2 como um extrator de buracos e sítio ativo para oxidação da água, além de ratificar a observação anterior, de que só é possível obter produções apreciáveis de H_2 em reações de fotólise da água, caso haja eficiência em separar cargas e realizar simultaneamente as reações de oxirredução da molécula de água.

Apesar do excelente desempenho do $\text{Mo:STO/NiO@Ni(OH)}_2$ para produção de H_2 na presença de metanol como agente de sacrifício, em água pura, sua atividade é substancialmente reduzida, em mais de 18 vezes. Este comportamento se deve sobretudo a baixa cinética de oxidação da água, mesmo utilizando o NiO@Ni(OH)_2 como cocatalisador. Nesta perspectiva, estudos apontam o composto RhCrO_x como um dos catalisadores mais proeminentes, em reações de fotólise da água, especialmente quando utilizado com o STO como fotocatalisador.

(15,23,25,27,94) Sendo assim, com o objetivo de maximizar a atividade fotocatalítica do Mo:STO em água pura, empregamos o RhCrO_x como catalisador, cujas caracterizações serão abordadas nas próximas seções.

5.3.3 Deposição de $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$

A deposição de nanopartículas de RhCrO_x sobre o 0,25 mol% Mo:STO ocorreu utilizando a técnica de impregnação química, utilizando o $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como precursores. Foi fixado a razão de massa entre o Rh e Cr de 1:1, enquanto a concentração da mistura com relação ao fotocatalisador foi de 0,1, 0,2 e 0,4 % (m/m). Após a deposição, o material resultante foi tratado termicamente a 350 °C por 1h.

Com o objetivo de investigar a presença e morfologia das partículas de RhCrO_x depositadas sobre o Mo:STO, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura, conforme apresentado na Figura 58.

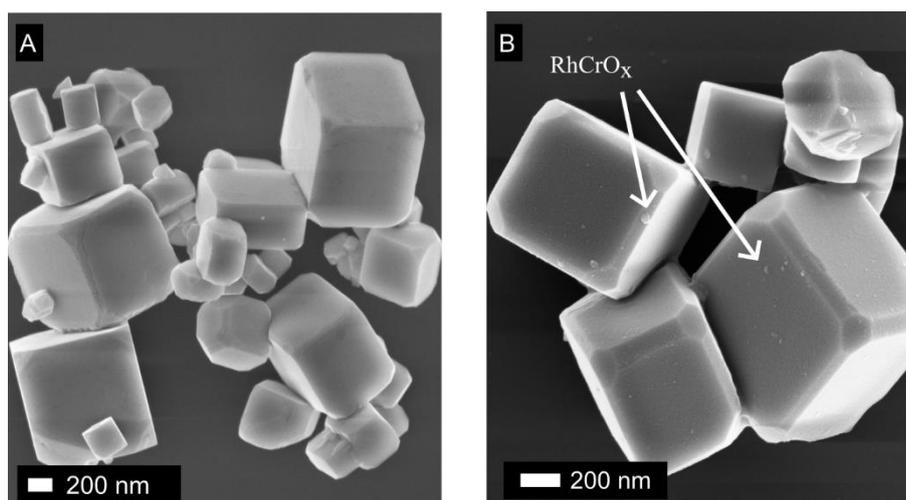


Figura 58- A) Nanopartículas de Mo:STO antes da deposição de RhCrO_x . B) Nanopartículas de Mo:STO após a deposição de RhCrO_x .

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base no observado na Figura 58, é possível notar a formação de pequenas estruturas anexas a superfície do Mo:STO, sendo atribuídas a deposição de RhCrO_x por impregnação. Ademais, o tratamento térmico não induziu modificações morfológicas no material substrato.

Apesar do alto desempenho como cocatalisador do RhCrO_x , para reações de fotólise da água utilizando o STO como absorvedor de luz, suas propriedades físicas ainda são pouco exploradas, restringindo seu entendimento a um sítio de redução da molécula de água. (23,24) Nesta perspectiva, as propriedades eletrônicas da estrutura RhCrO_x , foram investigadas a partir

de medidas de XPS do Mo:STO/RhCrO_x, com concentração de cocatalisador de 0,2 % (m/m), conforme apresentado na Figura 59.

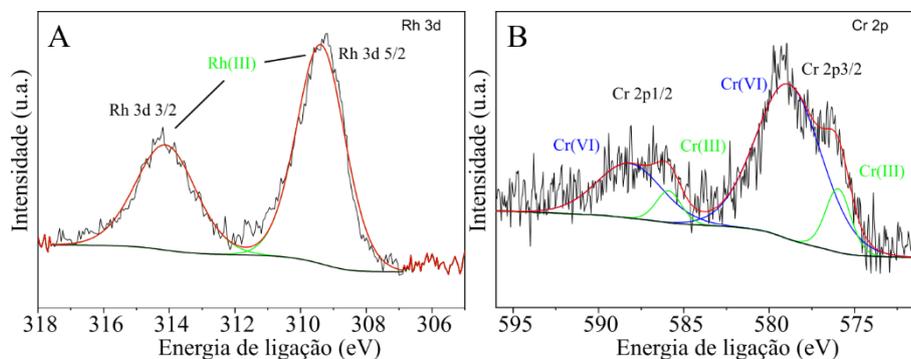


Figura 59- Espectro de XPS de alta resolução do Mo:STO/RhCrO_x. A) Rh 3d. B) Cr 2p.

Fonte: Elaborada pelo autor

O espectro de alta resolução do Rh 3d, apresentado na Figura 59 A, foi deconvoluído em um par de dubletos com energia de ligação em 309,3 eV (Rh 3d_{5/2}) e 314,1 eV (Rh 3d_{3/2}), atribuídos ao Rh³⁺ associado a estrutura Rh₂O₃ (23). Quanto ao espectro de alta resolução do Cr 2p, foi deconvoluído em dois pares distintos de dubletos, com energia de ligação de 575,9 eV (Cr 2p_{3/2}) e 585,8 eV (Cr 2p_{1/2}) associado ao Cr (III) na estrutura de Cr₂O₃, enquanto o segundo dubleto com energia de ligação de 578,8 eV (Cr 2p_{3/2}) e 588,1 eV (Cr 2p_{1/2}) foi atribuído a espécie Cr(VI) presente na estrutura CrO₃. (26)

Motivado pelas observações de XPS, foi depositado utilizando as mesmas condições experimentais das empregadas na deposição sobre o Mo:STO, um filme de RhCrO_x sobre um substrato de Si. A partir do filme obtido, foi possível investigar as propriedades estruturais do cocatalisador RhCrO_x, utilizando a técnica de difração de raios X, conforme apresentado na Figura 60.

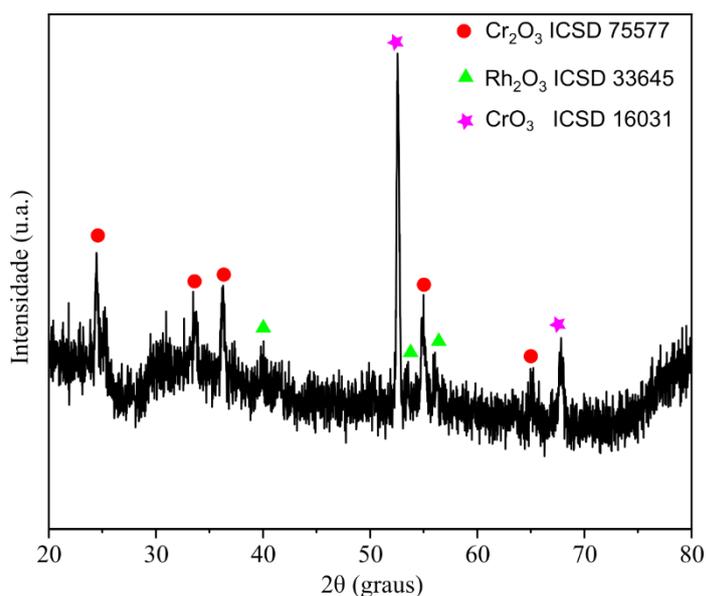


Figura 60- Padrão de difração de raios X do filme de RhCrO_x depositado sobre substrato de Si.

Fonte: Elaborada pelo autor

O padrão de difração de raios X apresentado na Figura 60, em concordância com os resultados de XPS, apontou para a formação das fases cristalinas Rh_2O_3 (ICSD 33645), CrO_3 (ICSD 16031) e Cr_2O_3 (ICSD 75577). Com base nos resultados de XPS e DRX, foi possível concluir que o Rh e o Cr formaram óxidos distintos e não um composto único, conforme sugere a nomenclatura RhCrO_x usualmente empregada. (15,23,94) Possivelmente o Rh_2O_3 e o Cr_xO_3 estão arranjados na forma de uma heteroestrutura $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$, assim como outros sistemas baseados em óxidos bimetálicos. (154-155) A fim de obter mais informação acerca da formação desta heteroestrutura, foram preparados dois novos conjuntos de amostras a partir da deposição de Rh sobre o Mo:STO e Cr sobre o Mo:STO, ambos com concentração de 0,1 % (m/m), seguido por tratamento térmico a 350 °C por 1 h. Utilizando estas amostras, foram realizadas novamente medidas de XPS para obter os espectros do Rh 3d e Cr 2p, conforme apresentado na Figura 61.

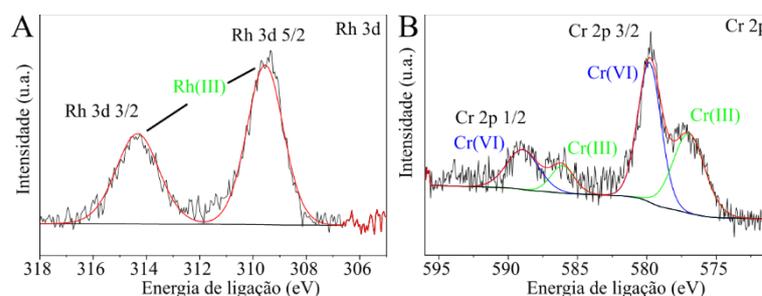


Figura 61- Espectro de XPS de alta resolução. A) Rh 3d no Mo:STO/ Rh_2O_3 . B) Cr 2p no Mo:STO/ Cr_xO_3 .

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base no observado na Figura 61 A, o espectro de alta resolução do Rh 3d, apresentou novamente um único par de dubletos associados ao Rh_2O_3 com energias de ligação em 309,5 eV (Rh 3d_{5/2}) e 314,3 eV (Rh 3d_{3/2}). O espectro do Rh 3d da amostra 0,25 mol% Mo:STO/ Rh_2O_3 possui deslocamento de 0,2 eV, para maiores energias, com relação ao espectro de XPS do Rh 3d do 0,25 mol% Mo:STO/ $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$. Realizando uma análise semelhante para o Cr 2p, com base na Figura 61 B, foi possível confirmar a presença de dois pares de dubletos, associados ao Cr (III) e Cr(VI), deslocados em 1 eV, para maiores energias, com relação ao espectro de alta resolução do Cr 2p do 0,25 mol% Mo:STO/ $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$. Este comportamento, já observado em outros sistemas (26), é um forte indicativo de que as nanopartículas de Rh e Cr, quando depositadas em simultâneo sobre o 0,25 mol% Mo:STO, formam uma heteroestrutura, haja vista o espectro de XPS de compostos individuais, tipicamente sofrem deslocamento quando passam a fazer parte de uma heteroestrutura. (72,150,156)

Buscando compreender o comportamento eletrônico de superfície do cocatalisador $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ após a reação de fotólise da água, foi coletado e seco em vácuo o fotocatalisador Mo:STO/ $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ após 12 horas de reação sob irradiação AM 1.5G (500 mW cm⁻²). A amostra pós reação foi medida por XPS, cujos resultados estão dispostos na Figura 62.

