



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CCET- CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DQ- DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

RAFAEL IACOVANDUANO DE ALMEIDA RIBEIRO

Fundamentos da Fotoeletrolise da Água com Dióxido de Titânio

São Carlos
2026

RAFAEL IACOVANDUANO DE ALMEIDA RIBEIRO

Fundamentos da Fotoeletrolise da Água com Dióxido de Titânio

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Departamento de Química da Universidade
Federal de São Carlos para obtenção do título
de Bacharel em Química.

Orientador: Prof Dr Ernesto Chaves Pereira
Coorientador: Prof Dr Roger Gonçalves

São Carlos
2026

Agradecimentos

Agradeço, antes de tudo, à minha família, por apoiarem minhas decisões tanto acadêmicas quanto de vida, sendo impossível colocar em palavras toda minha gratidão.

Aos meus amigos do curso de química e também a meus dois colegas de apartamento deixo meu sincero obrigado. Impossível fazer justiça para o quanto foram essenciais para esta jornada como um todo, seja nas aulas, nos laboratórios e principalmente na minha vida na cidade de São Carlos, obrigado.

Aos colegas de treinos, bandas e jogos um agradecimento por ajudarem com todas atividades extracurriculares, sem as quais eu não estaria hoje podendo escrever este trabalho

À meus orientadores, e inspirações como químico, Prof. Dr. Ernesto e Prof. Dr. Roger, além de todos do laboratório e do grupo de pesquisa, se não fosse pelo apoio, incentivo e confiança em minha capacidade eu teria desistido muito tempo atrás e viveria arrependido. Além disso um agradecimento especial para meus “irmãos” de iniciação científica, por terem me passado tanta confiança e ajuda tanto no ambiente do laboratório quanto fora dele

Agradeço também aos membros da banca pela gentileza em aceitar o convite e dedicar tempo à leitura e avaliação deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, fizeram parte deste percurso. Cada gesto de apoio, cada palavra de incentivo e cada momento compartilhado contribuíram para tornar possível esta conquista.

Resumo

A produção de hidrogênio de baixo carbono configura-se como um avanço promissor na busca por fontes energéticas limpas e sustentáveis, impulsionando a transição energética global. Mais do que uma simples alternativa, este vetor energético tem o potencial de remodelar significativamente o panorama energético atual. Nesse cenário, o dióxido de titânio (TiO_2) emerge como um material fotoativo de destaque para a produção de hidrogênio, devido à sua capacidade de catalisar a reação de eletrólise da água sob incidência luminosa, consolidando-o como um dos materiais mais promissores e investigados na área. Este trabalho se propõe a revisitar e analisar as vantagens e os desafios inerentes ao uso do TiO_2 neste contexto, bem como a explorar os diversos fatores que influenciam sua eficiência e potencial.

Palavras-chave: dióxido de titânio, hidrogênio de baixo carbono, transição energética, fotoeletrólise

Abstract

Low-carbon hydrogen production presents itself as a promising advance in the quest for clean and sustainable energy sources, driving the global energy transition. More than just an alternative, this energy vector has the potential to significantly reshape the current energy landscape. In this context, titanium dioxide (TiO_2) emerges as a prominent photoactive material for hydrogen production, due to its ability to catalyze the occurrence of water electrolysis reaction under light irradiation, establishing it as one of the most promising and investigated materials in the field. This work aims to revisit and analyze the advantages and challenges inherent to the use of TiO_2 in this context, as well as to explore the various factors that influence its efficiency and potential.

Keywords: titanium dioxide, low carbon hydrogen, energy transition, photoelectrolysis

Lista de ilustrações

Figura 1 – Nomenclaturas de cores para obtenção do Hidrogênio	11
Figura 2 – Semicondutores comuns	13
Figura 3 – Representação esquemática do <i>Band Gap</i>	14
Figura 4 – Pesquisas acerca do TiO_2 com o passar dos anos	15
Figura 5 – Representação estrutural Anatase X Brookita X Rutilo	16
Figura 6 – Célula Fotoeletroquímica	18
Figura 7 – Representação esquemática de PECs com sistemas simples e duplo . .	20
Figura 8 – Esquema mais comum de uma célula Tandem	21
Figura 9 – Representação de uma célula PEC-PV tandem	22
Figura 10 – Representação de uma PEC de multi-junções	23
Figura 11 – Esquema do mecanismo de oxidação da água pelo uso de TiO_2 anodizado	24
Figura 12 – Representação por Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV) de (a) TiO_2 puro, (b) CeO_2 puro, (c-f) diferentes concentrações da heterojunção $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$	30

Lista de tabelas

Tabela 1 – Comparativo entre as fases do TiO_2 (Kong <i>et al.</i> , 2022)	16
Tabela 2 – “Performance de diferentes catalisadores de PECs para fotoeletrolise da água baseados em TiO_2 ” Tabela gerada por Garg et al que mostra diferentes compostos modificados de TiO_2 e compara seus diferentes valores eletroquímicos, eficiência fotoeletrolítica e métodos de síntese). Fonte: (Garg <i>et al.</i> , 2025) (Adaptado)	27

Lista de abreviaturas e siglas

AWE	Eletrolisadores alcalinos
CO ₂	Dióxido de carbono
CVD	deposição química a vapor
EC	Energia da banda de Condução
EV	Energia da banda de Valência
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GEE	Gases de efeito estufa
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
IEA	International Ergonomics Association
MDPI	Multidisciplinary Digital Publishing Institute
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NF	Nível de Fermi
O-O	Ligação entre 2 átomos de Oxigênio
OER	Reação de Evolução de Oxigênio
O ₂	Fórmula Química do Oxigênio
PEC	Célula Fotoeletroquímica
PEM	Membrana de troca de prótons
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio
SMR	Reforma a vapor do gás natural
SOEC	Eletrolisadores de óxido sólido
STH	Solar to Hydrogen
TNTs	Nanotubos de TiO ₂
TiO ₂	Dióxido de Titânio

Lista de símbolos

Ω	Ohms
Φ	Rendimento Quântico(Quantum Yield)
μ	micro

Sumário

Referências	32
-----------------------	----

Contextualização

O aumento da demanda global por energia, somado às preocupações ambientais ligadas às mudanças climáticas, tem impulsionado a busca por sistemas energéticos mais sustentáveis e com menores emissões de carbono. Por muito tempo, o crescimento econômico global foi sustentado, primariamente, pelo uso de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural. Contudo, a queima desses combustíveis é responsável por uma parcela significativa das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) e de outros gases de efeito estufa (GEE), contribuindo diretamente para o agravamento do aquecimento global. Assim sendo, a transição para uma matriz energética mais limpa consolidou-se como uma das prioridades mais relevantes na agenda científica, tecnológica e política em âmbito mundial (Boettcher, 2024).

Hidrogênio de Baixo Carbono

O hidrogênio tem se posicionado como vetor energético essencial para a descarbonização em vários setores da economia. Suas propriedades físico-químicas o tornam um portador de energia extremamente interessante, uma vez que possui alta densidade energética por grama, ampla versatilidade de aplicações, potencial para ser integrado a fontes renováveis e custo competitivo. Além disso, quando utilizado como combustível, seja em reações de combustão ou em células a combustível, o hidrogênio resulta apenas em água como subproduto, sem emissões diretas de dióxido de carbono. (IEA, 2025)

Apesar dessas vantagens, o ciclo de utilização do hidrogênio na matriz energética depende diretamente de como ele é produzido. Atualmente, a maior parte é obtida por processos baseados em combustíveis fósseis, principalmente pela reforma a vapor do gás natural (SMR) e pela gaseificação do carvão. Tais meios são responsáveis por emissões significativas de CO₂, chegando a cerca de 10 kg para cada quilograma de hidrogênio produzido no caso do popularmente chamado “hidrogênio cinza”. Mesmo quando utilizadas tecnologias de captura e armazenamento de carbono, originando o chamado “hidrogênio azul”, ainda se obtém um nível preocupante de emissão, na ordem de aproximadamente 4 kg de CO₂ para cada quilograma de hidrogênio. (Figura 1) (Nnabuife *et al.*, 2022; Howarth; Jacobson, 2021)

Figura 1 – Nomenclaturas de cores para obtenção do Hidrogênio

Matéria-prima	Método de produção	Cor do hidrogênio			
Gás natural	Pirólise de metano	Turquesa			
	Reforma a vapor	Cinza	Azul (se o carbono for capturado)	Amarelo (se usado para produzir eletricidade para eletrólise da água)	
Hulha	Gaseificação	Preto			
Linhita	Gaseificação	Marrom			
Biomassa					
Eletricidade renovável	Eletrólise da água	Verde			
Eletricidade nuclear	Eletrólise da água	Rosa			
	Cisão da água	Roxo			
	Cisão catalítica	Vermelho			

Fonte:(Cleveland, 2024)(**Adaptado**)

Diante dessas limitações, o hidrogênio produzido a partir de fontes renováveis, conhecido como hidrogênio de baixo carbono, tem recebido crescente atenção como uma alternativa capaz de reduzir drasticamente as emissões de carbono associadas à produção desse vetor energético. Tal produto é obtido principalmente por meio da eletrólise da água, um processo eletroquímico no qual a molécula de água (H₂O) é dissociada em hidrogênio (H₂) e gás oxigênio (O₂) pela aplicação de uma corrente elétrica, contribuindo para a descarbonização do setor. Nota-se, portanto, que a baixa emissão depende diretamente da origem desta eletricidade.

Dentre as principais tecnologias atualmente disponíveis, destacam-se os eletrolisadores alcalinos (AWE, do inglês alkaline water electrolysis), os eletrolisadores de membrana de troca de prótons (PEM) e os eletrolisadores de óxido sólido (SOEC)(Anand *et al.*, 2025). Os primeiros representam a tecnologia mais robusta e amplamente utilizada, caracterizando-se pela sua forte confiabilidade operacional e menor custo relativo. Já os eletrolisadores PEM apresentam maior densidade de corrente e maior flexibilidade operacional, sendo normalmente mais utilizados com fontes como energia solar e eólica. Por outro lado, os sistemas de óxido sólido operam em altas temperaturas, o que permite maior eficiência termodinâmica na conversão de energia elétrica em hidrogênio.

