

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS  
AVANÇADOS

Lara Marques Daminelli

**O IMPACTO DA DIFUSÃO DE ÍONS ATRAVÉS DE  
SUBSTRATOS CONDUTORES TRANSPARENTES NA  
ATIVIDADE FOTOELETROCATALÍTICA**

Santo André, SP

2023

LARA MARQUES DAMINELLI

**O IMPACTO DA DIFUSÃO DE ÍONS ATRAVÉS DE SUBSTRATOS  
CONDUTORES TRANSPARENTES NA ATIVIDADE  
FOTOELETROCATALÍTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Nanociências e Materiais Avançados da  
Universidade Federal do ABC como requisito para  
obtenção do título de Doutor em Nanociências e  
Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Flavio Leandro de Souza

Santo André, SP

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Daminelli, Lara Marques

O impacto da difusão de íons através de substratos condutores transparentes na atividade fotoeletrocatalítica / Lara Marques Daminelli. — 2023.

83 fls. : il.

Orientador: Flavio Leandro de Souza

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2023.

1. FTO. 2. Difusão do vidro. 3. Hematita. 4. Fotoeletroquímica. 5. Dopagem não intencional. I. Souza, Flavio Leandro de. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2023. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**Fundação Universidade Federal do ABC**

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

**FOLHA DE ASSINATURAS**

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata, LARA MARQUES DAMINELLI realizada em 03 de Agosto de 2023:

**Prof.(a) ANDRE SARTO POLO**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

**Prof.(a) JOAO BATISTA SOUZA JUNIOR**  
LABORATÓRIO NACIONAL DE NANOTECNOLOGIA

**Prof.(a) MURILO SANTHIAGO**  
CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS

**Prof.(a) RENATO VITALINO GONÇALVES**  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Prof.(a) ANA FLAVIA NOGUEIRA**  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**Prof.(a) EDSON ROBERTO LEITE**  
CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS

**Prof.(a) FABIO FURLAN FERREIRA**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

**Prof.(a) ROOSEVELT DROPPA JUNIOR**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

**Prof.(a) FLAVIO LEANDRO DE SOUZA**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

\* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura



Universidade Federal do ABC

*Dedico este trabalho*

*À Liz.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, à minha irmã e ao meu namorado por todo o amor, apoio e incentivo.

Ao meu orientador, à UFABC e ao programa de pós-graduação da NANO pela oportunidade.

Aos meus amigos e colegas de doutorado pelo apoio científico e não científico.

À equipe do CNPEM-LNNANO pelo suporte técnico prestado durante a aquisição de dados nas instalações.

À Equinor, à Shell, à ANP e às agências de amparo a pesquisa CNPq (140122/2020-6), Capes e FAPESP, pelo apoio à pesquisa e suporte financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

## RESUMO

Temperaturas elevadas são predominantemente empregadas na fabricação dos fotoeletrodos para fotoeletroquímicos (PEC) como recurso para obtenção da fase desejada e/ou ativação da camada fotoabsorvedora. Contudo, o efeito deste processo no substrato, amplamente empregado vidro revestido com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), costuma ser negligenciado na literatura ou relacionado exclusivamente à difusão de íon do FTO ( $\text{Sn}^{4+}$ ) para o fotoabsorvedor. Atualmente, há um grande conflito na literatura relacionado aos reais resultados obtidos a partir de modificações intencionais na camada fotoabsorvedora e a mera consequência das melhoras resultantes da possível dopagem não intencional a partir do Sn difundido da camada de FTO. Ao mesmo tempo, a contribuição da difusão de íons que compõem o vidro do substrato é raramente investigada. Portanto, pela primeira vez, este estudo tentou desvendar essa importante controvérsia da área quanto o real impacto que a possível difusão de íons do substrato (conjunto vidro/FTO) pode apresentar na performance PEC final de fotoeletrodos de hematita obtidos pela rota de síntese por precursores poliméricos (PPS), propositalmente selecionada devido ao maior número de tratamentos térmicos empregados na metodologia de síntese. Os resultados demonstram que íons de  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$  são difundidos de maneira não intencional do substrato para a hematita durante a fabricação dos fotoeletrodos, entretanto, esse efeito não é predominante na performance PEC final obtida uma vez que ao adicionar intencionalmente estes íons na solução precursora de hematita os resultados PEC obtidos são bastante expressivos ainda que inseridos em concentrações baixas de 0,1% (mol/mol) em relação ao  $\text{Fe}^{3+}$ . Ou seja, as descobertas na área não devem ser relacionadas ao efeito da difusão não intencional de íons do substrato quando modificações intencionais no fotoabsorvedor são propostas, desvendando o importante debate que permeia os avanços no campo acadêmico.

**Palavras-chave:** FTO; difusão do vidro; hematita; fotoeletroquímica; dopagem não intencional; tratamento térmico;



## ABSTRACT

Elevated temperatures are predominantly employed in the manufacture of photoelectrodes for photoelectrochemical (PEC) as a resource to obtain the desired phase and/or activation of the photoabsorber layer. However, the effect of this process on the substrate, widely used glass coated with a conductive layer of fluorine-doped tin oxide (FTO), is usually neglected in the literature or related exclusively to the diffusion of ions from FTO ( $\text{Sn}^{4+}$ ) to the photoabsorber. Currently, there is a great conflict in the literature related to the real results obtained from intentional modifications in the photoabsorber layer and the mere consequence of the improvements resulting from the possible unintentional doping from the diffused Sn of the FTO layer. At the same time, the contribution of the diffusion of ions that make up the substrate glass is rarely investigated. Therefore, for the first time, this study attempted to unravel this important controversy in the area regarding the real impact that the possible diffusion of ions from the substrate (glass/FTO set) can have on the final PEC performance of hematite photoelectrodes obtained by the polymeric precursor solution (PPS) route, purposely selected due to the greater number of thermal treatments used in the synthesis methodology. The results demonstrate that  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Sn}^{4+}$  ions are unintentionally diffused from the substrate to the hematite during the manufacture of the photoelectrodes, however, this effect is not predominant in the final PEC performance obtained since, when intentionally adding these ions in the hematite precursor solution, the PEC results obtained are quite expressive, even when inserted in very low concentrations of 0.1% (mol/mol) in relation to  $\text{Fe}^{3+}$ . That is, the discoveries in the area should not be related to the effect of the unintentional diffusion of substrate ions when intentional modifications in the photoabsorber are proposed, unraveling the important debate that permeates the advances in the academic field.

**Keywords:** FTO; glass diffusion; hematite; photoelectrochemistry; unintentional doping; heat treatment;

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> (a) Emissão de CO <sub>2</sub> por ano e (b) estimativa do custo para produção de hidrogênio de acordo com sua forma de obtenção.....	16
<b>Figura 2.</b> Configuração de uma fotoeletrodo convencional para estudos acadêmicos. O fotoeletrodo é formado pela camada fotoabsorvedora sobre o substrato (conjunto vidro/FTO). .....	17
<b>Figura 3.</b> Representação de uma célula PEC. A oxidação da água está ocorrendo no fotoanodo a partir da luz solar ( $h\nu$ ). Os elétrons fotogerados a partir dessa reação são direcionados ao contraeletrodo pelo circuito externo, onde ocorre a geração do gás H <sub>2</sub> . .....	21
<b>Figura 4.</b> Representação (a) bandas de energia de sólidos isolante, semiconductor e metal e (b) bandas de semicondutores intrínseco e extrínseco tipo n e p. ....	23
<b>Figura 5.</b> Representação do (a) processo de formação do par elétron-buraco no fotoeletrodo e das (b) interfaces entre elementos que compõem o fotoeletrodo. ....	28
<b>Figura 6.</b> Esquema da metodologia experimental. <b>Etapa 1:</b> processo de limpeza dos substratos de vidro/FTO. <b>Etapa 2:</b> Deposição da camada de Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> . Ao submeter ao passo 2, o tratamento térmico do passo 1 é automaticamente excluído. <b>Etapa 3:</b> síntese e deposição do filme precursor de hematita. <b>Etapa 4:</b> sequência de tratamentos térmicos aplicada para finalização do fotoeletrodo.....	38
<b>Figura 7.</b> Imagens da célula PEC e metodologia utilizada para demarcar a área da amostra exposta ao eletrólito.....	42
<b>Figura 8.</b> Esquerda: imagens dos substratos de vidro soda-lime (SL), aluminoborosilicato (ABS) e quartzo (QTZ) como recebidos (antes) e após os 3 processos de tratamentos térmicos da síntese por precursores poliméricos (depois). Direita: Composição nominal dos vidros comerciais aluminoborosilicato (ABS) e quartzo (QTZ) determinadas por análise de espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	47
<b>Figura 9.</b> Espectros de transmitância para o substrato de vidro (a) ABS e (b) QTZ como recebido (ST), como recebido após três tratamentos térmicos consecutivos (3T) e como recebido revestidos com camada tampão após três tratamentos térmicos consecutivos (Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ). .....	48
<b>Figura 10.</b> Difractogramas dos substratos (a) ABS e (b) QTZ como recebido (ST), como recebido após três tratamentos térmicos consecutivos (3T) e como recebido revestidos com camada tampão após três tratamentos térmicos consecutivos (Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )......	49
<b>Figura 11.</b> Espectros de XPS de alta resolução passo a passo dos tratamentos térmicos: substrato como recebido (ST), tratado a 550 °C por 1 h em ar (1T), 1T + tratamento térmico a 550 °C por 30 min em ar (2T), 2T + tratamento térmico a 750 °C por 30 min em atmosfera de N <sub>2</sub> (3T), registrado na região do Si 2p dos substratos ABS (à esquerda) e QTZ (à direita).....	52
<b>Figura 12.</b> Espectros de XPS de alta resolução passo a passo dos tratamentos térmicos: substrato como recebido (ST), tratado a 550 °C por 1 h em ar (1T), 1T + tratamento térmico a 550 °C por 30 min em ar (2T), 2T + tratamento térmico a 750 °C por 30 min em atmosfera de N <sub>2</sub> (3T), registrado na região do Ca 2p do substrato ABS. ....	53
<b>Figura 13.</b> Espectros de XPS de alta resolução passo a passo dos tratamentos térmicos: substrato como recebido (ST), tratado a 550 °C por 1 h em ar (1T), 1T + tratamento térmico a 550 °C por 30 min em ar (2T), 2T + tratamento térmico a 750 °C por 30 min em atmosfera de N <sub>2</sub> (3T), registrado na região do Sn 3d dos substratos ABS (à esquerda) e QTZ (à direita)....	53
<b>Figura 14.</b> Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região Al 2p dos substratos de vidro (a) ABS e (b) QTZ revestidos com FTO, respectivamente. Cada gráfico mostra os espectros para os substratos como recebidos (ST, cinza claro para o ABS e cinza escuro para o QTZ),	

substratos tratados termicamente (3T, ciano para o ABS e ocre para o QTZ) e substratos cobertos com a camada tampão ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ , amarelo para o ABS e laranja para o QTZ).....	54
<b>Figura 15.</b> Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região Ca 2p dos substratos de vidro (a) ABS e (b) QTZ revestidos com FTO, respectivamente. Cada gráfico mostra os espectros para os substratos como recebidos (ST, cinza claro para o ABS e cinza escuro para o QTZ), substratos tratados termicamente (3T, ciano para o ABS e ocre para o QTZ) e substratos cobertos com a camada tampão ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ , amarelo para o ABS e laranja para o QTZ).....	55
<b>Figura 16.</b> Espectros de alta resolução de espectroscopia de XPS obtidos na região Si 2p dos substratos de vidro (a) ABS e (b) QTZ revestidos com FTO, respectivamente. Cada gráfico mostra os espectros para os substratos como recebidos (ST, cinza claro para o ABS e cinza escuro para o QTZ), substratos tratados termicamente (3T, ciano para o ABS e ocre para o QTZ) e substratos cobertos com a camada tampão ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ , amarelo para o ABS e laranja para o QTZ). .....	55
<b>Figura 17.</b> Espectros de alta resolução de XPS obtidos nas regiões do O 1s dos substratos ABS (à esquerda) e QTZ (à direita). Cada gráfico mostra os espectros para os substratos como recebidos (ST, cinza claro para o ABS e cinza escuro para o QTZ), substratos tratados termicamente (3T, ciano para o ABS e ocre para o QTZ) e substratos cobertos com a camada tampão ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ , amarelo para o ABS e laranja para o QTZ). .....	56
<b>Figura 18.</b> Espectros de alta resolução de XPS obtidos nas regiões do Sn 3d dos substratos ABS (à esquerda) e QTZ (à direita). Cada gráfico mostra os espectros para os substratos como recebidos (ST, cinza claro para o ABS e cinza escuro para o QTZ), substratos tratados termicamente (3T, ciano para o ABS e ocre para o QTZ) e substratos cobertos com a camada tampão ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ , amarelo para o ABS e laranja para o QTZ). .....	56
<b>Figura 19.</b> Resistividade de folha dos substratos como recebidos (ST), após tratamentos térmicos (3T) e com camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$ ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ). Na inserção, imagens da montagem experimental e configuração do equipamento. Abaixo, a tabela com os resultados obtidos pela média de 4 áreas medidas em cada substrato. ....	57
<b>Figura 20.</b> Imagens de microscopia de força atômica condutiva (c-AFM) dos substratos ABS (a) ST, (b) 3T e (c) $\text{Al}_x\text{O}_y$ e QTZ (d) ST, (e) 3T e (f) $\text{Al}_x\text{O}_y$ com suas respectivas áreas superficiais (AS) e rugosidade quadrática média (RQM) obtidos a partir da varredura topográfica de AFM (inserção). Um contraste mais claro indica maior condutividade.....	58
<b>Figura 21.</b> Curvas de voltametria cíclica medidas na ausência de luz em KOH (1,0 M) contendo solução eletrolítica de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10 mM) para os substratos como recebidos (ST), tratados termicamente (3T) e com a camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$ e respectivos tratamentos ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) para substratos de (a) ABS e (b) QTZ. ....	59
<b>Figura 22.</b> Espectros de transmitância dos fotoeletrodos de hematita pura fabricados pela rota PPS (H) e de hematita com a camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$ (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) com substrato de vidro (a) ABS e (b) QTZ revestidos com FTO. ....	61
<b>Figura 23.</b> Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região do Si 2p para os fotoabsorvedores de hematita pura (H, vermelho para substrato de ABS e vinho para QTZ) e com a camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$ (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ , azul claro para substrato de ABS e verde para QTZ). .....	63
<b>Figura 24.</b> Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região do O 1s para os fotoabsorvedores de hematita pura (H, vermelho para substrato de ABS e vinho para QTZ) e com a camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$ (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ , azul claro para substrato de ABS e verde para QTZ). .....	63
<b>Figura 25.</b> Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região do Sn 3d para os fotoabsorvedores de hematita pura (H, vermelho para substrato de ABS e vinho para QTZ) e com a camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$ (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ , azul claro para substrato de ABS e verde para QTZ). .....	64

<b>Figura 26.</b> Espectros de alta resolução de XPS obtidos nas regiões do Fe 2p para os fotoabsorvedores de hematita pura (H, vermelho para substrato de ABS e vinho para QTZ) e com a camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$ (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ , azul claro para substrato de ABS e verde para QTZ).	64
<b>Figura 27.</b> Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região do Al 2p para os fotoabsorvedores de hematita pura (H, vermelho para substrato de ABS e vinho para QTZ) e com a camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$ (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ , azul claro para substrato de ABS e verde para QTZ).	65
<b>Figura 28.</b> Imagens de STEM e seus respectivos mapeamentos elementares EDS (Sn, Fe, Al, Ca e Si) dos fotoabsorvedores de hematita (a) ABS-H e (b) QTZ-H.	66
<b>Figura 29.</b> Imagens de STEM e seus respectivos mapeamentos elementares EDS (Sn, Fe, Al, Ca e Si) dos fotoabsorvedores de hematita com a camada tampão (a) ABS- $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H e (b) QTZ- $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H.	66
<b>Figura 30.</b> Curvas de densidade de fotocorrente versus potencial para hematita pura (H) e hematita com camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$ (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) em substratos de vidro ABS e QTZ revestido com FTO (à esquerda) e as densidades de fotocorrente em 1,23 $V_{\text{RHE}}$ para os fotoabsorvedores (à direita).	68
<b>Figura 31.</b> Curvas de voltametria cíclica medidas na ausência de luz em KOH (1,0 M) contendo solução eletrolítica de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10 mM) para hematita pura (H) e hematita com camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$ ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H) em substratos de (a) ABS e (b) QTZ revestidos com FTO.	69
<b>Figura 32.</b> Curvas de densidade de fotocorrente versus potencial para hematita pura (H) e hematita com modificantes: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$ e $\text{Sn}^{4+}$ fabricada sobre substratos de vidro ABS revestidos com FTO e $\text{Ca}^{2+}$ sobre vidro QTZ revestido com FTO, com concentrações de 0,1% e 1% (modificante/ $\text{Fe}^{3+}$ , mol/mol).	70
<b>Figura 33.</b> Densidades de fotocorrente em 1,23 $V_{\text{RHE}}$ para hematita pura (H) e hematita com modificantes: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$ e $\text{Sn}^{4+}$ fabricada sobre substratos de vidro ABS revestidos com FTO e $\text{Ca}^{2+}$ sobre vidro QTZ revestido com FTO, com concentrações de 0,1% e 1% (modificante/ $\text{Fe}^{3+}$ , mol/mol).	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Substratos comerciais de vidro FTO, fotoeletrodos de hematita originais e modificados e condições de tratamento térmico.....	41
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros de rede (a e c) volume de célula (V), fator de Lotering ( $F_L$ ) e tamanho de cristalitos ( $T_c$ ) dos substratos ABS e QTZ como recebidos (ST), como recebidos submetidos aos três tratamentos térmicos propostos (3T) e como recebidos revestidos pela camada tampão $Al_xO_y$ e com os tratamentos relacionados ( $Al_xO_y$ ). O fator de Lotering e tamanho de cristalito estão relacionados ao plano de crescimento preferencial (200). ....	50
<b>Tabela 3.</b> A análise quantitativa de XPS (%at) para cada elemento identificado na superfície dos substratos. Resultados passo a passo do substrato: como recebido (ST), após o primeiro tratamento térmico a 550 °C por 1h em ar (1T), o segundo a 550 °C por 30m em ar (2T) e o terceiro a 750 °C por 30 min em $N_2$ (3T). Adicionalmente, resultados obtidos após a deposição da camada tampão e tratamentos relacionados ( $Al_xO_y$ ).....	51
<b>Tabela 4.</b> Capacitância calculada a partir da Eq. 8 para os substratos como recebidos (ST), com os três tratamentos térmicos da PPS (3T) e com a camada tampão de $Al_xO_y$ e respectivos tratamentos térmicos ( $Al_xO_y$ ) para o ABS e QTZ. ....	60
<b>Tabela 5.</b> Análise quantitativa de XPS (%at) realizada para cada elemento identificado na superfície dos fotoeletrodos de hematita sem (H) e com a camada tampão de $Al_xO_y$ (H- $Al_xO_y$ ). ....	62
<b>Tabela 6.</b> Capacitâncias calculadas a partir da Eq. 8 para os fotoabsorvedores de hematita pura (H) e com camada tampão de $Al_xO_y$ ( $Al_xO_y$ -H) em substratos de vidro ABS e QTZ revestidos com FTO.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEC	do inglês, <i>photoelectrochemical cell</i>
TCO	do inglês, <i>transparent conductive oxides</i>
FTO	do inglês, <i>fluorine-doped tin oxide</i>
ITO	do inglês, <i>indium tin oxide</i>
ABS	aluminoborosilicato
QTZ	quartzo
OER	do inglês, <i>oxygen evolution reaction</i>
HER	do inglês, <i>hydrogen evolution reaction</i>
BV	banda de valência
BC	banda de condução
LUMO	do inglês <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
HOMO	do inglês, <i>highest occupied molecular orbital</i>
PPS	do inglês, <i>polymeric precursors synthesis</i>
JCPDS	do inglês, <i>joint committee on powder diffraction standards</i>
UV-Vis	espectroscopia na faixa do ultravioleta-visível
XRD	do inglês, <i>X-ray diffraction</i>
XPS	do inglês, <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
AFM	do inglês, <i>atomic force microscopy</i>
c-AFM	do inglês, <i>conductive atomic force microscopy</i>
CV	do inglês, <i>cyclic voltammetry</i>
STEM	do inglês, <i>scanning transmission electron microscopy</i>
EDS	do inglês, <i>energy dispersion spectroscopy</i>
LSV	do inglês, <i>linear scan voltametry</i>
ICP-OES	do inglês, <i>inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i>
SL	soda-lime
%at	porcentagem atômica