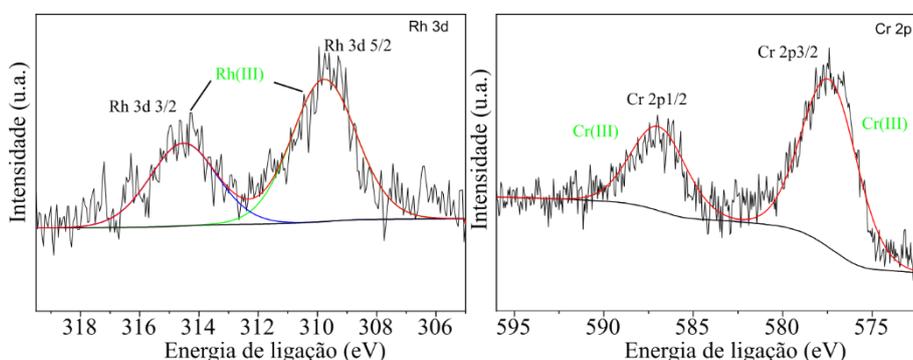


Figura 62- Espectros de XPS de alta resolução do Mo:STO/ $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ após 12 horas de reação de fotólise da água. A) Rh 3d. B) Cr 2p.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base no observado na Figura 62, o espectro do Rh 3d não sofreu nenhuma modificação significativa, após a reação, indicando que este não sofreu processos de oxidação ou redução. Por outro lado, o espectro de XPS do Cr 2p, indica que a espécie de Cr(VI) foi extinta da superfície do fotocatalisador. Para este comportamento, é comumente apontado a dissolução das espécies de Cr(VI) na água (24,26). Buscando corroborar experimentalmente com esta hipótese, foi

quantificado a presença de Cr na superfície do Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃, cuja concentração atômica antes da reação foi de 2,23% e após a reação 2,02%. Com base na concentração de Cr antes e após a reação, não foi possível concluir claramente que as espécies de Cr(VI) foram lixiviadas da superfície do 0,25 mol% Mo:STO, haja vista que não houve substancial mudança na concentração total de Cr na superfície do fotocatalisador. Neste contexto, um outro fenômeno que corrobora com as observações de XPS, é a redução de espécies de Cr (VI) para Cr (III).

Ainda no tocante a análises de XPS, para determinar a posição da banda de valência do Rh₂O₃/Cr_xO₃, foi depositado um filme de Rh₂O₃/Cr_xO₃ sobre um substrato de FTO pelo método de *drop cast* utilizando soluções de RhCl₃.XH₂O e Cr(NO₃)₃.9H₂O. Posteriormente o filme foi tratado termicamente a 350 °C por 1h. A Figura 63 apresenta a banda de valência do filme de Rh₂O₃/Cr_xO₃ medida por XPS, com valor de 0,76 eV com relação ao nível de Fermi.

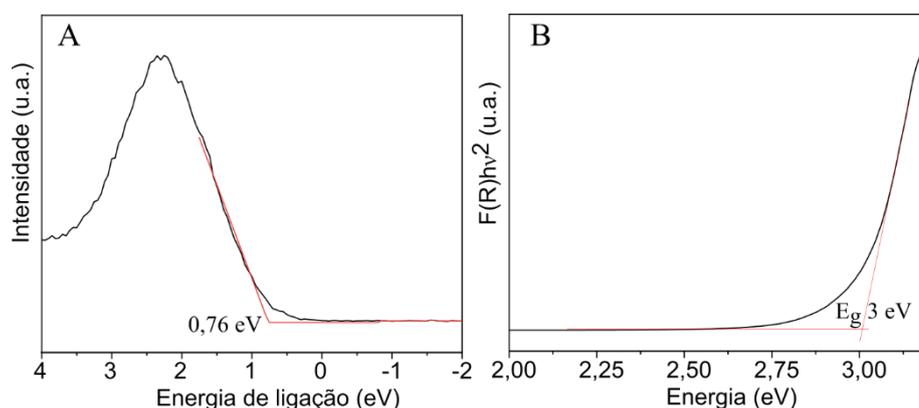


Figura 63- A) Posição da banda de valência do Rh₂O₃/Cr_xO₃ determinada por XPS. B) Determinação do *bandgap* óptico do Rh₂O₃/Cr_xO₃ pelo método de Tauc.

Fonte: Elaborada pelo autor

O *bandgap* óptico do Rh₂O₃/Cr_xO₃, foi obtido a partir da medida de reflectância difusa na região UV-Vis, posteriormente aplicado a função de Kubelka-Munk combinada ao método de Tauc, considerando uma transição direta, cujo valor obtido foi de 3 eV, conforme pode ser observado na Figura 63 B. Adicionalmente foi realizada análise de Mott-Schottky do filme de Rh₂O₃/Cr_xO₃, visando obter o potencial de banda plana e a densidade de portadores de cargas, conforme apresentado na Figura 64.

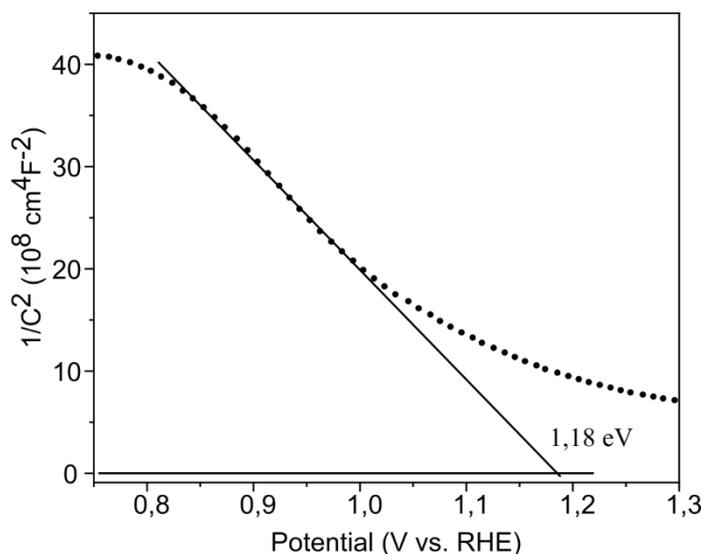


Figura 64- Análise de Mott-Schottky do filme de $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$, depositado sobre um substrato condutor de FTO.

Fonte: Elaborada pelo autor

A curva de Mott-Schottky do $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$, na Figura 64, apresenta uma região linear com coeficiente linear negativo (comportamento típico de semicondutores tipo p), resultando em um potencial de banda plana de 1,18 V e concentração de aceptores de cargas $N_A = 2,39 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Sendo assim, ao nosso conhecimento, esta é a primeira vez ao qual foi apontado a junção entre o SrTiO_3 e o $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ como uma junção p – n. Com base nestes resultados, é possível construir um diagrama de bandas do $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$. Para tal, consideramos o valor do potencial de banda plana igual ao nível de Fermi. A Figura 65 apresenta o diagrama de bandas do $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$.

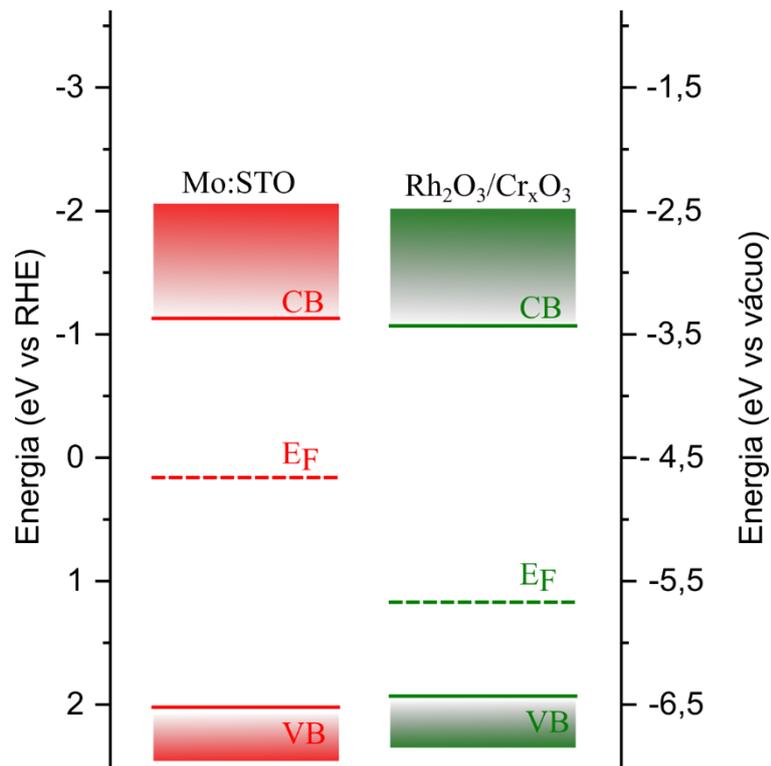


Figura 65- Diagrama de bandas do Mo:STO e $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ antes do contato físico.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base no diagrama de bandas apresentado na Figura 65, é possível verificar que as bandas de condução e valência do $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ possuem potenciais próximos as do Mo:STO. Devido a esta proximidade, em especial as bandas de condução, cuja variação é de $\Delta E_c = 60 \text{ meV}$ não é possível determinar com segurança o mecanismo de transferência de cargas entre o $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ e Mo:STO. (147) Buscando compreender com maior riqueza de detalhes, foram realizadas simulações do alinhamento de bandas da heteroestrutura Mo:STO/ $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ considerando uma junção p – n, utilizando o método clássico de alinhamento de banda, conforme apresentado na Figura 66.

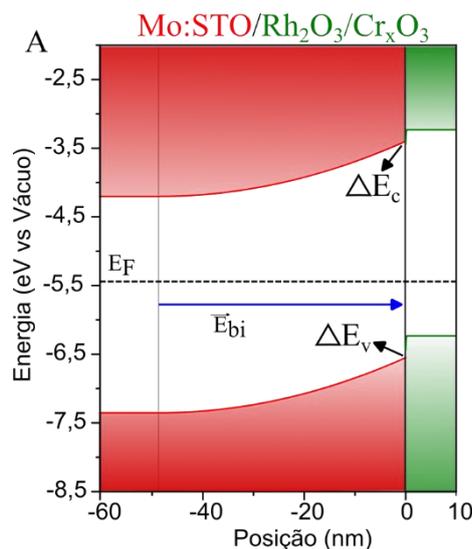


Figura 66- Alinhamento de bandas da heteroestrutura Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ após o equilíbrio do nível de Fermi.

Fonte: Elaborada pelo autor

O alinhamento interfacial de bandas da heteroestrutura Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃, apresentado na Figura 66, assim como na heteroestrutura Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂, devido as trocas de cargas para equilibrar o nível de Fermi, resulta na formação da camada de depleção, com queda de potencial no Mo:STO em torno de 0,80 V e extensão de 48,73 nm, significativamente mais acentuadas que na heteroestrutura de Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ (0,52 V e extensão de 39,16 nm). Isto se deve ao fato de a estrutura Rh₂O₃/Cr_xO₃ apresentar concentração de aceptores de cargas 2 ordens de grandeza superior ao número de doadores de cargas do Mo:STO. Este comportamento implica na formação de um campo elétrico interfacial (\vec{E}_{bi}) apontando para o Rh₂O₃/Cr_xO₃. Esta configuração, indica que o Rh₂O₃/Cr_xO₃ atua preferencialmente como um sítio de oxidação da água, o que vai de encontro ao atual entendimento da literatura sobre o mecanismo de ação deste catalisador. (26-27,157) Contudo o modelo clássico de alinhamento de bandas parte do pressuposto de que ΔE_c e ΔE_v são invariantes na interface, portanto o mecanismo de transferência de elétrons entre o Mo:STO e o Rh₂O₃/Cr_xO₃ ainda possui interpretação ambígua. (147)

A fim de construir experimentalmente o alinhamento das bandas de energia na interface do Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃, e obter uma interpretação assertiva do possível fluxo de cargas fotogeradas nesta heteroestrutura, foi aplicado o método de Kraut para determinar a diferença de energia entre as bandas de valência e condução destes semicondutores. A Figura 67 apresenta os espectros de XPS do Ti 2p_{3/2} e Rh 3d_{5/2} do Mo:STO e Rh₂O₃/Cr_xO₃ bem como da heterojunção Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ e a tabela 7 apresenta e organiza os valores de energia de ligação destes níveis de caroço.