Do ponto de vista energético, a eletrólise da água apresenta um limite termodinâmico mínimo de aproximadamente 39,4 kWh/Kg de hidrogênio. Na prática, entretanto, os eletrolisadores comerciais operam com consumos energéticos maiores devido às perdas associadas às reações eletroquímicas, resistências elétricas e outras questões que podem envolver quanto arquitetura quanto capacidade padrão. Tecnologias mais modernas geralmente apresentam um consumo energético em torno de 50 kWh por quilograma de hidrogênio, um valor que comprova um dos maiores desafios de viabilidade do modelo.(Boettcher, 2024)

Nesse contexto, a rápida redução dos custos de tecnologias como energia solar

fotovoltaica e energia eólica tem contribuído significativamente para tornar a eletrólise mais competitiva. Além disso, a produção de hidrogênio pode atuar como uma estratégia de armazenamento de energia em larga escala, convertendo excedentes de eletricidade renovável em combustível químico. Esse mecanismo permite lidar com as limitações intrínsecas das fontes renováveis, contribuindo para uma maior estabilidade e flexibilidade dos sistemas. (Albertus; Manser; Litzelman, 2020)

Outro aspecto relevante do hidrogênio de baixo carbono é sua ampla gama de aplicações em setores considerados difíceis de descarbonizar. Entre eles, destacam-se as indústrias siderúrgica, química, de produção de amônia e fertilizantes, além de outras como refino de petróleo e transporte. A indústria de produção de amônia, como exemplo, é hoje responsável por aproximadamente 2% das emissões globais de dióxido de carbono, devido à produção de hidrogênio para o processo Haber–Bosch, derivado de combustíveis fósseis. Essa substituição poderia contribuir significativamente para a redução das emissões associadas a esse setor industrial (Boettcher, 2024).

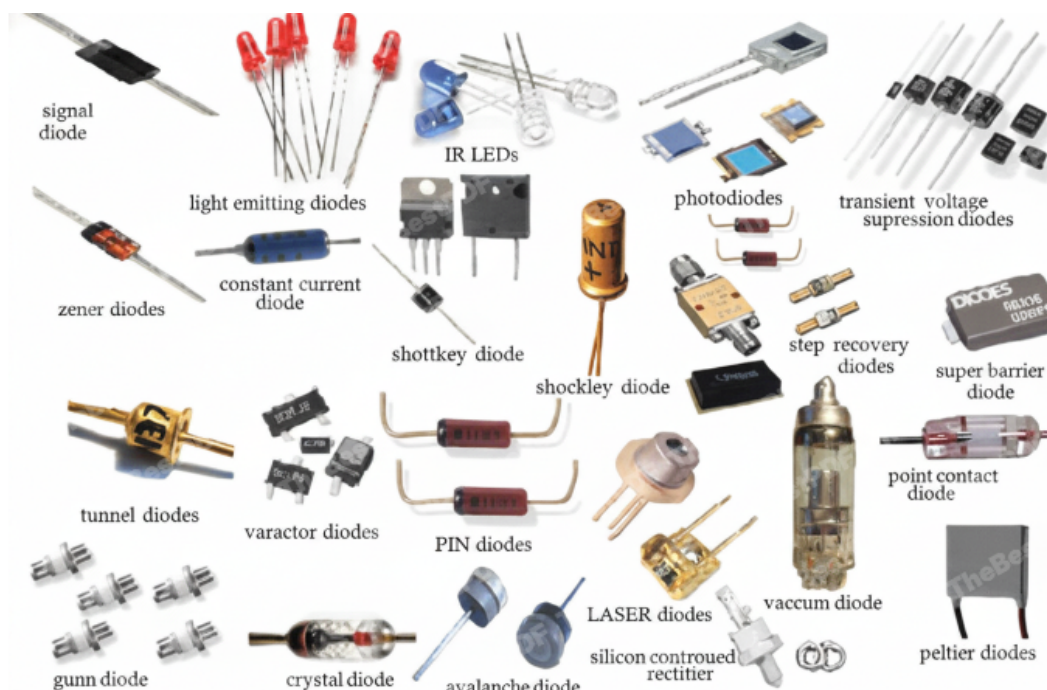
Apesar de seu grande potencial, a implementação da economia do hidrogênio ainda apresenta problemas significativos. Entre os principais, destacam-se os elevados custos de investimento em eletrolisadores e a necessidade de desenvolvimento de materiais catalíticos mais eficientes e duráveis. Questões como armazenamento e transporte em larga escala também devem ser consideradas. Devido à sua baixa densidade energética volumétrica, o hidrogênio frequentemente necessita ser comprimido a altas pressões ou liquefeito em temperaturas muito baixas para facilitar sua armazenagem e transporte, processos que demandam energia adicional e aumentam os custos do sistema. (Wang *et al.*, 2025)

Mesmo diante dessas questões, o hidrogênio de baixo carbono tem sido amplamente reconhecido como componente estratégico para a transição energética global. Diversos países têm desenvolvido estratégias nacionais para estimular a produção e o uso de hidrogênio de baixo carbono, promovendo investimentos em infraestrutura, pesquisa e desenvolvimento tecnológico.

Semicondutores

Os materiais sólidos podem ser classificados em três categorias principais, baseados em sua capacidade de conduzir eletricidade: condutores (como cobre, prata e ouro), semicondutores (como silício e germânio) e isolantes (como plástico e borracha) (Figura 2). Enquanto os primeiros permitem o fluxo de cargas elétricas e os últimos o impedem, os semicondutores situam-se em uma posição intermediária, com propriedades de condutividade que podem variar entre esses dois extremos. Essa classe de materiais apresenta uma resistividade elétrica que geralmente varia entre 10^{-8} e $10^{-4} (\Omega\text{m})^{-1}$. (ELECTRICAL4U, 2024)

Figura 2 – Semicondutores comuns



Fonte: (Conductor, 2022)

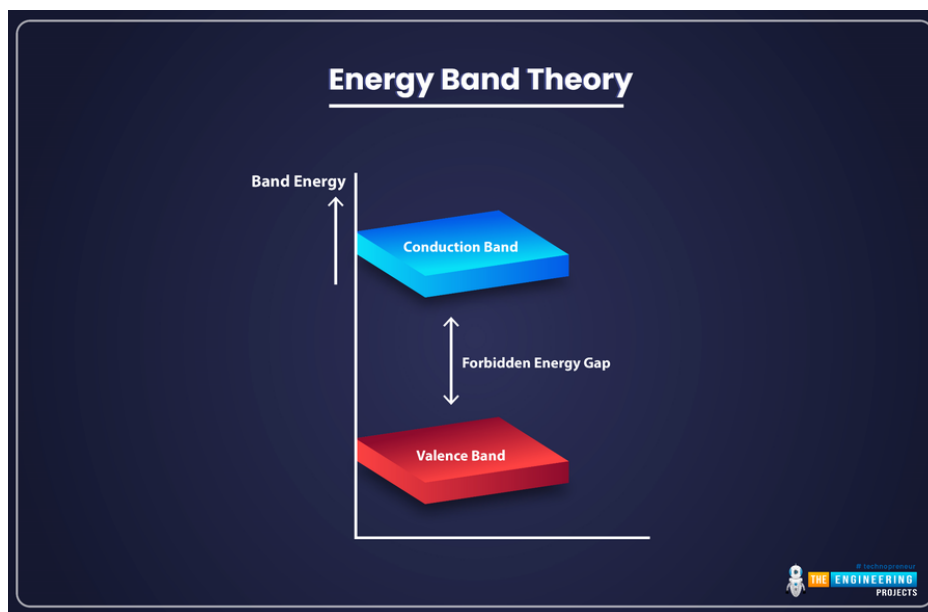
Uma das características fundamentais dos semicondutores é o chamado coeficiente de temperatura negativo, o que significa que sua resistência elétrica diminui à medida que a temperatura aumenta, favorecendo a transição eletrônica e a condutividade (Toma, 1997). Este comportamento peculiar é resultado da estrutura eletrônica desses materiais, que possuem uma quantidade específica de elétrons na camada de valência. Os átomos de semicondutores, como o silício e o germânio, possuem quatro elétrons em sua camada mais externa, o que os leva a formar quatro ligações covalentes com os átomos vizinhos, estabelecendo, assim, uma estrutura cristalina estável. (ELECTRICAL4U, 2024)

A fim de se compreender o comportamento elétrico dos semicondutores, é necessário entender a Teoria das Bandas de Energia. Em um átomo isolado, os elétrons ocupam níveis discretos de energia. Já em um sólido cristalino, esses níveis se aproximam e formam bandas contínuas. As duas bandas de maior interesse para a condução elétrica são a da banda de valência (E_v) e da banda de condução (E_c). A primeira é a ocupada de maior energia e contém os elétrons que participam diretamente das ligações químicas. Já a banda de condução possui energia superior, e os elétrons que a ocupam, denominados elétrons livres ou de condução, não estão mais presos ao núcleo atômico, tornando-se responsáveis pela passagem da corrente no material. (Wilson, 2020)

A região entre essas duas bandas é chamada de *band gap* ou lacuna de energia proibida, uma região desprovida de estados eletrônicos disponíveis. A principal diferença na condutividade de um material reside precisamente na extensão desse *band gap*. Nos condutores, as bandas de valência e condução estão extremamente próximas, ao ponto

de haver sobreposição, permitindo um fluxo livre de elétrons. Nos isolantes, o band gap é muito largo, impedindo a passagem de elétrons. Já nos semicondutores, o *band gap* é intermediário, o que permite que, com a aplicação de uma quantidade suficiente de energia (seja na forma de calor, luz ou um campo elétrico), os elétrons atravessem de uma banda para outra, gerando assim um par elétron-lacuna e tornando o material condutor. (Figura 3)

Figura 3 – Representação esquemática do *Band Gap*



Fonte:(Wilson, 2020)

Outro conceito crucial para o entendimento dos semicondutores é o nível (ou energia) de Fermi (NF), que se caracteriza como o valor de energia em que há exatamente 50% de chance de se encontrar um elétron alocado. Em semicondutores nas condições padrão, esse valor é encontrado em uma energia igual à metade do band gap. Ou seja, as informações energéticas mais importantes para o estudo dos semicondutores são o valor do band gap ($E_v - E_c$) e seu nível de Fermi.(Gonçalves, 2014; Ahmed; Dincer, 2019)

A condutividade dos semicondutores pode ser drasticamente alterada pela introdução controlada de impurezas em sua rede cristalina, um processo conhecido como dopagem, o qual será aprofundado no decorrer deste trabalho. Essa técnica é fundamental para a engenharia dos materiais semicondutores, pois permite criar dois tipos distintos desses materiais:

