



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

ANA MARIA SANCHES DOS SANTOS

**DINÂMICA DE CARGAS EM SEMICONDUTORES
PARA FOTOELETRÓLISE**

SÃO CARLOS – SP
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

ANA MARIA SANCHES DOS SANTOS

**DINÂMICA DE CARGAS EM SEMICONDUTORES
PARA FOTOELETRÓLISE**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de São
Carlos, como parte das
exigências do Curso de
Engenharia Física, para
obtenção do título de
Bacharel.

Orientador: Fábio Aparecido Ferri

Co-orientador: Flavio Leandro de Souza

SÃO CARLOS – SP
2023

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Cristina e José, por toda a motivação e apoio para estudar e seguir aquilo em que acredito e alcançar meus objetivos, por todo o esforço que fizeram para me proporcionar condições de atingi-los e por toda a força e carinho que me deram para superar os momentos difíceis ao longo do caminho.

Agradeço ao meu coorientador, Flavio, por acreditar no meu potencial e me proporcionar um espaço em seu grupo de pesquisa onde tive a oportunidade de aprender muito e expandir meus estudos com mais senso crítico.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelo espaço para reunir o time de excelentes profissionais com os quais pude trabalhar e aprender e pela infraestrutura de ponta que fomenta o desenvolvimento de pesquisas científicas de excelência. Faço um agradecimento especial à Ingrid Rodriguez-Gutierrez e à Karen Bedin por toda a ajuda, troca de conhecimento e discussões construtivas ao longo do ano, sem o apoio de vocês esse trabalho não seria possível.

Agradeço, também, aos professores que contribuíram para meu aprendizado ao longo da minha formação e em especial, ao professor Renato Gonçalves por toda a instrução durante meu período de iniciação científica e motivação para seguir na área acadêmica.

Por fim, agradeço aos meus amigos, que foram minha família durante a graduação e me apoiaram durante essa jornada e me impulsionaram a crescer profissionalmente e pessoalmente.

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da dinâmica de cargas em semicondutores nanoestruturados de óxido de ferro na fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita modificada com Na^{1+} , Zn^{2+} e Ta^{5+} utilizados na geração de hidrogênio através da fotoeletrólise, uma abordagem limpa, sustentável e renovável para a produção de combustíveis. A fotoeletrólise ocorre em uma célula fotoeletroquímica (PEC) composta por dois eletrodos, com pelo menos um deles sendo um semicondutor fotoativo, imersos em uma solução eletrolítica e conectados por um circuito externo. A hematita é estudada neste trabalho para uso como fotoanodo, onde ocorre a reação de oxidação da água que consiste no atual gargalo para a produção de hidrogênio por sua maior complexidade. Recentemente, observou-se o aumento da eficiência de filmes de hematita modificados com elementos tetra e pentavalentes através do método de precursores poliméricos com deposição via spin-coating. Este aumento foi induzido pela segregação desses elementos preferencialmente nos contornos de grãos da superfície de hematita. Buscando avaliar se esse efeito era devido a rota de síntese ou ao tipo de elemento modificante empregado ($N_{\text{oxidação}} > 3+$), foram utilizados elementos com número de oxidação menor que o do Fe^{3+} assim como um elemento pentavalente como modificantes da hematita pelo método descrito. A fim de determinar os efeitos na dinâmica de carga provocada por cada elemento e a posição em que cada um atuou na estrutura do fotoeletrodo, foram realizadas medidas de caracterizações estruturais, morfológicas e (foto)eletroquímicas. Embora os elementos com número de oxidação menores que o Fe^{3+} tenham contribuído para o aumento da espessura dos filmes, não foi possível concluir pelas caracterizações realizadas onde esses elementos atuaram na estrutura dos filmes e mais análises estão em andamento. No entanto, observou-se que esses elementos pioram ou não modificam (Na^{1+}) os processos de dinâmica de carga da hematita enquanto o elemento pentavalente (Ta^{5+}) é responsável por aumentar a eficiência de separação de cargas e a eficiência quântica externa, reduzindo as taxas de recombinação superficial e no bulk como efeitos de sua segregação na superfície da hematita.

Índice

1. Introdução.....	6
2. Fundamentos Teóricos.....	8
2.1. Célula Fotoeletroquímica.....	8
2.2. Semicondutores.....	10
2.3. Hematita.....	12
2.4. Espectroscopia de Fotocorrente com Intesidade Modulada (IMPS).....	14
3. Materiais e Métodos.....	17
3.1. Materiais.....	17
3.2. Métodos.....	17
3.2.1. Preparo do Substrato.....	17
3.2.2. Síntese dos Fotoeletrodos.....	18
3.2.2.1. Preparo da Solução Polimérica.....	18
3.2.2.2. Deposição por Spin Coating.....	19
3.2.2.3. Tratamentos Térmicos.....	19
3.2.3. Caracterizações.....	20
3.2.3.1. Caracterizações estruturais e morfológicas.....	20
3.2.3.2. Caracterizações (Foto)Eletroquímicas.....	20
4. Discussão e Resultados.....	22
5. Conclusão.....	30
Referências Bibliográficas.....	31

1. Introdução

A contínua utilização de combustíveis fósseis como petróleo, carvão e gás natural desde a revolução industrial como base do sistema energético global provocou não apenas o aumento na emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, como CO₂, CO e perfluorcarbonetos (PFC's) devido a queima desses recursos, mas também, o desequilíbrio do sistema biosférico do planeta pois a intensa exploração de suas reservas naturais degrada severamente o meio ambiente. Sendo assim, as atividades humanas se tornaram ambientalmente insustentáveis, o que tornou a busca por alternativas de fontes de energia limpas e renováveis crescente e indispensável. O Tratado de Paris, firmado em 2015 pela Convenção Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (CQNUMC), pauta medidas que visam a redução dos efeitos das alterações climáticas e o desenvolvimento de tecnologias de geração de energia sem emissão de carbono. (FRIELDLINGSTEIN, *et al.*, 2020)

Dentre as fontes de energia limpa e renovável, a energia solar é considerada como uma das principais fontes de energia limpa e renovável. Uma possibilidade interessante para a conversão de energia solar em energia química é através da geração de hidrogênio verde, afinal o H₂ apresenta potencial calorífico maior que qualquer outro combustível utilizado e não emite carbono. Atualmente, a matéria prima utilizada para produzir hidrogênio ainda é o gás natural por ser uma rota mais barata e comercialmente viável, ou seja, ele ainda não pode ser considerado uma fonte limpa de energia. No entanto, quando produzido através da quebra da molécula de água, ele passa a ser considerado um combustível de zero emissão, e mesmo considerando problemas de secas severa, a quantidade de água necessária para produzir hidrogênio para suprir a base energética do mundo é suficiente uma vez que é possível usar água do mar e água não potável. Algumas das alternativas de obtenção de hidrogênio verde por essa rota são a biofotólise, eletrólise, fotocatalise e a fotoeletrolise (PEC), que é a rota explorada neste trabalho. (WANG *et al.*, 2019)

O princípio de funcionamento das células fotoeletroquímicas (PEC) é baseado em reações redox, onde a energia solar é utilizada para excitar elétrons em um semicondutor fotoativo, gerando pares elétron-buraco que podem ser separados e utilizados para catalisar reações eletroquímicas. No caso específico da produção de hidrogênio por PEC, o ânodo funciona como fotoanodo, onde ocorre a reação de oxidação da água, liberando elétrons que são transportados pelo circuito externo até o

cátodo para reduzir prótons em hidrogênio. Nas PEC, um ou ambos os eletrodos devem ser um semicondutor fotoativo com elevada absorção de energia solar. Para a ocorrência dessas reações, os eletrodos devem estar imersos em uma solução eletrolítica e o sistema passa por ativação a partir da luz solar. Desta forma, a energia solar captada é transformada em energia química dentro da PEC em forma de H₂ e O₂ produzido no fotocátodo e no fotoanodo respectivamente.

Algumas vantagens desse dispositivo incluem o armazenamento dos gases gerados em diferentes compartimentos, a possibilidade de conversão de energia solar tanto em energia elétrica quanto e posteriormente em energia química e a sua estrutura simples de funcionamento (PESSOA, *et. al.*, 2015). Por outro lado, a reação de oxidação do gás oxigênio ocorre em diversas etapas e necessita de um maior potencial eletroquímico para ocorrer, se tornando o maior entrave no processo de geração de H₂ e uma dificuldade para o escalonamento deste processo.

Atualmente, o maior desafio da área é encontrar um fotoeletrodo eficiente a ponto de tornar-se o processo escalonável e economicamente viáveis para a produção de hidrogênio verde. Encontrar materiais semicondutores adequados que possuam estabilidade química em meio aquoso, energia de band-gap na região do visível, estrutura de bandas adequadas para a oxidação de O₂ e que sejam baratos mostra-se um desafio. Nesse contexto, um material semicondutor promissor para o uso como fotoanodo é a hematita, $\alpha - Fe_2O_3$, que possui larga disponibilidade como mineral natural, o que o torna de baixo custo. A hematita também possui band-gap de 2,1 eV sendo capaz de absorver luz na região do visível, é quimicamente estável em sistemas com pH neutro e básico e possui uma alta eficiência teórica. No entanto, essa eficiência não é alcançada em sistemas reais devido a problemas intrínsecos à hematita que se relacionam a sua baixa condutividade, alta taxa de recombinação de cargas, baixa difusão de buracos e baixa cinética de reação (TOFANELLO, *et al.*, 2020).

Portanto, o que se tem buscado é melhorar os parâmetros que controlam a resposta fotoeletroquímica da hematita em busca de aumentar sua eficiência. Um dos meios de atingir esse objetivo é através da produção de nanomateriais que permitem maior controle de morfologia e tamanho de grãos, e da adição de modificantes à hematita. A adição de modificantes pode promover a dopagem da estrutura cristalina da hematita, gerando descontinuidades químicas e estruturais, o que provoca uma melhora significativa em sua condutividade intra-grãos e nas propriedades de interface do eletrodo (JOY, MATHEW & GEORGE, 2018). É observado aumento do número de

portadores de carga e mudança nos parâmetros de rede cristalina quando isso ocorre. Entretanto, ainda há desafios a serem superados.

No entanto, a adição desses modificantes também pode induzir a segregação destes na superfície da hematita, preferencialmente em seus contornos de grãos, sem que haja a incorporação desses elementos em sua rede cristalina. Esse efeito promove uma melhora significativa no transporte de cargas no contanto entre a hematita e o substrato e inter-grãos de hematita e conseqüentemente, sua eficiência fotoeletroquímica (BEDIN et al., 2022b). A segregação de modificantes foi observado em filmes de hematita modificados com zircônio (Zr^{4+}) e nióbio (Nb^{5+}) (BEDIN et al., 2022a, 2022b), elementos tetravalentes ou pentavalentes, no entanto, não é claro se este efeito é causado pelo método de produção e incorporação de elementos utilizados ou por conta do estado de oxidação dos elementos utilizados ($N_{OXID} > 3$).

Portanto, este estudo tem como objetivo investigar os efeitos na dinâmica de cargas e localização de elementos com número de oxidação menor que o Fe^{3+} e que sejam abundantes, para isso foram escolhidos o Na^+ e o Zn^{2+} , na estrutura da hematita. Para verificar se outros elementos tetravalentes/pentavalentes também apresentam o mesmo comportamento evidenciado pelo Zr e Nb, foi utilizado o Ta^{5+} . Os estudos de dinâmica de carga foram realizados utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Fotocorrente com Intensidade Modulada (IMPS).