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Energia verde .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2 Princípio fotoeletroquímico.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3 Semicondutores .....</b>	<b>22</b>
2.3.1 <i>Semicondutores em PEC .....</i>	<i>23</i>
2.3.2 <i>Hematita .....</i>	<i>25</i>
<b>2.4 Fotoeletrodos e interfaces .....</b>	<b>26</b>
2.4.1 <i>Fabricação de fotoeletrodos .....</i>	<i>29</i>
<b>2.5 FTO .....</b>	<b>31</b>
2.5.1 <i>Difusão não intencional de íons do FTO .....</i>	<i>33</i>
2.5.2 <i>Difusão não intencional de íons do vidro .....</i>	<i>34</i>
2.5.3 <i>Camada tampão .....</i>	<i>35</i>
<b>3. Objetivos .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Geral.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Específicos.....</b>	<b>37</b>
<b>4. Experimental.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1 Etapa 1: Limpeza dos substratos.....</b>	<b>39</b>
<b>4.2 Etapa 2: Fabricação da camada tampão de <math>\text{Al}_x\text{O}_y</math>.....</b>	<b>39</b>
<b>4.3 Etapa 3: Fabricação da camada fotoabsorvedora de hematita .....</b>	<b>40</b>
<b>4.4 Etapa 4: Tratamentos térmicos .....</b>	<b>41</b>
<b>4.5 Caracterizações .....</b>	<b>42</b>
4.5.1 <i>Espectroscopia na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis).....</i>	<i>42</i>
4.5.2 <i>Difração de raios-X (XRD) .....</i>	<i>43</i>
4.5.3 <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) .....</i>	<i>44</i>
4.5.4 <i>Resistividade de 4 pontas .....</i>	<i>44</i>
4.5.5 <i>Microscopia de força atômica (AFM).....</i>	<i>45</i>
4.5.6 <i>Microscopia de força atômica condutiva (c-AFM).....</i>	<i>45</i>
4.5.7 <i>Voltametria cíclica (CV) .....</i>	<i>45</i>
4.5.8 <i>Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM).....</i>	<i>45</i>
4.5.9 <i>Voltametria de varredura linear (LSV).....</i>	<i>46</i>
<b>5. Resultados e discussões .....</b>	<b>47</b>
<b>5.1 Parte 1: Substratos.....</b>	<b>47</b>

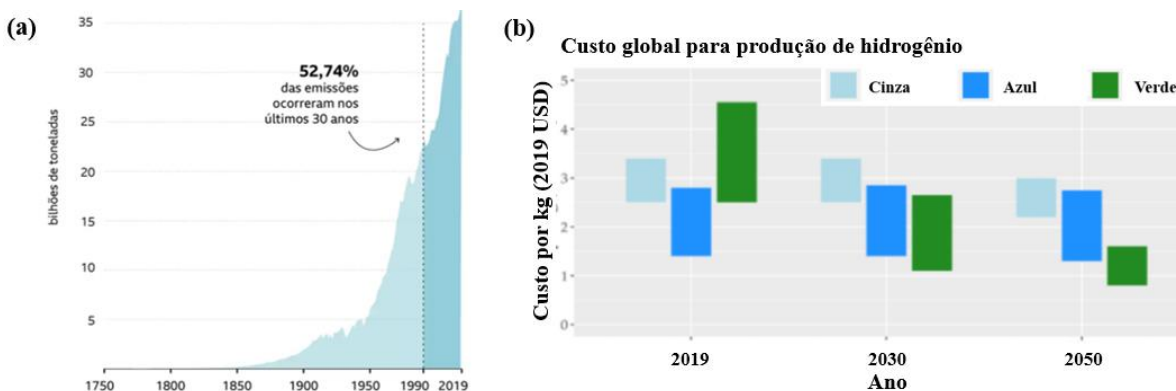
5.1.1 UV-vis.....	48
5.1.2 XRD .....	49
5.1.3 XPS .....	50
5.1.4 Resistividade de 4 pontas .....	57
5.1.5 AFM e c-AFM.....	58
5.1.6 CV.....	59
<b>5.2 Parte 2: Fotoabsorvedor .....</b>	<b>61</b>
5.2.1 UV-vis.....	61
5.2.2 XPS .....	62
5.2.3 STEM.....	65
5.2.4 LSV .....	67
5.2.5 CV.....	68
<b>5.2 Parte 3: Fotoabsorvedor modificado intencionalmente .....</b>	<b>70</b>
<b>6. Conclusões e perspectivas .....</b>	<b>72</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>73</b>



# 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Um dos maiores desafios globais enfrentados nos últimos anos são os problemas energéticos e seus impactos no meio ambiente. O esgotamento das fontes fósseis, que fornecem cerca de 85% do nosso suprimento de energia [1], [2] e a emissão de gases poluentes para a atmosfera devido a ações humanas compõem as alarmantes relacionadas a energia e meio ambiente em escala global. Desde a revolução industrial, os níveis de CO<sub>2</sub>, gás majoritariamente emitido com a queima dos combustíveis fósseis, na atmosfera aumentaram cerca de 2 ppm/ano, contribuindo com um aumento de mais de 2°C na temperatura média global [1], [3]. Como pode ser observado na Figura 1a, mais de metade das emissões de CO<sub>2</sub> ocorreram nos últimos 30 anos e o aumento desta contribuição com o passar dos anos é bastante evidente. Assim, fenômenos como o efeito estufa e o aquecimento global vem sendo pautas de discussões e demandando ações de todo o mundo.

**Figura 1.** (a) Emissão de CO<sub>2</sub> por ano e (b) estimativa do custo para produção de hidrogênio de acordo com sua forma de obtenção.



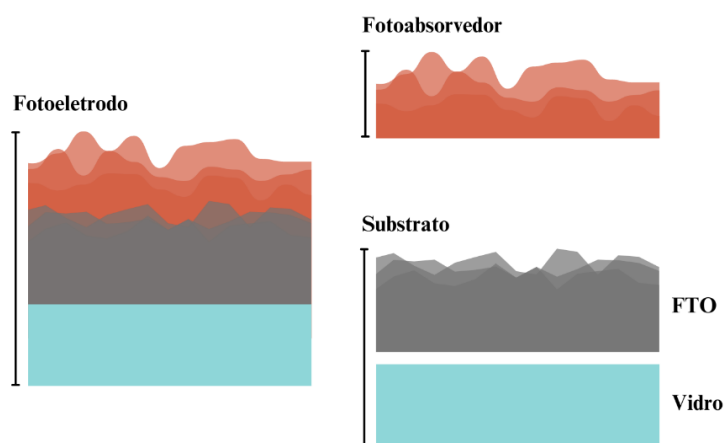
Fonte: adaptado de (a) [4] e (b) [5].

A economia do Hidrogênio (1970) surge como uma alternativa viável por possibilitar a geração/conversão do combustível sem liberar CO<sub>2</sub> ou outros poluentes na atmosfera durante sua combustão [6], [7]. O hidrogênio pode ser classificado em cinza, azul e verde de acordo com sua forma de obtenção. O hidrogênio verde é a classe do hidrogênio essencialmente obtido por fontes renováveis, por isso vem sendo considerada a energia do futuro. Atualmente, devido ao custo relativo a produção do hidrogênio verde não é competitiva comercialmente, contudo, futuramente estima-se que o custo do H<sub>2</sub> verde seja comercialmente atrativo para as indústrias e haja uma evolução a caminho de uma economia energética sustentável, conforme estudos

ilustrados na Figura 1b. Dentre as formas de obtenção do hidrogênio verde, as células fotoeletroquímicas compõem o método que se destaca em termos de eficiência, aplicação em larga escala e custo operacional através da conversão e armazenamento do gás  $H_2$  gerado pelo sol de forma limpa e sustentável [8]–[10]. Nestes dispositivos, um fotoeletrodo cria pares elétron-buraco através da luz solar e como produto final ocorre a reação de oxidação-redução da água e a produção do  $H_2$ .

Contudo, um fotoeletrodo convencional é formado por dois componentes: o substrato e o fotoabsorvedor, conforme ilustrado na Figura 2. O fotoabsorvedor costuma ser o protagonista, onde diversos semicondutores são investigados na tentativa de obter a melhor performance PEC. Já o substrato costuma ser visto apenas como a plataforma utilizada para suportar o filme fotoabsorvedor, o que contribui para que os efeitos focados neste componente sejam muitas vezes negligenciados. Predominantemente, o substrato utilizado em estudos acadêmicos é vidro recoberto com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) devido as vantagens desses materiais no meio de aplicação PEC. Entretanto, existe uma grande controvérsia na área quanto a contribuição dos íons de estanho ( $Sn^{4+}$ ) que são difundidos do FTO para a camada fotoabsorvedora durante a fabricação do fototeleto do na performance PEC resultante. Atualmente, há um grande conflito na literatura relacionado aos reais resultados obtidos a partir de modificações intencionais na camada fotoabsorvedora e a mera consequência das melhoras resultantes de dopagens não intencionais a partir do Sn difundido da camada de FTO. Ao mesmo tempo, a contribuição da difusão de íons que compõem o vidro do substrato é raramente investigada.

**Figura 2.** Configuração de uma fotoeletrodo convencional para estudos acadêmicos. O fotoeletrodo é formado pela camada fotoabsorvedora sobre o substrato (conjunto vidro/FTO).



Fonte: Autoria própria (2023).

Portanto, este estudo tem o intuito de desvendar o real impacto que a possível difusão de íons do substrato (conjunto vidro/FTO) pode apresentar na performance PEC final obtida. Assim, um estudo sistemático foi conduzido para avaliar o impacto da potencial difusão de íons provenientes de um substrato de vidro comercial recoberto por FTO nas propriedades do fotoabsorvedor de hematita. A síntese por precursores poliméricos (PPS) foi selecionada para fabricação do filme fotoabsorvedor de hematita como um sistema modelo para testar o efeito benéfico e/ou prejudicial que pode ser causado pela difusão de íons do substrato (vidro/FTO) comercial. Dados os múltiplos tratamentos térmicos envolvidos no método PPS, dois substratos comerciais diferentes de vidro (aluminoborosilicato e quartzo) revestidos com FTO foram submetidos às condições de fabricação de fotoeletrodos e avaliados sistematicamente quanto a influência dos processos em elevadas temperaturas nas propriedades químicas, elétricas e eletroquímicas dos substratos em cada passo, logo essa primeira parte do estudo foca no substrato e interface vidro/FTO fundamentalmente. Em seguida, o procedimento experimental de fabricação foi replicado para o fotoeletrodo de hematita como estudo de caso selecionado, assim, o foco da segunda parte do estudo está na interface substrato/hematita. Uma estratégia amplamente relatada [11]–[13] para mitigar a difusão potencial de íons da camada do FTO é a deposição de uma fina camada de óxido de alta constante dielétrica antes da deposição da camada fotoabsorvedora, assim, para obter informações adicionais sobre os efeitos da difusão potencial de elementos dos substratos (vidro/FTO) selecionados, uma fina camada de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  foi adicionada como camada tampão. Por fim, fotoeletrodos de hematita foram sintetizados com adição intencional dos elementos presentes nos substratos (ex.:  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) para fornecer uma compreensão aprofundada de como eles poderiam afetar o desempenho fotoeletroquímico e a reprodutibilidade da metodologia de fabricação empregada.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 Energia verde**

Um dos principais desafios da sociedade atual está na produção e armazenamento de energia de forma limpa e sustentável. A comunidade científica, junto com o setor produtivo, tem concentrado esforços na busca de materiais e mecanismos que possibilitem a geração de energia elétrica por meio de fontes não esgotáveis e ainda minimizem os impactos que podem ser causados ao planeta e ao meio ambiente, ou seja, fontes de energia à base de combustíveis renováveis e/ou sustentáveis. Com a crescente demanda e o rápido esgotamento de recursos naturais, a alternativa mais viável é o investimento na descoberta e desenvolvimento de materiais e dispositivos que possibilitem a geração de energia de forma eficiente, com baixo custo e “ilimitada”.

Nas últimas décadas, a concentração de gases poluentes na atmosfera aumentou devido a atividades humanas. Desde então, fenômenos como o efeito estufa e o aquecimento global vem sendo pautas de discussões e demandando ações de todo o mundo. Neste cenário, a economia do Hidrogênio (1970), compõe uma solução viável uma vez que este pode ser utilizado como combustível ou convertido em eletricidade sem liberar CO<sub>2</sub> ou outros poluentes na atmosfera durante sua combustão [6], [7]. O gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) apresenta um alto teor de energia por unidade de peso, sendo ~2,5 vezes mais promissor que os combustíveis fósseis.

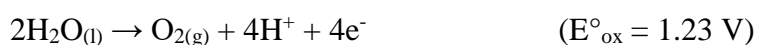
Contudo, nem toda produção de H<sub>2</sub> se dá por métodos sustentáveis. No geral, o hidrogênio pode ser classificado como cinza, azul ou verde, conforme o método de obtenção associado. O hidrogênio cinza é o termo que determina o gás gerado a partir de combustíveis fósseis e é a principal forma de obtenção de H<sub>2</sub> comercial atualmente. Ambientalmente, o hidrogênio cinza, devido a emissão de gases do efeito estufa durante sua geração, não pode ser considerado um transportador de energia limpa, porém, do ponto de vista econômico, é atualmente o mais vantajoso [14]. O hidrogênio azul é a classificação que apresenta uma alternativa para reduzir o impacto ambiental causado pela produção do hidrogênio cinza através de tecnologias de captura e armazenamento de carbono e plantas de gaseificação de carvão [15]. Contudo, apesar de apresentar uma proposta atraente, o hidrogênio azul traz desafios científicos e industriais associados à sua obtenção em larga escala. Já o hidrogênio verde vem sendo considerado uma fonte de energia limpa para o futuro, pois, além de estar relacionado à baixas

emissões de carbono, é obtido a partir de fontes renováveis. Atualmente, o baixo preço do gás natural e tecnologias industriais bem estabelecidas permitem o baixo custo do hidrogênio cinza, tornando a produção do hidrogênio verde não competitiva comercialmente. Entretanto, futuramente estima-se que o custo do H<sub>2</sub> verde seja comercialmente atrativo para as indústrias e haja uma evolução a caminho de uma economia energética sustentável [6].

Dentre as formas existentes para obtenção do hidrogênio verde, o método que se destaca em termos de eficiência, aplicação em larga escala e custo operacional são as células fotoeletroquímicas, que compõem uma forma bastante promissora para geração de energia de forma limpa e sustentável através da conversão e armazenamento do gás H<sub>2</sub> gerado pelos fótons do sol [8]–[10]. Os dispositivos PEC combinam funções de células fotovoltaicas e de células convencionais de eletrólise, se destacando fortemente na produção de hidrogênio verde. Nestes dispositivos, um material fotoabsorvedor cria pares elétron-buraco através da luz solar, os buracos difundem-se para a superfície do material (anodo) onde ocorrerá a reação da oxidação da água, enquanto os elétrons devem se direcionar pelo circuito externo até o contraeletrodo (catodo), onde ocorre a reação de redução da água e produção do H<sub>2</sub>, como será abordado no tópico seguinte.

## 2.2 Princípio fotoeletroquímico

Um dispositivo fotoeletroquímico é capaz de gerar combustível químico pela divisão da molécula de água através da absorção da luz solar. Este fenômeno necessita de um semicondutor que absorva os fótons do sol de maneira eficiente e resulte na geração de gás oxigênio e hidrogênio. A eficiência desses dispositivos está diretamente relacionada ao semicondutor que compõe o fotoeletrodo [16]. Esse dispositivo é capaz de criar pares elétron-buraco através da luz solar incidente. Os buracos fotogerados difundem-se para a superfície do anodo, onde ocorre a oxidação da água, e os elétrons se direcionam ao catodo, onde ocorre a reação de redução da água e produção do H<sub>2</sub>. A divisão da água pode ser expressa por duas semi-reações eletroquímicas: a reação de evolução do oxigênio (OER) e a reação de evolução do hidrogênio (HER). A primeira, associada à oxidação da água no fotoanodo:



onde,  $E^0$  representa o potencial químico da reação e o valor é dado baseado no potencial de oxirredução do hidrogênio. A partir de duas moléculas de água há a geração de gás oxigênio e

os demais produtos compõem a segunda semi-reação, associada a redução no catodo ou fotocatodo:

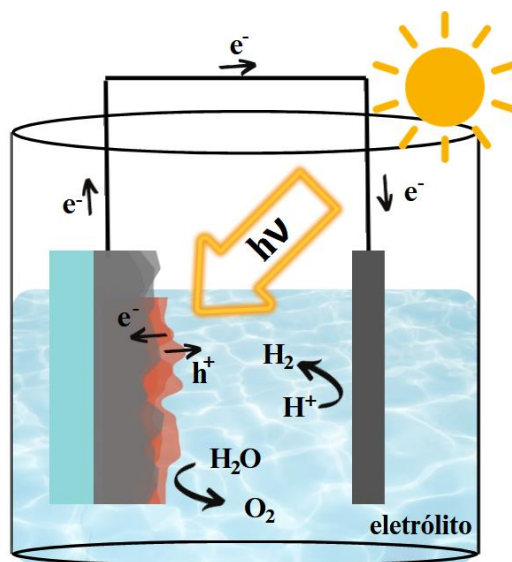


gerando assim o gás hidrogênio. Portanto, a reação global de separação da água é então descrita por:



ou seja, a cada duas moléculas de água presentes no eletrólito em uma célula fotoeletroquímica, é possível a formação de duas moléculas de gás hidrogênio. Essa reação é caracterizada por um processo endotérmico, visto que  $E^0$  é positivo, logo, é necessário ceder energia ao sistema para que a reação possa ocorrer. Além disso, a energia livre de Gibbs teórica ( $\Delta G^0$ ) é de 237,0 kJ/mol, então a reação não é espontânea.

**Figura 3.** Representação de uma célula PEC. A oxidação da água está ocorrendo no fotoanodo a partir da luz solar ( $h\nu$ ). Os elétrons fotogerados a partir dessa reação são direcionados ao contraeletrodo pelo circuito externo, onde ocorre a geração do gás  $\text{H}_2$ .



Fonte: Autoria própria (2023).

Quando um fotoeletrodo é imerso em uma solução eletrolítica, a tendência do sistema entrar em equilíbrio termodinâmico faz com que ocorram reações de transferência de carga e que o nível de Fermi se iguale ao potencial redox do eletrólito. A diferença de potencial que é então formada no eletrodo resulta na formação da camada de depleção. Ao incidir luz solar no

fotoeletrodo, os fótons com energia igual ou superior à banda proibida do semicondutor são absorvidos, formando os pares elétron-buraco que podem ser perdidos por efeitos de recombinação ou separados com sucesso ao migrarem para superfície do fotoeletrodo, transferindo-se para a solução eletrolítica e produzindo as moléculas de  $H_2$  e  $O_2$ . A Figura 3 ilustra uma célula PEC onde a oxidação da água está ocorrendo no fotoanodo (à esquerda) a partir da radiação da luz solar incidente ( $h\nu$ ). Os elétrons fotogerados são direcionados ao contraeletrodo (à direita) pelo circuito externo, onde ocorre a geração do gás  $H_2$ . Assim, o material fotoabsorvedor precisa ser cuidadosamente selecionado para garantir que os mecanismos envolvidos na PEC ocorram de forma eficiente. Este assunto é abordado no próximo tópico.