- Semicondutores Tipo n: São obtidos quando o material é dopado com átomos cuja tendência é a de doar elétrons, como o fósforo ou o arsênio. Esses átomos doadores introduzem elétrons extras na estrutura, que se tornam portadores majoritários de carga, aumentando significativamente a condutividade.
- Semicondutores Tipo p: Nesse caso, a dopagem é realizada com átomos que tendem a receber elétrons na camada de valência (como o boro ou o gálio). Esses átomos

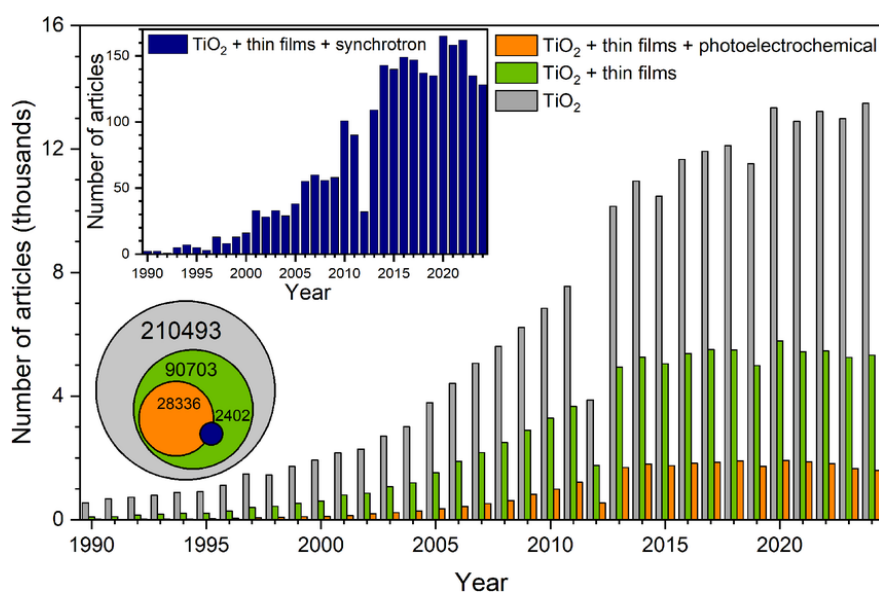
criam “lacunas” (ausência de elétrons) na estrutura cristalina, que passam a se comportar como portadores de carga positiva e majoritários.

A junção de um semicondutor tipo p com um tipo n forma uma junção p-n, base física de praticamente todos os dispositivos eletrônicos, desde diodos e transistores até células solares.(Wilson, 2020)

Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio destaca-se como um dos materiais inorgânicos mais amplamente estudados e utilizados, devido à sua combinação singular de propriedades físico-químicas, estabilidade estrutural, versatilidade de aplicações e um custo acessível (Figura 4). Além disso, é um material altamente compatível com as matrizes energéticas mais recentes. Presente em diversas áreas, que vão desde a indústria de pigmentos até sistemas avançados de fotocatalise e nanomedicina, o TiO_2 tem sido objeto de grande investigação científica, especialmente no contexto de tecnologias sustentáveis.

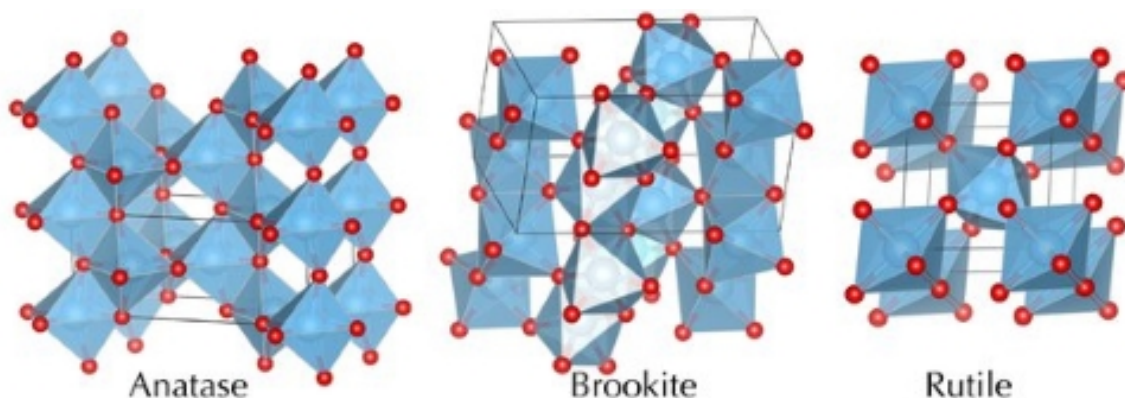
Figura 4 – Pesquisas acerca do TiO_2 com o passar dos anos



Fonte:(Placheta *et al.*, 2025)

Estruturalmente, o TiO_2 ocorre principalmente em três fases cristalinas: anatase, rutilo e brookita, sendo as duas primeiras mais estudadas e aplicadas(Figura 5)(Tabela 1). A fase anatase é frequentemente associada a maior atividade fotocatalítica, devido principalmente a sua estrutura aberta, garantindo maior estabilidade após mais ciclos catalíticos(Al-Rasheed, 2005). Já o rutilo apresenta uma maior estabilidade termodinâmica, devido a sua maior densidade, de 4,26 g/mL(em comparação aos 3,90 da anatase)(Aziz *et al.*, 2022). Essas diferenças estruturais influenciam diretamente propriedades eletrônicas e ópticas, como a largura de band gap, que determina a interação do material com a radiação eletromagnética.

Figura 5 – Representação estrutural Anatase X Brookita X Rutilo



Fonte:(Trento, 2024)

Tabela 1 – Comparativo entre as fases do TiO_2 (Kong *et al.*, 2022)

Fase	Estrutura Cristalina	Band Gap(eV)	Grupo Espacial	Densidade(g/cm^3)	Índice de Refração
Anatase	Tetragonal	3,23	$I4_1/\text{amd}$	3,894	2,488
Rutílo	Tetragonal	3,05	$P4_2/\text{mnm}$	4,25	2,609
Brookita	Ortorrômbica	3,26	Pbca	4,12	2,583

Historicamente, o TiO_2 tem sido considerado um semicondutor do tipo n. Contudo, pesquisas mais recentes evidenciaram a possibilidade de se induzir um comportamento tipo p neste material, o que abre novas fronteiras para seu emprego em dispositivos mais complexos, como heterojunções inteiramente baseadas em TiO_2 . Um estudo de 2010, por exemplo, demonstrou que, mediante um processamento controlado em altas temperaturas (1273 K) sob elevada atividade de oxigênio ($p(\text{O}_2) = 75 \text{ kPa}$), seguido de resfriamento rápido, é possível observar condutividade tipo p em TiO_2 rutílo(Nowotny *et al.*, 2010). Outro estudo mais recente, de 2021, utilizou a dopagem com nitrogênio para realizar uma implantação iônica, alterando assim as propriedades de tipo n do TiO_2 .(Panepinto *et al.*, 2021)

Além da dopagem e do controle do band gap, o desempenho de um semicondutor fotocatalisador como o TiO_2 depende fortemente de dois fatores. O primeiro é o rendimento quântico (Φ), definido como a razão do número de eventos de reação pelo número de fótons absorvidos pelo semicondutor. Valores elevados de rendimento indicam que a maior parte dos pares elétron-lacuna fotogerados foi efetivamente utilizada nas reações redox desejadas, em vez de se recombinar e dissipar energia.(Singh *et al.*, 2021)

Já o segundo fator é a morfologia do material semicondutor. Nanopartículas, nanofios, nanotubos ou filmes finos são apenas algumas das diferentes formas em que o TiO_2 pode ser trabalhado. Estruturas unidimensionais, como nanotubos e nanofios, oferecem trajetos mais diretos para a migração dos elétrons em direção ao coletor de corrente, reduzindo as chances de recombinação volumétrica. Já nanopartículas ultrafinas aumentam drasti-

camente a área superficial exposta ao eletrólito, favorecendo o contato entre as lacunas fotogeradas e as moléculas de água. O projeto do fotocatalisador em nível nanométrico, portanto, não apenas modifica suas propriedades ópticas, mas também governa a eficiência com que os portadores de carga são separados e transportados até a interface de reação.(Shang *et al.*, 2024)

Paralelamente aos avanços tecnológicos, cresce a preocupação com os impactos ambientais e à saúde associados ao uso do TiO_2 , especialmente na forma nanoestruturada. Isso se deve à sua alta reatividade e interação com sistemas biológicos. Estudos indicam que essas nanopartículas podem gerar espécies reativas de oxigênio (ROS), causando estresse oxidativo e danos celulares, com efeitos notáveis em organismos marinhos(Chandoliya *et al.*, 2024). Assim, torna-se essencial uma abordagem integrada que relacione estrutura, síntese, propriedades e toxicidade, com o objetivo de unir desempenho às preocupações esperadas pela química verde.

Revisão Bibliográfica

Introdução a fotoeletrolise

A fotocatálise é a base conceitual da fotoeletrolise da água e constitui um campo de pesquisa cuja evolução histórica ultrapassa um século. Os primeiros registros de reações fotoinduzidas datam do século XVIII, tendo sido posteriormente consolidados pelo princípio de Grotthuss–Draper, o qual postula que apenas a radiação efetivamente absorvida pode promover transformações químicas(Sordello *et al.*, 2022). No início do século XX, surgiram os primeiros estudos focados em fotocatálise heterogênea, utilizando-se predominantemente semicondutores.

A fotoeletrolise da água baseia-se na conversão direta da energia solar em energia química por meio da excitação de semicondutores, o que leva à geração de pares elétron-lacuna capazes de promover reações de oxidação e redução. A eficiência global do processo depende de fatores como a absorção de luz, a separação eficaz das cargas fotogeradas e a transferência de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Diversos materiais foram testados na tentativa de aperfeiçoar este processo, sendo alguns dos mais empregados o TiO_2 , a hematita (Fe_2O_3) ou até mesmo materiais emergentes e experimentais como o carbono nitreto grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Tais materiais apresentam vantagens como estabilidade química, baixo custo e capacidade de absorver luz na região visível; todavia, carecem de fatores como boa mobilidade de carga e baixo band gap, além de enfrentarem desafios para aplicações em larga escala.(Joseph *et al.*, 2024; Bora; Bora, 2025)

Métodos Gerais para Fotoeletrolise

A abordagem por sistemas PEC (Célula Fotoeletroquímica) distingue-se por integrar funcionalmente, em um único dispositivo, a absorção da radiação solar e a catálise das semirreações de oxidação e redução da água (Figura 6). Tal configuração confere ao sistema uma redução das perdas associadas à transferência de energia entre componentes distintos, oferecendo uma rota com menor pegada de emissões intrínsecas, uma vez que o

procedimento gera como resultado apenas o hidrogênio molecular e o oxigênio.