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Células Fotoeletroquímicas

As células fotoeletroquímicas (PEC) são dispositivos que utilizam eletrodos fotoativos de maneira similar à um sistema de eletrólise convencional onde a reação de formação de O_2 ocorre no ânodo e a reação de formação de H_2 ocorre no cátodo em presença de um eletrólito que conduz íons para que o sistema de corrente elétrica se complete, Figura 1. A reação de quebra da molécula de água em uma PEC envolve três principais processos fisicoquímicos: (1) absorção de luz pelo fotoeletrodo semiconductor, (2) separação de cargas e transporte de cargas e (3) as reações redox que ocorrem na superfície. (1) Quando a energia dos fótons ($h\nu$) é igual ou superior à energia de band-gap (E_g) do semiconductor, elétrons são ejetados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando buracos (h^+) na BV. (2) Os portadores de cargas gerados, e^- e h^+ , são separados fisicamente pela presença de um campo elétrico interno e

transportados para regiões distintas do fotoeletrodo. Enquanto os portadores minoritários migram na superfície para participar nas reações químicas, os portadores majoritários são transportados ao circuito externo. Durante este processo, haverá a recombinação de cargas tanto no bulk quanto na superfície do semiconductor devido a estados intermediários ou defeitos na estrutura, conhecidos como “sítios de armadilhas”. (3) No caso, de um semiconductor tipo-n, os buracos migram para superfície do fotoeletrodo e são injetados na interface eletrodo-eletrólito onde promovem a Reação de Oxidação da Água (OER pelas siglas em inglês). Enquanto os elétrons são transportados para o contato ôhmico do substrato e são conduzidos pelo circuito externo até a superfície do cátodo onde ocorre a Reação de Redução da Água (HER pelas siglas em inglês). (CHEN et al., 2013; JIANG et al., 2017; SOUZA, 2018; DAU, FUJITA, SUN, 2017).

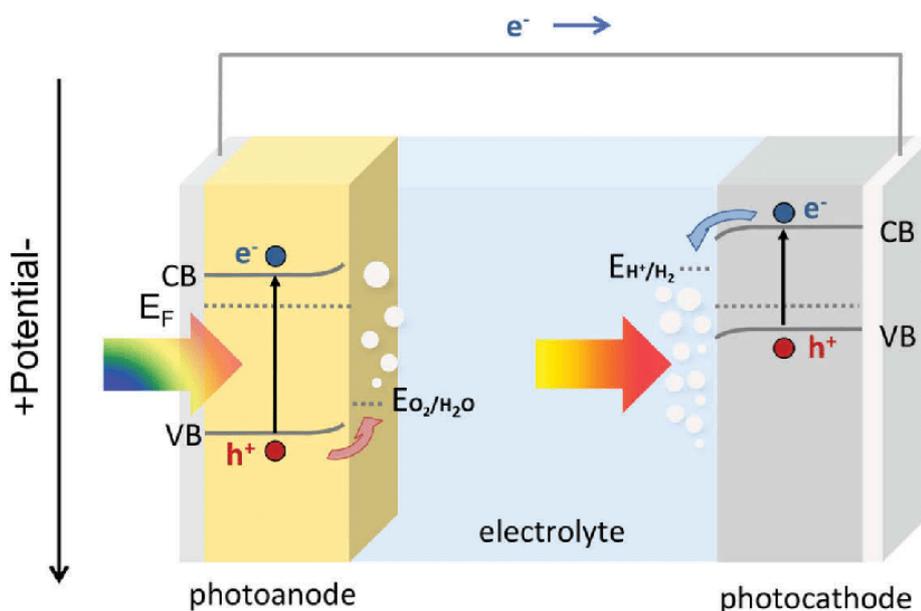
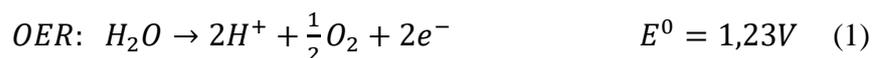


Figura 1. Esquema simplificado das reações de uma célula fotoeletroquímica. Fonte: (CHEN et al., 2018)

As equações químicas que ocorrem em ambos os eletrodos a pH=0 e são representadas na Figura 1, podem ser descritas pelas seguintes equações.



Segundo as equações 1 e 2, para que ocorram as reações de separação da molécula de água é necessário um potencial mínimo de 1,23 V, logo, é preciso que o band-gap do semiconductor seja maior que este valor, mas que seja capaz de absorver a maior parte do espectro solar, tendo valor ideal entre 1,6-2,0 eV. Além disso, é necessário que

a banda de valência do eletrodo tenha potencial menor que o potencial de oxidação da molécula de água (1,23 V vs RHE a pH=0) e a banda de condução tenha potencial maior que o potencial de redução da água (0 V vs RHE a pH=0). A partir de conceitos termodinâmicos fundamentais e considerando as condições padrão, a energia livre de Gibbs necessária para a reação é de 237,2 kJ/mol. No entanto, na prática, devido às perdas de energia devido ao transporte de buracos pela região de espaço de carga e de elétrons pelo circuito externo, no caso de um fotoanodo, a energia necessária para a ocorrência desse processo é maior do que a prevista em teoria. (CARMINATI et al., 2021)

Outro aspecto de importante compreensão, são os processos termodinâmicos e cinéticos que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito. Quando o eletrodo é imerso na solução eletrolítica, ocorrem reações de transferência de carga até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido e a energia de Fermi (E_F) do semicondutor corresponda ao potencial redox do eletrólito, criando uma interface carregada. No caso de semicondutores de tipo-n, o excesso de doadores de cargas positivas (h^+) resulta em uma flexão de banda para cima, que é compensada com o acúmulo de ânions da solução eletrolítica na superfície. A região onde a flexão de banda existe é chamada de região de espaço de carga ou de camada de depleção e sua profundidade depende da densidade de doadores, propriedades dielétricas do semicondutor e do campo elétrico. O potencial em que não há polarização na região interfacial entre eletrodo e eletrólito é chamado de potencial de banda plana (E_{fb}). Nesta condição, não há campo elétrico agindo sobre os portadores de carga, e as bandas de condução e de valência são planas. (CARMINATI et al., 2021)

2.2.Semicondutores

Como visto na sessão anterior o funcionamento de uma célula fotoeletroquímica depende de um semicondutor fotoativo para promover a geração de portadores de carga que atuam nas reações de oxidação e redução da água. Um semicondutor pode ser definido como materiais que possuem energia de band-gap (E_g) pequena, entre $0 < E_g < 4$ eV, e nível de Fermi (E_f) localizado aproximadamente no centro desse gap. A energia de band-gap é a diferença energética delimitada pela largura das bandas proibidas, que são regiões vazias formadas entre níveis energéticos ou orbitais moleculares. Por sua vez, o nível de Fermi é definido, do ponto de vista estatístico, como o nível em que a probabilidade de um estado estar ocupado após o equilíbrio

termodinâmico ser atingido é de 50%. Já do ponto de vista termodinâmico, E_f é visto como o potencial eletroquímico do elétron no sólido. De qualquer forma, o nível de Fermi não é necessariamente um nível real de energia e sim, um parâmetro na caracterização de materiais. A banda imediatamente acima do nível de Fermi é a banda de condução (BC) enquanto a localizada imediatamente abaixo é a banda de valência (BV) (BERANEK, 2011).

Enquanto condutores possuem bandas largas e possuem níveis mais altos da BV energeticamente comparáveis com os níveis mais baixos da BC, formando uma sobreposição de bandas onde se encontra o E_f , e assim, possuem facilidade em excitar elétrons e conduzir energia; os isolantes, possuem E_f localizado dentro de um largo band-gap, muito distante das bandas. Os semicondutores são, portanto, materiais intermediários cuja condução depende da temperatura assim como os isolantes, mas que em temperatura ambiente ($T=298K$), possuem níveis inferiores da BC termicamente acessíveis para elétrons da banda de valência, que após excitados são chamados portadores de carga (e^- e h^+). Esses portadores de carga formados apenas por excitação térmica são definidos como intrínsecos (BACCARO; GUTZ, 2018).

Apesar dos semicondutores intrínsecos possuírem baixa condutividade em temperatura ambiente, ao sofrerem uma perturbação externa, como a absorção de fótons com energia igual ou superior à E_g que promove e^- da banda de valência à banda de condução, deixando h^+ na BV, tem-se o aumento dessa condutividade. No entanto, no contexto da fotoeletrolise o aumento advindo desse processo não é suficiente para que os semicondutores intrínsecos sejam viáveis comercialmente. (BACCARO; GUTZ, 2018).

Uma estratégia que resulta no aumento dessa condutividade é a dopagem, que consiste na adição de uma concentração muito baixa de átomos, que possuem um elétron a mais ou a menos na camada de valência do que o elemento semiconductor inicial, em sua rede cristalina. Quando essa adição é feita com átomos doadores de elétrons, ou seja, que possuem elétrons a mais na camada de valência, tem-se semicondutores extrínsecos de tipo n . Nesses semicondutores ocorre um aumento do nível de Fermi, que se aproxima da BC, e os portadores majoritários são os elétrons (e^-). Já quando a substituição na rede cristalina é feita com átomos receptores de elétrons, ou seja, que possuem elétrons a menos na camada de valência, tem-se condutores extrínsecos do tipo p . Isso faz com que o transporte de carga majoritário seja de buracos (h^+) e o nível de Fermi diminua, se aproximando da BV. (BACCARO; GUTZ, 2018)

A Figura 2 esquematiza os níveis de Fermi e bandas de valência e condução em cada tipo de semiconductor.

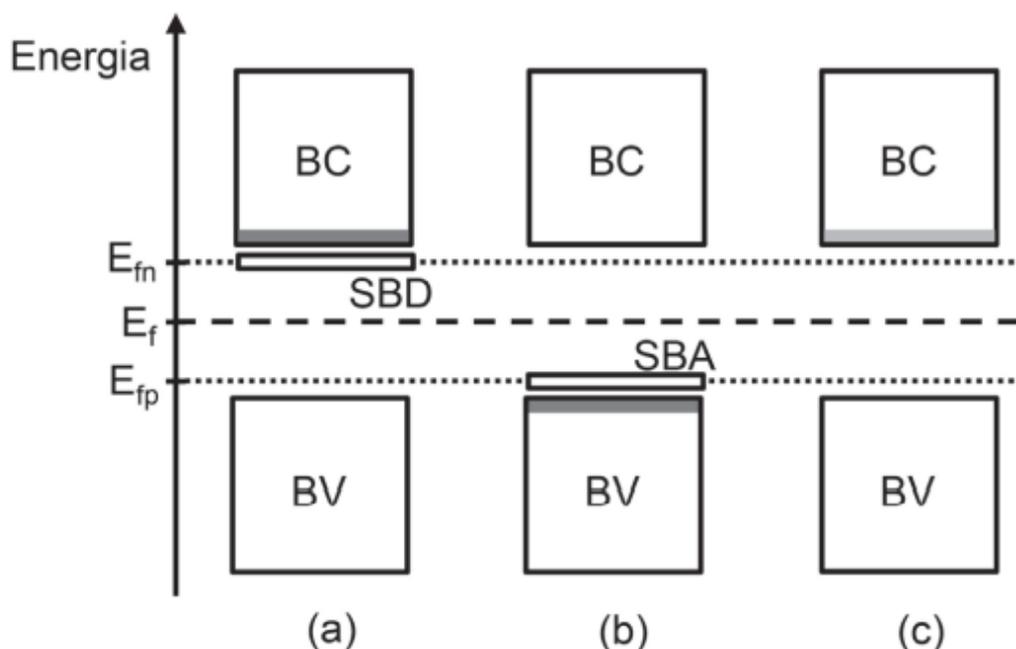


Figura 2. Esquema de bandas para semicondutores extrínsecos (a) tipo p, (b) tipo n e (c) semicondutores intrínsecos. (BACCARO; GUTZ, 2018)

Como mencionado anteriormente, semicondutores extrínsecos do tipo *n* podem ser utilizados como fotoanodos em células fotoeletroquímicas desde que atendam a certos requerimentos como posições de bandas de valência e condução apropriadas em relação aos potenciais de oxidação e redução da água, pois a energia do nível de Fermi deve ser maior que o potencial de oxidação da água (1.23 V vs RHE, pH=0). Além de terem alta absorção na região do visível, serem estáveis quimicamente para que não haja corrosão, degradação do material com o uso e que seja de baixo custo para que sejam viáveis comercialmente (TAMIRAT et al., 2016).

2.3. Hematita

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um semiconductor com um band gap de aproximadamente 2.1 eV, o que corresponde a faixa de absorção de 650 a 590 nm e possibilita a absorção de cerca de 40% da luz solar. Além disso, a posição das suas bandas é adequada para oxidar a molécula de água, tornando-a um dos materiais mais promissores para utilização em fotoeletrólise. Outros atrativos desse material é a excelente estabilidade na maior parte dos ambientes aquosos, sua abundância, fácil obtenção e o baixo custo. (JOY; MATHEW; GEORGE, 2018).