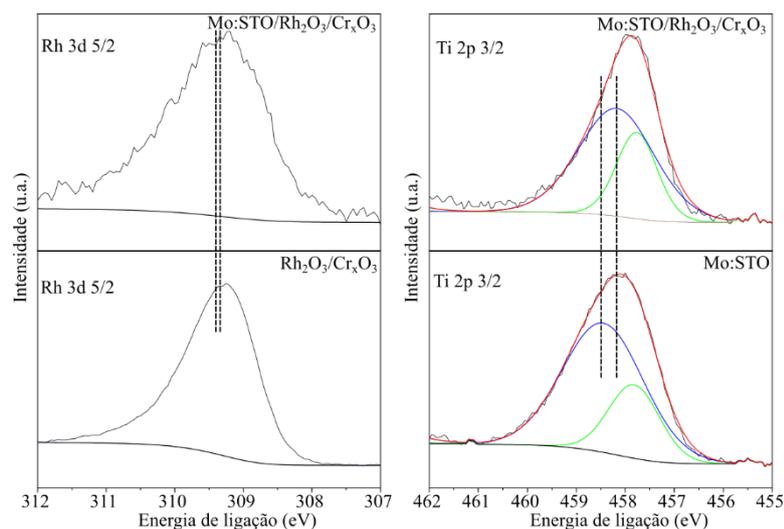


Figura 67- Espectro de XPS de alta resolução do Rh 3d_{5/2} e Ti 2p_{3/2} das amostras Mo:STO, Rh₂O₃/Cr_xO₃ filme e Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃. As linhas tracejadas indicam a posição central das componentes de Rh(III) e Ti(IV).

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 7- Energias de ligação do Ti 2p_{3/2} e Rh 3d_{5/2} do Mo:STO e Rh₂O₃/Cr_xO₃ antes e após a formação da heteroestrutura e valores de ΔE_V e ΔE_C após a formação da heteroestrutura.

Material	$E_{Ti,2p_{3/2}}$ (eV)	$E_{Rh,3d_{5/2}}$ (eV)	ΔE_V (eV)	ΔE_C (eV)
Mo:SrTiO ₃	458,36			
Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃		309,33		
Mo:SrTiO ₃ /Rh ₂ O ₃ /Cr _x O ₃	458,17	309,38	0,86	0,73

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base nos valores de energia de ligação do Ti 2p_{3/2} e Rh 3d_{5/2} antes e após a formação da heterojunção e energia da banda de valência de 1,86 eV para o Mo:STO e 0,76 eV para o Rh₂O₃/Cr_xO₃, utilizando o método de Kraut, (149) pela equação 22, é possível estimar ΔE_V com valor de 0,86 eV. Ademais, a partir da equação 23, considerando o valor de *bandgap* de 3,13 eV para o Mo:STO e 3 eV para o Rh₂O₃/Cr_xO₃, estimamos ΔE_C com valor de 0,73 eV. Com base nos valores de ΔE_V e ΔE_C foi corrigido o diagrama de bandas da heteroestrutura Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ após o equilíbrio, obtendo uma típica junção p – n, conforme apresentado na Figura 68 A.

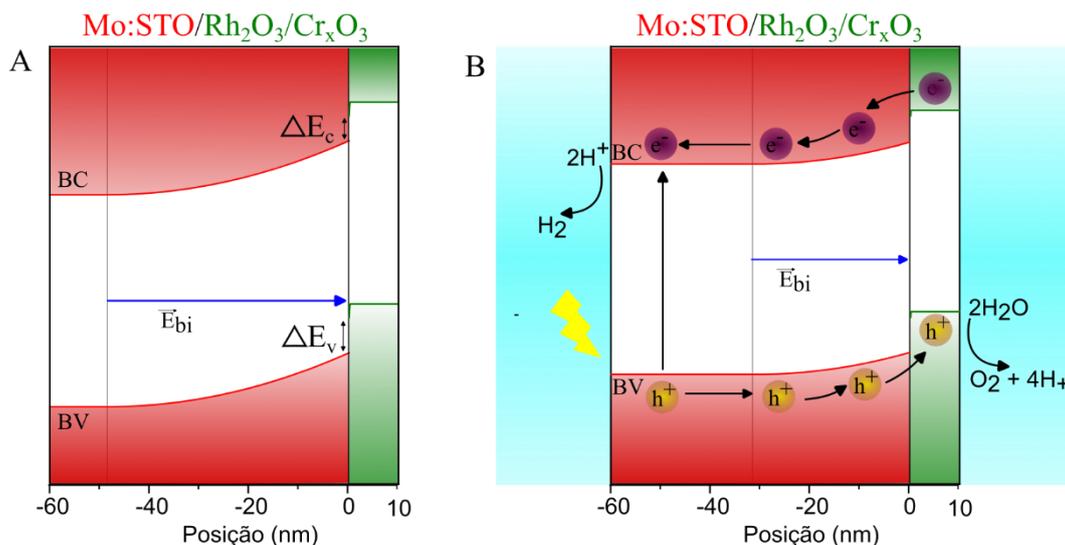


Figura 68- A) Correção do alinhamento de bandas da heteroestrutura Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ pelo método de Kraut. B) Alinhamento interfacial de bandas do Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ após irradiação luminosa.

Fonte: Elaborada pelo autor

Destacamos que apesar de manter a queda de potencial na camada de depleção, estimada pelo modelo clássico de dobramento de bandas, perdeu-se a referência de escala de energia, haja vista que este novo modelo se baseia nas variações de potencial nas bandas de valência e condução dos dois semicondutores na heteroestrutura. A inequívoca formação da junção p – n, com posições das bandas de valência e condução corrigidas, apontam para um mecanismo de transferência de cargas semelhante a heterojunções do tipo II, maximizando a separação de cargas, no qual os buracos foto gerados, são acelerados pelo potencial interfacial e migram para a estrutura de Rh₂O₃/Cr_xO₃ enquanto os elétrons são direcionados para a superfície do Mo:STO, semelhante ao observado na heteroestrutura Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂. Quando esta heteroestrutura é iluminada com irradiação UV, o acúmulo de cargas foto geradas resulta no achatamento das bandas de energia, como resposta física ao campo elétrico externo, reduzindo a queda de potencial no Mo:STO para 0,32 V com extensão de 31,04 nm, conforme apresentado na Figura 68 B. (147)

O mecanismo de transferência de cargas entre o Mo:STO e o Rh₂O₃/Cr_xO₃ sugerido pelos resultados obtidos neste trabalho vão de encontro ao atual entendimento da literatura, para o papel deste cocatalisador. (23,27,158) Contudo, o Rh₂O₃ na forma de eletrodo demonstra capacidade para oxidar a água em reações eletroquímicas, além de atuar como um extrator de buracos, quando utilizado como cocatalisador em reações fotoeletroquímicas. (159,160) De maneira análoga, o Cr₂O₃ também demonstra capacidade de maximizar a atividade fotocatalítica de materiais fotocatalisadores, atuando como um cocatalisador extrator de buracos e sítio de oxidação da água.

(161) Sendo assim, é perfeitamente compreensível que a heteroestrutura $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ depositada sobre o Mo:STO, atue como um cocatalisador para a reação de oxidação da água.

Por fim, com o objetivo de confirmar a separação de cargas proveniente da heterojunção p – n Mo:STO/ $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$, foram realizadas medidas de fotoluminescência, conforme apresentado na Figura 69.

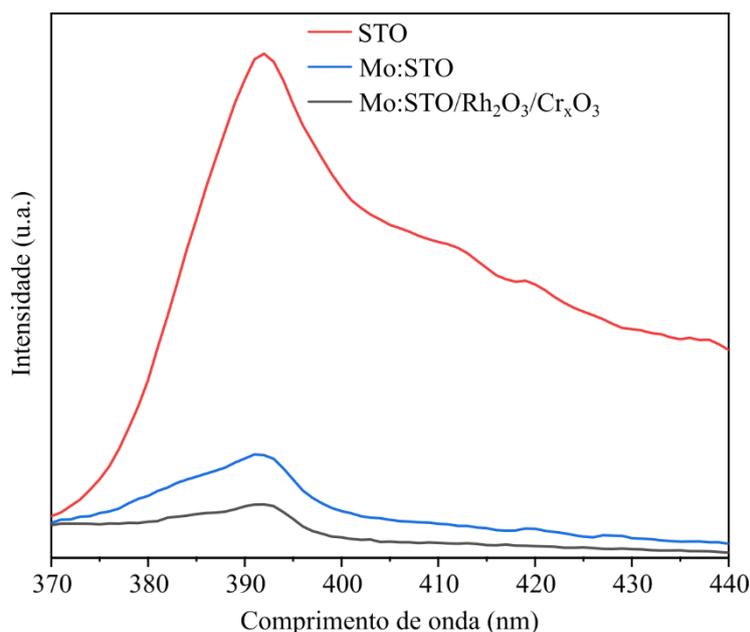


Figura 69 - Espectro de fotoluminescência do STO, Mo:STO e Mo:STO/ $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ obtido a partir de excitação luminosa em 350 nm.

Fonte: Elaborada pelo autor

O espectro de fotoluminescência obtido, apontou para uma significativa redução em sua intensidade, associado ao uso do $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$ como cocatalisador. Corroborando experimentalmente com a redução da recombinação radiativa de cargas fotogeradas, associadas a formação de uma heterojunção p – n. Ademais, este resultado também corrobora com a correção do alinhamento de bandas pelo método de Kraut, haja vista que antes desta correção, não havia um mecanismo claro de transferência de cargas, o que certamente suscitaria a recombinação de cargas fotogeradas e conseqüentemente no aumento da intensidade do sinal de fotoluminescência.

Em suma, as nanopartículas baseadas em Rh e Cr depositadas, por impregnação, sobre o Mo:STO formam estrutura de óxidos bimetálicos, $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$, confirmado por DRX e XPS. Após análise de alinhamento de bandas, constatou-se a formação de uma junção p – n entre o Mo:STO e o $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_x\text{O}_3$, no qual os buracos fotogerados migram para o cocatalisador e os elétrons são direcionados para a superfície do Mo:STO, semelhante ao observado na

heteroestrutura Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂. Sendo assim, na próxima seção, serão estudados os efeitos do cocatalisador Rh₂O₃/Cr_xO₃ na atividade fotocatalítica do Mo:STO para produção de H₂ a partir de reações de fotólise da água.

5.3.4 Avaliação da atividade fotocatalítica do Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃

Inicialmente foram depositadas nanopartículas de Rh₂O₃/Cr_xO₃ sobre o Mo:STO utilizando soluções de RhCl₃.xH₂O e Cr(NO₃)₃.9H₂O em concentrações de 0,1, 0,2 e 0,4 % (m/m) com relação ao substrato e razão em massa entre o Rh e Cr de 1:1, a fim de obter a concentração ótima de cocatalisador. O desempenho fotocatalítico do Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ para produção de H₂ e O₂ a partir da fotólise da água foi avaliado, a partir da suspensão do fotocatalisador em água pura irradiado por um simulador solar (espectro AM 1.5 G) com intensidade de 500 mW cm⁻². Os resultados de evolução de H₂ e O₂ estão apresentados na Figura 70.