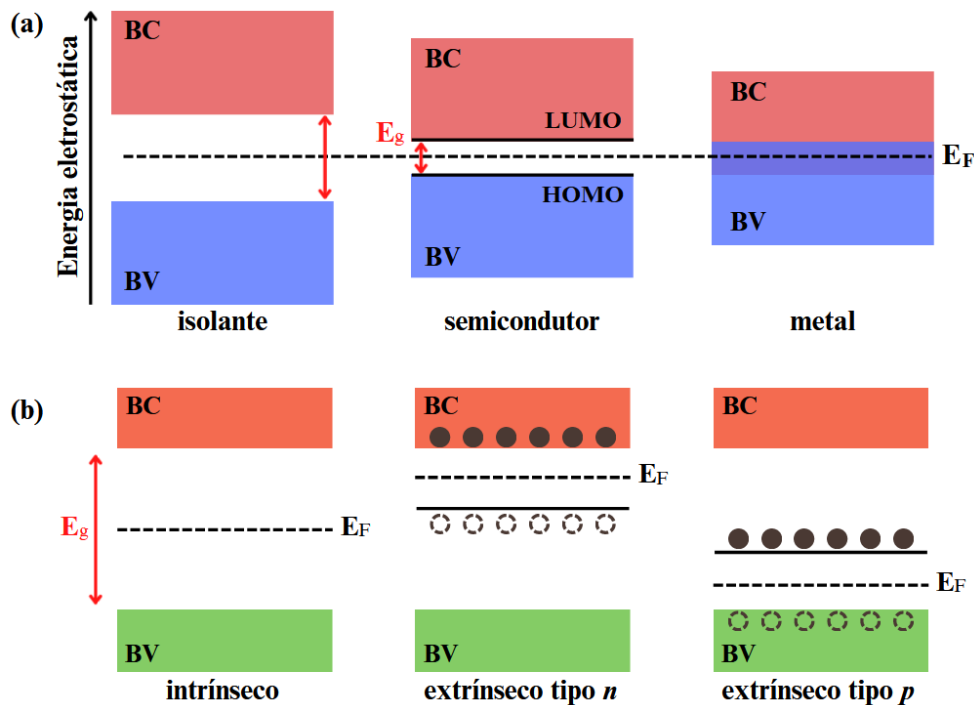
## 2.3 Semicondutores

A compreensão das propriedades físicas de materiais semicondutores é de extrema importância para o desenvolvimento de sistemas PEC eficientes. Em um átomo, um elétron pode assumir níveis discretos de energia, transitando de forma não linear, porém, no estado sólido os átomos não podem mais ser considerados isolados e o comportamento energético é afetado. As funções de onda que descrevem os elétrons individuais são sobrepostas formando mais níveis de energia, e uma vez que inúmeros átomos são aproximados, o desdobramento destes níveis resulta na formação de bandas contínuas de energia [17]. As bandas originadas por níveis mais profundos completamente ocupados por elétrons são chamadas de bandas de valência (BV), já a banda de condução (BC) é a mais afetada pelos átomos que formam o sólido e pode ser parcialmente ou totalmente preenchida.

Pela teoria de bandas, os sólidos cristalinos podem ser classificados em metais, isolantes e semicondutores, de acordo com a configuração das bandas de energia do material [17]. Classificam-se os metais quando a BV se sobrepõe à BC, assim os elétrons podem transitar facilmente entre as bandas, conduzindo eletricidade com eficiência. Os isolantes se dão quando a BV é completamente preenchida por elétrons e separada da BC por uma banda proibida ( $E_g$ ) maior que  $\sim 4$  eV, ou seja, exige excitação dos elétrons de uma banda para outra para haver condução elétrica, o que dificilmente irá ocorrer em temperatura ambiente. Já os semicondutores podem ser classificados como essencialmente isolantes com banda proibida menor que 4 eV, o que permite a excitação térmica de elétrons mesmo à temperatura ambiente, sendo assim mais condutivo que isolantes e menos que metais. A Figura 4a traz a representação

das bandas de energia em cada caso. Contudo, a excitação de elétrons da BV para BC pode ocorrer através da absorção de radiação eletromagnética, uma vez que a energia do fóton seja superior à energia da banda proibida, gerando pares elétron-buraco ( $e^- - h^+$ ) que são fundamentais para aplicações PEC.

**Figura 4.** Representação (a) bandas de energia de sólidos isolante, semicondutor e metal e (b) bandas de semicondutores intrínseco e extrínseco tipo n e p.



Fonte: Autoria própria (2023).

Semicondutores puros (intrínsecos) costumam apresentar baixa condutividade elétrica e uma alternativa para aumentar a condutividade desses materiais é a adição de impurezas em sua estrutura, ou seja, incorporação de átomos intencionalmente adicionados à estrutura cristalina do material, tornando este um semicondutor extrínseco. Dependendo do átomo que é adicionado, natureza de doador ou aceptor de elétrons, o semicondutor será extrínseco tipo n, onde há cargas negativas ( $e^-$ ) disponíveis, ou extrínseco tipo p, onde há cargas positivas ( $h^+$ ) disponíveis como pode ser observado na Figura 4b.

### 2.3.1 Semicondutores em PEC

O primeiro relato de separação fotoassistida da água em  $H_2$  e  $O_2$  foi no ano de 1972, utilizando um material semicondutor de  $TiO_2$  como fotoeletrodo [18]. Anos depois, um



dispositivo baseado em  $\text{WO}_3$  sensibilizado por corante foi proposto para esse fenômeno atingindo eficiência geral de conversão de luz solar em química de 4,5% [19]. Desde então, várias abordagens vêm sendo exploradas com intuito de alcançar eficiência mais altas nas células PEC. Para serem comercialmente viáveis, as células PEC devem atingir um mínimo de eficiência de conversão de energia solar em hidrogênio de 10% [20], e ao mesmo tempo apresentar fotoeletrodos estáveis no ambiente de aplicação e com baixo custo de fabricação associado.

O componente chave nos dispositivos PEC são os fotoeletrodos. Ambos podem ser fotoabsorvedores, o que seria ideal para resultados mais promissores, porém, na busca por fotoanodos (semicondutores tipo n) e fotocátodos (semicondutores tipo p) eficientes as variáveis precisam ser mínimas, portanto, cada material é investigado isoladamente. O semicondutor para PEC deve apresentar grande absorção da luz visível, alta estabilidade química (em meio aquoso, no escuro e sob iluminação), separação e transporte de carga eficiente, baixos sobrepotenciais cinéticos para reações de redução/oxidação, potenciais de borda de banda adequados para a redução/oxidação de água e baixo custo [1], [21], [22].

Para células PEC, é importante frisar que o semicondutor que irá compor o fotoeletrodo de trabalho deve ser fotoativo no intervalo da luz visível, ou seja, a energia da banda proibida do semicondutor precisa estar compreendida em um intervalo compatível. Em 1904, ao explicar o efeito fotoelétrico, Einstein definiu que a energia de um fóton de luz ( $E$ ) é quantizada e pode ser dada por:

$$E = h\nu \quad (\text{Eq. 1})$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s ou  $4,14 \cdot 10^{-15}$  eV.s) e  $\nu$  a frequência da luz incidente, que equivale à velocidade da luz ( $c$ ) dividido pelo comprimento de onda ( $\lambda$ ), matematicamente  $c/\lambda$ . Pensando em semicondutores para aplicação em células PEC, considera-se a frequência como o intervalo da luz visível no espectro de radiação eletromagnética, logo, indo de  $7 \cdot 10^{-7}$  m (vermelho) até  $4 \cdot 10^{-7}$  m (violeta). Assim, pela Eq. 1:

$$E (\text{vermelho}) \cong 1,78 \text{ eV}$$

$$E (\text{violeta}) \cong 3,09 \text{ eV}$$

Portanto, o semicondutor ideal para aplicações em células PEC deve ter  $E_g$  compreendido entre ~1,8 e 3,1 eV, capacitando o dispositivo a absorver a luz solar incidente e promover a separação elétron-buraco de forma eficiente. Contudo, o potencial teórico para que a reação de fotoeletrólise da água ocorra é 1,23 eV, o que também delimita o valor mínimo da banda proibida para o semicondutor em dispositivos PEC. Além disso, as posições do primeiro nível desocupado (LUMO) da BC e do último nível ocupado (HOMO) da BV são de extrema importância para os processos de transferência de cargas. Para que ocorra a reação de fotoeletrólise da água a energia da BV deve ser maior que o potencial da reação OER ( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ), entretanto a energia da BC deve ser menor que o potencial da reação HER ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ) [1]. Diversos materiais semicondutores com posicionamento de bandas adequados foram estudados como fotoanodos para PEC ao longo dos anos, dentre estes  $\text{BiVO}_4$  [23], [24],  $\text{TiO}_2$  [25], [26],  $\text{WO}_3$  [27] e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [28]–[31].

Além das características já abordadas, o semicondutor precisa ainda apresentar uma boa mobilidade das cargas fotogeradas, uma vez que, após a formação do par elétron-buraco, o ideal é que essas cargas sejam separadas de forma eficiente, onde os elétrons devem ser injetados para o circuito externo e os buracos transferidos até a interface semicondutor/eletrólito, garantindo que OER e HER ocorram e que as cargas fotogeradas não sejam perdidas por processos de recombinação [32]. Nesse sentido, o substrato escolhido para sustentar a camada semicondutora em PEC também precisa ser cuidadosamente selecionado. Este componente precisa ser um bom condutor elétrico e ao mesmo tempo ter posições de BV e BC compatíveis com a do semicondutor estudado para ser capaz de injetar as cargas negativas fotogeradas ao circuito externo de forma eficiente, e ainda, estável no meio de aplicação [35], [36], como será abordado de forma mais aprofundada em seções seguintes.

### 2.3.2 Hematita

Fotoanodos de óxidos metálicos semicondutores vêm sendo amplamente investigados pela comunidade científica para aplicações em dispositivos fotoeletroquímicos devido, além de apresentarem  $E_g$  compatível para absorção de grande parte da radiação solar, trazerem outras propriedades físicas e químicas ideais associadas a não toxicidade, abundância na superfície terrestre e baixo custo [29]. Dentre os compostos mais estudados academicamente para aplicações em dispositivos PEC tem-se a hematita, uma fase do óxido de ferro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) classificada como um semicondutor cerâmico tipo n que se destacou neste campo devido a seu

intervalo de banda proibida adequado de  $\sim 2,1$  eV, capaz de absorver grande parte da radiação solar incidente (até 40%) e vantagens relacionadas a aplicações em larga escala [30], [35]–[37]. A hematita apresenta ainda boa estabilidade eletroquímica em água, o que a torna especialmente atrativa para aplicações em processos de eletrólise da água, e assim, um material promissor para desenvolvimentos de células PECs, principalmente quando usado como fotoanodo [38]. Além disso, a hematita tem potencialmente a maior eficiência teórica dentre os óxidos abundantes na Terra [21], [22], por isso é empregada em diversos estudos exploratórios.

Contudo, o desempenho da hematita é limitado por sua baixa condutividade ( $\sim 10^{-14} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), baixa mobilidade de portadores ( $\sim 10^{-2} \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) e baixa difusão de buracos (2–4 nm) [39], o que resulta em altas taxas de recombinação elétron-buraco e perdas significativas de eficiência [30], [31]. Assim, fotoeletrodos de hematita nanoestruturados vem sendo investigados para que essas limitações sejam superadas e resultem no aumento da atividade PEC deste material [30], [39]. A utilização de dopantes é uma alternativa para superar alguns desses desafios de desempenho da hematita, aumentando a densidade do doador e melhorando significativamente a condutividade elétrica do material [30], [31], [40], [41]. Além disso, a escolha do substrato e a morfologia são de importância primordial para fabricação dos fotoeletrodos em nanoescala, uma vez que os elétrons fotogerados podem ser perdidos diretamente do substrato para o eletrólito quando a hematita exibe uma morfologia mesoporosa [12], [31], [32] e os buracos enfrentarem uma vida muito curta na interface sólida-líquido (hematita-eletrólito) difundindo apenas alguns nanômetros antes de recombinarem ou serem presos devido à presença de estados de superfície [12].

Assim, a escolha do material fotoabsorvedor é de suma importância para avanços PEC, além disso, uma série de desafios relacionados à configuração dos fotoeletrodos é relatado, como será abordado no próximo tópico.

## 2.4 Fotoeletrodos e interfaces

Fotoeletrodos de alto desempenho têm um papel crucial no desenvolvimento da aplicação tecnológica de dispositivos PEC para a produção de hidrogênio verde [42]–[44]. Geralmente, um fotoeletrodo é composto por dois componentes essenciais: o fotoabsorvedor e o substrato. O fotoabsorvedor, predominantemente um material semicondutor, assume o papel de protagonista, mostrando sua capacidade de absorver luz e gerar portadores de carga essenciais

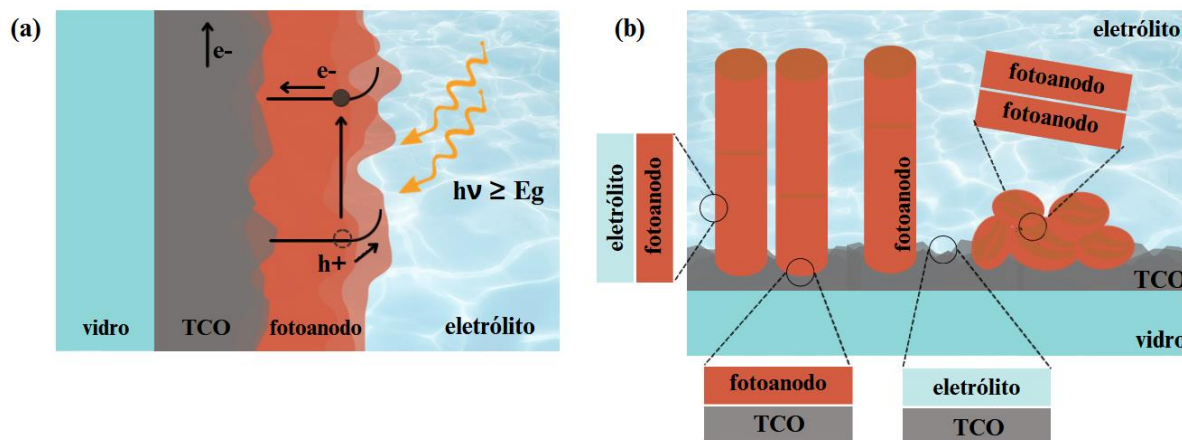
para conduzir as reações de separação da água [21], [43]. Enquanto isso, o substrato costuma ser considerado um recurso de suporte, responsável sobretudo por fornecer contato elétrico e facilitar o transporte eficiente de portadores majoritários (elétrons ou buracos) do fotoabsorvedor para o circuito externo, garantindo a ligação do circuito da PEC. Reconhecida como de suma importância pela comunidade científica, a complexa interface entre o fotoabsorvedor e o substrato influencia significativamente a separação de cargas e a eficácia da coleta majoritária, impactando diretamente na eficiência do sistema.

Um eletrodo, no geral, pode ser definido como um terminal que conecta um circuito elétrico a um sólido ou solução aquosa, com o objetivo de possibilitar a transferência de elétrons. Na fotoeletroquímica, é comum o termo fotoeletrodo para descrever o dispositivo que trabalha dessa forma, porém, com absorção de luz para geração de energia. A Figura 5a traz a representação de um fotoeletrodo (tipo n, fotoanodo) e o mecanismo de geração do par elétron-buraco.

Como suporte para a camada semicondutora fotoativa, um substrato de vidro recoberto com uma camada condutora é utilizado para garantir que os elétrons fotogerados na superfície possam ser ejetados para o circuito externo. Contudo, para alcançar boas eficiências e atingir a expectativa para aplicação comercial, diversas questões devem ser abordadas durante a fabricação dos fotoeletródos. Basicamente, um dos principais desafios a serem superados está associado às recombinações elétron-buraco nas interfaces.

Um fotoeletrodo comum costuma apresentar pelo menos três interfaces investigadas na literatura: substrato/fotoabsorvedor, grão/grão (fotoabsorvedor) e fotoabsorvedor/eletrólito. A morfologia do filme fotoabsorvedor fabricado pode contribuir na eficiência final do fotoeletrodo, uma vez que esta esteja relacionada com as interfaces. Com uma morfologia de nanobastões, por exemplo, o principal desafio estará relacionado a interface entre o fotoabsorvedor e o substrato, ou contato traseiro [31], [45], [46] enquanto com nanogrãos os elétrons fotogerados ainda podem ser presos no limite entre grãos ou recombinados [12], [31], [46], [47] (Figura 5b).

**Figura 5.** Representação do (a) processo de formação do par elétron-buraco no fotoeletrodo e das (b) interfaces entre elementos que compõem o fotoeletrodo.



Fonte: Autoria própria (2023).

Visto os desafios encontrados, diversas abordagens vêm sendo investigadas para mitigar os processos limitantes em cada interface [11], [48], [49] como a adição de cocatalisadores e agentes passivadores na interface fotoabsorvedor/eletrólito [50], [51], a incorporação de elementos modificantes (dopagem ou segregação) [52], [53] e a inserção de subcamadas finas na superfície do substrato, também chamadas de camada tampão [54]–[56]. As interfaces em nanoescala de fotoeletrodos tornaram-se um fator chave para melhorar o desempenho fotoeletroquímico final do material fabricado, promovendo uma menor taxa de recombinação de cargas e assim garantindo uma melhor separação e transporte das cargas fotogeradas.

A necessidade de otimização do contato traseiro é evidenciada inúmeras vezes na literatura e a estratégia amplamente utilizada é a adição de uma camada ultrafina de óxido entre a camada condutora e a fotoabsorvedora, dessa forma otimizando o contato traseiro ao mitigar a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados [11], [12], [31], [54], [55]. Essa camada pode ser ainda benéfica ao inibir a difusão de íons do substrato para a o fotoabsorvedor como será discutido em outro tópico.

Contudo, parte dos desafios relacionados a condutividade geral do fotoeletrodo pode estar também relacionado ao processo de fabricação destes dispositivos, uma vez que as rotas de síntese costumam envolver processos de tratamentos térmicos em elevadas temperaturas, o que pode provocar a difusão de íons do substrato para as demais camadas do fotoeletrodo, interferindo na sua condutividade elétrica, como será abordado nos tópicos seguintes.

### 2.4.1 *Fabricação de fotoeletrodos*

Para entender fundamentalmente o impacto que a temperatura de síntese tem no substrato e nas interfaces, e, portanto, na atividade fotoeletroquímica final do fotoeletrodo este estudo se baseia nos tratamentos térmicos envolvidos na síntese de precursores poliméricos (PPS) [57], [58], um método originalmente bastante difundido e modificado ao longo dos anos, que é bem estabelecido e amplamente utilizado pelo nosso grupo de pesquisa. O substrato no qual a camada precursora é adicionada é submetido, juntamente a camada mais instável, aos diferentes tratamentos térmicos de síntese, logo, os processos irão interferir no fotoeletrodo como um todo. Entretanto, os processos de fabricação e os efeitos causados no substrato devido à tratamentos térmicos costumam ser suprimidos pelas características do material depositado sobre ele na literatura. A exposição a temperaturas elevadas pode provocar efeitos em qualquer que seja a camada do fotoeletrodo. Dentre estes efeitos, cita-se o alívio da tensão com os desajustes causados na rede, a alteração da energia superficial e/ou morfologia, a melhora da cristalinidade e a aderência das partículas entre camadas [58]–[61].

A rota PPS parte de materiais de alta pureza e leva a obtenção de polímeros com alta homogeneidade química através da formação de quelatos entre cátions metálicos. Estes, com a adição de um álcool polihídrico, sob aquecimento e agitação, formam um éster devido à condensação dos componentes. Na sequência, deposita-se esse material sob a superfície da camada condutora de um óxido condutor transparente (TCO) utilizando procedimento de revestimento de rotação. Como a maioria das metodologias de síntese, a PPS também requer tratamentos térmicos. Normalmente é aplicado um tratamento térmico prévio à deposição da solução sobre o substrato, a fim de se obter uma melhoria da superfície que receberá a camada. Dois outros tratamentos térmicos são normalmente aplicados após a deposição da solução precursora, com o objetivo de eliminar a cadeia polimérica, obter a fase desejada e ativá-la, empregando assim três tratamentos térmicos durante a fabricação do fotoeletrodo [57], [58].

Durante a síntese de um fotoeletrodo com finalidade de aplicação em dispositivos PEC, é comum a ativação da camada fotoabsorvedora através de tratamentos em altas temperaturas, com atmosferas controladas ou não. Este processo requer a seleção de parâmetros (temperatura, período e atmosfera) previamente estudados e otimizados, específicos para a finalidade desejada. Comumente, ao realizar o tratamento térmico nas diferentes rotas de síntese para obtenção dos fotoeletrodos, espera-se promover a transição de fase cristalina de uma amorfa, pouco cristalina ou precursor de oxihidróxido metaestável para uma semicondutora, fotoativa,

ou termodinamicamente estável do óxido metálico [39]. Porém, apesar de determinante em diversas aplicações, o impacto causado pelo tratamento térmico no substrato comercial de vidro/TCO costuma ser suprimido pelas características do fotoabsorvedor nele suportado.