O ferro é o quarto elemento mais comum na composição da terra e pode ser encontrado em quatro arranjos cristalográficos diferentes, sendo a fase α - Fe_2O_3 a mais termodinamicamente estável e a forma de óxido de ferro cristalino mais comum. A hematita possui um arranjo romboédrico do tipo corundum e possui íons de ferro e oxigênio dispostos em uma estrutura de célula unitária trigonal-hexagonal com grupo espacial R3C e parâmetros de rede $a = b = 0,5034 \text{ nm}$ e $c = 1,375 \text{ nm}$, com seis unidades de fórmula por célula unitária (TAMIRAT et al., 2016). O arranjo dos átomos na estrutura da hematita pode ser observado na Figura 3. Nessa estrutura, os ânions, O^{2-} , formam uma rede hexagonal compacta ao longo da direção (001) com os interstícios octaédricos ocupados por Fe^{3+} no plano basal (001). Os íons Fe^{3+} são arranjados regularmente com dois sítios preenchidos sendo seguidos por um sítio vago no plano (001), formando assim seis anéis dobrados. A mobilidade eletrônica na estrutura corundum ocorre através de átomos de Fe seguindo um mecanismo de salto de elétrons e pode ser aumentada significativamente através do plano basal de O_2 na direção (001) (SOUZA, 2018).

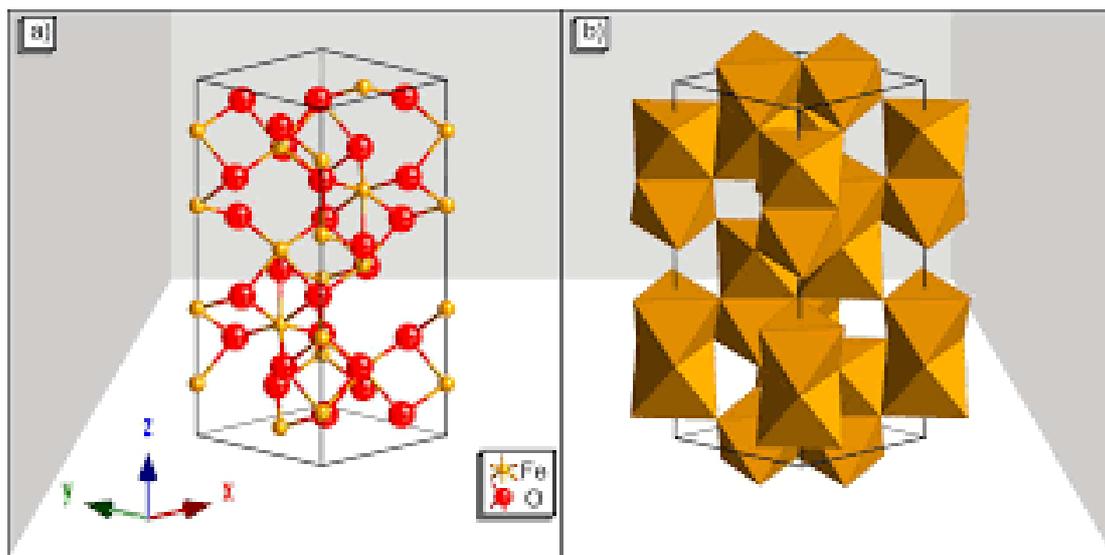


Figura 3. Célula unitária da hematita em a) representação atômica e b) oxigênio octaédrico em torno de átomos de ferro. (LOHAUS, 2019)

No entanto, devido a propriedades optoeletrônicas intrínsecas desse material, sua eficiência ainda está bem longe da eficiência teórica e de sua utilização como fotoanodo comercialmente. Algumas das limitações que determinam seu baixo desempenho incluem sua baixa condutividade, comprimento de difusão de buracos através da camada de espaço de carga curto, grande sobrepotencial para ocorrer a reação de oxidação da água devido a perdas cinéticas. Além disso, há alta taxa de recombinação de pares de elétrons-buracos em eletrodos de hematita caracterizados por deposição de

filmes policristalinos. Devido a isso, tem-se aplicado grande esforço em projetar fotoeletrodos de hematita nanoestruturados e incorporando elementos doadores na busca de minimizar as perdas por recombinação. (SOUZA, 2018)

A incorporação desses elementos para o aumento de eficiência fotocatalítica mais empregada, de acordo com a literatura, é a dopagem. Dessa forma, há a inserção de elementos dopantes na forma de heteroátomos na estrutura cristalina do material a fim de aumentar a condutividade elétrica intra-grãos de hematita devido ao aumento de eficiência na separação de cargas (η_{sep}). Dentre os elementos mais empregados para a dopagem da hematita encontram-se os íons tetravalentes de Sn, Ti e Si (TOFANELLO et al., 2020). No entanto, em estudos recentes verificou-se que o método de inserção desses elementos tetravalentes pode levar à segregação destes na superfície da hematita, preferencialmente em seus contornos de grãos, o que também promove um aumento na eficiência fotocatalítica desse material, mas pela melhora no transporte de carga inter-grãos de hematita e entre o filme e o substrato condutor. (BEDIN et al., 2022a, 2022b)

2.4. Espectroscopia de Fotocorrente com Intensidade Modulada (IMPS)

A Espectroscopia de Fotocorrente com Intensidade Modulada (IMPS) é uma técnica não-estacionária particularmente útil no estudo da cinética dos processos envolvidos nas reações fotoeletroquímicas que ocorrem na interface semicondutor-eletrólito. consiste em uma técnica de perturbação de pequena amplitude que permite a deconvolução das constantes de taxa de transferência de carga e de recombinação em semicondutores sob iluminação. Para tal, é aplicada uma perturbação luminosa de pequena amplitude com modulação senoidal ao sistema em um potencial constante, é obtido como resposta uma fotocorrente modulada com a mesma frequência, mas com uma mudança de fase. A função de transferência do IMPS, H , pode ser definida como a relação entre a fotocorrente modulada e a perturbação luminosa: (RODRIGUEZ, 2019).

$$H = \frac{J_{ph}}{I} \exp(i\omega t) = H' + iH'' \quad (3)$$

Onde J_{ph} é a fotocorrente gerada, \tilde{I} e ωt correspondem a mudança de fase e H' e H'' correspondem a parte real e a parte imaginária da função complexa H , respectivamente.

Analisando a função de transferência H , é possível obter informações importantes sobre a cinética das reações fotoeletroquímicas na interface semicondutor-eletrólito,

tais como a eficiência quântica de transferência de elétrons, a eficiência de separação de carga e a constante de recombinação. Portanto, a técnica IMPS é uma ferramenta valiosa para o estudo e otimização de materiais semicondutores utilizados em dispositivos fotoeletroquímicos, tais como células solares e fotocatalisadores.

Os resultados podem ser representados em um gráfico de Nyquist da parte imaginária, H'' , *versus* a parte real, H' , para toda a faixa de frequência. A resposta é geralmente caracterizada por semicírculos, a Figura 2 mostra um espectro típico que pode ser obtido medindo IMPS. Se H for um número real, seu valor representa a eficiência quântica externa (EQE) para a conversão de fótons incidentes em portadores de carga. (RODRIGUEZ, 2019)

O semicírculo a altas frequência é associado aos processos mais rápidos relacionados ao transporte de cargas que ocorre no bulk dos materiais, enquanto os processos mais lentos são associados a processos de transporte de carga superficiais e observados no semicírculo a baixas frequências. No ponto de cruzamento no eixo real do gráfico H'' vs. H' , a médias frequências, a fotocorrente modulada está em fase com a modulação da fonte de luz, o que implica que a separação de carga foi alcançada e esse ponto representa a eficiência de separação de carga (CSE) do material caso a eficiência de absorção de luz do material (LHE) seja 1. Em casos reais, esse ponto é uma medida do produto da eficiência de separação de cargas pela eficiência de absorção de luz ($H = CSE \times LHE$) e representa a máxima eficiência em coleta de cargas externa atingível na ausência de perdas por recombinação superficial. (RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ et al., 2020).

O semicírculo a baixas frequências representa a competição entre a transferência de buracos para a solução e os processos de recombinação na superfície, o intercepto desse semicírculo no gráfico de IMPS para $\omega \rightarrow 0$ está diretamente relacionado com a eficiência quântica externa (EQE), ou seja, a fotocorrente de estado estacionário. Pode-se esperar três resultados para esse semicírculo: caso a transferência de carga para a solução seja muito mais rápida que a recombinação na superfície, esse semicírculo não é observado ($EQE = CSE \times LHE$); caso a recombinação na superfície seja muito mais rápida que a transferência de carga para a solução, o loop superior acaba na origem ($EQE = 0$); por fim, caso haja uma transferência de cargas relativa, o loop superior cruza com o eixo real, H' , em algum ponto entre a origem e o ponto (3) (RODRIGUEZ, 2019).

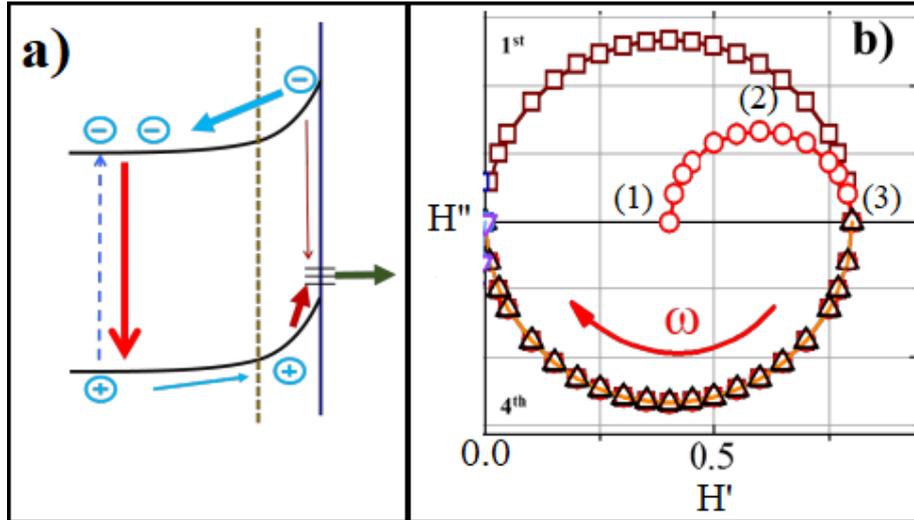


Figura 4. a) Diagramas de banda ilustrando os processos que ocorrem em um fotoanodo; b) Gráfico IMPS teórico de um fotoanodo típico para representar o cálculo e interpretação das constantes de taxa de transferência de carga e de recombinação. Fonte: (RODRIGUEZ, 2019)

Para analisar a competição entre transferência de buracos e recombinação na interface semiconductor/eletrólito e fazer a deconvolução das constantes de taxa é necessário assumir algumas considerações. A primeira é que os processos de recombinação no bulk não são significativos quando comparados aos processos superficiais, já que ocorrem muito mais rápido que estes. A segunda, é que os processos relevantes devem ocorrer na mesma escala de tempo que as medidas de IMPS, o que de fato ocorre para a maior parte dos processos superficiais. Da uma olhada que tem outros pressupostos mais importantes no modelo. Por último, assume-se que a dobra de banda permanece constante durante a iluminação modulada, o que só ocorre caso a capacitância do espaço de cargas e a densidade de cargas majoritárias não mudem significativamente durante esse período. Dessa maneira, a função de transferência H pode ser definida como: (RODRIGUEZ, 2019).

$$H = \frac{J_0}{J_{\text{photon}}} \frac{k_{tr} + i\omega}{k_{tr} + k_{rec} + i\omega} \quad (4)$$

onde J_0 e J_{photon} são as amplitudes da fotocorrente modulada ($\text{elétrons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) e do fluxo de fótons incidentes ($\text{fótons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), respectivamente, k_{tr} é a constante de transferência de carga e k_{rec} é a constante de recombinação. Neste caso, a fotocorrente imaginária atinge um máximo quando a frequência coincide com a constante de relaxação característica do sistema: (RODRIGUEZ, 2019).

$$\omega_{max} = k_{tr} + k_{rec} \quad (5)$$

Além disso, os interceptos em alta e baixa frequência com o eixo real correspondem ao máximo inicial e às fotocorrentes de estado estacionário,

respectivamente. No intercepto em alta frequência, a recombinação é “congelada” devido à modulação rápida, o que significa que a corrente medida é igual à corrente máxima que o eletrodo pode alcançar sem recombinação (J_0/J_{photon}). Já o intercepto em baixa frequência representa a fração do fluxo de portadores minoritários transferido para os processos gerais de superfície (transferência e recombinação). Este ponto corresponde à eficiência de transferência de carga (η_{transf}), que descreve a fração do fluxo de portadores minoritários que está envolvido na reação de transferência de carga, multiplicada por J_0/J_{photon} . A Figura 2 resume as relações das constantes de taxa com o gráfico de IMPS, onde: (RODRIGUEZ, 2019).