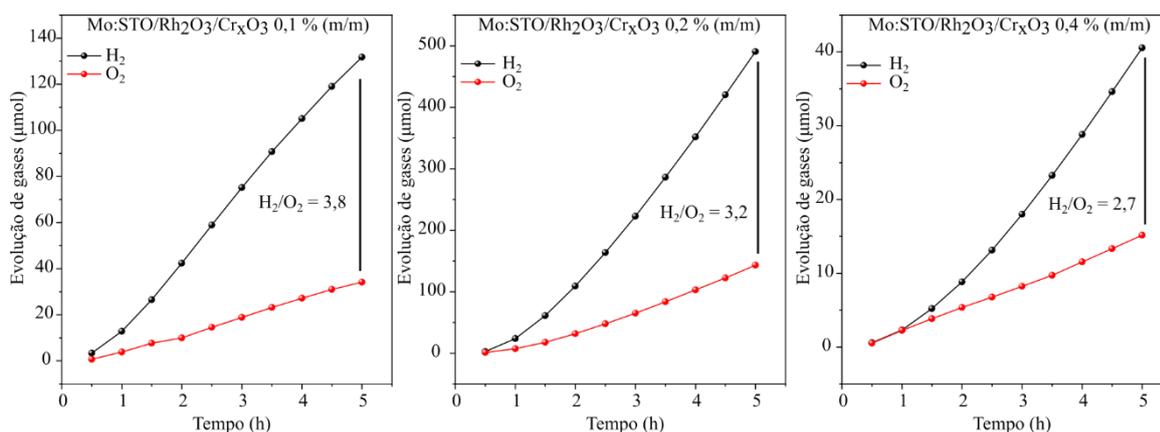


Figura 70 - Evolução de H₂ e O₂ a partir da fotólise da água, utilizando 25 mg de Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ com diferentes concentrações, disperso em 50 ml de água pura e irradiada com uma lâmpada de Xe equipada com um filtro AM 1.5G com intensidade 500 mW cm⁻².

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base nas produções de H₂ e O₂ apresentadas na Figura 70, é possível verificar a dependência da atividade fotocatalítica do Mo:STO com relação a concentração de cocatalisador, semelhante ao observado para o sistema com nanopartículas de níquel. A melhor concentração de Rh₂O₃/Cr_xO₃ corresponde a 0,2 % (m/m) com relação ao 0,25 mol% Mo:STO, com produção total de H₂ e O₂ após 5 h de irradiação de 495 μmol e 148 μmol respectivamente. Apesar do excelente resultado, a estequiometria da entre as produções de H₂ e O₂ divergem de 2:1, sugerindo que algum processo oxidativo na superfície do cocatalisador está competindo com a oxidação da água. Uma possibilidade plausível é de que a mudança das espécies de Cr sejam responsáveis por este comportamento. Em comparação ao TiO₂ P25 comercial, cuja produção total de H₂ em água pura

após 5 h de irradiação foi de 0,17 μmol , o sistema Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ 0,2 % (m/m) apresenta, atividade fotocatalítica cerca de 3000 vezes superior. Em comparação ao 0,25 mol% Mo:STO, também em água pura, apresenta um ganho fotocatalítico de cerca de 760 vezes.

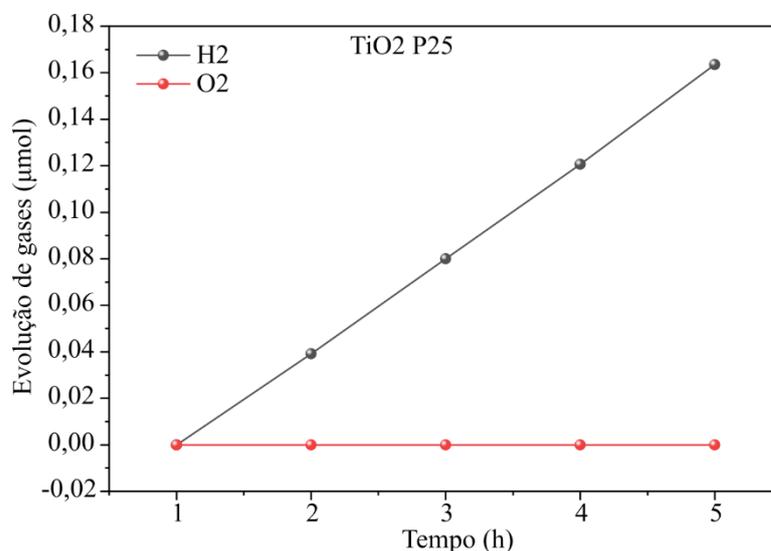


Figura 71- Fotólise da água, utilizando 25 mg de TiO₂ P25 comercial (Aldrich) disperso em água pura com irradiação AM 1.5G com intensidade de 500 mW cm⁻².

Fonte: Elaborada pelo autor

Ademais, a eficiência com que este fotocatalisador utiliza os fótons incidentes para reduzir a molécula de água (AQY), utilizando luz monocromática de 360 nm foi de 5,4 %, considerando uma produção de H₂ de 8,84 μmol após 4 h de irradiação e potência de 17 mW cm⁻². Por fim, a estabilidade fotoquímica do Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ 0,2 % (m/m) foi avaliada em 7 ciclos de 12 h, conforme apresentado na Figura 72.

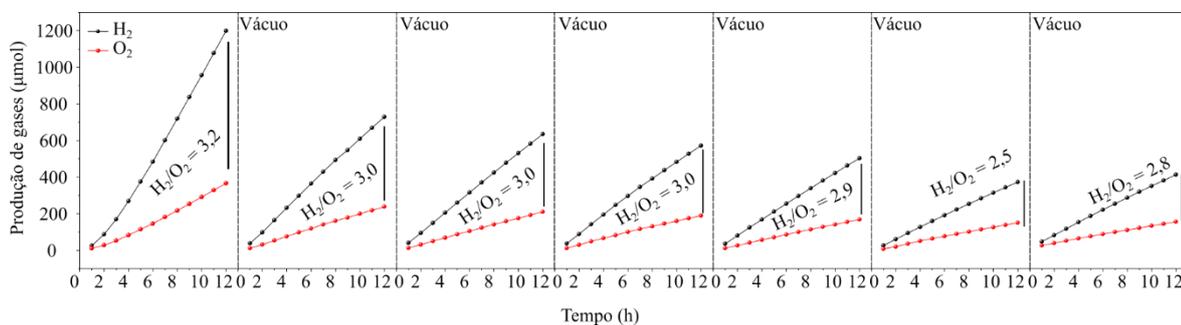


Figura 72- Avaliação da estabilidade fotoquímica do 0,25 mol% Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ para produção de H₂ a partir de água pura e irradiação AM 1.5G com intensidade de 500 mW cm⁻². Os ciclos foram realizados com 12 h de duração e entre cada ciclo, o sistema foi purgado com Ar e vácuo.

Fonte: Elaborada pelo autor

Entre cada ciclo analisado, a suspensão foi dispersa por um banho ultrassônico e posteriormente purgada com Ar e vácuo. Com base no observado na Figura 72, o 0,25 mol% Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ apresentou um decréscimo significativo entre cada ciclo, indicando algum processo de modificação do cocatalisador, possivelmente também associado as mudanças, observadas por XPS, das espécies de Cr. A perda da atividade fotocatalítica de fotocatalisadores decorado com nanopartículas de Rh₂O₃/Cr_xO₃ foi observada em outros trabalhos reportados na literatura. (26,27) Ademais, ao longo dos ciclos, foi possível verificar uma tendência da estequiometria dos produtos gasoso H₂ e O₂ se aproximar de 2:1, indicando que o processo de extinção do CrO₃ pode ser responsável por reduzir a reação de oxidação da água nas horas iniciais.

Por fim, com o objetivo de confirmar o papel do Rh₂O₃/Cr_xO₃ como sítio ativo para oxidação da água, foi realizado o experimento de dissociação fotocatalítica da água na presença de 20 % em volume de metanol. O resultado de evolução de H₂ está disposto na Figura 73.

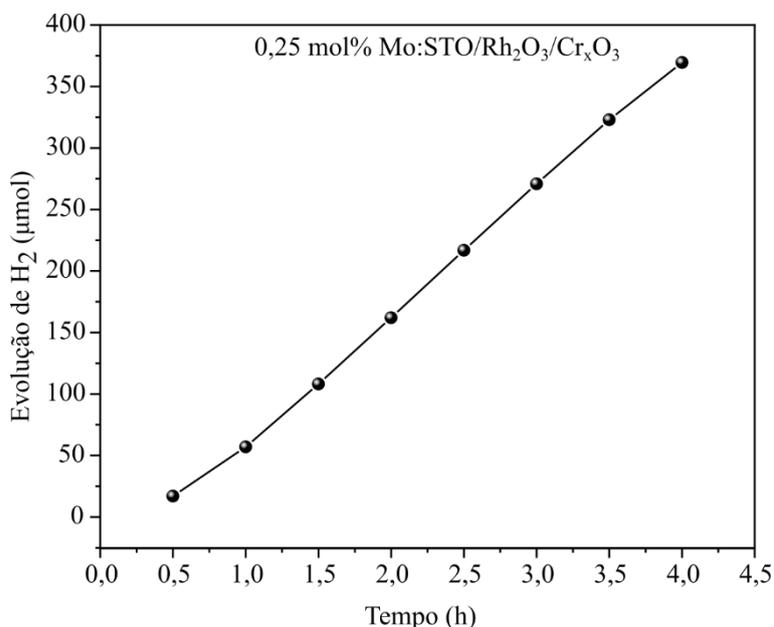


Figura 73- Evolução de H₂ utilizando o 0,25 mol% Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ como fotocatalisador disperso em 50 ml de solução aquosa contendo 20% do volume de metanol e irradiação por uma lâmpada de Xe equipada com filtro AM 1.5G e intensidade de 500 mW cm⁻².

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base no resultado de evolução de H₂ do Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ utilizando o metanol como agente de sacrifício, apresentado na Figura 73, é possível notar um desempenho fotocatalítico muito próximo ao observado para o mesmo fotocatalisador em água pura. A proximidade entre estes resultados pode indicar que de fato a redução da água ocorre na superfície do Mo:STO, enquanto a estrutura Rh₂O₃/Cr_xO₃ oxida a água ou metanol. Caso contrário a presença do agente de sacrifício seria responsável por aumentar a cinética da reação de oxidação na

superfície do Mo:STO, resultando em um expressivo aumento na atividade fotocatalítica do Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃, o que não justifica o resultado observado. Por outro lado, considerando que o Rh₂O₃/Cr_xO₃ maximize a reação de oxidação da água de modo que o fator limitante deste sistema seja a redução da água na superfície do Mo:STO, a presença do metanol não oferece nenhum benefício para esta reação, mantendo o desempenho fotocatalítico próximo com ou sem agente de sacrifício, o que justifica o resultado observado na Figura 73. Portanto este resultado corrobora fortemente com a previsão do mecanismo de transferência de cargas proposto a partir da simulação do alinhamento interfacial de bandas na heteroestrutura Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃.