Tendo em vista os aspectos limitantes relacionados ao uso da temperatura em substratos de FTO, algumas delimitações são necessárias a serem realizadas preliminarmente à fabricação de nanoestruturas [31]. A literatura traz que, mesmo utilizando temperaturas de tratamento térmico baixas-médias para a síntese de filmes finos, não é possível constatar melhora na condutividade eletrônica dos fotoeletrodos, porém, ao utilizar temperatura elevadas observa-se uma melhora significativa nesta propriedade [59]. Contudo, questões devem ser levantadas quanto a influência da temperatura na camada de vidro que suporta o TCO e interfaces, não apenas na preparação da camada condutora, mas também durante a deposição de materiais sobre ela e subseqüentes tratamentos térmicos. Evidencia-se a necessidade de preservar as propriedades do TCO na fabricação do filme fotoabsorvedor, uma vez que o objetivo é manter uma baixa resistência ao transporte de carga e, ao mesmo tempo, garantir que o substrato permaneça íntegro.

Inegavelmente, a seleção do substrato é impactada pela exigência de tratamentos térmicos na fabricação do fotoeletrodo à base de óxido. Esses tratamentos podem desempenhar um papel estratégico na indução de transições de fase cristalina e na ativação da superfície fotoabsorvedora para aplicação de PEC [39], [62]–[64]. Ao considerar a estabilidade térmica do substrato, a escolha do tipo de vidro torna-se crucial. O vidro de aluminoborosilicato revestido com FTO mostra-se a opção mais adequada considerando a temperatura dos tratamentos térmicos envolvidos na síntese do fotoeletrodo. Essa combinação pode suportar temperaturas de até 750°C por vários minutos. Na busca por um tratamento térmico que proporcione uma interação sinérgica entre o substrato vidro/TCO e as propriedades fotoabsorvedoras, vários estudos têm sido desenvolvidos [31], [62], [65], [66]. Esses estudos destacaram a importância das variáveis de tratamento térmico, como temperatura, duração, atmosfera e até mesmo o tipo de aquecimento empregado na fabricação do fotoeletrodo. Mais informações sobre o desempenho do fotoeletrodo composto de TCOs e fotoabsorvedores, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , influenciados pelo tratamento térmico e possíveis modificações na interface, podem ser encontrados em outros trabalhos [54], [67]–[71].

Para obtenção de fotoeletrodos de hematita, foi relatado na literatura que embora seja necessário um tratamento em temperaturas bastante elevadas para a conversão completa de fase, temperaturas de ativação superiores a 800 °C podem resultar na deformação do substrato

condutor [39]–[41]. A influência do tratamento térmico no TCO é uma boa abordagem para analisar os impactos no desempenho fotoeletroquímico de fotoeletrodos suportados neste substrato. Ainda que o uso de substratos de baixo custo e tratamentos acessíveis seja de extrema importância para aplicações industriais, as condições de tratamento térmico costumam ser subestimadas, raramente relatadas e muitas vezes limitadas pela deformação do substrato. Estudos que levem em conta o impacto que processos de tratamento térmico apresentam sobre o substrato de vidro/TCO e interfaces durante a fabricação do filme fotoabsorvedor para aplicações PEC, precisam ser desenvolvidos e seria de grande utilidade para o entendimento e futuros avanços na área. O tópico seguinte irá discutir mais a fundo sobre essa temática.

## 2.5 FTO

Devido às condições químicas de aplicação os óxidos condutores transparentes (TCO) suportados em vidro surgem como uma alternativa atraente e frequentemente selecionada por seu equilíbrio favorável entre custo-benefício e desempenho [72]–[74]. Esses substratos oferecem alta concentração de portadores, ótima transparência ótica e custo relativamente menor em comparação a outros metais. Dos TCOs disponíveis, o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) é frequentemente preferido em relação a outras opções devido à sua maior estabilidade térmica e química. Esta estabilidade torna-se particularmente vantajosa quando tratamentos em alta temperatura são envolvidos [72], [75]–[77]. Ao contrário do ITO, que experimenta uma diminuição significativa na condutividade quando exposto a temperaturas acima de 350°C [78], [79], o FTO permanece estável até 800°C [59], [62], [79]. Além disso, mesmo em temperaturas mais altas, o FTO pode manter condutividades aceitáveis, desde que a duração do tratamento seja limitada a menos de 30 min [59], [62].

Um dos grandes gargalos do desenvolvimento de fotoeletrodos para a aplicação em geração de hidrogênio assistido por luz solar é a plataforma em que são crescidos os fotoabsorvedores. Regularmente, um fotoeletrodo é composto por um substrato de vidro recoberto com óxido condutor transparente (TCO) e uma camada fotoabsorvedora. A escolha do vidro neste tipo de aplicação se dá principalmente devido à sua propriedade de inércia química, que o permite suportar soluções agressivas e o torna apto a uma ampla gama de experimentos. Os TCOs devido suas propriedades condutoras atrativas associadas a transparência ótica, o que o torna uma excelente alternativa para aplicações tecnológicas em



dispositivos optoeletrônicos. Já os óxidos de elementos de transição são os mais utilizados e estudados para serem aplicados como fotoeletrodos principalmente devido a sua abundância, habilidade de absorverem luz e estabilidade em meios agressivos que podem agregar baixo custo na produção de uma nova tecnologia.

Dentre os TCOs, o  $\text{SnO}_2$  é um semicondutor que apresenta intervalo de banda proibida de 3,62 eV a 25 °C, baixa resistência elétrica e alta transmitância na região do visível [2], [80], [81], sendo assim um bom candidato para aplicação em optoeletrônica. Além disso, é comum encontrar este composto dopado com flúor (F), ou outros elementos como antimônio (Sb) e nióbio (Nb), a fim de se atingir uma alta condutividade do tipo n e ao mesmo tempo garantir a transparência óptica requerida [82], [83]. Neste sentido, o óxido de estanho dopado com flúor (FTO, fórmula química  $\text{F:SnO}_2$ ) surge como uma alternativa particularmente interessante por apresentar, além das características já citadas, um baixo custo associado, composição química independente dos métodos de limpeza empregados, natureza estável em condições atmosféricas, resistência a altas temperaturas, alta mobilidade de cargas, dureza e estabilidade mecânica [84]. O FTO é regularmente utilizado para aplicações fotoeletroquímicas, apesar de não ser a melhor plataforma condutora, como por exemplo o óxido de estanho dopado com índio (ITO) que, contudo, é completamente instável para esse tipo de aplicação [85]. Além de suas propriedades atrativas, o FTO costuma ser a opção mais utilizada em estudos acadêmicos devido a disponibilidade comercial em larga escala [31], [86].

O principal composto do FTO é o  $\text{SnO}_2$ , o qual é quase isolante à temperatura ambiente [31]. Portanto, o  $\text{F}^-$  substitui o  $\text{O}^{2-}$  e passa a atuar como um doador de elétrons, melhorando a condutividade do semicondutor através da dopagem e tornando o substrato adequado às aplicações optoeletrônicas, aumentando a densidade de portadores e diminuindo a resistividade do material. Os defeitos (vacâncias de oxigênio e impurezas substitucionais/intersticiais) promovem a doação de elétrons para a banda de condução, gerando portadores de carga para o fluxo de corrente elétrica [87]. O FTO apresenta simetria tetragonal, compõe o grupo espacial  $\text{P42/mnm}$  (no. 136) com parâmetros de rede  $a = 4,74$  e  $c = 3,19$ , ou seja, os mesmos parâmetros que o  $\text{SnO}_2$ , porém, com um átomo de O sendo substituído por um átomo de F eventualmente (ficha cristalográfica JCPDS nº 41- 1445). O estado da arte da resistividade do FTO é inferior a  $3,7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  [88] e a mobilidade de carga é relatada em até  $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [89].

Diversos trabalhos foram dedicados para a fabricação de substratos de FTO, apesar de comporem uma boa alternativa para aplicações acadêmicas e industriais, vários desafios são relatados quanto a limitações relacionadas à rugosidade da superfície destes substratos que pode

ocasionar correntes de fuga [85], [90], [91]. Entretanto, a alta rugosidade superficial pode ser benéfica considerando a transmissão difusa ou reflexos internos da luz e pode agir reduzindo as perdas ópticas no filme [90]. Ainda, estudos trazem que a característica de conformação sobre a superfície rugosa do FTO é muitas vezes perdida após a exposição a temperaturas elevadas, o que pode resultar em zuma má adesão do filme fotoabsorvedor e estresses significativos na rede cristalina [92], que afetam o transporte dos portadores de carga fotogerados logo, reduzem o desempenho geral do fotoeletrodo. O que evidencia novamente os desafios relacionados à interface substrato/fotoabsorvedor. Contudo, fotoabsorvedores de forma geral são processados em altas temperaturas e uma atenção extra deve ser voltada ao substrato como um todo.

O FTO é crescido em vidro, que apesar das vantagens citadas anteriormente também é um fator limitante relacionado aos processos de síntese, uma vez que processos a elevadas temperaturas são envolvidos. O ponto de fusão do óxido de estanho é tabelado acima de 1500 °C, assim como para o vidro comum (soda-lime), porém, sabe-se que a partir de 700 °C o material pode perder a conformação, tornar-se mole e emborrachado, comprometendo a integridade geral do substrato. Estudos mostram que o FTO permanece estável até 800°C [59], [62], [79]. Mesmo em temperaturas mais altas, o FTO pode manter condutividades aceitáveis, desde que a duração do tratamento seja limitada a menos de 30 min [59], [62]. Uma vez que o FTO é estável para aplicações PEC, o impacto que pode ser sofrido nesta camada durante fabricação do filme fotoabsorvedor está relacionado aos altos valores de temperatura que eles são submetidos em tratamentos térmicos, que podem causar uma série de causa e efeito, como a difusão de íons do substrato para o filme fotoabsorvedor, tanto íons do FTO quanto do vidro no qual a camada condutora é suportada. Os processos de tratamento térmico de síntese podem causar impactos diretos no substrato e nas interfaces do fotoeletrodo, os quais são muitas vezes negligenciados na literatura, evidenciando a necessidade de investigações focadas nesta temática.

### *2.5.1 Difusão não intencional de íons do FTO*

Estudos recentes [59], [62] vem focando fundamentalmente no impacto do tratamento térmico na camada de FTO e na interface FTO/fotoabsorvedor. Os artigos da literatura no geral são focados na difusão de Sn e o estudo da integridade do substrato é limitado ao uso de vidros

que teoricamente resistem a temperaturas mais altas. Tratamentos térmicos demonstraram promover a difusão de Sn do FTO do substrato para hematita [39], [54], [62], [65], [93], resultando em um aumento na densidade de doadores de elétrons [65], eliminação de defeitos internos e de superfície [94], estrutura cristalina melhorada de hematita [95] e recombinação superficial reduzida [31]. Além disso, tratamentos térmicos podem resultar na perda de flúor ( $F^-$ ) do FTO, levando a uma diminuição na coleção de elétrons em fotoeletrodos de hematita [60], [96] comprometendo o desempenho geral do fotoeletrodo, reprodutibilidade e potencial para implementação em larga escala [12], [54].

A discussão do real efeito desses elementos no desempenho fotoeletroquímico geral e o papel de cada elemento incorporado intencionalmente ou não nos fotoeletrodos é um grande desafio na área uma vez que os processos de tratamento térmico podem promover a difusão do estanho do FTO (dopagem não intencional), aumentar a densidade de carga do fotoabsorvedor e reduzir o efeito da recombinação na superfície do material, e ao mesmo tempo, esse processo também pode acabar limitando a eficiência de fotoconversão do fotoeletrodo devido a perda e flúor [31], [39], [40], [97].

### 2.5.2 *Difusão não intencional de íons do vidro*

O FTO precisa ser suportado em uma plataforma inerte e estável no meio de aplicação, por isso, apesar de futuramente poder não ser o melhor material para fins industriais, o vidro costuma ser amplamente utilizado como plataforma em estudos acadêmicos e laboratoriais. Raramente a investigação tem sido dedicada a avaliar a difusão de elementos do vidro, sobretudo devido à camada espessa do FTO depositado sobre sua superfície, na faixa de 350 - 500 nm. Portanto, considerando a temperatura no estágio de tratamento térmico, mesmo utilizando substratos que parecem intactos após esse processo, íons do vidro podem ser capazes de se difundir até micrômetros de comprimento através do FTO atingindo a camada fotoabsorvedora, efeito que não deve ser negligenciado.

Ao realizar buscas avançadas nas principais bases de dados de pesquisa científica (*Scopus*, *Web of Science* e Periódicos CAPES) utilizando palavras chave como “FTO”, “*ion diffusion*”, “*self diffusion*”, “*unintentional doping*”, “*unintentional modification*” “*photocatalysis*” e “*tin diffusion*” inúmeros trabalhos são encontrados (>200), sempre relacionados a difusão de Sn da camada de FTO. Ao limitar a busca adicionando palavras como

“glass”, “photocatalysis”, “Si diffusion” e “Ca diffusion” um único trabalho foi encontrado [98] e ao limitar a busca com a palavra “hematite” apenas trabalhos relacionados a difusão não intencional de íons de estanho do FTO foram encontrados.

É um tanto anômalo que, apesar da conhecida tendência dos substratos contaminarem a camada fotocatalítica quando aquecidos [98], [99] poucos estudos abordem tal contaminação. Esse fenômeno pode ser importante sobretudo para materiais semicondutores em PEC, uma vez que os íons difundidos do substrato podem afetar o intervalo de bandas e, logo, o desempenho final do material. No entanto, os efeitos da contaminação não intencional de íons do substrato de vidro em fotoeletrodos de hematita raramente foram relatados, exceto pelas contribuições de Sn da camada de FTO como citado anteriormente, revelando a necessidade de estudos focados nessa temática.

### 2.5.3 Camada tampão

Considerando os desafios trazidos nas seções anteriores relacionado ao contato traseiro este estudo avalia ainda uma estratégia amplamente utilizada como tentativa de otimização dessa (interface FTO/fotoabsorvedor). Descobertas sugerem que as camadas interfaciais (29) entre o fotoabsorvedor e o FTO podem desempenhar um papel decisivo nas propriedades de transporte do fotoeletrodo [100]. A chamada camada tampão vem sendo investigada na literatura associada a ganhos de performance PEC de fotoeletrodos de hematita suportado por substratos de FTO [101], o que sugere que a integração de uma camada tampão é um caminho promissor de engenharia de dispositivos. A adição de uma camada ultrafina de óxido entre a camada condutora e a fotoabsorvedora otimiza o contato traseiro ao mitigar a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados [11], [12], [31], [54], [55].

A importância das camadas tampão no desempenho fotoeletroquímico especialmente em fotoanodos de hematita sobre substrato de FTO é demonstrada em muitos exemplos, como  $\text{TiO}_2$  [102],  $\text{SnO}_2$  [101], [103] e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11], [12]. Contudo, os resultados benéficos da camada tampão para fotoanodos de hematita têm estado em debate ao quanto ao seu papel no aumento da dopagem de elétrons no filme de hematita [11], [104].

Essa camada pode ser ainda benéfica ao inibir a difusão de íons do FTO para o fotoabsorvedor, assim como discutido em estudos recentes desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa que trazem uma camada tampão de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como uma alternativa viável para melhorar o desempenho fotoeletroquímico de fotoeletrodos de hematita suportados em substrato de vidro/FTO [12]. A escolha destes materiais especificamente é interessante

devido a sinergia entre o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Portanto, este estudo buscou investigar ainda qual o papel de uma camada tampão, estratégia amplamente empregada na fabricação de fotoeletrodos, na difusão de íons do vidro do substrato para o fotoabsorvedor de hematita.

Levando em consideração os pontos elencados nesta revisão bibliográfica este estudo sistemático avaliou o impacto da potencial difusão de íons provenientes de substratos de vidro comercial recobertos por FTO nas propriedades do fotoabsorvedor de hematita fabricado a partir da rota de síntese PPS, selecionada propositalmente para este estudo por envolver maior número de tratamentos térmicos para a fabricação dos fotoeletrodos, o que pode resultar em uma generalização das conclusões obtidas aqui. O efeito benéfico e/ou prejudicial que pode ser causado pela difusão de íons do vidro comercial foi avaliado nas propriedades químicas, elétricas e eletroquímicas dos substratos em cada etapa da síntese. Além disso, a estratégia amplamente utilizada de fabricar uma camada tampão entre o FTO e o fotoabsorvedor foi investigada quanto ao seu papel na mitigação da potencial difusão de íons dos substratos. A adição intencional de íons presentes no vidro foi proposta para compreensão aprofundada de como eles poderiam afetar o desempenho fotoeletroquímico e a reprodutibilidade da metodologia de fabricação empregada. Detalhes sobre a metodologia utilizada e resultados obtidos estão dispostos nas seções seguintes.

A primeira parte do estudo foi focada fundamentalmente na difusão de íons do vidro para o FTO. Já na segunda parte, o estudo de caso conduzido com a fabricação de fotoeletrodos de hematita, focou na difusão de íons do substrato (conjunto vidro/FTO) para a camada de hematita. Concomitantemente, o efeito de uma fina camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  foi investigado para obter informações adicionais sobre os efeitos da potencial difusão de elementos dos substratos (vidro/FTO) selecionados. A terceira parte deste estudo foi a adição intencional de íons do substrato na camada de hematita para uma compreensão aprofundada de como estes componentes poderiam afetar o desempenho fotoeletroquímico final e a reprodutibilidade da metodologia de fabricação empregada.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral**

Entender o impacto da difusão de íons do substrato de vidro/FTO no desempenho fotoeletroquímico final de fotoeletrodos de hematita obtidos pela rota de síntese por precursores poliméricos (PPS).

#### **3.2 Específicos**

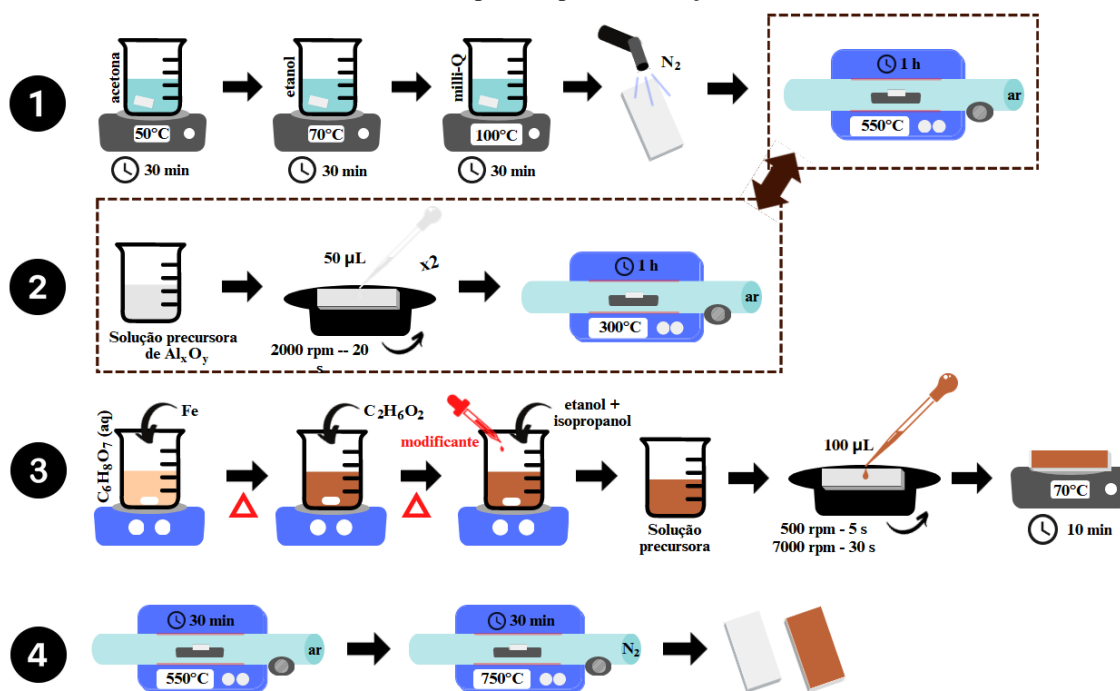
- Parte 1: Identificar os íons do vidro que podem ser difundidos para a camada do FTO durante o processo de síntese do fotoeletrodo pela rota PPS.
- Parte 2: Identificar os íons do substrato (vidro/FTO) que podem ser difundidos para a camada de hematita durante o processo de síntese do fotoeletrodo pela rota PPS.
- Avaliar o papel de uma camada tampão (bloqueadora) de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , na mitigação da difusão de íons do substrato (vidro/FTO) para a superfície da hematita.
- Adicionar intencionalmente íons do substrato na síntese da hematita para entender o real efeito da possível difusão destes íons na performance PEC final.
- Compreender a importante controvérsia da literatura do efeito da dopagem intencional e não intencional no desempenho final dos fotoeletrodos de hematita.