$$(1): \frac{J_0}{J_{\text{photon}}} \eta_{\text{rel}}; (2): \omega_{\text{max}} = k_{\text{tr}} + k_{\text{rec}}; \text{ e } (3): \frac{J_0}{J_{\text{photon}}}$$

$$\text{Onde } \eta_{\text{transf}} = \frac{k_{\text{tr}}}{k_{\text{tr}} + k_{\text{rec}}}$$

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Para a síntese dos eletrodos de hematita a partir do método de precursores poliméricos foram utilizados os reagentes ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, MM corrigida por TG 206,96 g mol⁻¹, pureza 99%, Sigma Aldrich), nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MM corrigida por TG 431,04 g mol⁻¹, pureza 98%, Sigma Aldrich), Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, MM 62,07 g mol⁻¹, pureza 99%, Synth), nitrato de sódio (NaNO_3 , MM 84,99 g mol⁻¹, Sigma Aldrich), isopropóxido de tântalo (MM 476,39 g mol⁻¹, Alfa Aesar) em isopropanol/hexano e nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MM corrigida por TG 301,64 g mol⁻¹, Alfa Aesar) e água ultrapura (18,2 M Ω .cm, 25°C). Para diluição foram usados os álcoois etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, MM 46,07 g mol⁻¹, Merck) e isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, MM 60,1 g mol⁻¹, Merck). Para o preparo do eletrólito utilizado nas medidas fotoeletroquímicas foi utilizado Hidróxido de Sódio (NaOH , MM 40,0 g mol⁻¹, pureza 98%, Sigma Aldrich) e água (18,2 M Ω .cm, 25°C). Todos os reagentes foram comercialmente adquiridos pelo Grupo de Fotossíntese Artificial do LNNano – CNPEM.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparo dos Substratos

Os substratos empregados neste trabalho foram comercialmente obtidos da empresa Solaronix, e consistem em uma camada condutora de óxido de estanho dopada

com flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$, resistividade de $8 \Omega\text{cm}^{-1}$) depositada sobre vidro borossilicato de 1 mm de espessura. Antes de serem utilizados, os substratos passaram por um processo de limpeza já padronizado pelo grupo de Fotossíntese Artificial do LNNano e que consiste na imersão em solução de água ultrapura fervente e Extran® ($\sim 100^\circ\text{C}$), seguida por enxague e imersão em água ultrapura ($\sim 100^\circ\text{C}$), depois em acetona ($\sim 50^\circ\text{C}$) e finalmente em isopropanol ($\sim 80^\circ\text{C}$), com duração da imersão de 30 minutos em todas as etapas. Após a limpeza, os substratos também passam por tratamento térmico em ar em um forno tubular Lindberg/BlueM ThermoFischer na temperatura de 550°C durante 60 minutos, antes de sua utilização (BEDIN et al., 2022a).

3.2.2. Síntese dos Fotoeletrodos

3.2.2.1. Síntese da solução polimérica

Estudos recentes do grupo investigaram a otimização da produção de eletrodos de hematita pelo método de precursores poliméricos a fim de se obter filmes de maneira simples e escalonável (BEDIN et al., 2022a, 2022b). Para a síntese através desse método, são realizadas as etapas de polimerização, concentração da solução, adição do modificante quando necessário e diluição da solução com álcoois. A metodologia é ilustrada na Figura 5 e pode ser encontrada em (BEDIN et al., 2022b).

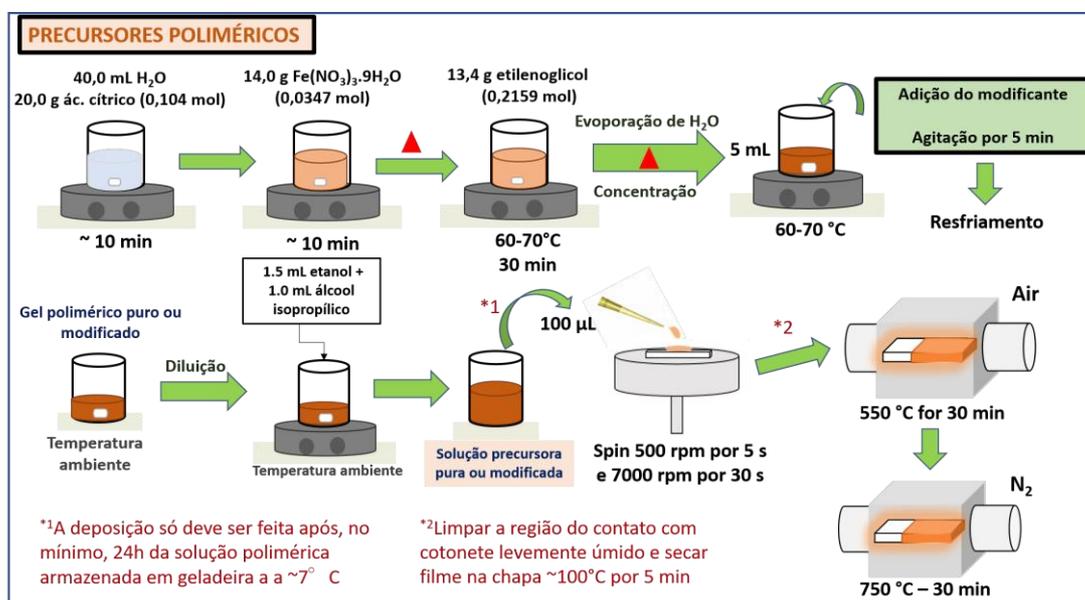


Figura 5. Esquema da Síntese da Solução Precursora de Hematita e Hematita Modificada. Fonte: (BEDIN et al., 2022b)

Para o preparo das soluções estoques de Na^+ , Ta^{5+} e Zn^{2+} utilizadas na inserção dos modificantes foram utilizadas 0,2 mL de solução aquosa de Na^+ ($0,03822 \text{ g mL}^{-1}$), 0,429 mL da solução estoque de Ta^{5+} (10% m/v) e 0,191 mL da solução aquosa de Zn^{2+} ($0,1416 \text{ g mL}^{-1}$) para se obter as soluções precursoras com 3% de cada elemento em

relação ao ferro (calculado a partir da reação estequiométrica de formação de óxidos (BEDIN et al., 2022b), resultando nos fotoeletrodos de HNa3, HTa3 e HZn3, respectivamente. A utilização da concentração de modificantes de 3%, foi utilizada após a observação de que a síntese utilizando 1% de cada elemento em relação ao ferro resultou em melhores respostas de fotocorrente do que a hematita pura. Os fotoeletrodos com concentração de 1% de cada elemento, foram sintetizados utilizando o mesmo procedimento, alterando-se apenas a concentração ou volume de solução de modificante utilizada.

Tabela 1. Nomenclatura dos eletrodos pela sua composição.

Composição dos eletrodos	Modificante adicionado à solução polimérica	Quantidade de modificante em relação ao Fe ³⁺	Nomenclatura
Hematita pura	-	-	Hem
Hematita + sódio	Na ⁺	1%	HNa1
Hematita + sódio	Na ⁺	3%	HNa3
Hematita + tântalo	Ta ⁵⁺	1%	HTa1
Hematita + tântalo	Ta ⁵⁺	3%	HTa3
Hematita + zinco	Zn ²⁺	1%	HZn1
Hematita + zinco	Zn ²⁺	3%	HZn3

3.2.2.2. Deposição via Spin Coating

Para a deposição, é utilizado um substrato de FTO já lavado e tratado, e a solução é utilizada em temperatura ambiente após 24h da síntese. Uma alíquota de 100 µL é depositada a cada 2 cm² de área do substrato, o qual é rotacionado a 500 rpm por 5 s e 7000 rpm por 30 segundos, em que a primeira rotação serve para espalhar de forma uniforme a solução sobre o substrato e a segunda para retirar o excesso de solução, essa programação já foi consolidada pelo grupo (RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ et al., 2022).

3.2.2.3. Tratamentos Térmicos

Posteriormente à deposição, o filme é seco em uma chapa a 95°C por 5 minutos. Em seguida, passa é submetido a um tratamento em ar a 550°C por 30 minutos, que tem como objetivo remover a estrutura polimérica e promover a cristalização da fase $\alpha - Fe_3O_2$ nanoestruturada. Posteriormente, o filme é tratado em N₂ a 750°C por 30

minutos, para ativar os filmes à oxidação da água, tornando-o adequado para uso nas células fotoeletroquímicas. Esse tratamento é necessária para criar defeitos na hematita, e melhorar a mobilidade eletrônica.

3.2.3. Caracterizações

3.2.3.1. Caracterizações Morfológicas e Estruturais

As medições espectrofotométricas (UV-Vis) foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 220 a 800 nm, que cobre todo o espectro visível. O espectrofotômetro utilizado foi um SHIMADZU UV-3600 Plus, com uma esfera integrada acoplada. Os padrões de difração de raios X foram caracterizados com um Bruker, D8Advance ECO usando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ nm). A faixa 2θ percorrida foi de 10° a 90° com uma varredura de passo de $0,02^\circ$. A composição química da superfície foi investigada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), usando um espectrômetro Thermo Scientific (Reino Unido) equipado com uma fonte de radiação Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). Os espectros foram registrados sob vácuo ultra-alto ($>10^{-8}$ Pa), com uma resolução de energia de 1,0 eV para as varreduras de pesquisa e 0,1 eV para varreduras de alta resolução. A análise dos dados foi realizada usando uma subtração de fundo Shirley antes do ajuste da curva, que foi feito utilizando o Software CasaXPS. A morfologia foi caracterizada por um microscópio eletrônico de feixe duplo combinando um microscópio eletrônico de varredura (SEM) com um microscópio de feixe de íons de gálio focalizado (FIB, Scios 2 DualBeam) da Thermo Fisher Scientific. As imagens foram analisadas usando o software ImageJ.

3.2.3.2. Caracterizações (Foto)Eletroquímicas

Todas as medidas de caracterização fotoeletroquímicas são realizadas usando um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT128N). É utilizada uma configuração típica de célula de três eletrodos, onde os filmes sintetizados correspondem ao eletrodo de trabalho, Ag/AgCl é o eletrodo de referência e um eletrodo de platina (Pt) é o contra eletrodo. Uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1M e pH 13,6 é usada como solução eletrolítica padrão. Para a solução com um removedor de buracos, é utilizado uma solução de H₂O₂ dissolvida na solução eletrolítica padrão na proporção de 1:20 (volume/volume). Uma lâmpada Xe de 450 W (Osram, livre de ozônio) equipada com um filtro óptico AM 1,5 G é usada para as medições sob luz solar simulada a uma intensidade de luz de 100 mW.cm^{-2} . O potencial aplicado é convertido em um potencial de eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst (6).

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^0 + 0,059x pH \quad (6)$$

onde $E_{Ag/AgCl}^0 = 0.199V$ a $25^\circ C$. As medições de voltamogramas de varredura linear (LSV) são realizadas com uma taxa de varredura de 10 mV.s^{-1} .

Para calcular o potencial de banda plana dos fotoanodos é utilizado o modelo descrito por Gärtner-Butler, onde a fotocorrente do material é descrita na equação (7).

$$J_{ph} = J_{ABS} \left(\frac{2e\epsilon\epsilon_0}{N_D} \right)^{\frac{1}{2}} (V - V_{FB})^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

onde e é a carga elementar, ϵ permissividade do material (80 para a hematita), ϵ_0 permissividade do vácuo e N_D é a densidade de doadores. J_{ABS} representa a corrente total em função da eficiência de absorção de fótons de acordo com o coeficiente de absorção do material e o fluxo de fótons que atinge a superfície do material em estudo. Finalmente, V é o potencial aplicado ao sistema e V_{FB} representa o potencial de banda plana. Analiticamente, a função quadrática da fotocorrente (J_{ph}) pode ser reduzida para:

$$J_{ph}^2 = J_{ABS}^2 A (V - V_{FB}) \quad (8)$$

Na curva de J_{ph}^2 versus V pode-se expressar matematicamente que o coeficiente linear desta função corresponde ao potencial de banda plana do material. No entanto, sistemas reais serão afetados pela recombinação de cargas que pode retardar o potencial de onset (início da fotocorrente) para potenciais distantes do potencial de banda plana, o que é frequentemente observado na oxidação da água em fotoanodos de óxidos metálicos. Para minimizar esse efeito e obter resultados mais próximos do real, é adicionado um removedor de buracos, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à solução eletrolítica, que aumenta drasticamente as taxas de transferência de carga (HANKIN et al., 2019).