Os estudos da formação da heteroestrutura Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃, e suas caracterizações estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas ainda não foram publicados, mas estão em fase de submissão.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foi demonstrado que a síntese do SrTiO₃ via rota do sal fundido, apresenta grande controle morfológico, produzindo cubos com dimensões nanométricas, com faces bem definidas e sem imperfeições, além de possibilitar a formação de uma estrutura com elevada cristalinidade e livre de fases cristalinas secundárias. Quanto a sua atividade fotocatalítica, o SrTiO₃ apresentou melhor desempenho para produção de H₂ a partir de solução aquosa de metanol, quando sintetizados a 1000 °C durante 10 h, cuja produção total após 12 h de irradiação foi de 9 µmol. O uso do Mo⁶⁺ como dopante desempenhou um papel fundamental na supressão da recombinação das cargas fotogeradas, especialmente em baixas concentrações, sem modificar a estrutura cristalina e morfologia do STO. O dopante foi benéfico para a atividade fotocatalítica do STO especialmente sob baixas concentrações, haja vista que seu excesso induz o aumento da concentração de defeitos eletrônicos do tipo Ti³⁺ na superfície do STO. Como consequência da dopagem, a produção fotocatalítica de H₂, do STO foi maximizada em mais de 6 vezes. Além disso, associado a inserção do dopante, foi observada atividade fotocatalítica sub luz visível resultante da formação de estados eletrônicos intermediários, cuja presença foi prevista por simulações de DFT e experimentalmente corroboradas pela espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis. A deposição dos cocatalisadores NiO@Ni(OH)₂ e Rh₂O₃/Cr_xO₃ sobre o Mo:STO via pulverização catódica e impregnação respectivamente, levaram a formação de junções p – n, hipótese sustentada pela abordagem teórica do alinhamento interfacial de bandas, fundamentada por análises experimentais como XPS, espectroscopia UV-Vis e Mott-Schottky. Como principal consequência da formação das junções p – n foi observada uma expressiva queda na intensidade do sinal de fotoluminescência indicando uma nova supressão da recombinação de cargas fotogeradas. Os cocatalisadores empregados, devido ao alinhamento interfacial de bandas e ao campo elétrico interno resultante do equilíbrio do nível de Fermi nas heteroestruturas, atuaram como extratores de buracos e sítios de oxidação da água, justificando as observações experimentais. O fotocatalisador Mo:STO/NiO@Ni(OH)₂ apresentou atividade fotocatalítica para produção de H₂ de cerca de 20 µmol h⁻¹ em solução aquosa de metanol, com AQY de 2,58 %, além de apresentar atividade fotocatalítica por mais de 100 h de irradiação ininterrupta. O Mo:STO/Rh₂O₃/Cr_xO₃ apresentou capacidade de oxidar e reduzir a molécula de água simultaneamente durante o processo de fotólise da água, sem o uso de agentes de sacrifício, levando a taxa de evolução de H₂ de cerca de 100 µmol h⁻¹ e AQY de 5,4 %.

Como perspectivas para trabalhos futuros, é fundamental buscar por cocatalisadores que desempenhem papel de extrator de elétrons e sítios ativos para redução da molécula de água. Além

do mais buscar por estratégias que possam melhorar a estabilidade fotoquímica dos fotocatalisadores sintetizados neste trabalho. Por fim, é pertinente combinar o Mo:STO com outros materiais fotocatalisadores com *bandgap* curto, a fim de obter um sistema fotocatalítico com alto desempenho utilizando radiação UV e visível.

REFERÊNCIAS

- 1 BILGEN, S. Structure and environmental impact of global energy consumption. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 890–902, Oct. 2014.
- 2 NOCERA, D. G.; NASH, M. P. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. **PNAS**, v. 104, n. 42, p. 15729–15735, Oct. 2007.
- 3 STOLARCZYK, J. K.; BHATTACHARYYA, S.; POLAVARAPU, L.; FELDMANN, J. Challenges and prospects in solar water splitting and CO₂ reduction with inorganic and hybrid nanostructures. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 3602–3635, Mar. 2018.
- 4 OUR WORLD IN DATA. Hannah Ritchie: global primary energy consumption by source. Disponível em: <https://ourworldindata.org/grapher/global-energy-substitution>. Acesso em: 11 dez. 2022.
- 5 SHAQ, H.; DINCER, I.; CRAWFORD, C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 62, p. 26238–26264, Jul. 2022.
- 6 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.
- 7 GONÇALVES, R. V.; WENDER, H.; KHAN, S.; MELO, M. A. Photocatalytic water splitting by suspended semiconductor particles. In: SOUZA, F., LEITE, E. (ed.). **Nanoenergy**. 2nd ed. Gewerbestrasse: Springer International Publishing, 2018. p. 107–140.
- 8 OSTERLOH, F. E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 35–54, Nov. 2008.
- 9 PATIAL, S.; HASIJA, V.; RAIZADA, P.; SINGH, P.; KHAN SINGH, A. A. P.; ASIRI, A. M. Tunable photocatalytic activity of SrTiO₃ for water splitting: Strategies and future scenario. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103791, Jun. 2020.
- 10 PHOON, B. L.; LAI, C. W.; JUAN, J. C.; SHOW, P. L.; PAN, G. T. Recent developments of strontium titanate for photocatalytic water splitting application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 28, p. 14316–14340, May. 2019.
- 11 WANG, T. X.; LIU, S. Z.; CHEN, J. Molten salt synthesis of SrTiO₃ nanocrystals using nanocrystalline TiO₂ as a precursor. **Powder Technology**, v. 205, n. 1–3, p. 289–291, Jan. 2011.
- 12 MA, X.; CUI, X.; ZHAO, Z.; MELO, M. A.; ROBERTS, E. J.; OSTERLOH, F. E. Use of surface photovoltage spectroscopy to probe energy levels and charge carrier dynamics in transition metal (Ni, Cu, Fe, Mn, Rh) doped SrTiO₃ photocatalysts for H₂ evolution from water. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 14, p. 5774–5781, Mar. 2018.
- 13 ZHAO, Z.; GONCALVES, R. V.; BARMAN, S. K.; WILLARD, E. J.; BYLE, E.; PERRY, R.; WU, Z.; HUDA, M. N.; MOULÉ, A. J.; OSTERLOH, F. E. Electronic structure basis for enhanced overall water splitting photocatalysis with aluminum doped SrTiO₃ in natural sunlight.

Energy and Environmental Science, v. 12, n. 4, p. 1385–1395, Mar. 2019.

14 TAKATA, T.; DOMEN, K. Defect engineering of photocatalysts by doping of aliovalent metal cations for efficient water splitting. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 45, p. 19386–19388, Oct. 2009.

15 ZHAO, Z.; GONCALVES, R. V.; BARMAN, S. K.; WILLARD, E. J.; BYLE, E.; PERRY, R.; WU, Z.; HUDA, M. N.; MOULÉ, A. J.; OSTERLOH, F. E. Electronic structure basis for enhanced overall water splitting photocatalysis with aluminum doped SrTiO₃ in natural sunlight. **Energy and Environmental Science**, v. 12, n. 4, p. 1385–1395, Mar. 2019.

16 KANG, H. W.; PARK, S. Bin. Effects of Mo sources on Mo doped SrTiO₃ powder prepared by spray pyrolysis for H₂ evolution under visible light irradiation. **Materials Science and Engineering: B**, v. 211, p. 67–74, Set. 2016.

17 KANG, H. W.; PARK, S. Bin; PARK, A.-H. A. Effects of charge balance with Na⁺ on SrTiO₃:Mo⁶⁺ prepared by spray pyrolysis for H₂ evolution under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9198–9205, Jul. 2013.

18 HAN, K.; KREUGER, T.; MEI, B.; MUL, G. Transient Behavior of Ni@NiO_x Functionalized SrTiO₃ in Overall Water Splitting. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 3, p. 1610–1614, Jan. 2017.

19 TOWNSEND, T. K.; BROWNING, N. D.; OSTERLOH, F. E. Overall photocatalytic water splitting with NiO_x-SrTiO₃ – a revised mechanism. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9543, Aug. 2012.

20 HAN, K.; LIN, Y. C.; YANG, C. M.; JONG, R.; MUL, G.; MEI, B. Promoting Photocatalytic Overall Water Splitting by Controlled Magnesium Incorporation in SrTiO₃ Photocatalysts. **ChemSusChem**, v. 10, n. 22, p. 4510–4516, Oct. 2017.

21 WANG, W.; ZHANG, W.; HAO, C.; WU, F.; LIANG, Y.; SHI, H.; WANG, J.; ZHANG, T.; HUA, Y. Enhanced photoelectrochemical activity and photocatalytic water oxidation of NiO nanoparticle-decorated SrTiO₃ nanocube heterostructures: Interaction, interfacial charge transfer and enhanced mechanism. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 152, p. 1–9, Aug. 2016.

22 CHEN, W.; ZHANG, M.; YANG, S.; CHEN, J.; TANG, L. Ni(OH)₂-modified SrTiO₃ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution reactions. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 17, p. 7194–7199, Apr. 2020.

23 CHIANG, T. H.; LYU, H.; HISATOMI, T.; GOTO, Y.; TAKATA, T.; KATAYAMA, M.; MINEGISHI, T.; DOMEN, K. Efficient Photocatalytic Water Splitting Using Al-Doped SrTiO₃ Coloaded with Molybdenum Oxide and Rhodium-Chromium Oxide. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 2782–2788, Feb. 2018.

24 LYU, H.; HISATOMI, T.; GOTO, Y.; YOSHIDA, M.; HIGASHI, T.; KATAYAMA, M.; TAKATA, T.; MINEGISHI, T.; NISHIYAMA, H.; YAMADA, T.; SAKATA, Y.; ASAKURA, K.; DOMEN, K. An Al-doped SrTiO₃ photocatalyst maintaining sunlight-driven overall water splitting activity for over 1000 h of constant illumination. **Chem. Science**, v. 10, n. 11, p. 3196–3201, Jan. 2019.

- 25 HAM, Y.; HISATOMI, T.; GOTO, Y.; MORIYA, Y.; SAKATA, Y.; YAMAKATA, A.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Flux-mediated doping of SrTiO₃ photocatalysts for efficient overall water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 8, p. 3027–3033, Sep. 2016.
- 26 MAEDA, K.; TERAMURA, K.; MASUDA, H.; TAKATA, T.; SAITO, N.; INOUE, Y.; DOMEN, K. Efficient overall water splitting under visible-light irradiation on (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) dispersed with Rh-Cr mixed-oxide nanoparticles: Effect of reaction conditions on photocatalytic activity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 26, p. 13107–13112, Jun. 2006.
- 27 LYU, H.; HISATOMI, T.; GOTO, Y.; YOSHIDA, M.; HIGASHI, T.; KATAYAMA, M.; TAKATA, T.; MINEGISHI, T.; NISHIYAMA, H.; YAMADA, T.; SAKATA, Y.; ASAKURA, K.; DOMEN, K. An Al-doped SrTiO₃ photocatalyst maintaining sunlight-driven overall water splitting activity for over 1000 h of constant illumination. **Chemical Science**, v. 10, n. 11, p. 3196–3201, Jan. 2019.
- 28 NOAA. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. Acesso em: 10 dez. 2022.
- 29 ABAS, N.; KALAIR, A.; KHAN, N. Review of fossil fuels and future energy technologies. **Futures**, v. 69, p. 31–49, May. 2015.
- 30 CORE WRITING TEAM; PACHAURI, R. K.; MEYER, L. **Climate changes 2014: Synthesis Report**. Geneva: IPCC, 2014.
- 31 LI, X.; YU, J.; LOW, J.; FANG, Y.; XIAO, J.; CHEN, X. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 6, p. 2485–2534, Nov. 2015.
- 32 ABBASI, T.; ABBASI, S. A. “Renewable” hydrogen: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 6, p. 3034–3040, Aug. 2011.
- 33 QI, J.; ZHANG, W.; CAO, R. Solar-to-Hydrogen Energy Conversion Based on Water Splitting. **Advanced Energy Materials** v. 1701620, p. 1–16, 2018.
- 34 ABDIN, Z.; ZAFARANLOO, A.; RAFIEE, A.; MÉRIDA, W.; LIPÍŃSKI, W.; KHALILPOUR, K. R. Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, n. Nov. 2020.
- 35 STAFFELL, I.; SCAMMAN, D.; VELAZQUEZ ABAD, A.; BALCOMBE, P.; DODDS, P. E.; EKINS, P.; SHAH, N.; WARD, K. R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 2, p. 463–491, Dec. 2019.
- 36 YAMAMOTO, E. Parceria da USP com empresas do setor de energia permitirá a produção de hidrogênio renovável. Disponível em: <https://jornal.usp.br/institucional/parceria-da-usp-com-empresas-do-setor-de-energia-permitira-a-producao-de-hidrogenio-renovavel/>. Acesso em: 13 dez. 2022.
- 37 INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Global hydrogen review 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>. Acesso em: 13 dez 2022.