Figura 6 – Célula Fotoeletroquímica



Fonte: (CS9331S..., 2021)

O funcionamento de um sistema PEC exige, antes de tudo, uma análise detalhada da interface formada entre o eletrodo semicondutor e a solução eletrolítica. É neste ponto que residem todos os fenômenos fundamentais que regem a eficiência do processo. Quando um semicondutor é posto em contato com um eletrólito contendo espécies redox em solução, estabelece-se um equilíbrio termodinâmico entre o nível de Fermi do material sólido e o potencial redox do meio líquido. Esse processo de equilíbrio implica necessariamente uma redistribuição de cargas nas proximidades da interface, resultando na formação de uma região de depleção no interior do semicondutor e, conseqüentemente, no surgimento de um campo elétrico interno. A manifestação energética desse campo elétrico é conhecida como curvatura de bandas, e sua direção e magnitude determinam o comportamento do dispositivo sob iluminação. (Thakur *et al.*, 2020; Yin *et al.*, 2010)

Quando o fotoeletrodo é irradiado com luz de energia igual ou superior ao band gap do material semicondutor, ocorre a geração de pares elétron-lacuna. Nos semicondutores

do tipo n, os elétrons constituem os portadores majoritários e as lacunas, os portadores minoritários. O campo elétrico estabelecido na região de depleção age como um direcionador para as lacunas fotogeradas em direção à superfície do eletrodo em contato com o eletrólito, enquanto os elétrons são varridos em sentido oposto, ao contato ôhmico posterior. Na superfície, as lacunas acumuladas possuem potencial oxidante suficiente para promover a oxidação da água. Os elétrons, por sua vez, percorrem o circuito externo até atingir o contraeletrodo, onde reduzem os prótons a hidrogênio molecular.(Ahmed; Dincer, 2019) Esse mecanismo, elucidado pioneiramente por Gerischer no contexto da eletroquímica de semicondutores, permanece como a principal formação conceitual sobre a qual toda a engenharia de fotoeletrodos é construída.(Gerischer, 1980)

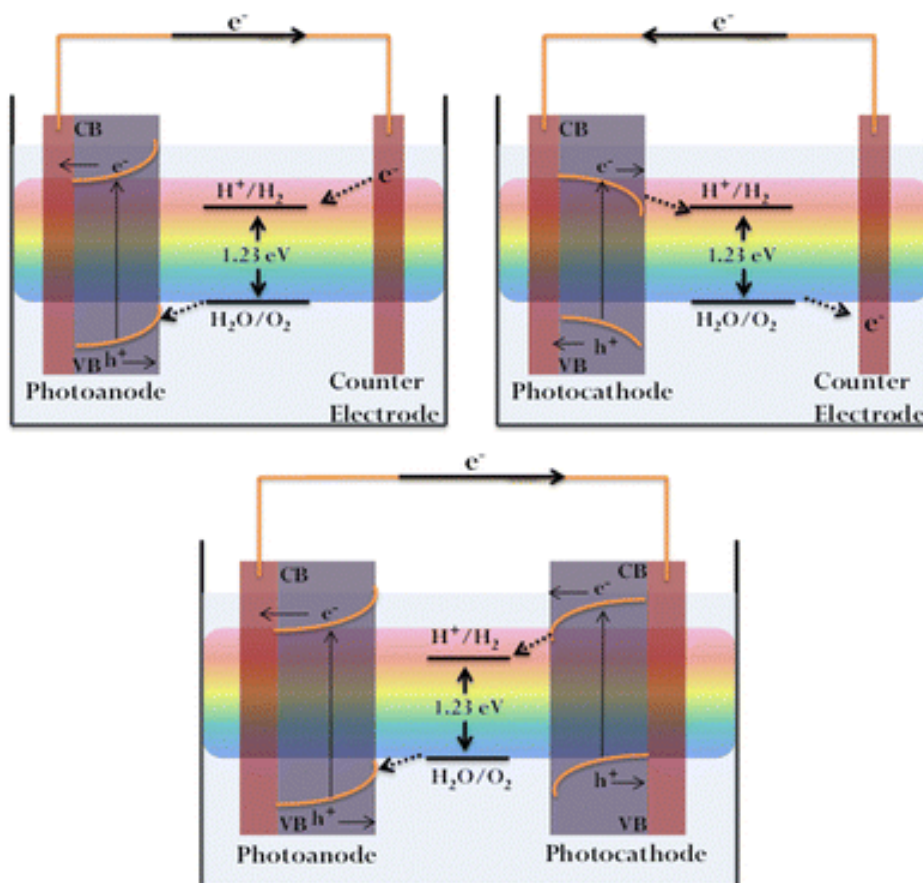
A tradução desse princípio físico para dispositivos funcionais exige escolhas de montagem que vão muito além da seleção do material semicondutor. Na busca por uma maior eficiência, geralmente determinada pela razão de hidrogênio gerado por irradiação (STH, do inglês *Solar to Hydrogen*), todos os detalhes da preparação da célula devem ser pensados.(Chen *et al.*, 2010) O design do reator, a configuração geométrica dos eletrodos e a forma como múltiplos componentes(fontes de energia, eletrodos e sistema) são integrados têm impacto determinante na eficiência global do sistema. Ao longo das décadas de desenvolvimento do campo, diferentes arquiteturas foram propostas e investigadas, visando buscar um modelo ideal, tanto em termos de simplicidade quanto de custo-benefício.(Bora; Bora, 2025)

A configuração mais direta é a do fotoeletrodo único (single photoelectrode), apresentada pela pesquisa de Fujishima e Honda em 1972.(FUJISHIMA; HONDA, 1972) Esta arquitetura surge quando um semicondutor é imerso em um eletrólito aquoso e conectado a um contra-eletrodo metálico. Esse formato tem a vantagem da simplicidade, mas apresenta uma limitação termodinâmica fundamental: a energia gerada por um único semicondutor é insuficiente para superar sozinha os 1,23 V mais sobrepotenciais necessários para a quebra termodinâmica da molécula de água. Deste modo, esses sistemas geralmente necessitam da aplicação de um potencial elétrico externo para complementar a energia fornecida pela luz, o que compromete a eficiência energética global, além de aumentar os custos.(Minggu; Daud; Kassim, 2010; Joseph *et al.*, 2024)

Para superar essa limitação, foram desenvolvidos os sistemas de fotoeletrodos duplos(Figura 7) e tandem(Figura 8), nos quais um fotoanodo (tipicamente um semicondutor do tipo n) e um fotocátodo (tipicamente do tipo p) são combinados em série. Idealmente, os dois materiais são escolhidos com band gaps complementares, de modo que cada um absorva uma faixa distinta do espectro solar, otimizando assim a radiação incidente. As fotovoltagens geradas individualmente em cada junção semicondutor-eletrólito somam-se, podendo assim fornecer a força eletromotriz total necessária para conduzir a eletrólise da água sem qualquer necessidade de energia elétrica externa. Essa possibilidade de operação representa um dos objetivos centrais da pesquisa em PEC, pois é condição

necessária para que o sistema possa ser considerado verdadeiramente solar. (Nasejje *et al.*, 2024; Ahmed; Dincer, 2019)

Figura 7 – Representação esquemática de PECs com sistemas simples e duplo



Fonte: (Joseph *et al.*, 2024)

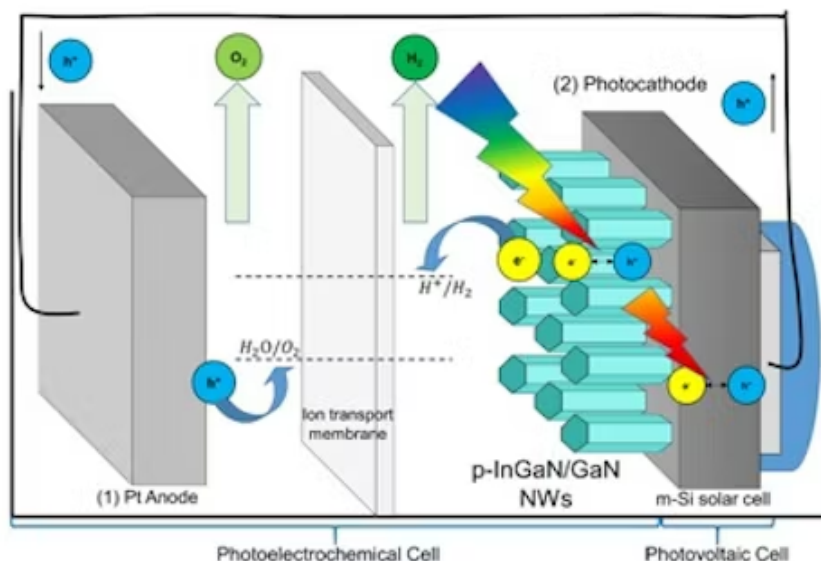
Figura 8 – Esquema mais comum de uma célula Tandem



Fonte: (Rooij, 2019)