A eficiência global (η_{global}) de um fotoeletrodo é estimada considerando-se um rendimento quântico total dos processos relacionados à separação e transferência de cargas fotogeradas descritas pela Equação (9). De maneira que ela pode ser obtida pela razão entre o valor de J_{ph} por J_{abs} , em que J_{abs} é a densidade de corrente considerando um rendimento quântico de 100%. O valor de J_{abs} , por sua vez, é obtido através da Equação (10).

$$J_{ph} = J_{abs} \times \eta_{cat} \times \eta_{sep} \quad (9)$$

$$J_{abs} = -q \times \Phi \times (1 - e^{-\int abs d\lambda}) \quad (10)$$

Onde q é a carga elementar, Φ é o fluxo de fônons gerados e $\int abs d\lambda$ é a integral do espectro da absorbância de cada amostra. Para o cálculo de J_{abs} assumem-se os

valores de $q = 1,602 \times 10^{-19}$ C e $\phi = 8,20 \times 10^{16}$ m⁻²s⁻¹ e a integral é tomada entre os comprimentos de onda de 400nm e 800nm, que é o correspondente ao pico de luminosidade do espectro solar.

Para as medições de IMPS, uma faixa de frequência de 10.000 Hz a 0,1 Hz é usada com modulação de intensidade senoidal e iluminação de um LED azul de alta intensidade de 470 nm. A amplitude da modulação sinusoidal é de cerca de 15% da intensidade de luz base, que por sua vez, é de 40 mW.cm⁻². Os espectros IMPS são calibrados assumindo que o LED é monocromático no comprimento de onda nominal e calculando o número de fótons incidentes usando um fotodiodo de silício calibrado.

As medições de impedância eletroquímica (EIS) são realizadas usando a mesma célula de configuração de três eletrodos e condições de eletrólito (1,0 M NaOH (pH = 13,6)) sob condição de escuro. Para extrair as principais informações operacionais, os dados de EIS são analisados usando o gráfico de Mott-Schottky (M-S). Levando em conta a morfologia dos filmes finos e outras suposições relatadas para uma aplicação correta da teoria de M-S, a densidade de carga dos doadores, N_D , para as amostras é calculada a partir dos gráficos de M-S registrados em 1 kHz, relacionando o ajuste do regime linear dos gráficos de M-S e a equação (12) (BEDIN et al., 2022a)

$$N_d = \left(\frac{2}{e_0 \epsilon \epsilon_0} \right) \frac{1}{slope} \quad (11)$$

Onde e_0 é a carga elementar do elétron ($1,60 \times 10^{-19}$ C), ϵ é a constante dielétrica do semicondutor (80 para hematita), ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹).

4. Discussão e Resultados

Inicialmente foram realizadas medidas de espectrofotometria na região ultravioleta-visível (UV-Vis) e de voltametria linear (LSV) das amostras modificadas com 1% de cada elemento em relação ao Fe³⁺ (HNa1, HTa1 e HZn1), Anexo 1. Os espectros obtivos mostraram que não houve mudança na absorção no espectro UV-Vis mas houve aumento na fotocorrente gerada. A fim de melhorar ainda mais a eficiência fotoeletroquímica, foram realizadas sínteses adicionais utilizando 3% dos elementos modificantes em relação ao Fe³⁺ (HNa3, HTa3 e HZn3). Como os maiores valores de absorção do espectro UV-Vis e de fotocorrente foram observadas nas amostras modificadas com 3%, as demais caracterizações morfológicas e estruturais foram voltadas apenas a esses fotoeletrodos.

Nos padrões de difração de raio – X (DRX), apresentados na Figura 6.a., de todos os fotoeletrodos observa-se apenas a presença de picos relacionados a fase de óxido de ferro na fase hematita. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e ao substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Nota-se, que o crescimento dos grãos de hematita ocorre preferencialmente no plano (110), relacionado a um melhor transporte eletrônico na estrutura da hematita, e que o pico relacionado a este plano aparece mais intenso que o pico (200) do FTO nos fotoeletrodos modificados (BEDIN et al., 2020). A partir dos padrões de DRX obtidos foram calculados os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito para cada fotoeletrodo sintetizado, os resultados estão apresentados na Tabela 2. Nota-se que nenhum dos modificantes provocou mudança nos parâmetros de rede da hematita, indicativo de que não há dopagem com nenhum dos modificantes usados. Entretanto, observou-se um pequeno aumento no tamanho do cristalito quando o sódio e zinco foram utilizados como modificantes, enquanto o tântalo provocou uma considerável diminuição desse tamanho.

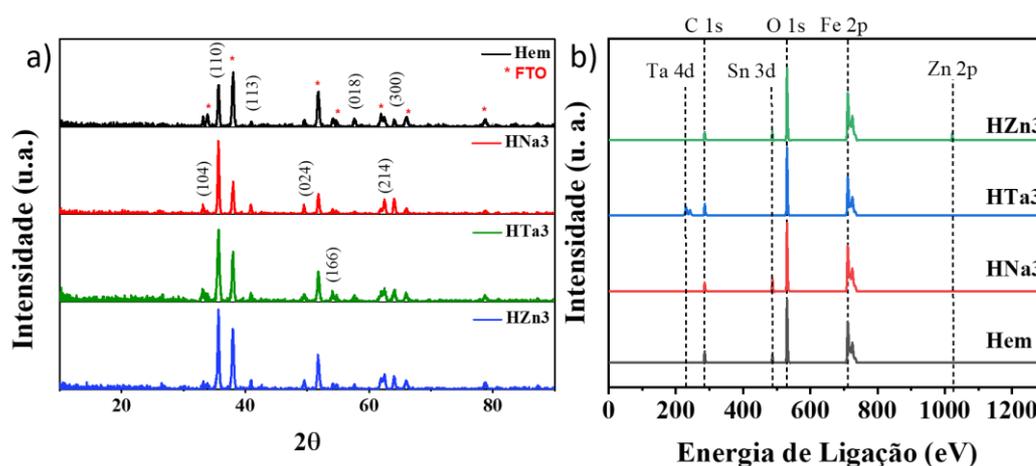


Figura 6. a) Padrões de difração de raio X (DRX); b) Espectros de fotoelétrons excitados por raio X (XPS) dos fotoeletrodos de Hem, HNa3, HTa3 e HZn3.

Para verificar a presença desses elementos nos eletrodos fabricados, foi utilizada a Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Na Figura 6.b. observa-se a presença de tântalo (Ta) e de zinco (Zn) no espectro survey do XPS, indicando a presença desses elementos na superfície da hematita já que o XPS é um método de análise superficial. No entanto, sódio não foi detectado na superfície do eletrodo, o que pode indicar que este elemento não se encontra presente no fotoeletrodo ou de que não houve segregação superficial desse elemento.

A partir das quantificações de elementos no espectro survey e pelo espectro de alta resolução do Ta 4f, presente no Anexo 4, há um forte indício de segregação desse

material nos contornos de grão da superfície exposta da hematita já que a porcentagem de tântalo encontrada foi praticamente a mesma inserida na síntese (3%). Isso significa que todo o tântalo inserido se encontra na superfície do eletrodo na forma de óxido de tântalo. Quanto ao espectro de alta resolução de Zn 2p (Anexo 4), apesar de mostrar a presença deste elemento na superfície do fotoeletrodo, também parece indicar a presença deste elemento em outra região, pela pequena concentração observada na superfície (0,8%). Também, é observado todos os picos correspondentes ao Fe_2O_3 em todos os fotoeletródos nos espectros de alta resolução de Fe 2p e O 1s, assim como picos relativos ao óxido de estanho (SnO_2), decorrentes da difusão de Sn do FTO para a hematita.

Um dos efeitos causados pela segregação superficial dos elementos modificantes é a mudança de morfologia dos filmes, pois ao diminuir a energia de superfície nos contornos de grão, o elemento segregante fixa o crescimento do grão (BEDIN et al., 2022b). Para verificar se houve essa mudança nos eletrodos sintetizados foi realizado o método de caracterização morfológica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada com feixes de íons focalizados (FIB), apresentado na Figura 7. Observou-se o aumento da espessura dos fotoeletródos que passam de 114 ± 6 nm da hematita pura para 166 ± 16 nm, 173 ± 11 nm e 198 ± 26 nm para HNa3, HTa3 e HZn3, respectivamente. No caso do Ta, a mudança de morfologia esperada pode ser observada e o eletrodo passa a apresentar grãos menores e uma morfologia “arbórea” e mais porosa que a hematita pura, sendo um forte indício de que o tântalo segrega nos contornos de grãos da hematita. Nota-se, também que o HZn3 apresenta uma camada significativa de carbono em suas superfícies, vale ressaltar que o carbono sempre acaba por contaminar a superfície dos eletrodos durante o procedimento de FIB, no entanto, não foi observada uma contaminação tão significativa como a do eletrodo com Zn em nenhum outro eletrodo sintetizado nem analisado no mesmo dia (como o HNa3). O aumento de espessura observado com a presença dos modificantes pode explicar o aumento relativo do pico (110) da fase $\alpha - Fe_2O_3$ nos fotoeletródos modificados com 3% e do aumento das curvas de absorção desses eletrodos na espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), Anexo 2.

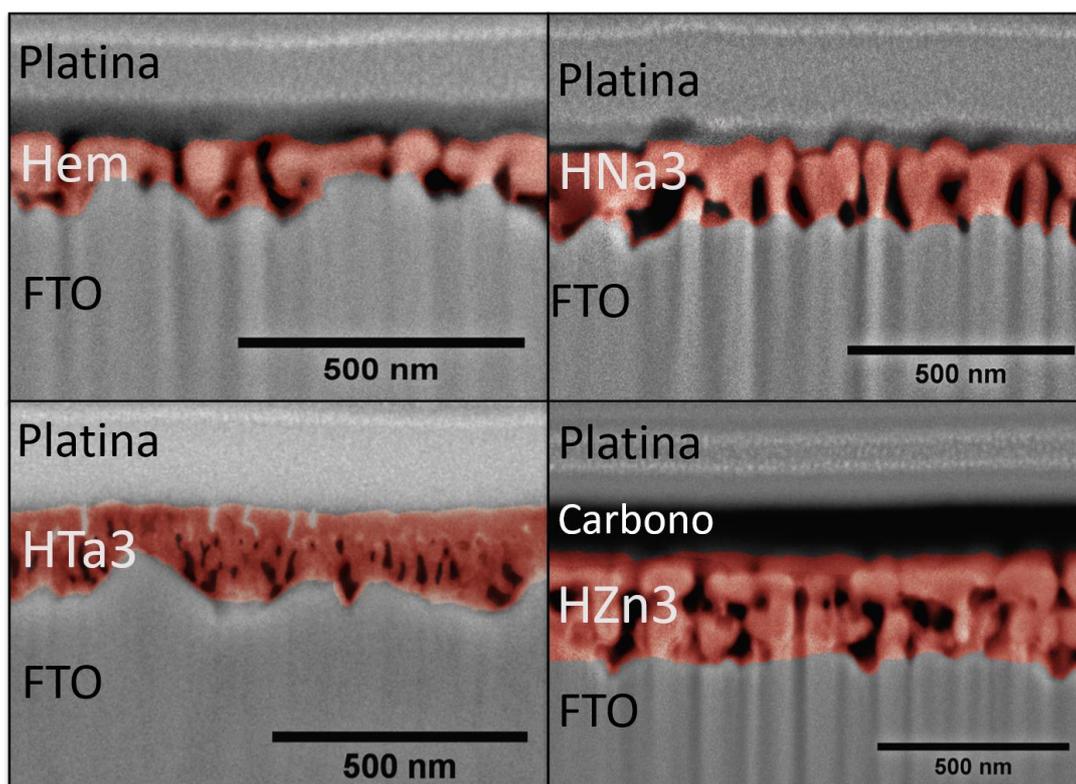


Figura 7. a) Imagens de Microscópio Eletrônico de varredura (SEM) acoplado com feixes de íons focalizados (FIB) dos eletrodos com espessuras medidas de: Hem - 114 nm; HNa3 - 166 nm; HTa3 - 173 nm ; e HZn3 - 198 nm.