## 4. EXPERIMENTAL

A rota de síntese PPS foi selecionada propositalmente para este estudo por envolver mais etapas de tratamentos térmicos durante a fabricação dos fotoeletrodos. Para a investigação inicial, do efeito dos processos envolvidos na síntese diretamente na camada do FTO e na sua interface com o vidro, a fabricação do fotoabsorvedor é simulada nos substratos (parte 1). Concomitantemente, o papel de uma camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  sobre a camada de FTO é avaliado. Então, a fabricação de fotoeletrodos de hematita pura (parte 2) e intencionalmente modificada com os potenciais íons que podem difundir do substrato até o fotoabsorvedor (parte 3) são propostas como materiais modelos. Uma série de caracterizações foi realizada em cada etapa deste estudo a fim de compreender os efeitos que os processos de tratamentos térmicos estavam provocando nas propriedades físicas, químicas, elétricas e eletroquímicas dos substratos e fotoeletrodos fabricados.

**Figura 6.** Esquema da metodologia experimental. **Etapa 1:** processo de limpeza dos substratos de vidro/FTO.

**Etapa 2:** Deposição da camada de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ . Ao submeter ao passo 2, o tratamento térmico do passo 1 é automaticamente excluído. **Etapa 3:** síntese e deposição do filme precursor de hematita. **Etapa 4:** sequência de tratamentos térmicos aplicada para finalização do fotoeletrodo.



A Figura 6 esquematiza as etapas da metodologia experimental utilizada neste estudo. A etapa 1 traz o processo de limpeza dos substratos; a etapa 2 a fabricação da camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ ; a etapa 3 a síntese da solução polimérica de hematita e a etapa 4 os tratamentos térmicos empregados para finalizar a fabricação de fotoabsorvedores. A seguir, tem-se os métodos adotados em cada etapa.

#### 4.1 Etapa 1: Limpeza dos substratos

Substratos comerciais de vidro/óxido condutor transparente (TCO), consistindo de aproximadamente 1 mm de vidro aluminoborosilicato (ABS) ou quartzo (QTZ) revestido com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, fórmula química  $\text{F:SnO}_2$ ), foram adquiridos da Solaronix SA. A camada de FTO tem uma espessura de aproximadamente 450 nm selecionada majoritariamente na tentativa de barrar a potencial difusão de íons do vidro para a camada fotoabsorvedora. Os substratos foram recebidos do fabricante em placas de 10 x 10 cm e posteriormente cortados em pedaços de 2 x 1 cm para uso em laboratório seguido de um rigoroso processo de limpeza. Os substratos passaram por um tratamento sequencial, iniciando com uma imersão de 30 min em acetona a aproximadamente 50 °C, seguido de mais 30 min de imersão em etanol a cerca de 70 °C. Posteriormente, foram imersos em água milli-Q (resistividade =  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) a aproximadamente 100 °C por 30 min. Finalmente, um fluxo de gás  $\text{N}_2$  foi usado para secar os substratos. Este processo de limpeza foi adotado devido ao método de síntese escolhido para fabricar a camada tampão e os fotoeletrodos de hematita. Para completar a etapa de limpeza e condicionamento do substrato para o crescimento do fotoabsorvedor, foi realizado um tratamento térmico subsequente a 550 °C por 1 h em ar (forno de tubo horizontal Lindberg/Blue M Mini-Mite™, modelo TF 55035A) (etapa 1, Figura 6). Este tratamento térmico no estágio final de limpeza foi substituído quando a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  foi depositada.

#### 4.2 Etapa 2: Fabricação da camada tampão de $\text{Al}_x\text{O}_y$

Para fabricação da camada tampão, foi preparada uma dissolução de acetilacetato de alumínio ( $\text{Al}(\text{acac})_3$ , Alfa Aesar) (0,01 M) em etanol absoluto [12]. O intuito era que o álcool da solução evaporasse rapidamente após sua deposição sobre a superfície do FTO. Assim, 50  $\mu\text{L}$  da solução precursora de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  foram depositados por revestimento de rotação nos



substratos de vidro/FTO a 2000 rpm por 20 segundos. Este procedimento foi repetido duas vezes para tentar garantir uma cobertura uniforme, seguido de tratamento térmico (forno de tubo horizontal Lindberg/Blue M Mini-Mite™, modelo TF 55035A) a 300 °C por 1 h em ar conforme ilustrado na etapa 2 (Figura 6). A camada tampão costuma ser uma estratégia para evitar a difusão de íons do substrato antes do crescimento da camada fotoativa.

### 4.3 Etapa 3: Fabricação da camada fotoabsorvedora de hematita

Para a fabricação dos fotoeletrodos de hematita preparou-se uma solução típica de precursor polimérico, conforme descrito na Figura 6 (etapa 3), que envolve a dissolução de um ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ , Synth,  $\geq 99\%$ ) em água mili-Q sob agitação contínua para atingir a dissolução completa. Em seguida, nitrato de ferro (III) ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , Sigma-Aldrich, 98%) foi adicionado à solução e agitado até a dissolução completa. A mistura foi então aquecida a uma faixa de temperatura de 60-70 °C e etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ , Synth) foi posteriormente incorporado. A solução foi mantida a 60-70 °C por 30 min para garantir a completa homogeneização dos precursores. Em seguida, a solução foi aquecida à aproximadamente 65 °C para concentrar até reduzir seu volume inicial em 50% e deixada resfriar até 25 °C. Por fim, uma alíquota de 2,5 mL foi retirada e diluída em 750  $\mu$ L de etanol anidro (Merck, 99,9%) e 500  $\mu$ L de álcool isopropílico (Synth, 99,5%) sob agitação contínua por 15 min.

Este procedimento foi replicado para sintetizar os fotoeletrodos de hematita intencionalmente modificados com íons  $Al^{3+}$  [acetilacetato de alumínio ( $Al(acac)_3$ , Alfa Aesar)],  $Si^{4+}$  [tetraetil ortossilicato (TEOS, Alfa Aesar)],  $Sn^{4+}$  [cloreto de estanho ( $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ , Sigma Aldrich, 98%)] e  $Ca^{2+}$  [cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ , Sigma Aldrich, 93%)]. Uma alíquota do íon modificante previamente preparado em etanol anidro (Merk, 99,9%) foi adicionado à solução precursora de  $Fe^{3+}$  durante a etapa 3 (Figura 6) para atingir concentrações de 0,1% e 1% mol/mol em relação ao  $Fe^{3+}$ . Os fotoeletrodos foram depositados por revestimento de rotação onde 100  $\mu$ L de solução do precursor polimérico de hematita original ou modificada foram espalhadas sobre o FTO e posteriormente rotacionados a 500 rpm por 5 segundos, seguido por rotação de alta velocidade a 7000 rpm por 30 segundos. Após a deposição, o FTO revestido foi seco a aproximadamente 70 °C por 10 min.

#### 4.4 Etapa 4: Tratamentos térmicos

A última etapa da preparação do fotoeletrodo via solução precursora polimérica é o tratamento térmico que segue a sequência ilustrada na Figura 6 (etapa 4) e detalhada na Tabela 1. Além do tratamento térmico empregado no processo de limpeza, são necessários dois tratamentos adicionais. O primeiro consiste em submeter o material a 550 °C por 30 min em ar (forno tubular horizontal Lindberg/Blue M Mini-Mite™, modelo TF 55035A) para promover eliminação do material orgânico, transição de fase e cristalização. O segundo tratamento térmico a 750 °C por 30 min em fluxo de N<sub>2</sub> (corporação OTF-1200X-50-SL-UL-MTI) foi empregado visando a ativação da superfície dos fotoeletródos, mitigação de defeitos morfológicos e possível formação de vacâncias.

**Tabela 1.** Substratos comerciais de vidro FTO, fotoeletródos de hematita originais e modificados e condições de tratamento térmico.

Amostra	Tratamento térmico		
	Temperatura	Tempo	Atmosfera
ST	-	-	-
3T			
H	550 °C	60 min	ar
HA10,1			
HA11	550 °C	30 min	ar
HCa0,1			
HCa1			
HSi0,1			
HSi1	750 °C	30 min	N <sub>2</sub>
HSn0,1			
HSn1			
Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	300 °C	60 min	ar
Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -H	550 °C	30 min	ar
	750 °C	30 min	N <sub>2</sub>
ST	-	-	-
3T	550 °C	60 min	ar
H	550 °C	30 min	ar
HCa0,1			
HCa1	750 °C	30 min	N <sub>2</sub>
Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	300 °C	60 min	ar
Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -H	550 °C	30 min	ar
	750 °C	30 min	N <sub>2</sub>

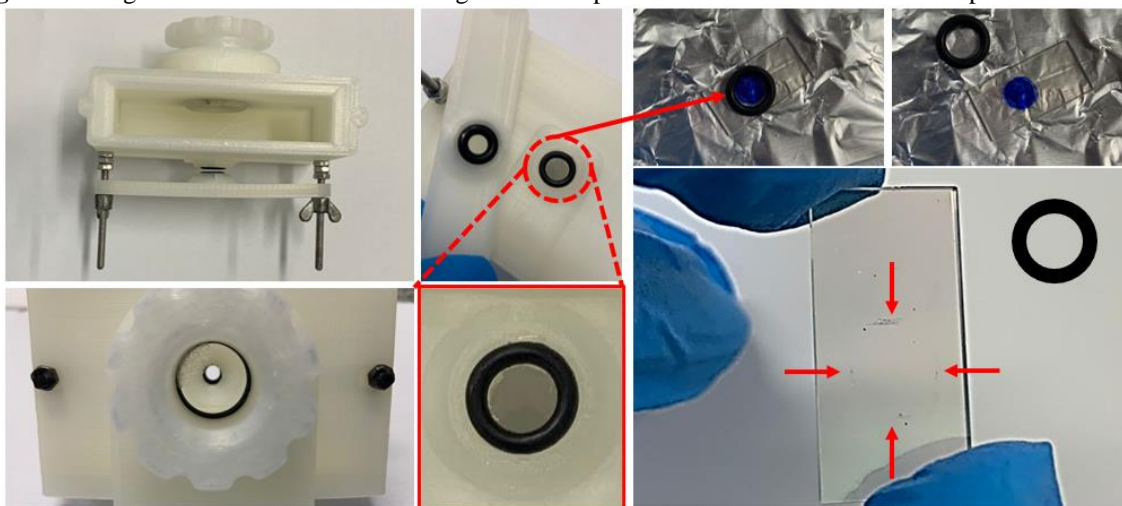
Os parâmetros do primeiro e segundo tratamentos térmicos foram determinados com base na análise termogravimétrica para garantir a completa remoção do material orgânico e a formação da fase hematita. O tratamento térmico final, realizado em alta temperatura e curta duração, foi selecionado com base em descobertas recentes de nosso grupo, que indicaram que

ele oferece ótima ativação de superfície e produz propriedades fotoeletroquímicas superiores [62]. Vale enfatizar que as amostras ST, 3T e  $\text{Al}_x\text{O}_y$  são os substratos como recebidos (ST) que passam pelas etapas de tratamentos térmicos da fabricação dos fotoeletrodos, ou seja, a camada fotoabsorvedora (etapa 4, Figura 6) não é depositada nesses casos, onde o foco é justamente a difusão de íons do vidro para a superfície do FTO.

## 4.5 Caracterizações

Levando em conta a aplicação final dos materiais deste estudo, as caracterizações foram realizadas preferivelmente nas áreas de contato das amostras com o eletrólito nas células fotoeletroquímicas, como exemplificado na Figura 7. Além disso, sempre que possível foram medidas triplicatas e diferentes áreas de uma mesma amostra para um resultado mais confiável.

**Figura 7.** Imagens da célula PEC e metodologia utilizada para demarcar a área da amostra exposta ao eletrólito.



### 4.5.1 Espectroscopia na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-vis foi realizada para obter análises de transmitância dos substratos e fotoeletrodos. As medidas foram feitas em um espectrofotômetro SHIMADZU UV-3600 Plus, acoplado a uma esfera integradora, de 800 – 220 nm, intervalo de 0,01 s e largura de fenda de 5 nm. A transmitância é obtida pela relação

$$T = I / I_0 \quad (\text{Eq. 2})$$

onde,  $I_0$  é a intensidade de radiação que incide na amostra e  $I$  é a intensidade de radiação transmitida pela amostra.

#### 4.5.2 Difração de raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para obter informações sobre a estrutura cristalina dos substratos. As medidas foram realizadas em um D8 Advance ECO – Bruker AXS usando uma configuração padrão (geometria Bragg-Brentano) para filmes finos, com uma faixa angular de  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$ , tempo de passo de 18,0 s e radiação incidente  $K\alpha$ -Cu ( $h\nu = 8,04$  keV). A identificação de fase cristalina foi determinada a partir dos padrões arquivados na JCPDS.

Os parâmetros da rede foram calculados através de um software livre (*CellCalc*), utilizando as distâncias interplanares ( $d$ ) obtidas pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 3})$$

onde,  $n$  é um número natural,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano; e os índices de Miller obtidos pelo tratamento de dados dos difratogramas.

Para conhecer o plano cristalino de crescimento preferencial, tomou-se como base o cálculo do fator de Lotering ( $F_L$ ):

$$F_L = P - P_0 / 1 - P_0 \quad (\text{Eq. 4})$$

onde,  $P$  é a relação de intensidades dos picos do difratograma e  $P_0$  é análogo à  $P$ , porém calculado para os planos cristalinos da ficha cristalográfica utilizada (JCPDS). O maior valor de  $F_L$  indica a orientação preferencial.

O tamanho de cristalito ( $T_c$ ) foi obtido pela equação de Scherrer:

$$T_c = k\lambda / FWHM\cos\theta \quad (\text{Eq. 5})$$

onde,  $k$  é o fator de forma, parâmetro que varia conforme a morfologia do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $FWHM$  é a largura à meia altura do pico e  $\theta$  o ângulo de Bragg da reflexão.

#### 4.5.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Para análises químicas de superfície, a espectroscopia de XPS foi realizada em um Thermo Scientific, K-alfa com radiação Al K $\alpha$  ( $\lambda = 1,48 \text{ \AA}$ ), foco de 300  $\mu\text{m}$ , passo de 0,1 eV e período de 10 s para os espectros de alta resolução. Essa técnica de caracterização é baseada na energia cinética ( $E_c$ ) do fotoelétron excitado pela energia de radiação incidente ( $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  a frequência do fóton incidente) na amostra

$$E_c = h\nu - E_L - \phi \quad (\text{Eq. 6})$$

onde,  $E_L$  é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e  $\phi$  é a função trabalho do espectrômetro, fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido. Os dados obtidos por análise de XPS foram processados pelo software *Avantage Data System Thermo Scientific™*, onde a quantificação do teor elementar foi obtida a partir da integral dos picos de alta resolução.

#### 4.5.4 Resistividade de 4 pontas

Para obter informações sobre a resistividade elétrica geral dos substratos a medida de 4 pontas foi realizada em um Ossila Four-Point Probe System com distância entre ponteiros ( $s$ ) de 1,27 mm. Os resultados obtidos são a média de 5 áreas medidas em cada substrato. Como  $s$  é mantido constante, a resistividade ( $\rho$ ) é dada por

$$\rho = 2\pi s V / i \quad (\text{Eq. 7})$$

onde,  $V$  é a tensão medida e  $i$  a corrente injetada.

#### 4.5.5 Microscopia de força atômica (AFM)

Para obter informações sobre a topografia das superfícies, a microscopia de força atômica foi realizada em um NX-10 (PARK SYSTEMS, Suwon, Coréia), operando em configuração contato intermitente à temperatura ambiente e com uma área de varredura de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  com 512 por 512 pixels. Dados processados utilizando o software *Gwyddion*.

#### 4.5.6 Microscopia de força atômica condutiva (c-AFM)

Para análises de condutividade elétrica local, o AFM condutivo foi realizado em um NX-10 (PARK SYSTEMS, Suwon, Coréia) por sonda de silício revestida Pt/Ir PPP-EFM (NanoSensors, Neuchâtel, Suíça) em modo contato, com força constante nominal de 50 nN, potencial aplicado de 1 ou 5 V com resistor de  $1\text{G}\Omega$  o que limita a corrente à 1 ou 5 nA, respectivamente. Os dados obtidos foram processados utilizando o software *Gwyddion*.

#### 4.5.7 Voltametria cíclica (CV)

Com o intuito de investigar o contato FT/eletrólito, a voltametria cíclica foi realizada na ausência de luz. Foi utilizada uma configuração de célula de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e um contra eletrodo de platina. Uma solução de ferrocianeto de potássio  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (10mM) em KOH (1M) foi utilizada como eletrólito. Os voltamogramas cíclicos foram registrados com potencial aplicado de  $-0,6 - 0,8 \text{ V}_{\text{REF}}$  e velocidade de varredura ( $k_v$ ) de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . E o cálculo da capacitância ( $C_p$ ) foi obtido através da equação

$$C_p = A / 2k_v m \Delta V \quad (\text{Eq. 8})$$

onde,  $A$  é a área do voltamograma, obtida a partir da integral da curva CV,  $m$  a massa ativa, obtida através da área em contato com o eletrólito e  $\Delta V$  o intervalo de potencial.

#### 4.5.8 Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM)

A análise por microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) foi realizada em um JEOL JEM 2100F com espectroscopia de dispersão de energia (EDS) Oxford SDD X-

Max 80 mm<sup>2</sup> para obter informações sobre a composição química na interface substrato/fotoabsorvedor. Os dados de EDS foram gerados simultaneamente com aquisição de tempo de pixel de 0,3 s e tamanho de sonda de 0,7 nm.

#### *4.5.9 Voltametria de varredura linear (LSV)*

Para as medidas de voltametria de varredura linear utilizou-se a configuração de célula fotoeletroquímica de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e um contra eletrodo de platina. Para medições de LSV, utilizou-se NaOH 1,0 M (pH 13,6) como solução eletrolítica e uma lâmpada Xe de 450 W (Osram, livre de ozônio) equipada com um filtro global AM 1,5 usado para as medições sob iluminação solar simulada de 100 mW cm<sup>-2</sup>.

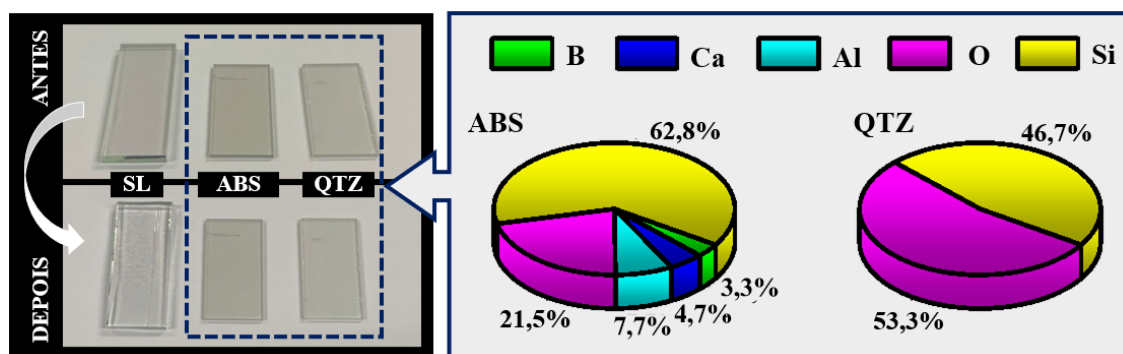
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este estudo foi dividido em três etapas. A Parte 1 tem o objetivo de avaliar a difusão de íons do vidro para o FTO promovida pelos tratamentos térmicos da síntese PPS nos substratos selecionados e investigar o papel da camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  sobre o FTO. A Parte 2 está focada na difusão de íons entre as camadas do fotoeletrodo através de um estudo de caso com a fabricação de fotoeletródos de hematita pura e com a camada tampão proposta. Por fim, a Parte 3 traz uma análise do real impacto que a possível difusão de íons do substrato para o fotoabsorvedor pode apresentar através da adição intencional destes elementos à solução precursora.

### 5.1 Parte 1: Substratos

Em um primeiro momento, um teste adicional foi proposto para comparar a tolerância a temperatura do vidro comum soda-lime (SL, ~1,5 mm de espessura) aos de aluminoborosilicato (ABS, ~1 mm de espessura) e quartzo (QTZ, ~1 mm de espessura) utilizados nesse estudo. Assim, os três foram submetidos aos processos de tratamentos térmicos propostos: 550 °C por 1 h em ar, 550 °C por 30 min em ar e 750 °C por 30 min em  $\text{N}_2$ . Prontamente, o substrato de vidro SL se demonstrou enrugado e com trincas, enquanto o ABS e o QTZ permaneceram com sua conformidade intacta visualmente (Figura 8, à esquerda).