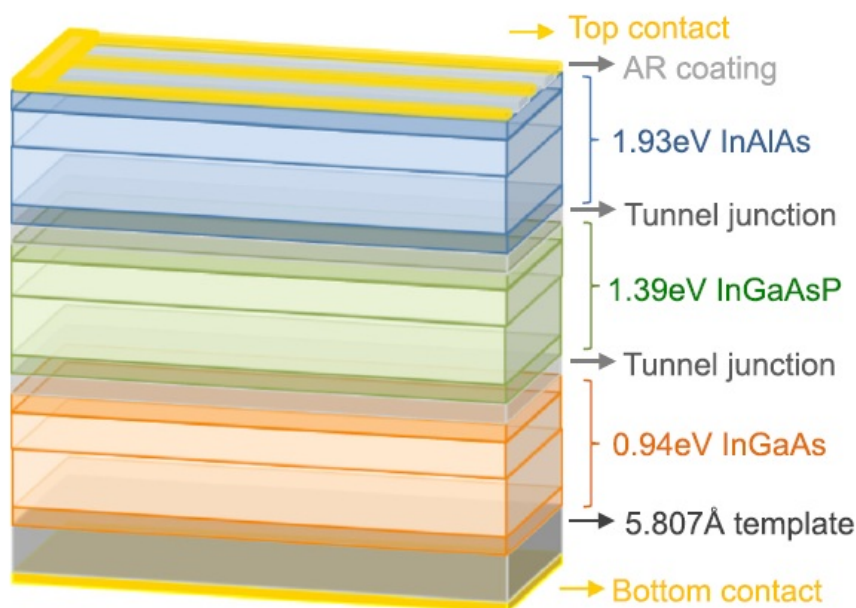
Uma variante mais moderna e avançada dessa abordagem é a célula fotovoltaica-fotoeletroquímica em tandem (PEC-PV), (Figura 9) na qual uma célula solar convencional é acoplada em série ao fotoeletrodo. Nessa configuração, as funções de absorção de luz e de catálise são parcialmente desacopladas: o eletrodo torna-se então responsável pelas reações interfaciais com o eletrólito, enquanto a célula contribui com a voltagem adicional necessária para completar o balanço energético. Essa separação funcional permite o aproveitamento de materiais fotovoltaicos de alta eficiência já disponíveis comercialmente, sem a necessidade de que estes estejam em contato direto com o meio corrosivo do eletrólito solar. (Ahmed; Dincer, 2019)

Figura 9 – Representação de uma célula PEC-PV tandem



Fonte:(Next. . . , 2026)

A mais complexa e variada arquitetura das células são as de múltiplas junções (multi-junction)(Figura 10), inspiradas nas células solares de concentração e alta performance. Nesses sistemas, várias camadas semicondutoras com band gaps distintos são empilhadas de forma a cobrir praticamente todo o espectro solar. Embora essa abordagem ofereça o maior potencial teórico de eficiência, ela encontra suas principais dificuldades nos termos de fabricação e manutenção, exigindo técnicas de deposição de altamente precisas somado a materiais de elevado custo e estabilidade, uma vez que cada camada adicional representa uma interface adicional sujeita à degradação em contato com o eletrólito.(Leite *et al.*, 2013; Ahmed; Dincer, 2019)

Figura 10 – Representação de uma PEC de multi-junções

Fonte: (Leite *et al.*, 2013)

O desempenho global de um sistema PEC não é determinado exclusivamente pelas propriedades intrínsecas dos materiais empregados. O projeto do reator em que o processo ocorre constitui uma variável de igual importância, sendo determinante para qualquer perspectiva de escalonamento ou viabilidade geral. Para realmente ser eficiente, o reator deve ser capaz de garantir a máxima absorção de fótons pelo fotoeletrodo ativo por unidade de volume irradiado, ao mesmo tempo em que promove a separação eficiente e segura dos gases produzidos.

Apesar de décadas de progresso desde as primeiras demonstrações de fotoeletrolise, o campo permanece enfrentando barreiras fundamentais que ainda impedem a transição para aplicações em escala comercial. A baixa estabilidade dos fotoeletródos em meio aquoso constitui um problema crítico: muitos materiais semicondutores de interesse sofrem fotocorrosão, resultando em degradação progressiva e irreversível do dispositivo. A rápida recombinação de portadores de carga, tanto no volume do semicondutor quanto na superfície, representa outra perda fundamental, reduzindo drasticamente a fração dos pares elétron-lacuna fotogerados que efetivamente contribuem para as reações desejadas. (Bora; Bora, 2025)

Métodos para Fotoeletrolise do Dióxido de Titânio

A dificuldade em identificar materiais que satisfaçam simultaneamente todos os requisitos necessários (band gap adequado, posicionamento correto das bordas de banda em relação aos potenciais redox da água, alta mobilidade de portadores, estabilidade química e baixo custo) configura um problema de otimização de grande complexidade. É neste contexto que se faz necessária a investigação de materiais adequados e suas

particularidades, como por exemplo o TiO_2 .

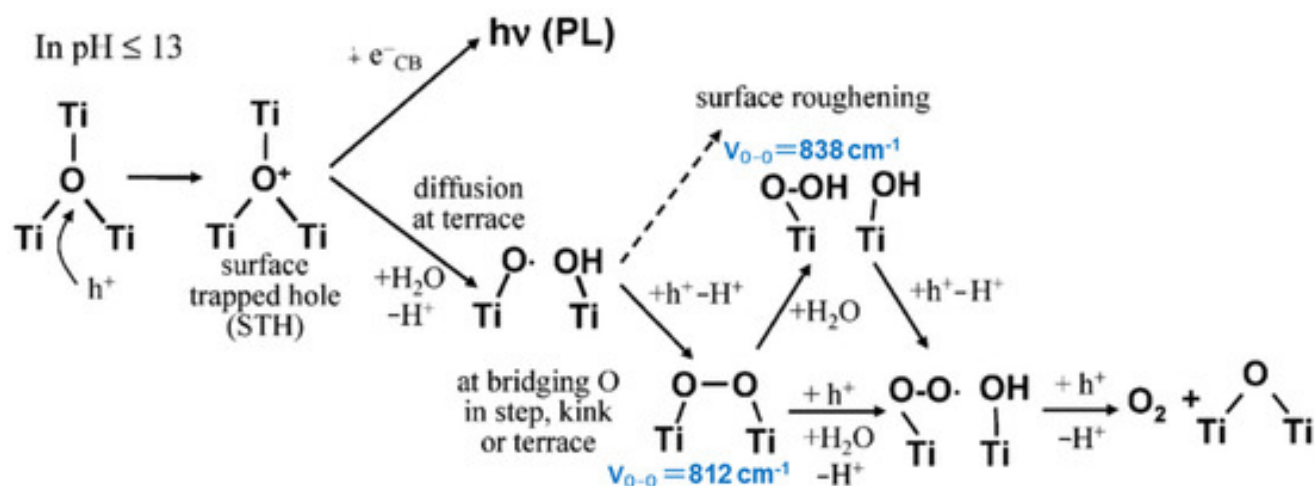
Mecanismos de Reação

A eficiência da conversão de energia solar em hidrogênio por meio de sistemas PEC utilizando-se do TiO_2 decorre de uma sequência de eventos que ocorrem na interface semicondutor/eletrólito. Para que se faça possível identificar os limitadores de desempenho do dispositivo é necessário compreender esses eventos em nível molecular. A foto-oxidação da água sobre TiO_2 , cuja história remonta aos trabalhos de Fujishima e Honda no início da década de 1970, tem sido revisada e aprimorada com o passar do tempo, revelando que o mecanismo envolve múltiplas etapas elementares, desde a absorção de fótons até o desprendimento de oxigênio(OER do inglês Oxygen Evolution Reaction).(FUJISHIMA; HONDA, 1972; Sawal *et al.*, 2023)

O processo inicia-se quando fótons com energia igual ou superior ao band gap do TiO_2 (3,2 eV para a fase anatase, 3,0 eV para o rutilo) são absorvidos, promovendo elétrons da banda de valência para a banda de condução e gerando assim lacunas (buracos). Em condições de equilíbrio, uma fração significativa desses pares elétron-lacuna se recombina, seja no volume do cristal (recombinação volumétrica) ou em sítios defeituosos da superfície (recombinação superficial), dissipando a energia absorvida na forma de calor (Sawal *et al.*, 2023). Estudos mais recentes mostram que a taxa de recombinação é fortemente influenciada pela cristalinidade e pela morfologia do material, sendo menor em amostras com maior grau de ordenamento cristalino.(Yang *et al.*, 2024)

Uma vez na superfície, as lacunas fotogeradas participam de um mecanismo de oxidação da água envolvendo intermediários reativos. O modelo mais aceito atualmente teve as etapas demonstradas em uma pesquisa de 2007, por (Imanishi *et al.*, 2007), posteriormente analisada em FTIR(do inglês Fourier transfer infrared) para se confirmar a formação das ligações O-O e validar o mecanismo(Figura 11)(Nosaka, 2022).

Figura 11 – Esquema do mecanismo de oxidação da água pelo uso de TiO_2 anodizado



Fonte: (Nosaka, 2022)

A termodinâmica da reação exige que as lacunas possuam um potencial eletroquímico mais positivo que o potencial padrão de oxidação da água (aproximadamente +1,23 V). A borda superior da banda de valência do TiO_2 (+2,5 a +3,0 V, variando com a fase) satisfaz esse critério, contudo as sobretensões cinéticas impostas pelas barreiras de ativação das etapas elementares acaba por reduzir a eficiência global.(Sawal *et al.*, 2023)

Evidências experimentais indicam que a presença de grupos hidroxila terminais (Ti-OH) na superfície do TiO_2 é crucial para o mecanismo de foto-oxidação. Estes grupos facilitam a transferência de carga e impedem que as lacunas se recombinem com elétrons da banda de condução. Estudos recentes demonstraram que a protonação controlada da superfície do TiO_2 , seguida de tratamento térmico moderado, aumenta a densidade de grupos Ti-OH e acelera a cinética de evolução de oxigênio, além de conferir uma maior estabilidade operacional ao eletrodo em temperaturas mais elevadas(Nosaka, 2022). Esse efeito é atribuído à maior mobilidade das lacunas em superfícies ricas em hidroxila, que reduzem a energia de ativação da etapa de transferência de carga interfacial. (Nakamura; Nakato, 2010)

Embora tanto a anatase quanto o rutilo sejam fotoativos, a primeira mostra-se sistematicamente mais eficiente para a oxidação da água. A razão para isso está na posição ligeiramente mais positiva da borda da banda de valência somado à maior densidade de sítios de hidroxila superficial presentes na anatase após a síntese. Além disso, a presença de uma maior capacidade de adsorver moléculas de água e intermediários reativos favorece a cinética das etapas elementares(Kim *et al.*, 2014). No entanto, o rutilo mostra-se mais termodinamicamente estável por parâmetros convencionais, de modo que sua atividade fotocatalítica sofra menor degradação com o tempo devido tanto à transformação de fase induzida pelo calor gerado pela irradiação quanto por sua estrutura mais densa.(Nosaka, 2022)

Apesar dos avanços no entendimento do mecanismo de oxidação, a rápida recombinação dos portadores, tanto em volume quanto em superfície, permanece como o principal fator limitante da eficiência quântica. Em nanopartículas de TiO_2 , a recombinação ocorre em escalas de tempo de picosegundos a nanossegundos, enquanto a transferência de carga para a água é, por padrão, mais lenta (nanossegundos a microssegundos). Tal diferença faz com que a maioria dos pares elétron-lacuna se recombine antes de alcançar a superfície ou antes de participar das reações redox. Visando mitigar essa perda, estratégias mais modernas incluem a passivação de defeitos superficiais, a introdução de gradientes de campo elétrico via dopagem e a otimização da morfologia para reduzir o caminho de difusão dos portadores.(Garg *et al.*, 2025)

Métodos de Síntese

A preparação do eletrodo ou do material semicondutor constitui uma etapa central no desenvolvimento de sistemas de fotoeletrólise, visto que as propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas do TiO_2 estão intrinsecamente ligadas à rota de síntese selecio-

nada. Nesta seção, serão apresentados e discutidos os principais métodos empregados na obtenção de fotoeletrodos à base de dióxido de titânio.