Posteriormente, experimentos fotoeletroquímicos foram conduzidos simulando metade de uma PEC buscando-se analisar a resposta dos eletrodos sintetizados e a dinâmica de cargas nesses. Curvas J vs V obtidas através de Voltametria Linear (LSV) são apresentadas na Figura 8.a e mostram a resposta em fotocorrente dos fotoeletrodos com 3% de modificante. O eletrodo com melhor resposta foi o HTa3 que apresenta valor de fotocorrente gerada de $1,16 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em 1,23V (potencial de oxidação da água). Observa-se, também, um deslocamento anódico no potencial de início da fotocorrente (onset) nesse eletrodo, comportamento que é associado a criação de estados de captura superficiais, no entanto, estes estados também geram um aumento no potencial de banda plana (V_{FB}), o que não foi verificado experimentalmente nem neste eletrodo nem no HTa1, como observado na Tabela 2 e Anexo 5 (BEDIN et al., 2020). O fotoeletrodo com sódio, HNa3, também apresenta uma melhora na fotocorrente gerada de $0,59 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em relação a hematita pura que apresentou fotocorrente de $0,34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Já o fotoeletrodo com zinco, HZn3, faz com que haja uma piora na fotocorrente gerada em relação a hematita pura, que passa a ser de $0,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e apresenta melhor resposta com apenas 1% de modificante (HZn1), Anexo

1. Tanto o sódio quanto o zinco parecem diminuir a quantidade de estados superficiais, provocando um shift catódico no onset mas também não é visto diferença em V_{fb} , Tabela 2 e Anexo 1.

Buscando comparar corretamente as respostas dos eletrodos foi calculada a eficiência global (η_{global}) que relaciona a resposta em fotocorrente dos eletrodos com as características ópticas de cada um, considerando que todas as cargas fotogeradas sejam convertidas na reação de oxidação da água. Os resultados obtidos estão presentes na Figura 8.b e observa-se que, de fato, o eletrodo mais eficiente é o HTa3 com eficiência de cerca de 30%, enquanto a eficiência da hematita pura é de apenas cerca de 10%. Nota-se, também, que o HNa3 promove uma pequena melhora em η_{global} de cerca de 5% e que HZn3 reduz essa eficiência para cerca de 6%.

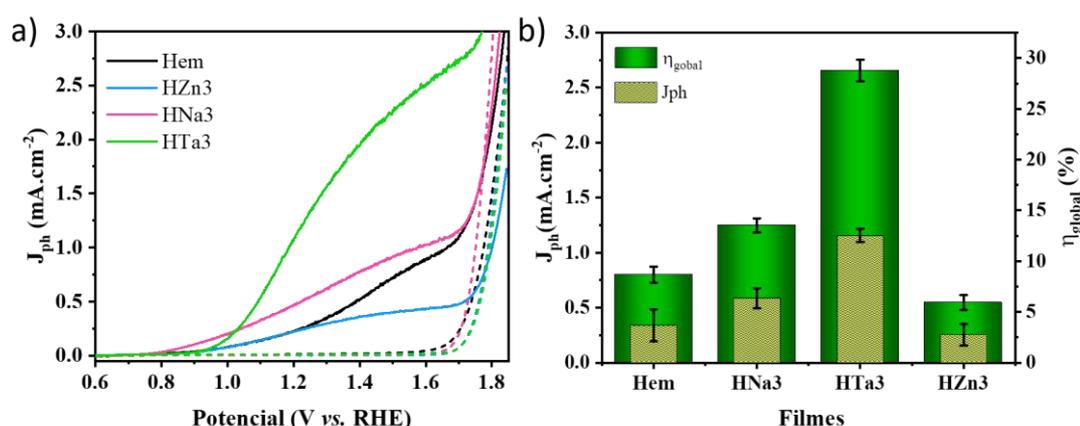


Figura 8. a) Voltamogramas de varredura linear (LSV); b) Valores de densidade de corrente (J_{ph}) e de eficiência global (η_{global}) em 1.23V de todos os fotoeletrodos fabricados.

Os dados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram analisados em termos do gráfico de Mott-Schottky, Figura 9.h e Anexo 6, para extrair os valores de densidade de cargas, N_D , e de tamanho da camada de espaço de carga ou de depleção, W , para todos os eletrodos de hematita produzidos. Os valores estimados encontram-se na Tabela 2, e mostram que o tântalo (HTa1 e HTa3) favorece o aumento do N_D e consequentemente, a diminuição da camada de depleção do fotoeletrodo, efeito esse associado a dopagem, o que contradiz com os resultados obtidos por DRX e XPS (BEDIN et al., 2022b). Os eletrodos modificados com zinco não apresentam mudanças significativas em pequenas concentrações (HTa1) enquanto com 3% de Zn (HZn3) apresenta menor número de portadores de carga e aumento na camada de depleção em relação a hematita, resultado também contraditório com o esperado teoricamente já que se houvesse dopagem, a inserção de um elemento com menor número de oxidação que

o Fe^{3+} resultaria em uma maior quantidade de elétrons livres e, portanto, maior N_D . Por fim, os eletrodos modificados com Na (HNa1 e HNa3) não apresentam mudanças significativas no valor do N_D em relação à hematita. Apesar da expectativa de que esta técnica desse uma estimativa do comportamento de cada eletrodo modificado em relação à hematita, é válido evidenciar que o uso dessa em semicondutores como filmes finos de hematita não é de fato representativa por estar muito perto do limite de resolução pois o modelo foi feito para estruturas planares e multigrãos, e neste caso não apresentou resultados elucidativos (RAVISHANKAR, BISQUERT, KIRCHARTZ, 2022; WALTER et al., 2010).

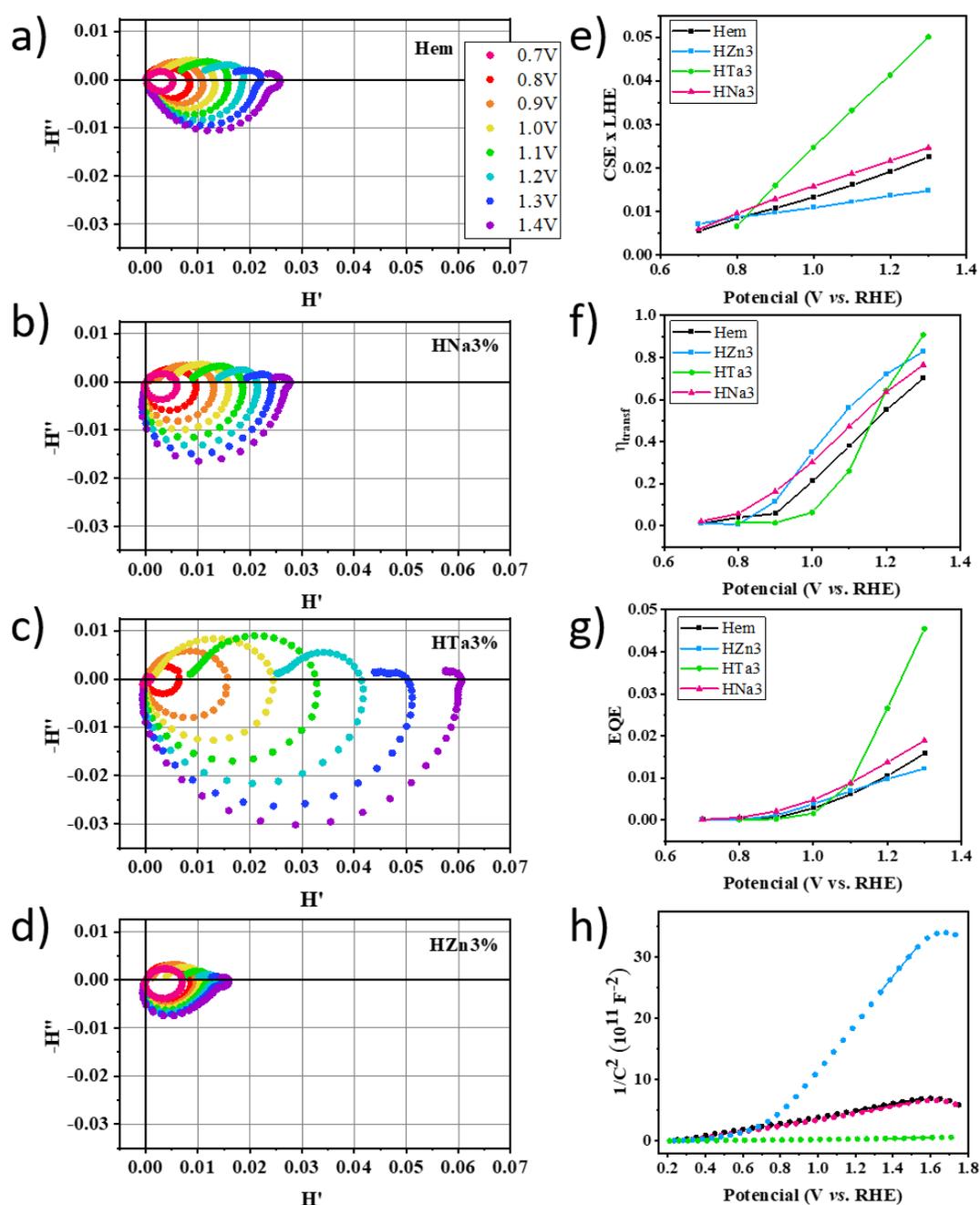


Figura 9. a) - d) Espectros de IMPS dos fotoeletrodos a base de hematita; e) eficiências de transferência de carga e de captação de luz ($CSE \times LHE$); f) eficiência de transferência relativa (η_{transf}); g) eficiência quântica externa (EQE) obtida a partir dos gráficos de IMPS; e h) Mott-Schottky de cada eletrodo a 1 kHz.

A partir dos espectros de espectroscopia de fotocorrente de intensidade modulada (IMPS), Figura 9.a – d e Anexo 6., pode-se notar que para todos os eletrodos os espectros apresentam o característico loop de baixa frequência (1° quadrante) que indica que essas amostras enfrentam problemas de recombinação superficial. Para HTa1 e HTa3 (Anexo 6 e Figura 9.c), esse loop desaparece em $V > 1,3 V_{RHE}$, sugerindo que os estados de superfície não influenciam mais a fotocorrente, ou seja, os processos de recombinação superficial estão em equilíbrio com os de transferência de carga. Além disso, o espectro IMPS de quase todos os eletrodos, com exceção do HTa3 e HNa3, apresentam dois semicírculos em altas frequências (4° quadrante) em diferentes tempos de relaxação, indicando que a dinâmica eletrônica está sendo afetada nesses eletrodos, indicando que a RC da célula está sendo influenciada por mais de um processo. (RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ et al., 2020)