**Figura 8.** Esquerda: imagens dos substratos de vidro soda-lime (SL), aluminoborosilicato (ABS) e quartzo (QTZ) como recebidos (antes) e após os 3 processos de tratamentos térmicos da síntese por precursores poliméricos (depois). Direita: Composição nominal dos vidros comerciais aluminoborosilicato (ABS) e quartzo (QTZ) determinadas por análise de espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).



O que nos levou a seguir apenas com estes dois últimos para nosso estudo. Assim, a fim de conhecer a composição nominal do vidro e se certificar dos íons que poderiam difundir para

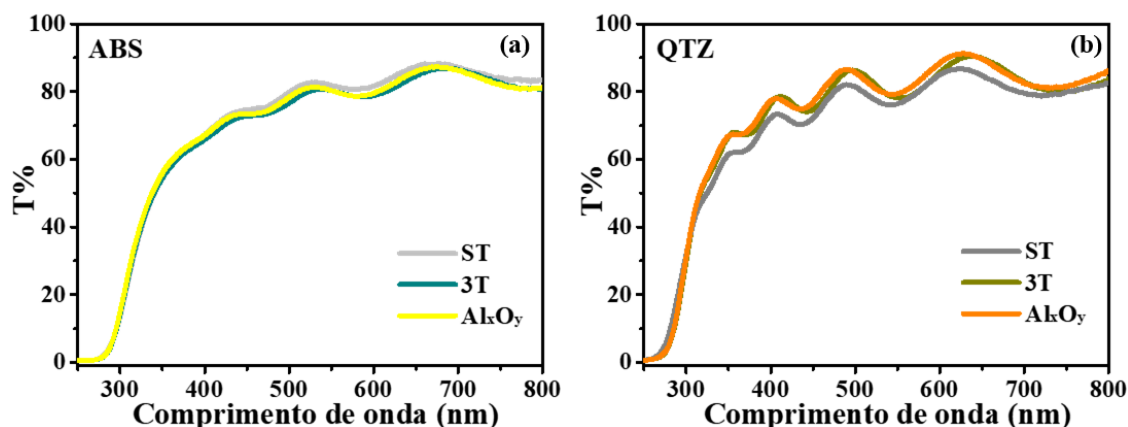


as outras camadas durante o processo de fabricação dos fotoeletrodos, a análise por Espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) foi realizada para os vidros de ABS e QTZ (Figura 8, à direita). Para o vidro ABS foram identificados 62,8% de Si, 21,5% de O, 7,7% de Al, 4,7% de Ca e 3,3% de B, e para o QTZ 53,3% de O e 46,7% de Si. Como pode ser notado, o QTZ é um composto mais puro que o ABS. Além dos elementos já esperados no ABS, Al, B, Si e O, foi identificado neste vidro também uma quantidade considerável de  $\text{Ca}^{2+}$  (4,7%).

### 5.1.1 UV-vis

Medições ópticas foram realizadas nos substratos ABS e QTZ antes (ST) e depois dos tratamentos térmicos (3T) para monitorar qualquer possível mudança nas propriedades de transmitância decorrentes dos processos em elevadas temperaturas. Os espectros de transmitância obtidos estão dispostos na Figura 9<sup>a</sup> para o substrato ABS e 9b para o substrato QTZ.

**Figura 9.** Espectros de transmitância para o substrato de vidro (a) ABS e (b) QTZ como recebido (ST), como recebido após três tratamentos térmicos consecutivos (3T) e como recebido revestidos com camada tampão após três tratamentos térmicos consecutivos ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ).



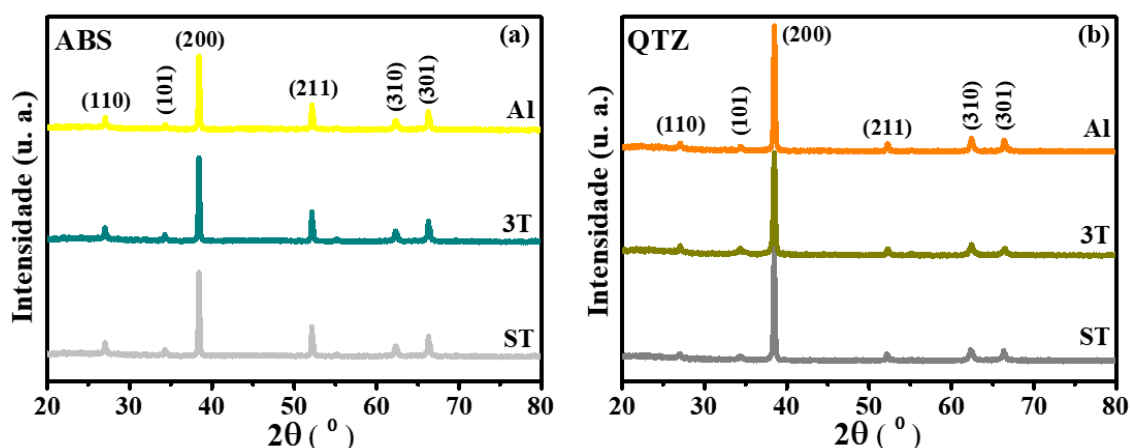
Os resultados indicaram uma transmitância superior a 80% para ambos os substratos ABS e QTZ, condizente com as informações fornecidas pelo vendedor. Um espectro de transmissão típico do óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi observado em ambos os substratos como recebidos (ST) e permaneceu constante após ser submetido a essas (três) condições de tratamento térmico (3T), simulando a preparação do fotoabsorvedor. O mesmo perfil de absorção foi observado quando os substratos receberam a camada tampão  $\text{Al}_x\text{O}_y$  sobre

a superfície do FTO ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ). Verificamos então que os tratamentos térmicos e a camada de alumínio proposta não interferem nas propriedades de transmitância dos substratos.

### 5.1.2 XRD

A análise por difração de raios-X foi realizada a fim de se obter informações sobre a estrutura cristalina dos substratos e compreender qual o efeito dos tratamentos térmicos e da camada tampão nessa propriedade. Os dados foram normalizados em relação ao pico mais intenso (200) e os difratogramas resultantes obtidos para cada substrato estão expostos na Figura 10.

**Figura 10.** Difratogramas dos substratos (a) ABS e (b) QTZ como recebido (ST), como recebido após três tratamentos térmicos consecutivos (3T) e como recebido revestidos com camada tampão após três tratamentos térmicos consecutivos ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ).



Os dados de difração de raios-X para os substratos vidro/FTO como recebidos (ST) e tratados termicamente (3T) mostraram picos de difração atribuídos ao óxido de estanho cristalino ( $\text{SnO}_2$ , fase cassiterita, JCPDS nº 41-1445), sem alteração significativa. Além disso nenhuma fase adicional foi observada em relação a possível difusão de íons do substrato de vidro ou mesmo associada a camada tampão  $\text{Al}_x\text{O}_y$  adicionada sobre o FTO.

A partir dos difratogramas obtidos, estimou-se os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  e volume ( $V$ ) da célula cristalina. Calculou-se também o fator de Lotering ( $F_L$ ) pela Eq. 4, a partir do qual foi possível conhecer o plano cristalino de crescimento preferencial do FTO em cada caso, (200). O tamanho de cristalito ( $T_c$ ) também pode ser estimado a partir da Eq. 5. Todos os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 2. Tanto  $F_L$  quanto  $T_c$  são relativos ao plano de crescimento preferencial (200).

**Tabela 2.** Parâmetros de rede (a e c) volume de célula (V), fator de Lotering ( $F_L$ ) e tamanho de cristalitos (Tc) dos substratos ABS e QTZ como recebidos (ST), como recebidos submetidos aos três tratamentos térmicos propostos (3T) e como recebidos revestidos pela camada tampão  $Al_xO_y$  e com os tratamentos relacionados ( $Al_xO_y$ ). O fator de Lotering e tamanho de cristalito estão relacionados ao plano de crescimento preferencial (200).

Amostras		a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$F_L$ (%)	Tc (Å)
ABS	ST	5	3	73	37	4,9
	3T	5	3	74	30	4,7
	$Al_xO_y$	5	3	74	37	4,9
QTZ	ST	5	3	72	39	4,2
	3T	4	2	73	33	4,1
	$Al_xO_y$	5	3	72	38	4,3

Pelos resultados obtidos, notou-se que os parâmetros de rede estimados para todos permaneceram inalterados, mostrando os mesmos valores encontrados no catálogo de JCPDs. Além disso, não há mudanças substanciais no tamanho do cristalito e plano de crescimento cristalino preferencial (200) comparando substratos com e sem tratamentos térmicos. Portanto, os resultados de DRX indicam que os tratamentos térmicos e a camada tampão proposta não influenciam consideravelmente a estrutura cristalina dos substratos.

### 5.1.3 XPS

A espectroscopia XPS foi conduzida para analisar a composição química da superfície e investigar a potencial difusão de íons dos substratos comerciais de vidro/FTO durante os tratamentos térmicos. Uma vez que a técnica de XPS faz uma análise de superfície (até ~10nm de profundidade), a identificação elementar de íons do vidro por XPS indica que estes atravessaram toda a espessura do FTO (~450nm) atingindo sua superfície. Assim, as medições de XPS de alta resolução foram realizadas nos elementos identificados com base na composição nominal dos vidros determinada por ICP-OES conforme esquematizado na Figura 8. Todos os espectros foram normalizados usando o pico C 1s (284,8 eV).

A Tabela 3 traz a contribuição (%at) de cada elemento identificado por XPS após cada etapa de tratamento térmico sendo: como recebido (ST), após o primeiro tratamento térmico a 550 °C por 1h em ar (1T), o segundo a 550 °C por 30m em ar (2T) e o terceiro a 750 °C por 30 min em N<sub>2</sub> (3T). Além disso, quantificou-se também a contribuição (%at) destes mesmos elementos após a deposição da camada tampão e tratamentos relacionados ( $Al_xO_y$ ), podendo-

se notar nitidamente o efeito desta estratégia na difusão de íons do vidro para a superfície do FTO. As análises de XPS a seguir são relacionadas a Tabela 3.

**Tabela 3.** A análise quantitativa de XPS (%at) para cada elemento identificado na superfície dos substratos. Resultados passo a passo do substrato: como recebido (ST), após o primeiro tratamento térmico a 550 °C por 1h em ar (1T), o segundo a 550 °C por 30m em ar (2T) e o terceiro a 750 °C por 30 min em N<sub>2</sub> (3T). Adicionalmente, resultados obtidos após a deposição da camada tampão e tratamentos relacionados (Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>).

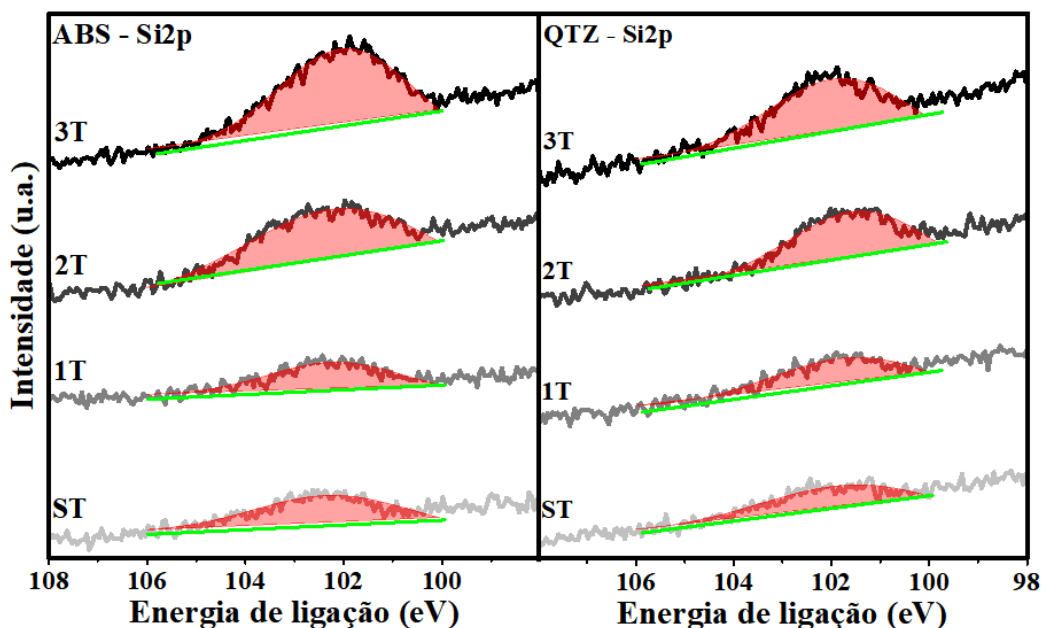
		<b>Sn 3d<sub>5/2</sub></b> (486,3 eV)	<b>Si 2p</b> (102,1 eV)	<b>Al 2p</b> (73,6 eV)	<b>Ca 2p<sub>3/2</sub></b> (346,9 eV)	<b>O 1s</b> (530,3 eV)	<b>C 1s</b> (284,8 eV)
	(%at)						
<b>ABS</b>	<b>ST</b>	25 (±2)	0,6 (±0,1)	0	0	46 (±1)	28 (±2)
	<b>1T</b>	24 (±2)	0,9 (±0,1)	0	0,9 (±0,4)	43,6 (±0,5)	28 (±2)
	<b>2T</b>	31 (±2)	1,6 (±0,3)	0	0,9 (±0,2)	54 (±2)	8 (±4)
	<b>3T</b>	34 (±1)	2,0 (±0,2)	0	1,1 (±0,2)	60,3 (±0,5)	1,6 (±0,3)
	<b>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub></b>	24,9 (±0,1)	0,8 (±0,2)	3,6 (±0,1)	0,5 (±0,1)	63 (±1)	7 (±2)
<b>QTZ</b>	<b>ST</b>	33 (±2)	0,5 (±0,1)	0	0	52 (±2)	14 (±3)
	<b>1T</b>	35 (±1)	0,8 (±0,1)	0	0	53,2 (±0,2)	9,7 (±0,7)
	<b>2T</b>	36 (±2)	1,6 (±0,2)	0	0	56 (±3)	6 (±3)
	<b>3T</b>	37 (±1)	2,4 (±0,2)	0	0	58,5 (±0,6)	2,1 (±0,6)
	<b>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub></b>	24,7 (±0,1)	1,3 (±0,2)	4,6 (±0,1)	0	67 (±1)	2,2 (±0,9)

A análise XPS dos substratos como recebidos (ST) não mostrou nenhuma contribuição atômica (%at) de Al<sup>3+</sup> e Ca<sup>2+</sup> na superfície dos substratos. Espectros Si 2p e Sn 3d de alta resolução obtidos a partir do substrato como recebido (ST) encontraram alguns traços de ambos os elementos no ABS e no QTZ. Os espectros de Si 2p exibiram um único pico centralizado em uma energia de ligação de 102,1 eV, consistente com valores relatados na literatura [105], [106], indicando a presença de silicatos em todos os substratos. Os espectros Sn 3d mostraram dubletos centralizados em torno de 486,3 eV e 494,6 eV, consistentes com a literatura. Esta análise mostra 0,6% (±0,1) e 0,5% (±0,1) de Si<sup>4+</sup> e 25% (±2) e 35% (±2) de Sn<sup>4+</sup> na superfície dos substratos de ABS e QTZ respectivamente. Nota-se sempre uma relação estequiométrica entre íons de Sn<sup>4+</sup> e O<sup>2-</sup>.

Após o primeiro tratamento térmico, normalmente empregado como parte do processo de limpeza no qual os substratos são tratados a 550 °C por 1 hora (1T), as medidas de XPS

mostraram um leve aumento de  $\text{Si}^{4+}$  em %at na superfície dos substratos de QTZ e ABS (de 0,6 e 0,5 a 0,9% ( $\pm 0,1$ ) e 0,8% ( $\pm 0,1$ ) respectivamente), como pode ser notado na Figura 11.

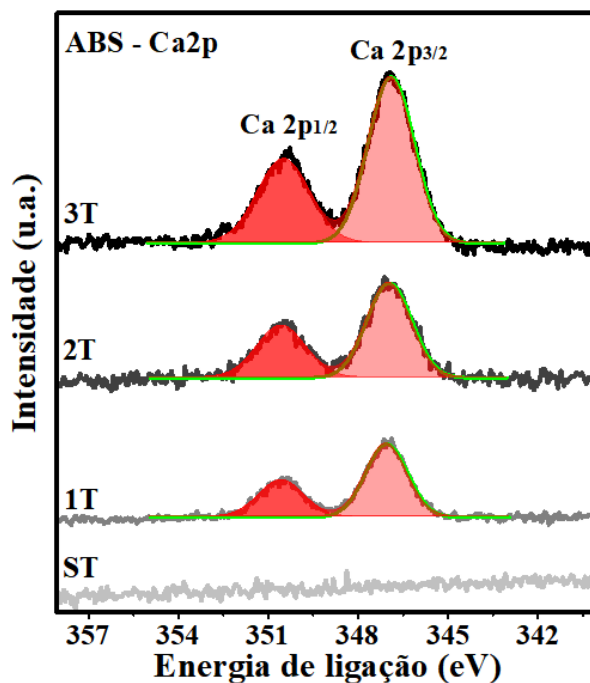
**Figura 11.** Espectros de XPS de alta resolução passo a passo dos tratamentos térmicos: substrato como recebido (ST), tratado a 550 °C por 1 h em ar (1T), 1T + tratamento térmico a 550 °C por 30 min em ar (2T), 2T + tratamento térmico a 750 °C por 30 min em atmosfera de  $\text{N}_2$  (3T), registrado na região do Si 2p dos substratos ABS (à esquerda) e QTZ (à direita).



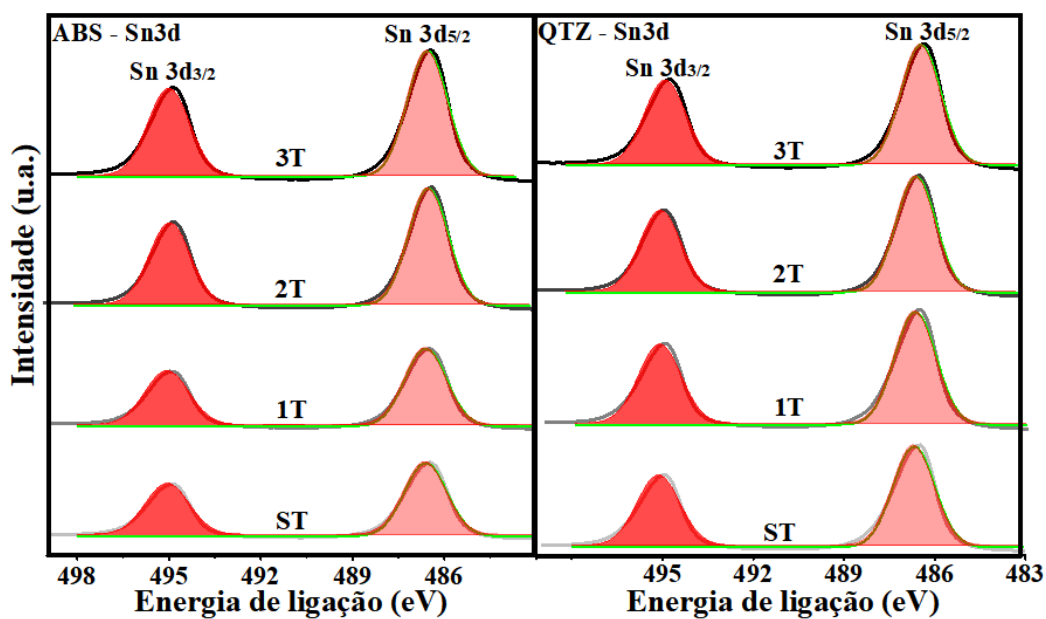
O ABS submetido a 1T também apresentou um aumento na concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  comparado ao substrato como recebido (ST), o espectro obtido para o ABS pode ser observado na Figura 12. O substrato ST não apresentava contribuição (%at) de  $\text{Ca}^{2+}$  e após 1T quantificou-se 0,9% ( $\pm 0,4$ ), sugerindo que íons de  $\text{Ca}^{2+}$  migram do vidro através de ~450 nm de espessura da camada de FTO atingindo sua superfície. Para o QTZ não foi constatado  $\text{Ca}^{2+}$  como esperado, uma vez que as análises anteriores da composição nominal dos vidros não identificou este elemento no vidro quartzo.