O método sol-gel é uma rota de síntese reconhecida por seu baixo impacto ambiental, empregando condições brandas e solventes de baixa toxicidade, como água e álcool. O processo compreende duas etapas principais: a formação de uma solução coloidal (sol) a partir de precursores, seguida da transição para uma fase de gel, na qual uma rede tridimensional é estabelecida (Merghes *et al.*, 2024). Para a preparação de fotoeletrodos de TiO_2 , precursores alcóxidos de titânio, como o isopropóxido de titânio, são comumente empregados. A solução é, então, depositada sobre um substrato condutor mediante técnicas como *spin-coating* e *dip-coating*, formando um filme fino. Após a deposição, o material submete-se a um tratamento térmico de calcinação, que remove os componentes orgânicos e promove a cristalização do TiO_2 na fase desejada, usualmente a anatase, embora o rutilo ainda apareça em algumas pesquisas (Garg *et al.*, 2025). O método sol-gel é amplamente utilizado em virtude de sua alta pureza, homogeneidade e facilidade de controle, sendo costumeiramente aplicado para preparar a incorporação de dopantes (Bashiri; Mohamed; Kait, 2017).

A anodização eletroquímica é um método particularmente relevante para a preparação de fotoeletrodos de TiO_2 nanoestruturados. Trata-se de um processo eletroquímico no qual uma folha de titânio metálico é imersa em um eletrólito, comumente contendo íons fluoreto e submetida a uma diferença de potencial, oxidando o metal para formar uma camada de óxido diretamente sobre o substrato (Garg *et al.*, 2025; Zakir *et al.*, 2023). Sob condições adequadas de voltagem, tempo e composição do eletrólito, é possível obter estruturas altamente ordenadas de TNTs, que oferecem uma combinação única de alta área superficial e trajetos diretos para o transporte de cargas. (Boykobilov *et al.*, 2024)

Outro processo importante é a eletrodeposição anódica, a qual consiste na deposição de um filme ou de partículas de TiO_2 sobre um substrato condutor em uma célula eletroquímica, mediante a aplicação de uma corrente ou potencial elétrico. Uma das principais vantagens dessa técnica é o controle mais preciso sobre as características morfológicas do filme obtido, devido à capacidade de se ajustar os parâmetros eletroquímicos. Além disso, a eletrodeposição pode ser realizada em baixas temperaturas, o que é particularmente interessante para a deposição de TiO_2 sobre substratos que não suportam tratamentos térmicos intensos ou possuem propriedades térmicas instáveis. (Becker; Yezerska, 2022)

Além das rotas mencionadas, a literatura relata uma variedade de outros métodos consagrados para a síntese de TiO_2 nanoestruturado. A escolha do método de síntese inicial é tão importante quanto a modificação (ou a falta dela) no aperfeiçoamento da eficiência do material como fotoeletrodo (Tabela 2).

Tabela 2 – “Performance de diferentes catalisadores de PECs para fotoeletrolise da água baseados em TiO₂” Tabela gerada por Garg et al que mostra diferentes compostos modificados de TiO₂ e compara seus diferentes valores eletroquímicos, eficiência fotoeletrolítica e métodos de síntese).Fonte: (Garg *et al.*, 2025)(Adaptado)

Catalisador	Método de preparação	Densidade de fotocorrente (mA/cm ²) sob iluminação AM 1.5 G (100 mW/cm ²)	Densidade de fotocorrente (μA/cm ²) sob luz visível	Eficiência de fotoconversão (%)	Taxa de evolução de H ₂ (μmol/h)
[Ru(bpy) ₃] ²⁺ /TiO ₂ /FTO	Sol-gel	–	1700	–	9.6
L0 + Ru ₁ @TiO ₂	Sol-gel	–	300	–	–
[Ru(bpy) ₃] ²⁺ /TiO ₂	Solução coloidal	–	150	–	–
C-doped TiO ₂	Pirólise em chama	3.6	–	8.35	–
N-TiO ₂ NTs	Anodização eletroquímica	1.51	–	1.26	–
N-TiO ₂	Sol-gel e eletrofiiação (electrospinning)	1.4	–	0.8	28
H: TiO ₂	Recozimento em atmosfera de H ₂	2.5	–	1.63	–
Au/TiO ₂ (plasmonic)	Redução fotocatalítica	–	150	1.1	27.9
Au/TiO ₂ BNR	Tratamento Hidrotérmico	2.32	125	1.27	–
Au/TiO ₂ nanostar	Redox entre cátions	1.32	–	0.64	–
Au/TiO ₂ nanofibers	Eletrofiiação e fotorredução	1.2 (150 W Lâmpada de Xe)	–	0.52	–
Au/TiO ₂ nps	–	–	1.87 (30 mW/cm ²)	5.75	–
Fe (1.1 at.%) doped ITO-TiO ₂	Pulverização catódica por magnetron de radiofrequência (RF)	–	350μA	–	15.5
Fe-TiO ₂	Tratamento Hidrotérmico	2.92	960	1.35	–

continua na próxima página

Tabela 2 – *continuação*

Catalisador	Método de preparação	Densidade de fotocorrente (mA/cm ²) sob iluminação AM 1.5 G (100 mW/cm ²)	Densidade de fotocorrente (μA/cm ²) sob luz visível	Eficiência de fotoconversão (%)	Taxa de evolução de H ₂ (μmol/h)
Cu-Ni @TiO ₂ /FTO	Sol-gel, tratamento hidrotérmico e serigrafia (screen printing)	2.29	–	4.33	55.5 mol/h.cm ²
CuO@TiO ₂		–	560 (luz solar simulada)	0.57	
PCN/Cu-TNA	Implantação iônica	1.89	–	1.2	32.5 μmol/h.cm ²
Ag-Cu/TiO ₂	Eletrodeposição pulsada	0.9	–	0.76	17.8
Sn-TiO ₂	Síntese solvotérmica	01.01	–	0.69	–
W-TiO ₂	Sputtering por radiofrequência (RF)	1.55	–	2.2	–
Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	Deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) e tratamento hidrotérmico	–	900 (75 W lâmpada de Xe com AM 1.5 G)	–	–
TiO ₂ -Co ₃ O ₄ -Pt	Fotodeposição	0.03	–	–	264
CuPc/TiO ₂	Eletrodeposição	2.4	–	–	–
Black-TiO ₂	Redução com Al	3.65	–	1.2	

Fonte:

(Garg *et al.*, 2025)(**Adaptado**)

Estratégias de Modificação do TiO₂

A primeira e mais popular estratégia de modificação é a dopagem. Esta consiste na inserção controlada de átomos na rede cristalina do TiO₂ com o objetivo de modificar sua estrutura eletrônica e, conseqüentemente, alterar seu comportamento óptico e elétrico. Essa abordagem pode ser dividida em duas vertentes principais: dopagem com metais e dopagem com não metais.(Zaleska, 2008)

A dopagem com metais (como ouro (Au), ferro (Fe) e cobre (Cu)) tem como efeito

principal a intensificação da absorção de luz visível, devido à excitação dos elétrons. Os íons metálicos atuam como centros de captura temporária de elétrons (ou lacunas), dificultando assim a recombinação e prolongando a vida útil dos portadores majoritários, que migram em direção à superfície do eletrodo para realizar as reações redox.(Garg *et al.*, 2025)

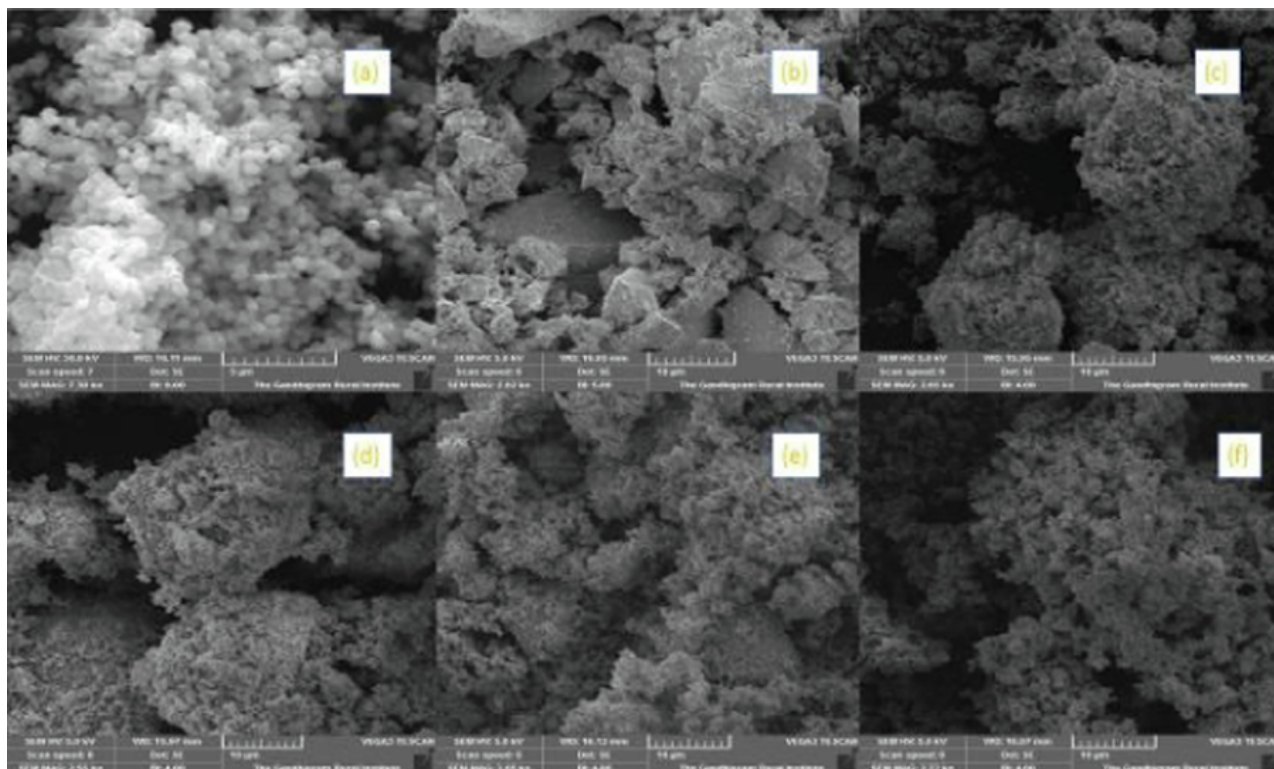
Já a dopagem com não metais (como carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S)) visa, principalmente, a redução do band gap do TiO_2 , estendendo sua absorção de luz para a região visível do espectro. Quando esses átomos são incorporados à rede, eles introduzem estados eletrônicos intermediários na lacuna de energia do material, facilitando, assim, a excitação de elétrons com fótons de menor energia.(Jadhav *et al.*, 2025)