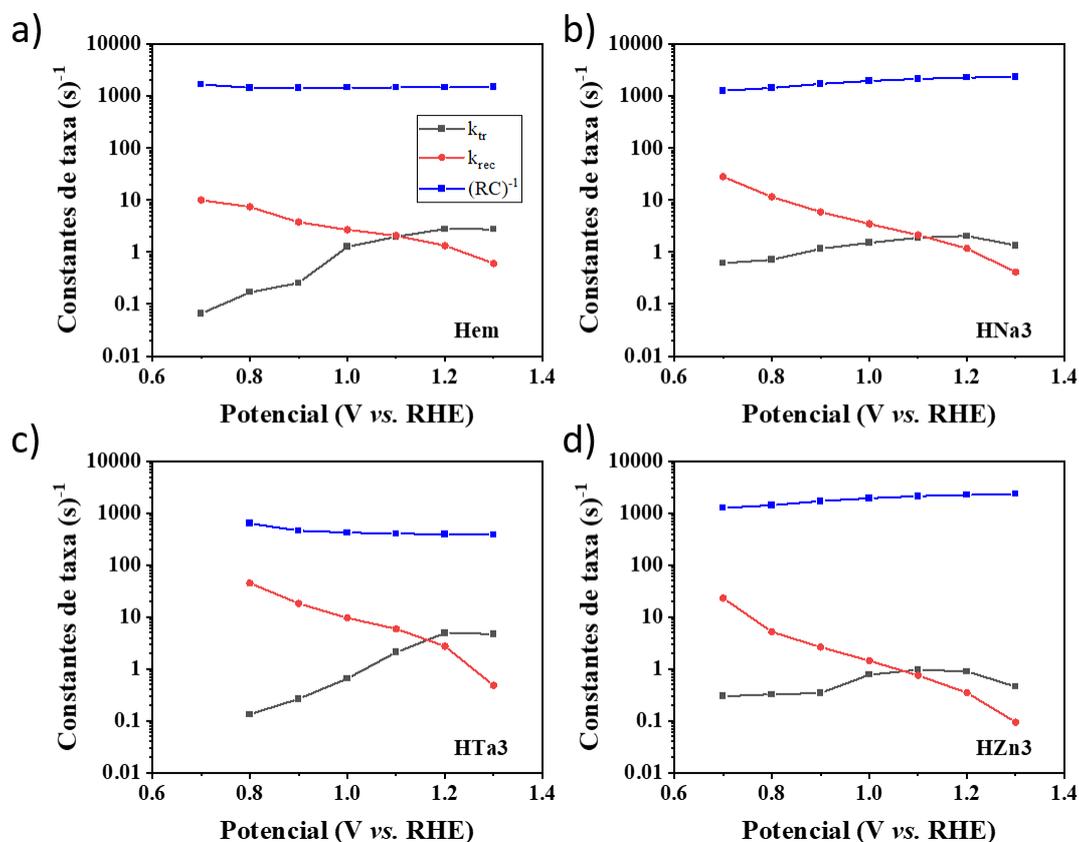


Figura 10. Constante de taxa de transferência de carga (k_{tr}), constante de taxa de

recombinação de superfície (k_{rec}) e constante da célula (RC^{-1}) obtidas a partir de espectros IMPS para a) Hem; b) HNa3; c) HTa3 e d) HZn3.

As constantes de recombinação (k_{rec}) e de transferência (k_{tr}) (Figura 10.a – d e Anexo 7) foram obtidas por deconvolução do semicírculo do primeiro quadrante como discutido anteriormente. Essas constantes foram usadas para calcular a eficiência de transferência de buracos (η_{transf}), definida como a razão entre k_{tr} por $k_{tr}+k_{rec}$, exibida na Figura 9.f. A partir desse gráfico, nota-se nos eletrodos HTa1 e HTa3, um deslocamento anódico que aumenta com o aumento da concentração do tântalo, no entanto, em nenhum dos eletrodos é possível identificar melhora em η_{transf} em relação à hematita pois apesar dos valores de η_{transf} aumentarem ou diminuírem, esses valores ainda possuem mesma ordem de magnitude. Analisando os valores de eficiência de separação de cargas (CSE x LHE) e quântica externa (EQE), obtidos a partir dos interceptos com o eixo real dos gráficos de IMPS, exibidos nas Figuras 9.e e 9.g, pode-se notar que apenas a adição de tântalo (HTa1 e HTa3) provoca um aumento significativo na separação de carga em relação à hematita pura, que também aumenta com o aumento da concentração desse elemento, enquanto a adição de zinco e sódio não altera essa eficiência (HZn1 e HNa3) ou mesmo piora essa separação (HZn3 e HNa1). O HTa3 também possui a melhor EQE em relação à hematita pura, mas apenas em maiores potenciais ($V > 1.0V_{RHE}$), o mesmo ocorre no fotoeletrodo HTa1 (Anexo 6), o que volta a indicar a criação de novos estados de superfície nessas amostras por uma possível segregação de Ta na superfície da hematita exposta ao eletrólito. Enquanto a adição de Na e Zn não parecem melhorar significativamente a eficiência quântica externa.

Tabela 2. Composição dos filmes determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), propriedades intrínsecas, parâmetros de célula e tamanho do cristalito de cada amostra.

	Porcentagem de Elementos				Propriedades Intrínsecas			Parametros de Célula		Tamanho do cristalito
	Fe 2p	O 1s	Sn 3d	Modificantes	N_D	W (nm)	V_{FB}	a	c	nm
Hem	23	50	0.5	-	2.2E+19	24	0.7	5.0	13.7	25.0
HNa3	25	56	1.0	-	1.9E+19	26	0.6	5.0	13.7	26.5
HTa3	19	54	0.0	3.1	2.1E+20	8	0.7	5.0	13.8	17.4
HZn3	23	56	0.6	0.8	3.3E+18	63	0.6	5.0	13.7	27.0

5. Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho proporcionaram uma melhor compreensão da dinâmica de cargas nos filmes de hematita modificados com elementos com diferentes números de oxidação e o efeito e região em que cada um atua. O fotoeletrodo que obteve melhor eficiência fotoeletroquímica e melhor fotocorrente foi o modificado com um elemento tetravalente (Ta^{5+}) em concentração de 3% em relação ao Fe^{3+} com resposta de $1,16 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em $1,23\text{V}$ vs. RHE. Os resultados obtidos por DRX, XPS, FIB e LSV indicam que o Ta^{5+} segrega na superfície de hematita, preferencialmente nos seus contornos de grão, o que promove um aumento na eficiência de transporte de carga (CSE) e na eficiência quântica externa (EQE), assim como um possível aumento na densidade de portadores de carga (N_D).

Por outro lado, os fotoeletrodos modificados com Na^+ , não apresentam indícios de segregação, dopagem efetiva ou reação com o eletrólito (NaOH) durante a fotoeletrólise, necessitando de mais estudos para compreender seu efeito e sua localização na estrutura do fotoeletrodo. O eletrodo modificado com Zn^{+2} piora a resposta fotoeletroquímica da hematita a partir de 3%, apresentando menor CSE, maior taxa de recombinação no bulk e menor N_D , e não apresenta melhora significativa em nenhum desses fatores com 1%, e requer também, mais estudos para entender sua atuação. Buscando elucidar essas questões, estão sendo realizadas mais medidas de caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) que pode fornecer informações sobre a estrutura, morfologia e composição dos eletrodos com maior resolução.

Referências Bibliográficas

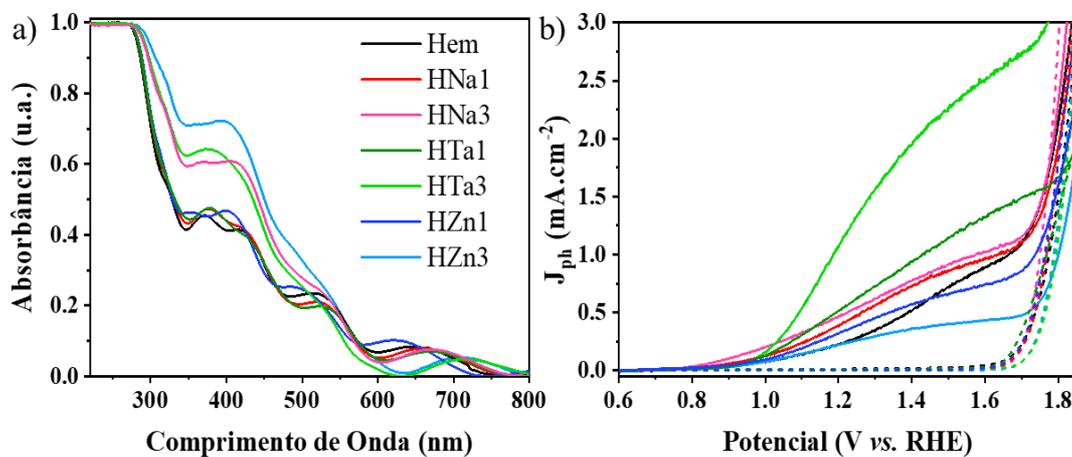
1. BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R.. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação à Nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. Quím. Nova, 2018 41(3), p. 326–339, mar. 2018.
2. BEDIN, K. C. et al. Revealing the synergy of Sn insertion in hematite for next-generation solar water splitting nanoceramics. **International Journal of Ceramic Engineering & Science**, v. 2, n. 5, p. 204–227, set. 2020.
3. BEDIN, K. C. et al. On electron loss lowering at hematite photoelectrode interfaces. **Journal of the American Ceramic Society**, v.106, p. 79-92, abr. 2022a.
4. BEDIN, K. C. et al. Solution chemistry back-contact FTO/hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 5, p. 1247–1257, 1maio 2022b.
5. BERANEK, R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**, 2011.
6. CARMINATI, S. A. et al. Challenges and prospects about the graphene role in the design of photoelectrodes for sunlight-driven water splitting. **RSC Advances**. Royal Society of Chemistry, v.11 (24), p.14374-14398, 31 mar. 2021.
7. CHEN, Q. et al. Tandem photoelectrochemical cells for solar water splitting. **Advances in Physics: X**. Taylor and Francis Ltd., v.3 (1), p.1487267, 1 jan. 2018.
8. CHEN, Z.; DINH, H. N.; MILLER, E. Photoelectrochemical Water Splitting Standards, Experimental Methods, and Protocols. **SPRINGER BRIEFS IN ENERGY**. Springer New York, 2013
9. DAU, H.; FUJITA, E.; SUN, L. Artificial Photosynthesis: Beyond Mimicking Nature. *ChemSusChem*. Wiley-VCH Verlag, v.10 (22), p.4228-4235, 23 nov. 2017.
10. FRIEDLINGSTEIN, Pierre et al. Global carbon budget 2020. **Earth System Science Data**, v. 12, n. 4, p. 3269-3340, 2020.
11. HANKIN, A. et al. Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 45, p. 26162–26176, 2019.
12. JIANG, C. et al. Photoelectrochemical devices for solar water splitting-materials and challenges. **Chemical Society Reviews**. Royal Society of Chemistry, v. 46 (15), p.4645-4660, 7 ago. 2017.
13. JOY, Josny; MATHEW, Jinu; GEORGE, Soney C. Nanomaterials for

- photoelectrochemical water splitting–review. **International Journal of hydrogen energy**, v. 43, n. 10, p. 4804-4817, 2018.
14. LI, Minqi. Anthropocene, Emissions Budget, and the Structural Crisis of the Capitalist World-System. **Journal of World-Systems Research**, v. 26, n. 2, p. 288-317, 2020.
 15. LOHAUS, C. **The Fermi Level in Hematite: Doping, Band Alignment, and Charge Transitions**, 2019. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Alemanha. Disponível em: <<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>>.
 16. PESSOA, R. S. et al. Nanostructured thin films based on TiO₂ and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: A review of the material characteristics, synthesis and recent applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 29, p. 56-68, 2015.
 17. RAVISHANKAR, S.; BISQUERT, J.; KIRCHARTZ, T. Interpretation of Mott-Schottky plots of photoanodes for water splitting. **Chemical Science**, v. 13, n. 17, p. 4828–4837, 31 mar. 2022.
 18. RODRIGUEZ, I. “**Metal oxides for solar water splitting: analysis of the charge carrier dynamics at the semiconductor/electrolyte interface**” Analysis of charge carrier dynamics in photoelectrodes applied on PEC systems View project, 2019. Tese (Doutorado em Físico- Química) Centro De Investigación Y De Estudios Avanzados Del Instituto Politécnico Nacional, Mérida, Yucatán.
 19. RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, I. et al. An intensity-modulated photocurrent spectroscopy study of the charge carrier dynamics of WO₃/BiVO₄ heterojunction systems. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 208, 1 maio 2020.
 20. RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, Ingrid et al. Advances in Engineered Metal Oxide Thin Films by Low-Cost, Solution-Based Techniques for Green Hydrogen Production. **Nanomaterials**, v. 12, n. 12, p. 1957, 2022.
 21. SOUZA, F. L. Sunlight-driven water splitting using hematite nanorod photoelectrodes. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. Academia Brasileira de Ciências, v.90 (1 Supl 1), p.745-762, 2018.
 22. TAMIRAT, A. G. et al. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: A review of current progress and challenges. **Nanoscale Horizons**. Royal Society of Chemistry, v.1 (4), p.243-267, 1 jul. 2016.
 23. TOFANELLO, Aryane et al. Strategies to improve the photoelectrochemical performance of hematite nanorod-based photoanodes. **APL Materials**, v. 8, n. 4, p. 040905, 2020.