- 38 SAHAYM, U.; NORTON, M. G. Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy'. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 16, p. 5395–5429, Aug. 2008.
- 39 MEGIA, P. J.; VIZCAINO, A. J.; CALLES, J. A.; CARRERO, A. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 20, p. 16403–16415, Oct. 2021.
- 40 SHIVA KUMAR, S.; LIM, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, v. 8, p. 13793–13813, Nov. 2022.
- 41 DOS SANTOS, K. G.; ECKERT, C. T.; DE ROSSI, E.; BARICCATTI, R. A.; FRIGO, E. P.; LINDINO, C. A.; ALVES, H. J. Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, n. p. 563–571, Feb. 2017.
- 42 CHENG, C.; ZHANG, W.; CHEN, X.; PENG, S.; LI, Y. Strategies for improving photoelectrochemical water splitting performance of Si-based electrodes. **Energy Science and Engineering**, v. 10, n. 4, p. 1526–1543, Feb. 2022.
- 43 MARWAT, M. A.; HUMAYUN, M.; AFRIDI, M. W.; ZHANG, H.; ABDUL KARIM, M. R.; ASHTAR, M.; USMAN, M.; WAQAR, S.; ULLAH, H.; WANG, C.; LUO, W. Advanced Catalysts for Photoelectrochemical Water Splitting. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 11, p. 12007–12031, Nov. 2021.
- 44 KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253–278, Nov 2008.
- 45 LEBROUHI, B. E.; DJOUPO, J. J.; LAMRANI, B.; BENABDELAZIZ, K.; KOUSKSOU, T. Global hydrogen development - A technological and geopolitical overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 11, p. 7016–7048, Feb. 2022.
- 46 ENGEL, T.; REID, P. **Physical Chemistry**. Boston: Pearson, 2013.
- 47 ATKINS, P.; PAULA, J. de; KEELER, **Physical Chemistry**. New York: Oxford University Press, 2018.
- 48 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. New York: Harcourt, 1976.
- 49 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8th ed. Berkeley: Wiley, 2005.
- 50 WANG, Q.; DOMEN, K. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 919–985, Aug. 2019.
- 51 TEE, S. Y.; WIN, K. Y.; TEO, W. S.; KOH, L. D.; LIU, S.; TENG, C. P.; HAN, M. Y. Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting. **Advanced Science**, v. 4, n. 5, Jan. 2017.
- 52 TAKATA, T.; JIANG, J.; SAKATA, Y.; NAKABAYASHI, M.; SHIBATA, N.; NANDAL, V.; SEKI, K.; HISATOMI, T.; DOMEN, K. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity. **Nature**, v. 581, n. 7809, p. 411–414, May. 2020.

- 53 NIISHIRO, R.; TANAKA, S.; KUDO, A. Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 187–196, May. 2014.
- 54 LIU, H.; TIAN, K.; NING, J.; ZHONG, Y.; ZHANG, Z.; HU, Y. One-Step Solvothermal Formation of Pt Nanoparticles Decorated Pt²⁺-Doped α -Fe₂O₃ Nanoplates with Enhanced Photocatalytic O₂ Evolution. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 2, p. 1211–1219, Jan. 2019.
- 55 CENTURION, H. A.; MELO, M. A.; RABELO, L. G.; ALVES, G. A. S.; ROSA, W. S.; RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, I.; SOUZA, F. L.; GONÇALVES, R. V. Emerging trends of pseudobrookite Fe₂TiO₅ photocatalyst: A versatile material for solar water splitting systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 933, p. 167710, Feb. 2023.
- 56 FAN, W.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 8, p. 2632–2649, Dec. 2013.
- 57 TAKANABE, K. Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 11, p. 8006–8022, Oct. 2017.
- 58 MAEDA, K.; DOMEN, K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 18, p. 2655–2661, Sep. 2010.
- 59 LI, D.; SHI, J.; LI, C. Transition-Metal-Based Electrocatalysts as Cocatalysts for Photoelectrochemical Water Splitting: a Mini Review. **Small**, v. 14, n. 23, p. 1–22, Mar. 2018.
- 60 MELO, M. A.; CENTURION, H. A.; LUCAS, T. T. A.; MUCHE, D. N. F.; SOUZA, F. L.; GONÇALVES, R. V. Pseudobrookite Fe₂TiO₅ Nanoparticles Loaded with Earth-Abundant Nanosized NiO and Co₃O₄ Cocatalysts for Photocatalytic O₂ Evolution via Solar Water Splitting. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 9, p. 9303–9317, Sep. 2020.
- 61 ALVES, G. A. S.; CENTURION, H. A.; SAMBRANO, J. R.; FERRER, M. M.; GONÇALVES, R. V. Band Gap Narrowing of Bi-Doped NaTaO₃ for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Simulated Sunlight: A Pseudocubic Phase Induced by Doping. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 1, p. 671–679, Dec. 2020.
- 62 MELO, M. A.; CENTURION, H. A.; MACHADO, G.; SOUZA, F. L.; GONÇALVES, R. V. Binary Transition Metal NiFeO_x and CoFeO_x Cocatalysts Boost the Photodriven Water Oxidation over Fe₂TiO₅ Nanoparticles. **ChemNanoMat**, v. 8, n. 4, Apr. 2022.
- 63 MELO, M. A.; CENTURION, H. A.; LUCAS, T. T. A.; MUCHE, D. N. F.; SOUZA, F. L.; GONÇALVES, R. V. Pseudobrookite Fe₂TiO₅ Nanoparticles Loaded with Earth-Abundant Nanosized NiO and Co₃O₄ Cocatalysts for Photocatalytic O₂ Evolution via Solar Water Splitting. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 9, p. 9303–9317, Sep. 2020.
- 64 XIAO, N.; LI, S.; LI, X.; GE, L.; GAO, Y.; LI, N. The roles and mechanism of cocatalysts in photocatalytic water splitting to produce hydrogen. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 4, p. 642–671, Apr. 2020.

- 65 ZHANG, Z.; YATES, J. T. Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 10, p. 5520–5551, Jul. 2012.
- 66 TONG, Y.; LIU, W.; LI, C.; LIU, X.; LIU, J.; ZHANG, X. A metal/semiconductor contact induced Mott-Schottky junction for enhancing the electrocatalytic activity of water-splitting catalysts. **Sustainable Energy and Fuels**, p. 12–30, Nov. 2022.
- 67 TOWNSEND, T. K.; BROWNING, N. D.; OSTERLOH, F. E. Overall photocatalytic water splitting with NiO_x–SrTiO₃ – a revised mechanism. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9543, Aug. 2012.
- 68 ZHANG, K. H. L.; WU, R.; TANG, F.; LI, W.; OROPEZA, F. E.; QIAO, L.; LAZAROV, V. K.; DU, Y.; PAYNE, D. J.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L.; BLAMIRE, M. G. Electronic Structure and Band Alignment at the NiO and SrTiO₃ p–n Heterojunctions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 31, p. 26549–26555, Aug. 2017.
- 69 MONIZ, S. J. A.; SHEVLIN, S. A.; MARTIN, D. J.; GUO, Z. X.; TANG, J. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—a critical review. **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 731–759, Jan. 2015.
- 70 LI, S.; XU, W.; MENG, L.; TIAN, W.; LI, L. Recent Progress on Semiconductor Heterojunction-Based Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting. **Small Science**, v. 2, n. 5, p. 2100112, May 2022.
- 71 RAN, J.; ZHANG, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; QIAO, S. Z. Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7787–7812, Jan. 2014.
- 72 CORREA, A. S.; RABELO, L. G.; ROSA, W. S.; KHAN, N.; KRISHNAMURTHY, S.; KHAN, S.; GONÇALVES, R. V. Interfacial band alignment and photoelectrochemical properties of all-sputtered BiVO₄/FeNiO_x and BiVO₄/FeMnO_x p–n heterojunctions. **Energy Advances**, v. 2, n. 1, p. 123–136, Nov. 2022.
- 73 ROSA, W. S.; RABELO, L. G.; TIVERON ZAMPAULO, L. G.; GONÇALVES, R. V. Ternary Oxide CuWO₄/BiVO₄/FeCoO_x Films for Photoelectrochemical Water Oxidation: Insights into the Electronic Structure and Interfacial Band Alignment. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 20, p. 22858–22869, May. 2022.
- 74 NGO, H. D.; NGO, T. D.; TAMANAI, A.; CHEN, K.; CUONG, N. T.; HANDEGARD, O. S.; PUCCI, A.; UMEZAWA, N.; NABATAME, T.; NAGAO, T. Structure and optical properties of sputter deposited pseudobrookite Fe₂TiO₅ thin films. **CrystEngComm**, v. 21, n. 1, p. 34–40, Nov. 2018.
- 75 GIROIRE, B.; ALI AHMAD, M.; AUBERT, G.; TEULE-GAY, L.; MICHAU, D.; WATKINS, J. J.; AYMONIER, C.; POULON-QUINTIN, A. A comparative study of copper thin films deposited using magnetron sputtering and supercritical fluid deposition techniques. **Thin Solid Films**, v. 643, p. 53–59, Dec. 2017.
- 76 KOHLRAUSCH, E. C.; CENTURION, H. A.; LODGE, R. W.; LUO, X.; SLATER, T.;

SANTOS, M. J. L.; LING, S.; MASTELARO, V. R.; CLIFFE, M. J.; GONCALVES, R. V.; ALVES FERNANDES, J. A high-throughput, solvent free method for dispersing metal atoms directly onto supports. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 47, p. 26676–26679, Nov. 2021.

77 GONÇALVES, R. V.; WOJCIESZAK, R.; WENDER, H.; SATO B. DIAS, C.; VONO, L. L. R.; EBERHARDT, D.; TEIXEIRA, S. R.; ROSSI, L. M. Easy access to metallic copper nanoparticles with high activity and stability for CO oxidation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 15, Mar. 2015.

78 FARIA, A. L. A.; CENTURION, H. A.; TORRES, J. A.; GONÇALVES, R. V.; RIBEIRO, L. S.; RIBERIO, C.; DA CRUZ, J. C.; NOGUEIRA, F. G. E. Enhancing Nb₂O₅ activity for CO₂ photoreduction through Cu nanoparticles cocatalyst deposited by DC-magnetron sputtering. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 53, p. 101739, Nov. 2021.

79 GONÇALVES, R. V.; WENDER, H.; MIGOWSKI, P.; FEIL, A. F.; EBERHARDT, D.; BOITA, J.; KHAN, S.; MACHADO, G.; DUPONT, J.; TEIXEIRA, S. R. Photochemical Hydrogen Production of Ta₂O₅ Nanotubes Decorated with NiO Nanoparticles by Modified Sputtering Deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 11, p. 5855–5863, Feb. 2017.