A literatura indica que a dopagem com nitrogênio é uma das estratégias mais promissoras para aprimorar a absorção do TiO_2 . Por exemplo, demonstrou-se que nanotubos de TiO_2 dopados com N atingem uma densidade de fotocorrente de $0,76 \text{ mA/cm}^2$ e uma eficiência solar para hidrogênio (STH) de 0,5% em condições de luz solar natural, utilizando um gradiente de pH no eletrólito(Kumar; Jagannathan; Ravichandran, 2020; Garg *et al.*, 2025). Essa abordagem mostra-se ainda mais eficaz quando combinada com a formação de heteroestruturas, em que a fotocorrente pode ser amplificada em até seis vezes em relação ao material isoladamente.

A segunda estratégia advém da formação de heterojunções, na qual o TiO_2 é acoplado a outro semiconductor de band gap mais estreito. Nessa configuração, os dois materiais são escolhidos de modo que suas bordas de banda apresentem um alinhamento adequado, normalmente do tipo p-n. Quando iluminados, os elétrons foto gerados migram para a banda de condução do material de menor energia, enquanto as lacunas se acumulam na banda de valência do material de maior energia. Esse deslocamento espacial reduz significativamente a recombinação e aumenta a eficiência da transferência de carga interfacial.(Sawal *et al.*, 2023)

Exemplos clássicos de heterojunções funcionais com TiO_2 incluem os sistemas TiO_2/Si , TiO_2/ZnO e $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ (Figura 12)(Ramakrishnan *et al.*, 2022). Como é possível observar na figura 12, o CeO_2 passa a recobrir o TiO_2 , servindo como uma espécie de membrana, a qual diminui as recombinações elétrons-lacuna quando otimizadas. Alguns avanços mais recentes têm explorado estruturas multicamadas com o objetivo de otimizar ainda mais a separação de cargas. O fotocátodo $\text{Pt/TiO}_2/\text{Se/Ni}$, por exemplo, foi fabricado por meio de um método simples e de baixo custo envolvendo deposição galvânica, recozimento térmico e processos sequenciais de spin-coating(Garg *et al.*, 2025). Nessa estrutura, o selênio cristalino exibe um band gap ideal de aproximadamente 1,89 eV, bem mais acessível do que o TiO_2 isoladamente, permitindo a absorção eficiente de luz visível e contribuindo para a melhoria do desempenho PEC. Outros estudos buscam o acoplamento de sistemas anatase/rutilo, que têm apresentado maior eficiência do que as duas fases separadas, devido principalmente à proximidade de suas bandas.(Hu *et al.*, 2018)

Figura 12 – Representação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de (a) TiO_2 puro, (b) CeO_2 puro, (c-f) diferentes concentrações da heterojunção $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$



Fonte: (Ramakrishnan *et al.*, 2022)

Uma terceira opção de estratégias de modificação consiste na deposição de cocatalisadores inertes sobre a superfície do fotoanodo. Esses materiais, cujos mais utilizados são os metais nobres como ouro (Au) e platina (Pt) e fosfetos de metais de transição, atuam como sítios ativos adicionais para as reações redox, reduzindo a energia de ativação necessária e fornecendo caminhos alternativos para a transferência de carga. Na prática, aumentam a eficiência geral do dispositivo funcionando como sumidouros de elétrons (no caso de redução) ou como facilitadores da extração de lacunas (na reação de oxidação). (Reichert; Jusys; Behm, 2015)

Na prática, essas e outras estratégias de modificação do TiO_2 raramente são aplicadas de forma isolada. As pesquisas atuais apontam para o desenvolvimento de sistemas multifuncionais que combinam duas ou mais abordagens simultaneamente. Essa integração sinérgica permite atacar simultaneamente as diferentes desvantagens que limitam a eficiência dos materiais, aproximando-o das condições necessárias para sua aplicação prática em larga escala.

Conclusão

Os objetivos deste trabalho visaram entrelaçar os conceitos e inovações na área da fotoeletrólise com uma visão aprofundada sobre o TiO_2 e suas características singulares. Ademais, buscou-se também conectar esses tópicos à crescente necessidade da química

verde.

O dióxido de titânio (TiO_2) consolidou-se como um dos semicondutores de maior relevância nas pesquisas voltadas à fotoeletrolise da água. Esta revisão confirmou que, apesar de seu band gap relativamente amplo e da rápida recombinação de portadores, ele continua sendo um material modelo para fotoeletrolise devido à sua estabilidade química e baixo custo. As estratégias de dopagem com nitrogênio e formação de heterojunções (ex.: $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{PtSe}_2$) demonstraram ser capazes de aumentar a fotocorrente em até seis vezes, embora a eficiência solar-para-hidrogênio (STH) ainda não ultrapasse 1% em condições operacionais realistas. Para que o TiO_2 se torne competitivo frente a outros semicondutores (como a hematita ou o $\text{g-C}_3\text{N}_4$), será necessário avançar no controle morfológico em escala nanométrica e na passivação de defeitos superficiais, além de superar desafios como a fotocorrosão e o desgaste do material. Conclui-se que o TiO_2 possui potencial, mas ainda depende de avanços significativos em engenharia de interfaces e estabilidade de longo prazo.

Os estudos sobre o dióxido de titânio como material para fotoeletrolise da água permeiam o meio científico desde os anos 70; trata-se de uma tecnologia cuja tendência é evoluir continuamente. Com o surgimento de novos métodos, estudos e equipamentos, o material estará cada vez mais próximo de se tornar uma opção realmente viável e competitiva para uma química verde em larga escala.

Referências

- AHMED, M.; DINCER, I. A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier BV, v. 44, n. 5, p. 2474 – 2507, Janeiro 2019. ISSN 0360-3199. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.037>.
- AL-RASHEED, R. A. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. In: PAPER, 2005, Jeddah, Saudi Arabia. **4th SWCC Acquired Experience Symposium**. Jeddah, Saudi Arabia, 2005. p. 1 – 14.
- ALBERTUS, P.; MANSER, J. S.; LITZELMAN, S. Long-Duration Electricity Storage Applications, Economics, and Technologies. **Joule**, Elsevier BV, v. 4, n. 1, p. 21 – 32, Janeiro 2020. ISSN 2542-4351. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.11.009>.
- ANAND, C. *et al.* Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier BV, v. 111, p. 319 – 341, Março 2025. ISSN 0360-3199. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.257>.
- AZIZ, A. A. *et al.* TiO₂: A Semiconductor Photocatalyst. In: AZIZ, A. A. *et al.* (Ed.). IntechOpen, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.99256>.
- BASHIRI, R.; MOHAMED, N. M.; KAIT, C. F. Advancement of Sol-Gel–Prepared TiO₂ Photocatalyst. In: BASHIRI, R.; MOHAMED, N. M.; KAIT, C. F. (Ed.). InTech, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.68357>.
- BECKER, M.; YEZERSKA, O. Review—Recent Progress in Low Temperature Synthesis of Crystalline TiO₂ Photocatalytic Films by Highly Controllable Electrodeposition. **Journal of The Electrochemical Society**, The Electrochemical Society, v. 169, n. 5, p. 052507 –, Maio 2022. ISSN 0013-4651. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac6e89>.
- BOETTCHER, S. W. Introduction to Green Hydrogen. **Chemical Reviews**, American Chemical Society (ACS), v. 124, n. 23, p. 13095 – 13098, Dezembro 2024. ISSN 0009-2665. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00787>.
- BORA, L. V.; BORA, N. V. Photoelectrocatalytic water splitting for efficient hydrogen production: A strategic review. **Fuel**, Elsevier BV, v. 381, p. 133642 –, Fevereiro 2025. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133642>.
- BOYKOBILOV, D. *et al.* Electrochemical synthesis and modification of novel TiO₂ nanotubes: Chemistry and role of key synthesis parameters for photocatalytic applications in energy and environment. **Inorganic Chemistry Communications**, Elsevier BV, v. 170, p. 113419 –, Dezembro 2024. ISSN 1387-7003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113419>.
- CHANDOLIYA, R. *et al.* Titanium Dioxide Nanoparticle: A Comprehensive Review on Synthesis, Applications and Toxicity. **Plants**, MDPI AG, v. 13, n. 21, p. 2964 –, Outubro 2024. ISSN 2223-7747. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/plants13212964>.