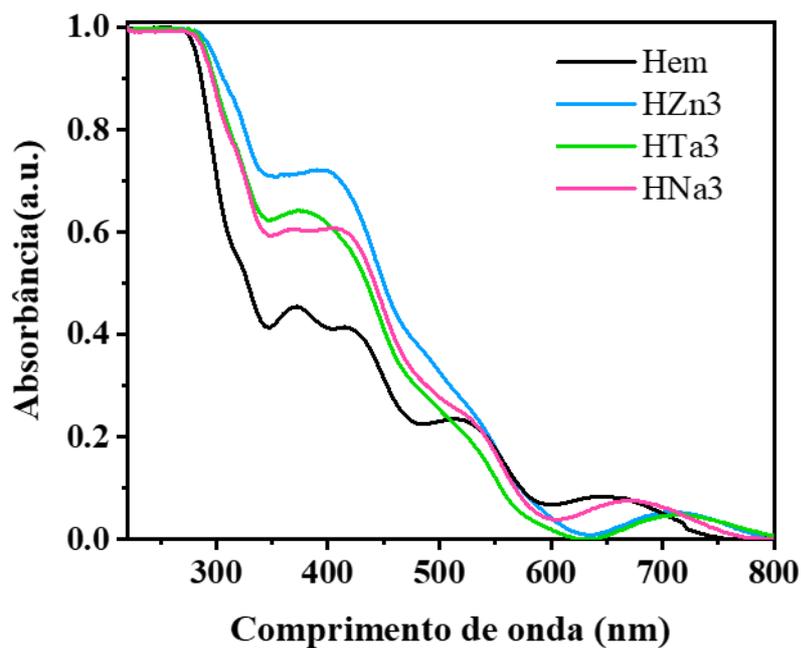
24. WALTER, M. G. et al. Solar water splitting cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6446–6473, 10 nov. 2010.
25. WANG, Z. et al. Understanding the Roles of Oxygen Vacancies in Hematite-Based Photoelectrochemical Processes. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 4, p. 1030–1034, 21 jan. 2019.

Anexos

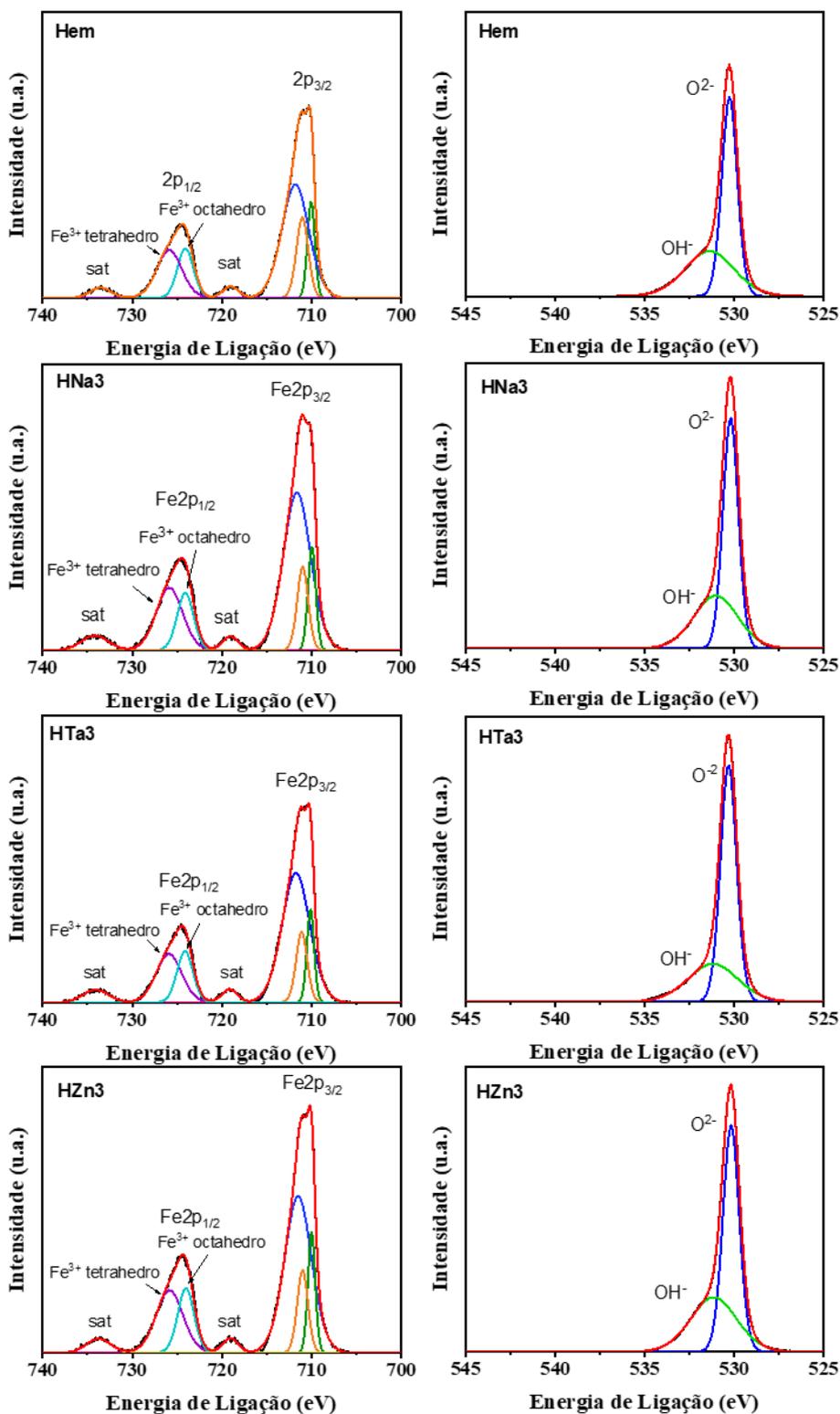
ANEXO 1 – Espectros fotométricos na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e Voltametria linear (LSV) dos fotoeletrodos com 1% de modificantes sintetizados.



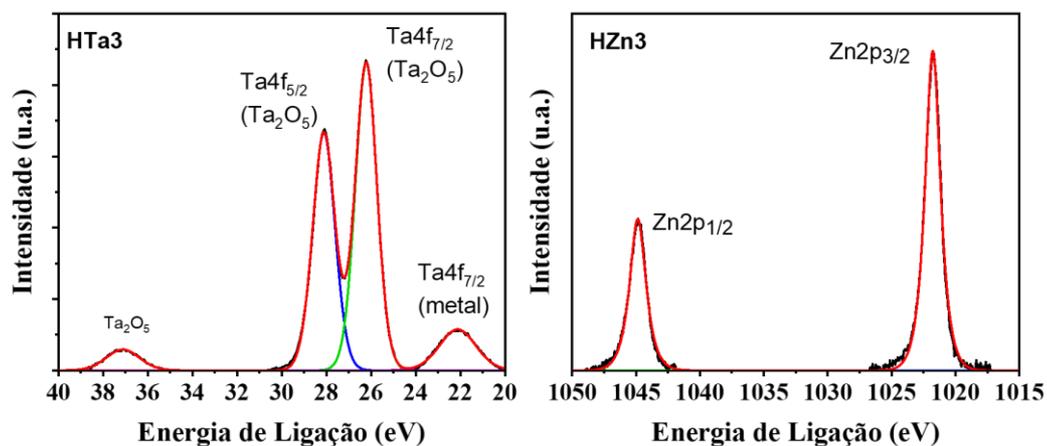
ANEXO 2 – Espectros fotométricos na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos fotoeletrodos com 3% de modificantes sintetizados.



ANEXO 3 – Espectros de fotoelétrons excitados por raio x de alta resolução Fe 2p e O 1s de Hem, HNa3, HTa3 e HZn3.



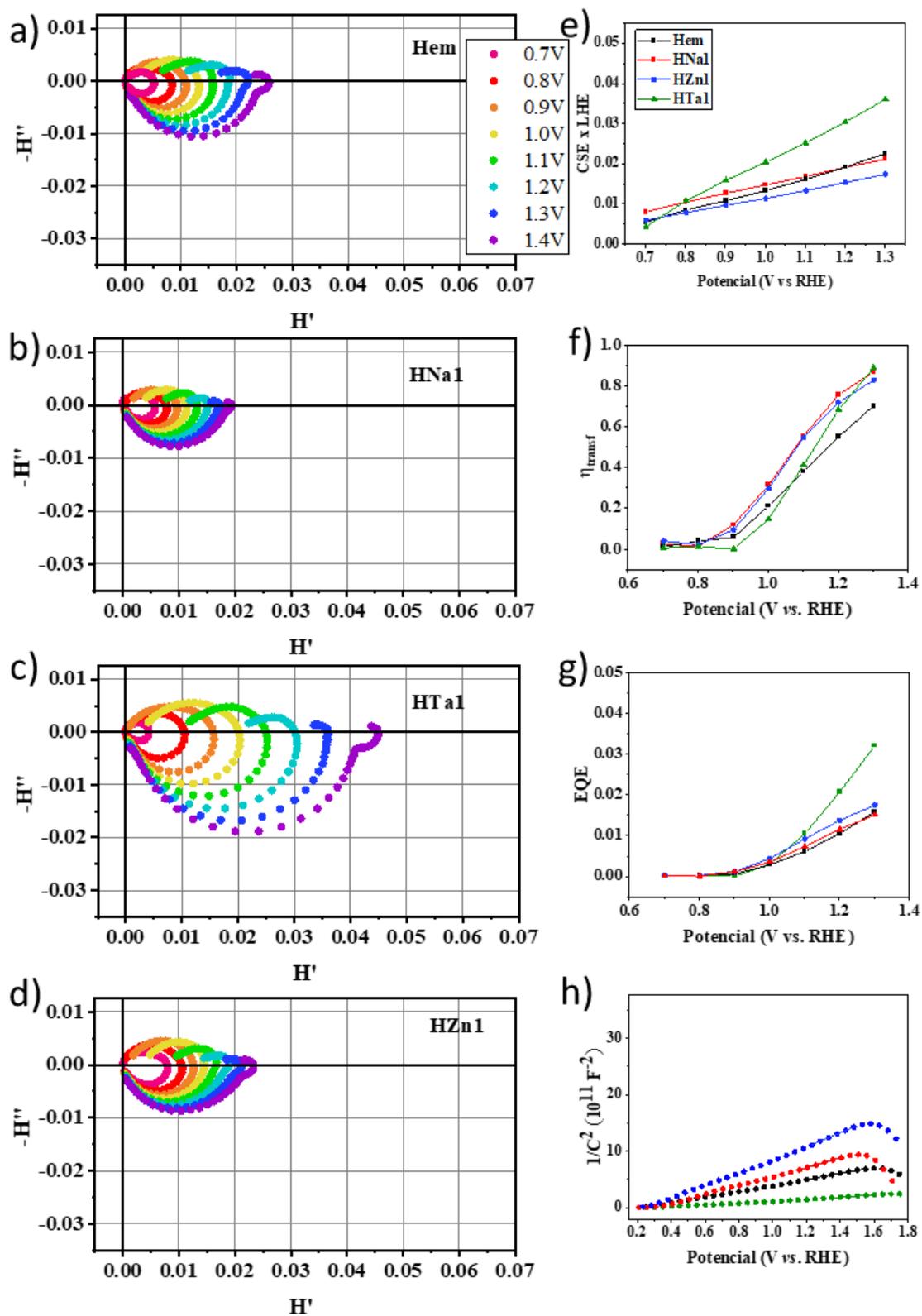
ANEXO 4 - Espectros de fotoelétrons excitados por raio x de alta resolução dos modificantes Ta 4f e Zn 2p.



ANEXO 5 – Tabela com valores de número de portadores de carga (N_D), camada de depleção (W) e de potencial de banda plana (V_{fb}) das amostras com 1% de modificante.

	V_{fb} (V)	N_D (cm^{-3})	W (nm)
Hem	0,66	2,21E+19	24
HNa1	0,64	1,25E+19	33
HNa3	0,63	1,87E+19	26
HTa1	0,68	6,40E+19	15
HTa3	0,66	2,08E+20	8
HZn1	0,63	2,03E+19	26
HZn3	0,62	3,32E+18	63

ANEXO 6 – Gráficos de IMPS, CSE, η_{transf} , EQE e Mott-Schottky dos fotoeletródos com 1% de modificante.



ANEXO 7 – Gráficos das constantes de taxa de transferência (k_{tr}), de recombinação (k_{rec}) e constante $(RC)^{-1}$ da célula dos fotoeletrodos com 1% de modificante..