Curiosamente, a %at de  $\text{Sn}^{4+}$  permaneceu constante nos substratos tratados sob 1T, conforme Figura 13. Após o segundo tratamento térmico a 550 °C por 30 min (2T), a %at de  $\text{Ca}^{2+}$  do substrato ABS não mudou (Figura 12). Comparando as concentrações de  $\text{Si}^{4+}$  entre os substratos tratados em 1T e aqueles submetidos a 2T, a %at de  $\text{Si}^{4+}$  varia de 0,9% ( $\pm 0,1$ ) a 1,6% ( $\pm 0,3$ ) e de 0,8% ( $\pm 0,1$ ) a 1,6% ( $\pm 0,2$ ) para o ABS e QTZ, respectivamente (Figura 11). Uma ligeira alteração no  $\text{Sn}^{4+}$  (%at) é perceptível para o substrato ABS após 2T (Figura 13).

**Figura 12.** Espectros de XPS de alta resolução passo a passo dos tratamentos térmicos: substrato como recebido (ST), tratado a 550 °C por 1 h em ar (1T), 1T + tratamento térmico a 550 °C por 30 min em ar (2T), 2T + tratamento térmico a 750 °C por 30 min em atmosfera de N<sub>2</sub> (3T), registrado na região do Ca 2p do substrato ABS.

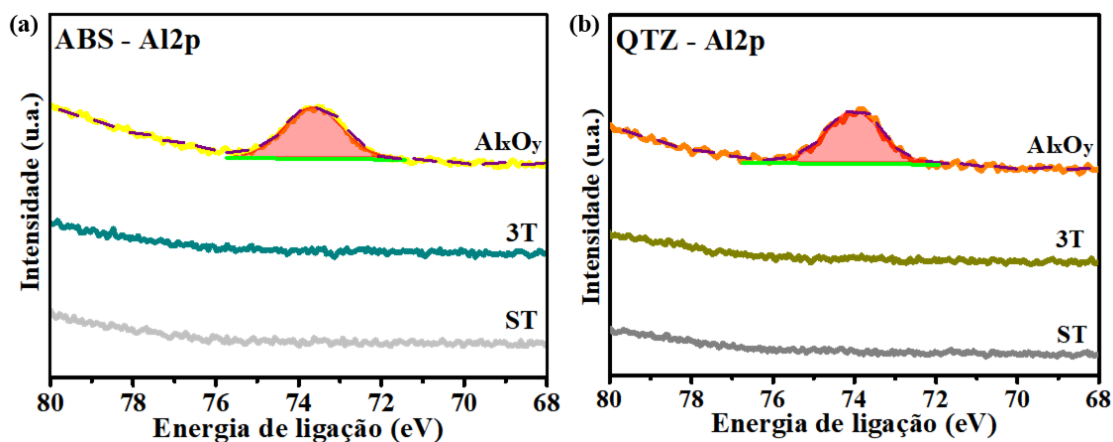


**Figura 13.** Espectros de XPS de alta resolução passo a passo dos tratamentos térmicos: substrato como recebido (ST), tratado a 550 °C por 1 h em ar (1T), 1T + tratamento térmico a 550 °C por 30 min em ar (2T), 2T + tratamento térmico a 750 °C por 30 min em atmosfera de N<sub>2</sub> (3T), registrado na região do Sn 3d dos substratos ABS (à esquerda) e QTZ (à direita).



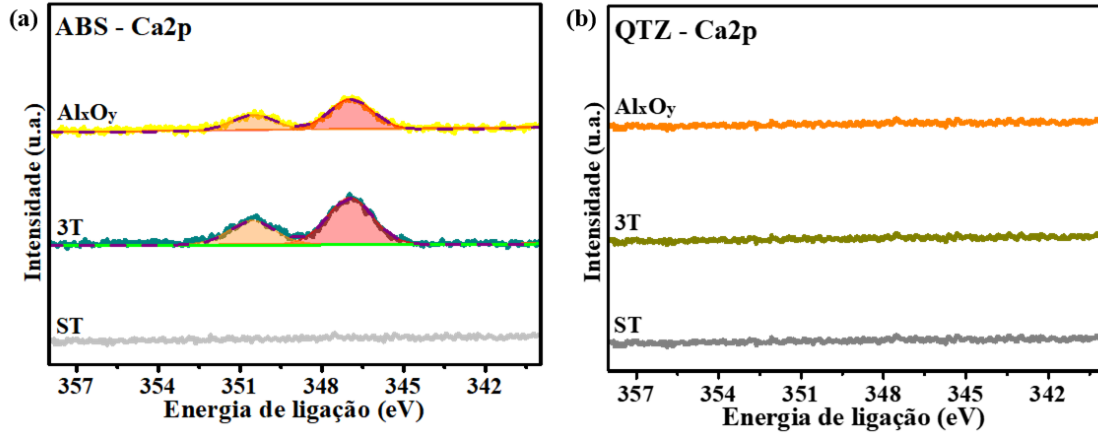
Ao submeter os substratos de ABS aos processos de tratamentos térmicos completos envolvidos na fabricação do fotoabsorvedor (3T), nenhuma evidência de migração de  $F^-$ ,  $Al^{3+}$  ou  $B^{3+}$  foi observada. A quantificação de Sn 3d mostra um %at semelhante em ABS-2T e ABS-3T, enquanto o substrato QTZ-3T não apresentou aumento em relação ao substrato QTZ-2T. Uma observação notável é a forma distinta do pico Si 2p (Figura 11) em QTZ-3T e ABS-3T, indicando a difusão de  $Si^{4+}$  do substrato de vidro para a superfície da camada do FTO. A análise do espectro de Si 2p para os substratos ABS-3T e QTZ-3T revelou um aumento perceptível em  $Si^{4+}$  (%at). O teor de  $Si^{4+}$  na superfície de FTO como recebido (ST) foi mínimo ( $\sim 0,5\%$  ( $\pm 0,2$ )), enquanto aproximadamente  $2,0\%$  ( $\pm 0,2$ ) e  $2,4\%$  ( $\pm 0,1$ )  $Si^{4+}$  em %at foram observados para os substratos ABS-3T e QTZ-3T, respectivamente. Este aumento na concentração de  $Si^{4+}$  pode ser atribuído à difusão de  $Si^{4+}$  do vidro para a superfície do FTO durante os tratamentos térmicos. Além disso, o ABS-3T exibiu um teor aproximado de  $Ca^{2+}$  de  $1,1\%$  ( $\pm 0,2$ ).

**Figura 14.** Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região Al 2p dos substratos de vidro (a) ABS e (b) QTZ revestidos com FTO, respectivamente. Cada gráfico mostra os espectros para os substratos como recebidos (ST, cinza claro para o ABS e cinza escuro para o QTZ), substratos tratados termicamente (3T, ciano para o ABS e ocre para o QTZ) e substratos cobertos com a camada tampão ( $Al_xO_y$ , amarelo para o ABS e laranja para o QTZ).

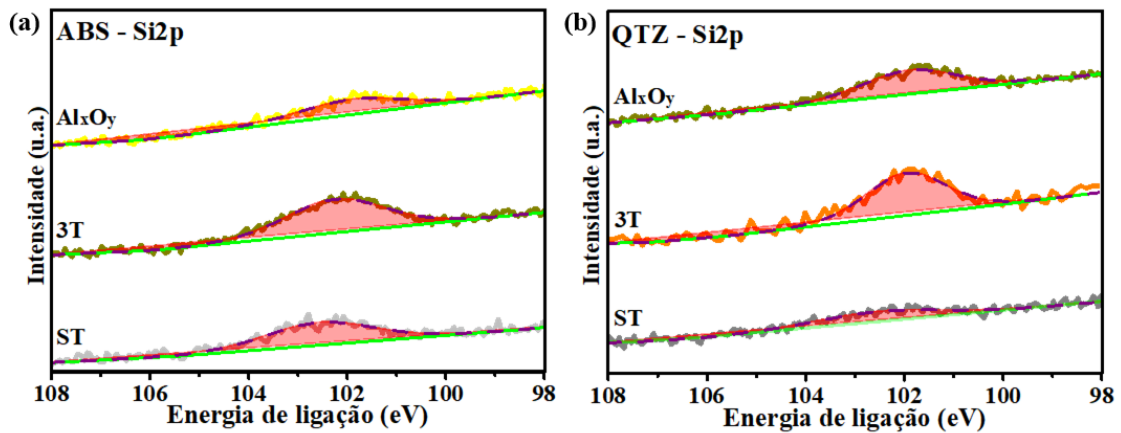


A presença de alumínio ( $Al^{3+}$ ) é observada apenas no substrato em que este íon é intencionalmente inserido através da camada tampão (Figura 14). Os substratos com a camada de  $Al_xO_y$  passaram por todo o processo de fabricação, que incluiu três tratamentos térmicos com algumas modificações aplicadas durante o primeiro tratamento térmico, conforme esquema experimental (Figura 6). O  $Al^{3+}$  (%at) calculado foi de  $3,6\%$  ( $\pm 0,1$ ) para ABS- $Al_xO_y$  e  $4,6\%$  ( $\pm 0,1$ ) para QTZ- $Al_xO_y$ . Este fato reforça que o  $Al^{3+}$  do vidro ABS não se difunde para a superfície FTO após todos os tratamentos térmicos já analisados (3T).

**Figura 15.** Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região Ca 2p dos substratos de vidro (a) ABS e (b) QTZ revestidos com FTO, respectivamente. Cada gráfico mostra os espectros para os substratos como recebidos (ST, cinza claro para o ABS e cinza escuro para o QTZ), substratos tratados termicamente (3T, ciano para o ABS e ocre para o QTZ) e substratos cobertos com a camada tampão ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ , amarelo para o ABS e laranja para o QTZ).



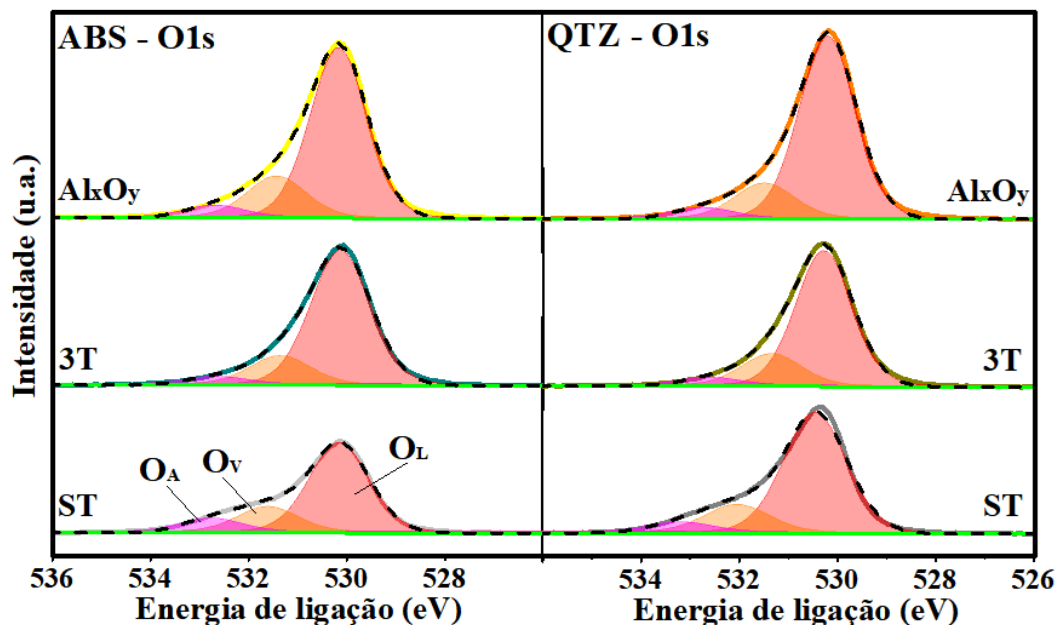
**Figura 16.** Espectros de alta resolução de espectroscopia de XPS obtidos na região Si 2p dos substratos de vidro (a) ABS e (b) QTZ revestidos com FTO, respectivamente. Cada gráfico mostra os espectros para os substratos como recebidos (ST, cinza claro para o ABS e cinza escuro para o QTZ), substratos tratados termicamente (3T, ciano para o ABS e ocre para o QTZ) e substratos cobertos com a camada tampão ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ , amarelo para o ABS e laranja para o QTZ).



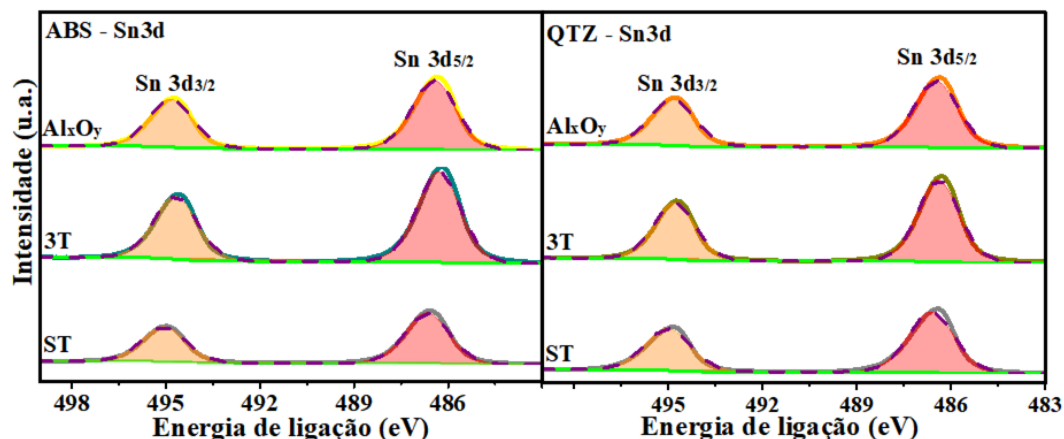
Curiosamente, a adição dessa camada tampão na superfície do FTO mostra um impacto perceptível na difusão do  $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 15). O  $\text{Ca}^{2+}$  em %at nos substratos ABS modificados com camada  $\text{Al}_x\text{O}_y$  é significativamente menor em comparação com ABS-3T (0,5% ( $\pm 0,1$ ) e 1,1 ( $\pm 0,2$ ) respectivamente), sugerindo que a difusão de íons  $\text{Ca}^{2+}$  é parcialmente bloqueada por  $\text{Al}_x\text{O}_y$ . Um comportamento semelhante é observado nos espectros de Si 2p, onde os substratos ABS- $\text{Al}_x\text{O}_y$  e QTZ- $\text{Al}_x\text{O}_y$  (Figura 16) exibem uma menor %at de  $\text{Si}^{4+}$  (0,8% ( $\pm 0,2$ ) e 1,3% ( $\pm 0,2$ ), respectivamente) do que os substratos ABS-3T e QTZ-3T.



**Figura 17.** Espectros de alta resolução de XPS obtidos nas regiões do O 1s dos substratos ABS (à esquerda) e QTZ (à direita). Cada gráfico mostra os espectros para os substratos como recebidos (ST, cinza claro para o ABS e cinza escuro para o QTZ), substratos tratados termicamente (3T, ciano para o ABS e ocre para o QTZ) e substratos cobertos com a camada tampão ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ , amarelo para o ABS e laranja para o QTZ).



**Figura 18.** Espectros de alta resolução de XPS obtidos nas regiões do Sn 3d dos substratos ABS (à esquerda) e QTZ (à direita). Cada gráfico mostra os espectros para os substratos como recebidos (ST, cinza claro para o ABS e cinza escuro para o QTZ), substratos tratados termicamente (3T, ciano para o ABS e ocre para o QTZ) e substratos cobertos com a camada tampão ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ , amarelo para o ABS e laranja para o QTZ).



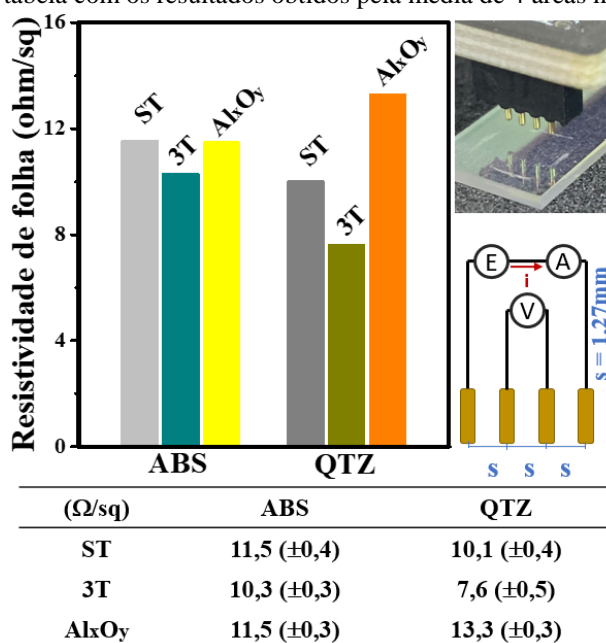
Os espectros de O 1s (Figura 17) foram deconvoluídos em três picos: o pico dominante centralizado em uma energia de ligação de 530,3 eV corresponde ao oxigênio da rede cristalina ( $\text{O}_L$ ) do  $\text{SnO}_2$ ; o pico em torno de 531,5 eV é atribuído a vacâncias de oxigênio ( $\text{O}_V$ ), e o pico em aproximadamente 532 eV indica a presença de oxigênio dos grupos OH adsorvidos ( $\text{O}_A$ ) [105].

Por fim, avaliando o impacto na contribuição do estanho, embora o sinal  $\text{Sn}^{4+}$  aumente após 3T, observou-se que esse efeito é mitigado para os substratos revestidos com a camada tampão  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (Figura 18), conforme já relatado na literatura [11]–[13].

#### 5.1.4 Resistividade de 4 pontas

Uma vez que a análise XPS identificou  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  como os íons difundidos do substrato de vidro durante o processo de fabricação do fotoeletrodo, foi essencial avaliar seu impacto direto nas propriedades elétricas dos substratos. Portanto, a medida da resistividade de folha utilizando o método de 4 pontas foi realizada para obter informações da resistividade geral dos substratos como recebidos (ST), após os tratamentos térmicos da síntese PPS (3T) e com a fabricação da camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  na superfície do FTO ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ). Os resultados obtidos estão expostos na Figura 19.

**Figura 19.** Resistividade de folha dos substratos como recebidos (ST), após tratamentos térmicos (3T) e com camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ). Na inserção, imagens da montagem experimental e configuração do equipamento. Abaixo, a tabela com os resultados obtidos pela média de 4 áreas medidas em cada substrato.



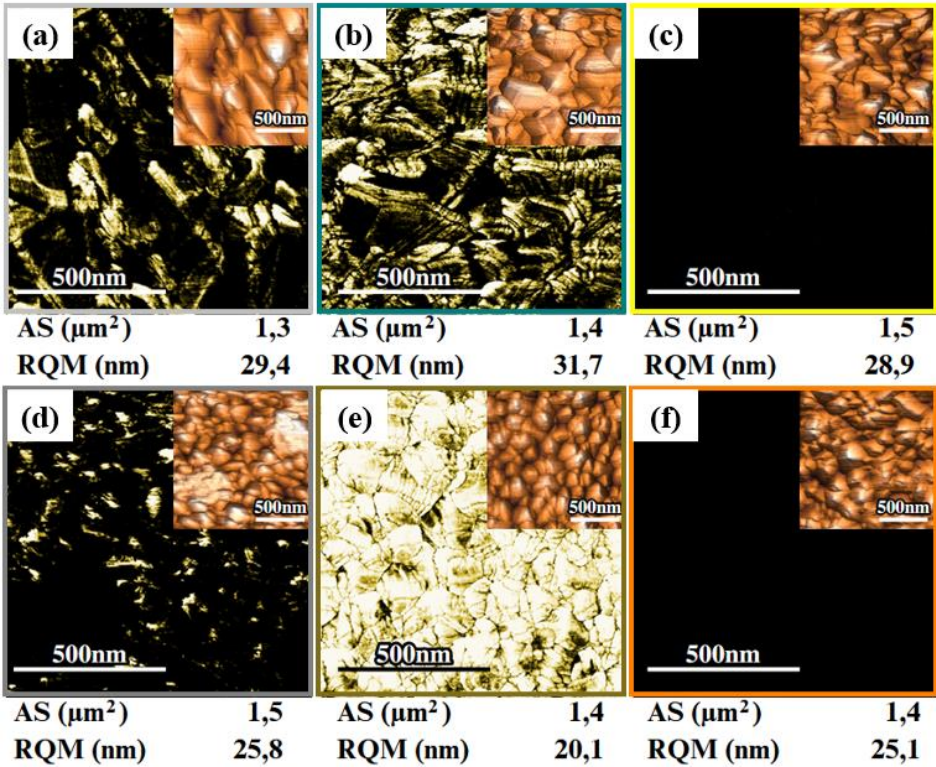
Pelos resultados obtidos pode ser observado que os substratos de ABS e QTZ como recebidos (ST) exibiram uma condutividade elétrica média de aproximadamente 10  $\Omega/\text{sq}$ , o que está de acordo com as informações fornecidas pelo vendedor. Após os três tratamentos térmicos (3T), observou-se uma diminuição da resistividade global da camada de FTO em ambos os substratos, com efeito mais pronunciado no substrato de quartzo. Esses resultados indicam que

após os tratamentos térmicos (3T), a condutividade geral do substrato é ligeiramente melhorada. Ao adicionar a camada tampão  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , observou-se um aumento na resistividade global (Figura 19) que pode ser atribuído ao efeito isolante desta camada.