- CHEN, Z. *et al.* Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. **Journal of Materials Research**, Springer Science and Business Media LLC, v. 25, n. 1, p. 3 – 16, Janeiro 2010. ISSN 0884-2914. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0020>.
- CLEVELAND, C. **Why is hydrogen assigned different colors?** 2024. Disponível em: <https://visualizingenergy.org/why-is-hydrogen-assigned-different-colors/>.
- CONDUCTOR, S. **What is the most basic semiconductor device?** 2022. Disponível em: <https://www.csfusion.org/faq/what-is-the-most-basic-semiconductor-device/>. Acesso em: 2026-6-10.
- CS9331S Photoelectrochemical Cell (50ml) PEC. 2021. Disponível em: https://www.alibaba.com/product-detail/CS9331S-Photoelectrochemical-cell-50ml-PEC_1600541369326.html. Acesso em: 2026-6-8.
- ELECTRICAL4U. **Semiconductor Physics: What is it? | Electrical4U.** 2024. Disponível em: <https://www.electrical4u.com/semiconductor-physics/>.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, Springer Science and Business Media LLC, v. 238, n. 5358, p. 37 – 38, Julho 1972. ISSN 0028-0836. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- GARG, P. *et al.* Multifaceted review of TiO₂ modifications for photoelectrochemical water splitting: Bandgap tuning to charge transport. **Solar Energy**, Elsevier BV, v. 300, p. 113890 –, Novembro 2025. ISSN 0038-092X. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2025.113890>.
- GERISCHER, H. Photodecomposition of semiconductors thermodynamics, kinetics and application to solar cells. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 70, p. 137 –, 1980. ISSN 0301-7249. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/dc9807000137>.
- GONÇALVES, R. **Estudo do efeito do envelhecimento eletroquímico em filmes de poli(3-hexiltiofeno).** 2014. 115 p. Dissertação (Química) — Universidade Federal de São Carlos(UFSCar).
- HOWARTH, R. W.; JACOBSON, M. Z. How green is blue hydrogen? **Energy Science & Engineering**, Wiley, v. 9, n. 10, p. 1676 – 1687, Agosto 2021. ISSN 2050-0505. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ese3.956>.
- HU, J. *et al.* Novel Highly Active Anatase/Rutile TiO₂ Photocatalyst with Hydrogenated Heterophase Interface Structures for Photoelectrochemical Water Splitting into Hydrogen. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 8, p. 10823 – 10832, Julho 2018. ISSN 2168-0485. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02130>.
- IEA. **Production prospects to 2030 – Global Hydrogen Review 2025 – Analysis - IEA.** 2025. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2025/production-prospects-to-2030-2>.

- IMANISHI, A. *et al.* Mechanism of Water Photooxidation Reaction at Atomically Flat TiO(Rutile) (110) and (100) Surfaces: Dependence on Solution pH. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 129, n. 37, p. 11569 – 11578, Agosto 2007. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja073206+>.
- JADHAV, A. J. *et al.* A comprehensive review on pure and doped titanium oxide nanoparticles for photocatalytic applications. **Inorganic Chemistry Communications**, Elsevier BV, v. 181, p. 115206 –, Novembro 2025. ISSN 1387-7003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115206>.
- JOSEPH, M. *et al.* A review on the advancements of graphitic carbon nitride-based photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting. **Energy Advances**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 3, n. 1, p. 30 – 59, 2024. ISSN 2753-1457. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d3ya00506b>.
- KIM, W. *et al.* Molecular-Level Understanding of the Photocatalytic Activity Difference between Anatase and Rutile Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley, v. 53, n. 51, p. 14036 – 14041, Outubro 2014. ISSN 1433-7851. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201406625>.
- KONG, E. *et al.* GO/TiO₂-Related Nanocomposites as Photocatalysts for Pollutant Removal in Wastewater Treatment. **Nanomaterials**, MDPI AG, v. 12, n. 19, p. 3536 –, Outubro 2022. ISSN 2079-4991. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano12193536>.
- KUMAR, M. P.; JAGANNATHAN, R.; RAVICHANDRAN, S. Photoelectrochemical System for Unassisted High-Efficiency Water-Splitting Reactions Using N-Doped TiO₂Nanotubes. **Energy & Fuels**, American Chemical Society (ACS), v. 34, n. 7, p. 9030 – 9036, Maio 2020. ISSN 0887-0624. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00634>.
- LEITE, M. S. *et al.* Towards an optimized all lattice-matched InAlAs/InGaAsP/InGaAs multijunction solar cell with efficiency >50%. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 102, n. 3, Janeiro 2013. ISSN 0003-6951. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4758300>.
- MERGHES, P. *et al.* The Sol–Gel Process, a Green Method Used to Obtain Hybrid Materials Containing Phosphorus and Zirconium. **Gels**, MDPI AG, v. 10, n. 10, p. 656 –, Outubro 2024. ISSN 2310-2861. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/gels10100656>.
- MINGGU, L. J.; DAUD, W. R. W.; KASSIM, M. B. An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier BV, v. 35, n. 11, p. 5233 – 5244, Junho 2010. ISSN 0360-3199. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.133>.
- NAKAMURA, R.; NAKATO, Y. Molecular Mechanism of Water Oxidation Reaction at Photo-Irradiated TiO₂ and Related Metal Oxide Surfaces. **Solid State Phenomena**, Trans Tech Publications, Ltd., v. 162, p. 1 – 27, Junho 2010. ISSN 1662-9779. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.162.1>.
- NASEJJE, S. *et al.* Device architectures for photoelectrochemical water splitting based on hematite: a review. **Discover Materials**, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 1, Setembro 2024. ISSN 2730-7727. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s43939-024-00112-7>.

NEXT generation of PV-PEC tandem cells for green hydrogen generation (NanoGRHYN). 2026. Disponível em: <https://www.cardiff.ac.uk/research/explore/find-a-project/view/1023493-next-generation-of-pv-pec-tandem-cells-for-green-hydrogen-generation-nanogrhyn>. Acesso em: 2026-6-10.

NNABUIFE, S. G. *et al.* Present and Projected Developments in Hydrogen Production: A Technological Review*. **Carbon Capture Science & Technology**, Elsevier BV, v. 3, p. 100042 –, Junho 2022. ISSN 2772-6568. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100042>.

NOSAKA, Y. Water Photo-Oxidation over TiO₂—History and Reaction Mechanism. **Catalysts**, MDPI AG, v. 12, n. 12, p. 1557 –, Dezembro 2022. ISSN 2073-4344. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal12121557>.

NOWOTNY, M. *et al.* Observations of p-type semiconductivity in titanium dioxide at room temperature. **Materials Letters**, Elsevier BV, v. 64, n. 8, p. 928 – 930, Abril 2010. ISSN 0167-577X. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.061>.

PANEPINTO, A. *et al.* Switching the electrical characteristics of TiO₂ from n-type to p-type by ion implantation. **Applied Surface Science**, Elsevier BV, v. 563, p. 150274 –, Outubro 2021. ISSN 0169-4332. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150274>.

PIACHETA, K. *et al.* Surface and bulk properties of black, blue and transparent TiO thin-film photoanodes for green hydrogen generation by water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 13, n. 36, p. 30191 – 30203, 2025. ISSN 2050-7488. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d5ta03441h>.

RAMAKRISHNAN, K. *et al.* TiO₂/CeO₂ Core/Shell nanostructures for photocatalytic and photo electrochemical applications. **Inorganic Chemistry Communications**, Elsevier BV, v. 144, p. 109842 –, Outubro 2022. ISSN 1387-7003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109842>.

REICHERT, R.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Au/TiO₂ Photo(electro)catalysis: The Role of the Au Cocatalyst in Photoelectrochemical Water Splitting and Photocatalytic H₂Evolution. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 119, n. 44, p. 24750 – 24759, Outubro 2015. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08428>.

ROOIJ, D. D. **Tandem Cells**. 2019. Disponível em: <https://sinovoltaics.com/learning-center/solar-cells/tandem-cells/>. Acesso em: 2026-6-8.

SAWAL, M. *et al.* A review of recent modification strategies of TiO₂-based photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting performance. **Electrochimica Acta**, Elsevier BV, v. 467, p. 143142 –, Novembro 2023. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143142>.

SHANG, X. *et al.* Photoelectrochemical enhancement for TiO₂-based photoanodes: In-situ electrochemical analysis, modification strategies and mechanism studies. **Electrochimica Acta**, Elsevier BV, v. 502, p. 144859 –, Outubro 2024. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144859>.

SINGH, Y. *et al.* Titanium Dioxide as A Photo Catalyst Material A Review. In: SINGH, Y. *et al.* (Ed.). **Chemical Methods for Processing Nanomaterials**. CRC Press, 2021. p. 241 – 253. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9780429023187-14>.

SORDELLO, F. *et al.* More than One Century of History for Photocatalysis, from Past, Present and Future Perspectives. **Catalysts**, MDPI AG, v. 12, n. 12, p. 1572 –, Dezembro 2022. ISSN 2073-4344. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal12121572>.

THAKUR, A. *et al.* Current progress and challenges in photoelectrode materials for the production of hydrogen. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier BV, v. 397, p. 125415 –, Outubro 2020. ISSN 1385-8947. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125415>.

TOMA, H. E. **Ligação Química**: abordagem clássica ou quântica? 6. ed. [S.l.]: Química Nova na Escola,, 1997. 8-12 p.

TRENTO, C. **Titanium Dioxide Polymorphs: Rutile vs. Anatase**. 2024. Disponível em: <https://www.samaterials.com/titanium-dioxide-polymorphs-rutile-vs-anatase.html>. Acesso em: 2026-6-10.

WANG, X. *et al.* Challenges and opportunities in hydrogen storage and transportation: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier BV, v. 219, p. 115881 –, Setembro 2025. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2025.115881>.

WILSON, J. **What is a Semiconductor? Types, Examples & Applications**. 2020. Disponível em: <https://www.theengineeringprojects.com/2020/08/introduction-to-semiconductors.html>.

YANG, X. *et al.* Modified Titanium dioxide-based photocatalysts for water treatment: Mini review. **Environmental Functional Materials**, Elsevier BV, v. 3, n. 1, p. 1 – 12, Março 2024. ISSN 2773-0581. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.efmat.2024.07.002>.

YIN, W. *et al.* Band structure engineering of semiconductors for enhanced photoelectrochemical water splitting:. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 82, n. 4, Julho 2010. ISSN 1098-0121. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.045106>.

ZAKIR, O. *et al.* A review on TiO₂ nanotubes: synthesis strategies, modifications, and applications. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Springer Science and Business Media LLC, v. 27, n. 9, p. 2289 – 2307, Junho 2023. ISSN 1432-8488. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05538-2>.

ZALESKA, A. Doped-TiO₂: A Review. **Recent Patents on Engineering**, Bentham Science Publishers Ltd., v. 2, n. 3, p. 157 – 164, Novembro 2008. ISSN 1872-2121. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/187221208786306289>.