80 GONÇALVES, R. V.; WOJCIESZAK, R.; WENDER, H.; SATO B. DIAS, C.; VONO, L. L. R.; EBERHARDT, D.; TEIXEIRA, S. R.; ROSSI, L. M. Easy access to metallic copper nanoparticles with high activity and stability for CO oxidation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 15, p. 7987–7994, Mar. 2015.

81 MELO, M. A.; WU, Z.; NAIL, B. A.; DE DENKO, A. T.; NOGUEIRA, A. F.; OSTERLOH, F. E. Surface Photovoltage Measurements on a Particle Tandem Photocatalyst for Overall Water Splitting. **Nano Letters**, v. 18, n. 2, p. 805–810, Dec. 2018.

82 WEI, Y.; WANG, J.; YU, R.; WAN, J.; WANG, D. Constructing SrTiO₃-TiO₂ Heterogeneous Hollow Multi-shelled Structures for Enhanced Solar Water Splitting. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 5, p. 1422–1426, Jan. 2019.

83 QIN, Y.; FANG, F.; XIE, Z.; LIN, H.; ZHANG, K.; YU, X.; CHANG, K. La,Al-Codoped SrTiO₃ as a Photocatalyst in Overall Water Splitting: Significant Surface Engineering Effects on Defect Engineering. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 18, p. 11429–11439, Sep. 2021.

84 CHEN, X.; SHI, R.; CHEN, Q.; ZHANG, Z.; JIANG, W.; ZHU, Y.; ZHANG, T. Three-dimensional porous g-C₃N₄ for highly efficient photocatalytic overall water splitting. **Nano Energy**, v. 59, n. March, p. 644–650, May. 2019.

85 WU, C.; XUE, S.; QIN, Z.; NAZARI, M.; YANG, G.; YUE, S.; TONG, T.; GHASEMI, H.; HERNANDEZ, F. C. R.; XUE, S.; ZHANG, D.; WANG, H.; WANG, Z. M.; PU, S.; BAO, J. Making g-C₃N₄ ultra-thin nanosheets active for photocatalytic overall water splitting. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 282, p. 119557, Mar. 2021.

86 KIM, J. H.; HANSORA, D.; SHARMA, P.; JANG, J.-W.; LEE, J. S. Toward practical solar hydrogen production – an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 7, p. 1908–1971, Mar. 2019.

- 87 HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520–7535, Jan. 2014.
- 88 RABANI, J.; MAMANE, H.; POUSTY, D.; BOLTON, J. R. Practical Chemical Actinometry—A Review. **Photochemistry and Photobiology**, v. 97, n. 5, p. 873–902, Jun. 2021.
- 89 PAI, Y.-Y.; TYLAN-TYLER, A.; IRVIN, P.; LEVY, J. Physics of SrTiO₃-based heterostructures and nanostructures: a review. **Reports on Progress in Physics**, v. 81, n. 3, p. 036503, Mar. 2018.
- 90 TKACH, A.; VILARINHO, P. M.; NUZHNYI, D.; PETZELT, J. Sr- and Ti-site substitution, lattice dynamics, and octahedral tilt transition relationship in SrTiO₃:Mn ceramics. **Acta Materialia**, v. 58, n. 2, p. 577–582, Jan. 2010.
- 91 BENTOUR, H.; EL YADARI, M.; EL KENZ, A.; BENYOUSSEF, A. DFT study of electronic and optical properties of (S–Mn) co-doped SrTiO₃ for enhanced photocatalytic hydrogen production. **Solid State Communications**, v. 312, p. 113893, May. 2020.
- 92 WRIGHTON, M. S.; ELLIS, A. B.; WOLCZANSKI, P. T.; MORSE, D. L.; ABRAHAMSON, H. B.; GINLEY, D. S. Strontium Titanate Photoelectrodes. Efficient Photoassisted Electrolysis of Water at Zero Applied Potential. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 10, p. 2774–2779, May. 1976.
- 93 CEN, J.; WU, Q.; YAN, D.; TAO, J.; KISSLINGER, K.; LIU, M.; ORLOV, A. Photoelectrochemical water splitting with a SrTiO₃:Nb/SrTiO₃ n⁺-n homojunction structure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 4, p. 2760–2767, Dec. 2016.
- 94 GOTO, Y.; HISATOMI, T.; WANG, Q.; HIGASHI, T.; ISHIKIRIYAMA, K.; MAEDA, T.; SAKATA, Y.; OKUNAKA, S.; TOKUDOME, H.; KATAYAMA, M.; AKIYAMA, S.; NISHIYAMA, H.; INOUE, Y.; TAKEWAKI, T.; SETOYAMA, T.; MINEGISHI, T.; TAKATA, T.; YAMADA, T.; DOMEN, K. A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation. **Joule**, v. 2, n. 3, p. 509–520, Mar. 2018.
- 95 KONTA, R.; ISHII, T.; KATO, H.; KUDO, A. Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO₃ under visible light irradiation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 26, p. 8992–8995, May. 2004.
- 96 OKUNAKA, S.; TOKUDOME, H.; ABE, R. Facile water-based preparation of Rh-doped SrTiO₃ nanoparticles for efficient photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 28, p. 14794–14800, Jun. 2015.
- 97 SHEN, P.; LOFARO, J. C.; WOERNER, W. R.; WHITE, M. G.; SU, D.; ORLOV, A. Photocatalytic activity of hydrogen evolution over Rh doped SrTiO₃ prepared by polymerizable complex method. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 200–208, May 2013.
- 98 IWASHINA, K.; KUDO, A. Rh-doped SrTiO₃ photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible-light irradiation. **Journal of the American**

Chemical Society, v. 133, n. 34, p. 13272–13275, July 2011.

99 DUONG, H. P.; MASHIYAMA, T.; KOBAYASHI, M.; IWASE, A.; KUDO, A.; ASAKURA, Y.; YIN, S.; KAKIHANA, M.; KATO, H. Z-scheme water splitting by microspherical Rh-doped SrTiO₃ photocatalysts prepared by a spray drying method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 252, p. 222–229, Sept. 2019.

100 WANG, G. Y.; QIN, Y.; CHENG, J.; WANG, Y. J. Influence of Zn doping on the photocatalytic property of SrTiO₃. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 4, p. 502–507, Aug. 2010.

101 ZHANG, K. H. L.; WU, R.; TANG, F.; LI, W.; OROPEZA, F. E.; QIAO, L.; LAZAROV, V. K.; DU, Y.; PAYNE, D. J.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L.; BLAMIRE, M. G. Electronic Structure and Band Alignment at the NiO and SrTiO₃ p–n Heterojunctions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 31, p. 26549–26555, Aug. 2017.

102 WANG, Q.; HISATOMI, T.; MA, S. S. K.; LI, Y.; DOMEN, K. Core/shell structured La- and Rh-Codoped SrTiO₃ as a hydrogen evolution photocatalyst in Z-scheme overall water splitting under visible light irradiation. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 14, p. 4144–4150, Jun. 2014.

103 LUCAS, T. T. A.; MELO, M. A.; FREITAS, A. L. M.; SOUZA, F. L.; GONÇALVES, R. V. Enhancing the solar water splitting activity of TiO₂ nanotube-array photoanode by surface coating with La-doped SrTiO₃. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 208, p. 110428, May. 2020.

104 SAKATA, Y.; MIYOSHI, Y.; MAEDA, T.; ISHIKIRIYAMA, K.; YAMAZAKI, Y.; IMAMURA, H.; HAM, Y.; HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; YAMAKATA, A.; DOMEN, K. Photocatalytic property of metal ion added SrTiO₃ to Overall H₂O splitting. **Applied Catalysis A: General**, v. 521, p. 227–232, July 2016.

105 ZHAO, Z.; WILLARD, E. J.; LI, H.; WU, Z.; CASTRO, R. H. R.; OSTERLOH, F. E. Aluminum enhances photochemical charge separation in strontium titanate nanocrystal photocatalysts for overall water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 33, p. 16170–16176, Aug. 2018.

106 PHOON, B. L.; LAI, C. W.; JUAN, J. C.; SHOW, P. L.; CHEN, W. H. A review of synthesis and morphology of SrTiO₃ for energy and other applications. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 10, p. 5151–5174, May 2019.

107 GUPTA, S. K.; MAO, Y. Recent Developments on Molten Salt Synthesis of Inorganic Nanomaterials: A Review. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 12, p. 6508–6533, Apr. 2021.

108 AKDOGAN, E. K.; BRENNAN, R. E.; ALLAHVERDI, M.; SAFARI, A. Effects of molten salt synthesis (MSS) parameters on the morphology of Sr₃Ti₂O₇ and SrTiO₃ seed crystals. **Journal of Electroceramics**, v. 16, n. 2, p. 159–165, Mar. 2006.

109 XUE, P.; WU, H.; LU, Y.; ZHU, X. Recent progress in molten salt synthesis of low-dimensional perovskite oxide nanostructures, structural characterization, properties, and

functional applications: a review. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 34, n. 6, p. 914–930, Jun. 2018.

110 ZHU, F.; LI, C.; HA, M. N.; LIU, Z.; GUO, Q.; ZHAO, Z. Molten-salt synthesis of Cu–SrTiO₃/TiO₂ nanotube heterostructures for photocatalytic water splitting. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 9, p. 4639–4649, Feb. 2016.

111 LI, H.-L.; DU, Z.-N.; WANG, G.-L.; ZHANG, Y.-C. Low temperature molten salt synthesis of SrTiO₃ submicron crystallites and nanocrystals in the eutectic NaCl–KCl. **Materials Letters**, v. 64, n. 3, p. 431–434, Feb. 2010.

112 BARR, T. L.; SEAL, S. Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. **Journal of Vacuum Science & Technology A: vacuum, surfaces, and films**, v. 13, n. 3, p. 1239–1246, May 1995.

113 MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, Dec. 2018.

114 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, Apr. 1993.

115 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, Jan. 1988.

116 DOVESI, R.; ERBA, A.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L.; RÉRAT, M.; CASASSA, S.; BAIMA, J.; SALUSTRO, S.; KIRTMAN, B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, Jul. 2018.

117 LI, X.; ZHAO, H.; SHEN, W.; GAO, F.; HUANG, X.; LI, Y.; ZHU, Z. Synthesis and properties of Y-doped SrTiO₃ as an anode material for SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 47–52, Mar. 2007.

118 ROSA SILVA, E.; CURI, M.; FURTADO, J. G.; FERRAZ, H. C.; SECCHI, A. R. The effect of calcination atmosphere on structural properties of Y-doped SrTiO₃ perovskite anode for SOFC prepared by solid-state reaction. **Ceramics International**, v. 45, n. 8, p. 9761–9770, Jun. 2019.

119 RABUFFETTI, F. A.; KIM, H.-S.; ENTERKIN, J. A.; WANG, Y.; LANIER, C. H.; MARKS, L. D.; POEPELMEIER, K. R.; STAIR, P. C. Synthesis-Dependent First-Order Raman Scattering in SrTiO₃ Nanocubes at Room Temperature. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 17, p. 5628–5635, Sep. 2008.

120 CHUNG, H. Y.; WU, X.; AMAL, R.; NG, Y. H. Balancing the crystallinity and specific surface area of bismuth tungstate for photocatalytic water oxidation. **Molecular Catalysis**, v. 487, p. 110887, May. 2020.

121 LUKIC, S.; MENZE, J.; WEIDE, P.; BUSSER, G. W.; WINTERER, M.; MUHLER, M.

Decoupling the Effects of High Crystallinity and Surface Area on the Photocatalytic Overall Water Splitting over β -Ga₂O₃ Nanoparticles by Chemical Vapor Synthesis. **ChemSusChem**, v. 10, n. 21, p. 4190–4197, Sep. 2017.

122 BAEK, J.-Y.; DUY, L. T.; LEE, S. Y.; SEO, H. Aluminum doping for optimization of ultrathin and high-k dielectric layer based on SrTiO₃. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 42, p. 28–37, Apr. 2020.

123 NAGARKAR, P. V.; SEARSON, P. C.; GEALY, F. D. Effect of surface treatment on SrTiO₃: An x-ray photoelectron spectroscopic study. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 1, p. 459–462, Jan. 1991.

124 YANG, B. S.; PARK, S.; OH, S.; KIM, Y. J.; JEONG, J. K.; HWANG, C. S.; KIM, H. J. Improvement of the photo-bias stability of the Zn-Sn-O field effect transistors by an ozone treatment. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 22, p. 10994–10998, Apr. 2012.

125 ARSHAD, M. S.; TRAFELA, Š.; ROŽMAN, K. Ž.; KOVAČ, J.; DJINOVIĆ, P.; PINTAR, A. Determination of Schottky barrier height and enhanced photoelectron generation in novel plasmonic immobilized multisegmented (Au/TiO₂) nanorod arrays (NRAs) suitable for solar energy conversion applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 40, p. 10509–10516, Aug. 2017.

126 ZHANG, S.; GUO, D.; WANG, M.; JAVED, M. S.; HU, C. Magnetism in SrTiO₃ before and after UV irradiation. **Applied Surface Science**, v. 335, p. 115–120, Apr. 2015.

127 BANDI, M.; ZADE, V.; ROY, S.; NAIR, A. N.; SEACAT, S.; SREENIVASAN, S.; SHUTTHANANDAN, V.; VAN DE WALLE, C. G.; PEELAERS, H.; RAMANA, C. V. Effect of Titanium Induced Chemical Inhomogeneity on Crystal Structure, Electronic Structure, and Optical Properties of Wide Band Gap Ga₂O₃. **Crystal Growth & Design**, v. 20, n. 3, p. 1422–1433, Mar. 2020.

128 BIESINGER, M. C.; LAU, L. W. M.; GERSON, A. R.; SMART, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 3, p. 887–898, Nov. 2010.

129 LIU, J.; MA, X.; YANG, L.; LIU, X.; HAN, A.; LV, H.; ZHANG, C.; XU, S. In situ green oxidation synthesis of Ti³⁺ and N self-doped SrTiO_xN_y nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light. **RSC Advances**, v. 8, n. 13, p. 7142–7151, Feb. 2018.

130 HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520–7535, Jan. 2014.

131 FAJRINA, N.; TAHIR, M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 2, p. 540–577, Jan. 2019.

132 AHMAD, H.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J.; KASSIM, M. Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599–610, Mar. 2015.

- 133 FAN, Y.; LIU, Y.; CUI, H.; WANG, W.; SHANG, Q.; SHI, X.; CUI, G.; TANG, B. Photocatalytic overall water splitting by SrTiO₃ with surface oxygen vacancies. **Nanomaterials**, v. 10, n. 12, p. 1–10, Dec. 2020.
- 134 WANG, L.; WANG, L.; ZHAO, K.; CHENG, D.; YU, W.; LI, J.; WANG, J.; SHI, F. Hydrogen production performance of active Ce/N co-doped SrTiO₃ for photocatalytic water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 92, p. 39047–39057, Nov. 2022.
- 135 WANG, S.; BAI, L. N.; SUN, H. M.; JIANG, Q.; LIAN, J. S. Structure and photocatalytic property of Mo-doped TiO₂ nanoparticles. **Powder Technology**, v. 244, p. 9–15, Aug. 2013.
- 136 AVILÉS-GARCÍA, O.; ESPINO-VALENCIA, J.; ROMERO, R.; RICO-CERDA, J. L.; ARROYO-ALBITER, M.; NATIVIDAD, R. W and Mo doped TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic activity. **Fuel**, v. 198, p. 31–41, Jun. 2017.
- 137 WEI, H.; XI, Q.; CHEN, X.; GUO, D.; DING, F.; YANG, Z.; WANG, S.; LI, J.; HUANG, S. Molybdenum Carbide Nanoparticles Coated into the Graphene Wrapping N-Doped Porous Carbon Microspheres for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Both in Acidic and Alkaline Media. **Advanced Science**, v. 5, n. 3, p. 1–7, Mar. 2018.
- 138 GOMES, L. E.; PLAÇA, L. F.; ROSA, W. S.; GONÇALVES, R. V.; ULLAH, S.; WENDER, H. Increasing the Photocatalytic Activity of BiVO₄ by Naked Co(OH)₂ Nanoparticle Cocatalysts. **Photochem**, v. 2, n. 4, p. 866–879, Oct. 2022.
- 139 GENG, Y.; ZHANG, P.; LI, N.; SUN, Z. Synthesis of Co doped BiVO₄ with enhanced visible-light photocatalytic activities. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 651, n. 3, p. 744–748, Dec. 2015.
- 140 PADMINI, E.; RAMACHANDRAN, K. Investigation on versatile behaviour of Cd doped SrTiO₃ perovskite structured compounds. **Solid State Communications**, v. 302, p. 113716, Nov. 2019.
- 141 KIM, K. S.; WINOGRAD, N. X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment. **Surface Science**, v. 43, n. 2, p. 625–643, Jun. 1974.
- 142 MAO, L.; BA, Q.; JIA, X.; LIU, S.; LIU, H.; ZHANG, J.; LI, X.; CHEN, W. Ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets: a new strategy for cocatalyst design on CdS surfaces for photocatalytic hydrogen generation. **RSC Advances**, v. 9, n. 3, p. 1260–1269, Jan. 2019.
- 143 XIE, L.; HAO, J.-G.; CHEN, H.-Q.; LI, Z.-X.; GE, S.-Y.; MI, Y.; YANG, K.; LU, K.-Q. Recent advances of nickel hydroxide-based cocatalysts in heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Communications**, v. 162, p. 106371, Feb. 2022.
- 144 CHEN, W.; CHU, M.; GAO, L.; MAO, L.; YUAN, J.; SHANGGUAN, W. Ni(OH)₂ loaded on TaON for enhancing photocatalytic water splitting activity under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 432–437, Jan. 2015.
- 145 YU, J.; WANG, S.; CHENG, B.; LIN, Z.; HUANG, F. Noble metal-free Ni(OH)₂-g-C₃N₄

composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic H₂ production activity. **Catalysis Science and Technology**, v. 3, n. 7, p. 1782–1789, Mar. 2013.

146 ZHANG, H.; DONG, Y.; LI, D.; WANG, G.; LENG, Y.; ZHANG, P.; MIAO, H.; WU, X.; JIANG, P.; ZHU, Y. Photochemical synthesis of Ni-Ni(OH)₂ synergistic cocatalysts hybridized with CdS nanorods for efficient photocatalytic hydrogen evolution. **FlatChem**, v. 26, p. 100232, Mar. 2021.

147 IQBAL, A.; KAFIZAS, A.; SOTELO-VAZQUEZ, C.; WILSON, R.; LING, M.; TAYLOR, A.; BLACKMAN, C.; BEVAN, K.; PARKIN, I.; QUESADA-CABRERA, R. Charge Transport Phenomena in Heterojunction Photocatalysts: The WO₃/TiO₂ System as an Archetypical Model. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 8, p. 9781–9793, Mar. 2021.

148 SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. 3. ed. Hoboken. John Wiley & Sons, 2006. 832 p.

149 KRAUT, E. A.; GRANT, R. W.; WALDROP, J. R.; KOWALCZYK, S. P. Precise Determination of the Valence-Band Edge in X Ray Photoemission Spectra. **Physical Review Letters**, v. 44, n. 24, p. 1620, Jun. 1980.

150 ZHANG, J.; HAN, S.; CUI, M.; XU, X.; LI, W.; XU, H.; JIN, C.; GU, M.; CHEN, L.; ZHANG, K. H. L. Fabrication and Interfacial Electronic Structure of Wide Bandgap NiO and Ga₂O₃ p-n Heterojunction. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 2, n. 2, p. 456–463, Jan. 2020.

151 RAN, J.; ZHANG, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; QIAO, S. Z. Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7787–7812, Jan. 2014.

152 EDELMANNOVÁ, M.; DE LOS MILAGROS BALLARI, M.; PŘIBYL, M.; KOČÍ, K. Experimental and modelling studies on the photocatalytic generation of hydrogen during water-splitting over a commercial TiO₂ photocatalyst P25. **Energy Conversion and Management**, v. 245, p. 6–8, Oct. 2021.

153 CENTURION, H. A.; RABELO, L. G.; RODRIGUEZ-GUTIERREZ, I.; FERRER, M. M.; BETTINI, J.; WENDER, H.; ROSSI, L. M.; SOUZA, F. L.; GONÇALVES, R. V. Constructing Particulate p–n Heterojunction Mo:SrTiO₃/NiO@Ni(OH)₂ for Enhanced H₂ Evolution under Simulated Solar Light. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 10, p. 12727–12738, Oct. 2022.

154 LUO, J.; GUO, W. H.; ZHANG, Q.; WANG, X. H.; SHEN, L.; FU, H. C.; WU, L. L.; CHEN, X. H.; LUO, H. Q.; LI, N. B. One-pot synthesis of Mn-Fe bimetallic oxide heterostructures as bifunctional electrodes for efficient overall water splitting. **Nanoscale**, v. 12, n. 38, p. 19992–20001, Sep. 2020.

155 WANG, Y.; ZHAO, Y.; YIN, J.; LIU, M.; DONG, Q.; SU, Y. Synthesis and electrocatalytic alcohol oxidation performance of Pd-Co bimetallic nanoparticles supported on graphene. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 3, p. 1325–1335, Jan. 2014.

156 HUANG, L.; PENG, F.; OHUCHI, F. S. “In situ” XPS study of band structures at Cu₂O/TiO₂ heterojunctions interface. **Surface Science**, v. 603, n. 17, p. 2825–2834, Sep. 2009.

157 MAEDA, K.; TERAMURA, K.; SAITO, N.; INOUE, Y.; DOMEN, K. Improvement of photocatalytic activity of $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ solid solution for overall water splitting by co-loading Cr and another transition metal. **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 2, p. 303–308, Oct. 2006.

158 SANWALD, K. E.; BERTO, T. F.; JENTYS, A.; CAMAIONI, D. M.; GUTIÉRREZ, O. Y.; LERCHER, J. A. Kinetic Coupling of Water Splitting and Photoreforming on SrTiO_3 -Based Photocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 2902–2913, Feb. 2018.

159 GAN, L. T.; ZHANG, Y.; LIU, P. F.; YANG, H. G. Enhanced Surface Kinetics and Charge Transfer of BiVO_4 Photoanodes by Rh_2O_3 Cocatalyst Loading for Improved Solar Water Oxidation. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 17, n. 5, p. 2–6, Jan. 2022.

160 DUBRAJA, L. A.; BOLL, D.; REITZ, C.; WANG, D.; BELIĆ, D.; MAZILKIN, A.; BREITUNG, B.; HAHN, H.; ELM, M. T.; BREZESINSKI, T. Thin Films of Thermally Stable Ordered Mesoporous $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{I})$ for Visible-Light Photocatalysis and Humidity Sensing. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 11, p. 7126–7133, Oct. 2019.

161 SOLDAT, J.; BUSSER, G. W.; MUHLER, M.; WARK, M. Cr_2O_3 Nanoparticles on $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ as a Noble-Metal-Free Oxygen Evolution Co-Catalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting. **ChemCatChem**, v. 8, n. 1, p. 153–156, Jan. 2016.