5.1.5 AFM e c-AFM

Para obter informações sobre as possíveis modificações locais estruturais e elétricas na superfície do substrato, análises de microscopia de força atômica (AFM) e AFM condutivo (c-AFM) também foram realizadas e as imagens obtidas foram dispostas na Figura 20.

**Figura 20.** Imagens de microscopia de força atômica condutiva (c-AFM) dos substratos ABS (a) ST, (b) 3T e (c)  $\text{Al}_x\text{O}_y$  e QTZ (d) ST, (e) 3T e (f)  $\text{Al}_x\text{O}_y$  com suas respectivas áreas superficiais (AS) e rugosidade quadrática média (RQM) obtidos a partir da varredura topográfica de AFM (inserção). Um contraste mais claro indica maior condutividade.



As imagens AFM revelaram uma distribuição de grãos distinta da camada FTO em cada substrato recebido. Em geral, o substrato ABS como recebido exibiu uma superfície mais rugosa e heterogênea em comparação com o QTZ. As medições de c-AFM mostraram um aumento perceptível no contraste luminoso dos substratos como recebidos (ST, Figura 20a para o ABS e 18d para QTZ) para aqueles submetidos aos três tratamentos da PPS (3T, Figura 20b para o ABS e 18e para QTZ) indicando um aumento na condutividade local, consistente com

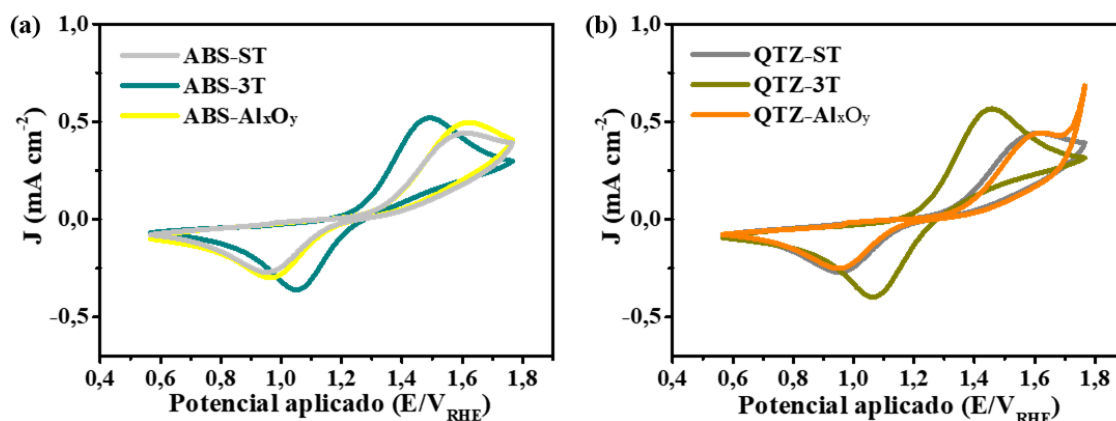
descobertas anteriores [62] e corroborando com os resultados obtidos pelas medidas de resistividade.

Após a inclusão da camada tampão  $\text{Al}_x\text{O}_y$  ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ , Figura 20c para o ABS e 20f para QTZ), uma imagem completamente escura foi obtida, sugerindo seu papel como uma camada de bloqueio. Embora essa camada modifique levemente a resistividade geral do substrato, ela influencia substancialmente a condutividade da superfície, gerando assim um efeito isolante que é vantajoso para aplicações fotoeletroquímicas, pois ajuda a minimizar a recombinação de elétrons da superfície do substrato com a solução eletrolítica, melhorando assim o desempenho da PEC.

### 5.1.6 CV

Para verificar qualquer potencial alteração na transferência de elétrons e avaliar as propriedades eletroquímicas dos substratos após os tratamentos térmicos, foram realizadas medidas de voltametria cíclica para cada substrato. Os voltamogramas obtidos estão dispostos na Figura 21.

**Figura 21.** Curvas de voltametria cíclica medidas na ausência de luz em KOH (1,0 M) contendo solução eletrolítica de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (10 mM) para os substratos como recebidos (ST), tratados termicamente (3T) e com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  e respectivos tratamentos ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) para substratos de (a) ABS e (b) QTZ.



Mudanças significativas no perfil de oxidação-redução foram observadas nos substratos submetidos aos três tratamentos (3T) em comparação com os substratos como recebidos (ST), corroborando a melhora superficial detectada nas medidas de c-AFM. Na CV, a presença de um pico anódico e catódico indica a transferência de carga entre a amostra e o eletrólito, com o hexacianoferrato de potássio atuando como mediador da transferência de elétrons. As capacitâncias totais obtida a partir da Eq. 8 estão compiladas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Capacitância calculada a partir da Eq. 8 para os substratos como recebidos (ST), com os três tratamentos térmicos da PPS (3T) e com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  e respectivos tratamentos térmicos ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) para o ABS e QTZ.

Amostra		Capacitância (F/g)
ABS	ST	$1,16 \cdot 10^{-10}$
	3T	$1,56 \cdot 10^{-10}$
	$\text{Al}_x\text{O}_y$	$1,26 \cdot 10^{-10}$
QTZ	ST	$1,16 \cdot 10^{-10}$
	3T	$1,77 \cdot 10^{-10}$
	$\text{Al}_x\text{O}_y$	$1,02 \cdot 10^{-10}$

A capacitância calculada para o ABS como recebido (ST) foi de 11,6 nF e após os tratamentos da PPS (3T) foi para 15,6 nF. No caso do substrato de QTZ, o substrato como recebido apresentava 11,6 nF e após 3T 17,7 nF. O aumento na resposta redox dos substratos 3T sugere uma melhor acomodação dos cristalitos do FTO devido a uma maior área exposta interagindo com o eletrólito [61], [96] e provavelmente influenciada pelo aumento local da condutividade observado no c-AFM. Isso indica uma tendência dos cristalitos se reorganizarem em temperaturas mais altas, resultando em uma área superficial mais ampla e homogênea no produto final [61], [96]. Uma diminuição na resposta redox foi observada no caso dos substratos revestidos com a camada tampão  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (capacitância total calculada em 12,6 nF para ABS- $\text{Al}_x\text{O}_y$  e 10,2 nF para QTZ- $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) em comparação com os substratos 3T (capacitância total calculada em 15,6 nF para ABS e 17,7 nF para QTZ). Este fenômeno também pode ser atribuído à natureza isolante da camada de óxido de alumínio de acordo com as medidas de c-AFM.

Em geral, as medições elétricas forneceram informações valiosas sobre o comportamento da condutividade elétrica do substrato durante a fabricação do fotoeletrodo com e sem a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ . Curiosamente, a resistividade geral dos substratos é levemente afetada, contudo, há modificações significativas na condutividade local destes, conforme observado nas medições de c-AFM. Essa alteração da condutividade local influencia diretamente os processos de transferência de elétrons que ocorrem na interface FTO/eletrólito. Embora esses efeitos possam não ser favoráveis em certas aplicações, eles desempenham um papel crucial no aumento da eficiência da PEC, reduzindo as perdas de elétrons. Além disso, a presença da camada tampão atua como uma barreira eficaz, mitigando efetivamente a potencial

difusão não intencional de íons do substrato e proporcionando maior controle sobre a reprodutibilidade da metodologia. Essa barreira pode preservar a integridade dos fotoeletrodos e também contribuir para a estabilidade geral e a confiabilidade do sistema.

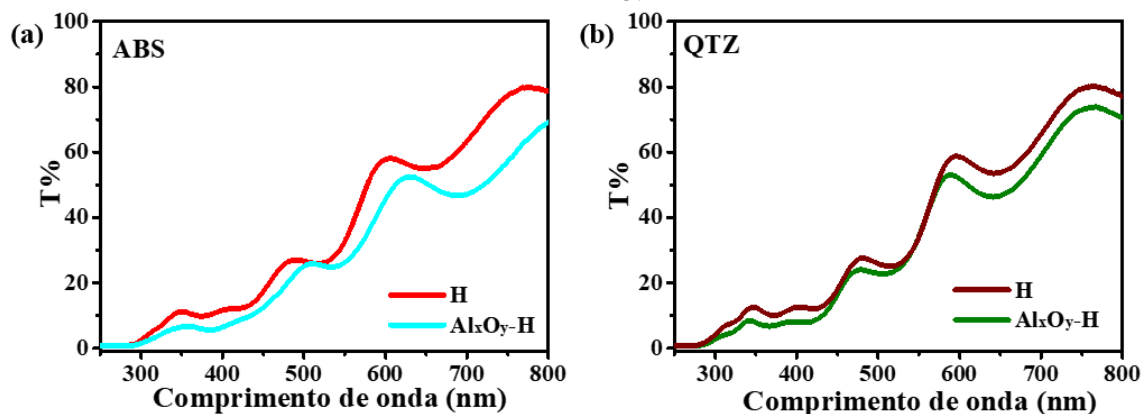
## 5.2 Parte 2: Fotoabsorvedor

Dentre a gama de íons capazes de se difundir do substrato, nossos experimentos demonstraram que apenas  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$  especificamente são propensos a difundir e dopar não intencionalmente a estrutura cristalina do fotoabsorvedor. A fim de determinar os efeitos potenciais da difusão não intencional do substrato para o fotoabsorvedor, uma investigação minuciosa foi realizada nos fotoeletrodos fabricados por PPS.

### 5.2.1 UV-vis

A medida de transmitância dos fotoeletrodos de hematita fabricados pela rota PPS pura e com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  foi realizada para avaliar substancialmente os materiais obtidos e a possível influência que a camada tampão pode apresentar.

**Figura 22.** Espectros de transmitância dos fotoeletrodos de hematita pura fabricados pela rota PPS (H) e de hematita com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) com substrato de vidro (a) ABS e (b) QTZ revestidos com FTO.



Os espectros de transmitância obtidos podem ser observados na Figura 22a para os fotoeletrodos fabricados sobre o substrato de ABS e na Figura 22b para os fabricados sobre o substrato de QTZ. Pelos resultados obtidos para os fotoeletrodos de hematita fabricado, nota-se que estes exibiram um perfil de hematita característico para ambos os substratos com e sem a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ .

Essa resposta semelhante observada nos fotoeletrodos em substrato ABS e em QTZ indica que a escolha do substrato não influencia significativamente as propriedades de absorção do fotoeletrodo, bem como a fabricação da camada tampão nas condições adotadas neste estudo.

### 5.2.2 XPS

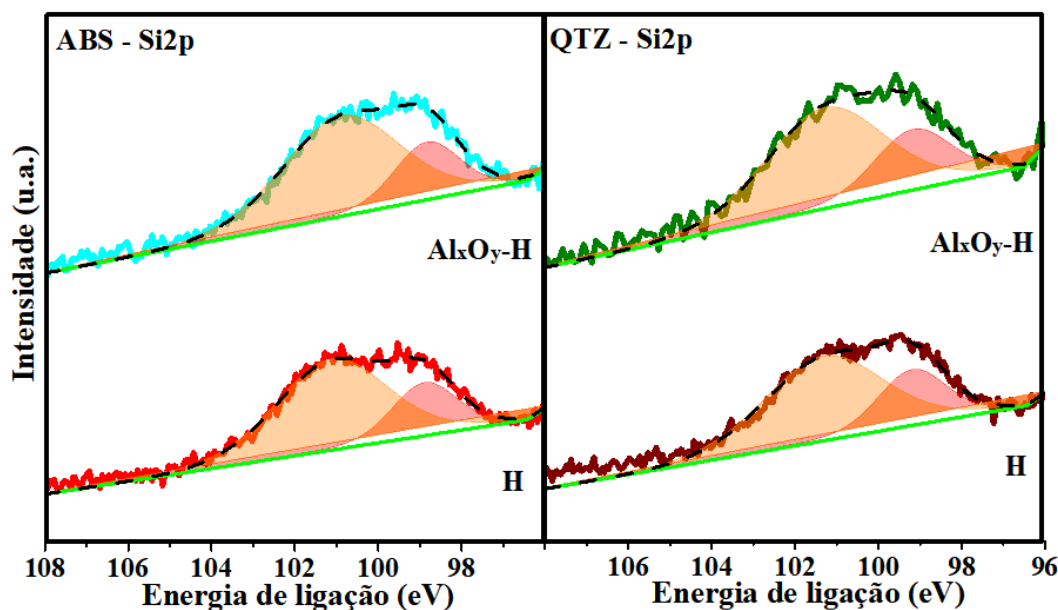
Medidas de XPS foram realizadas para verificar a difusão dos íons  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  do substrato de vidro através do fotoabsorvedor de hematita. Os espectros XPS de alta resolução mostram resultados semelhantes em todos os fotoabsorvedores para Si 2p, Sn 3d, O 1s e Fe 2p, conforme pode ser observado nas Figuras 23-26.

**Tabela 5.** Análise quantitativa de XPS (%at) realizada para cada elemento identificado na superfície dos fotoeletrodos de hematita sem (H) e com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ ).

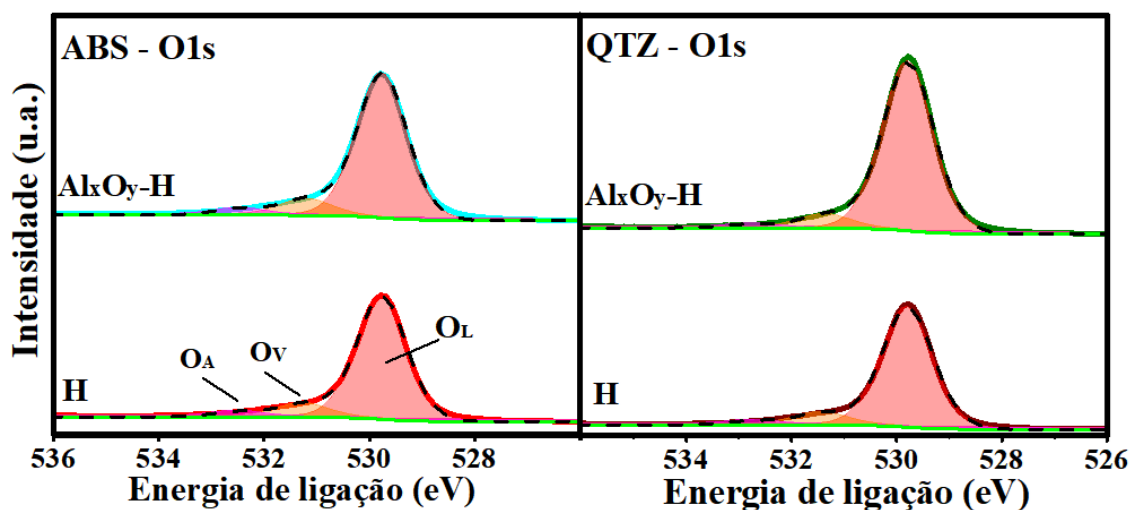
	(%At.)	Sn 3d <sub>5/2</sub>	Si 2p	Al 2p	Ca 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	C 1s	Fe 2p
		(486,3 eV)	(102,1 eV)	(73,6 eV)	(346,9 eV)	(530,3 eV)	(284,8 eV)	(710,8 eV)
ABS	H	0,8 (±0,1)	4,7 (±0,2)	0	0	58,1 (±0,4)	3 (±1)	33,0 (±0,6)
	$\text{Al}_x\text{O}_y\text{-H}$	1,0 (±0,2)	3,6 (±0,3)	0,9 (±0,1)	0	51 (±1)	6 (±1)	37,5 (±0,7)
QTZ	H	0,9 (±0,1)	4,6 (±0,2)	0	0	57,3 (±0,6)	4,3 (±0,6)	32,7 (±0,3)
	$\text{Al}_x\text{O}_y\text{-H}$	0,8 (±0,3)	3,8 (±0,3)	1,8 (±0,1)	0	51 (±1)	6 (±1)	36,1 (±0,7)

A quantificação elementar (%at) foi novamente obtida através da técnica de XPS. Os resultados foram dispostos na Tabela 5 e serão relacionados às análises realizadas a seguir. Uma forma característica no espectro de Si 2p foi observada, indicando evidência de difusão de  $\text{Si}^{4+}$  do vidro para a superfície do fotoabsorvedor. A quantificação (%at) de  $\text{Si}^{4+}$  foi de 4,7% (±0,2) para o ABS-H e 4,6% (±0,2) para o QTZ-H.

**Figura 23.** Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região do Si 2p para os fotoabsorvedores de hematita pura (H, vermelho para substrato de ABS e vinho para QTZ) e com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ , azul claro para substrato de ABS e verde para QTZ).



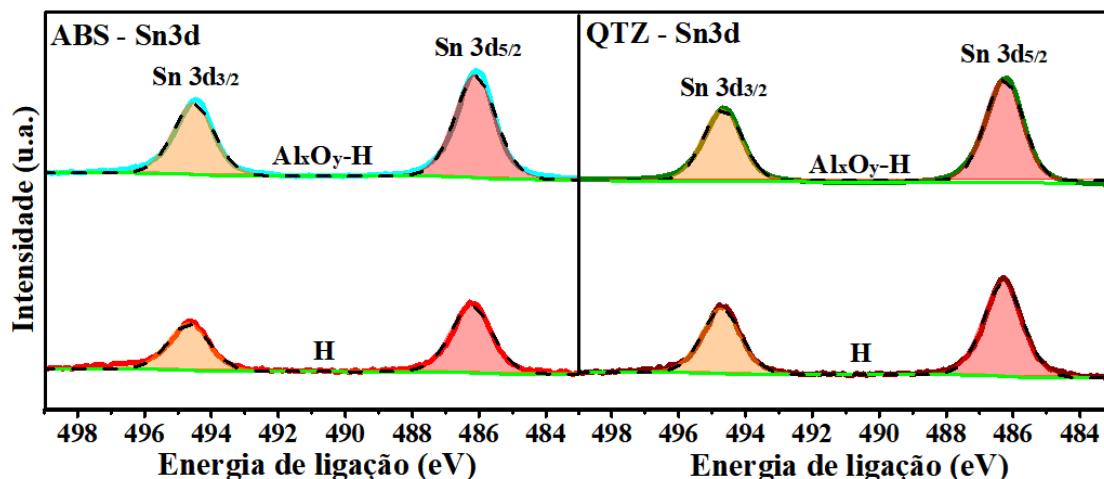
**Figura 24.** Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região do O 1s para os fotoabsorvedores de hematita pura (H, vermelho para substrato de ABS e vinho para QTZ) e com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ , azul claro para substrato de ABS e verde para QTZ).



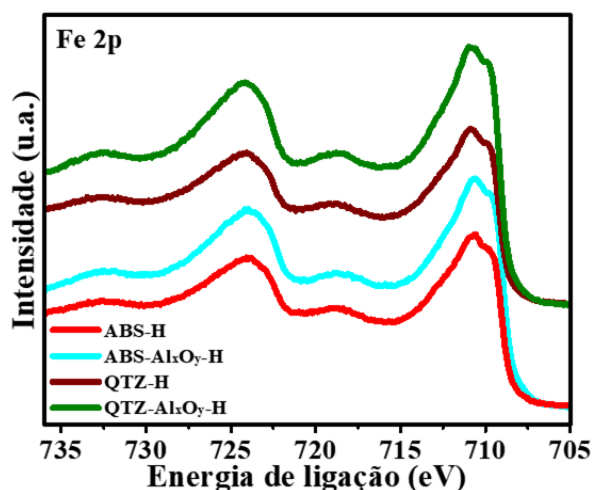
O  $\text{Ca}^{2+}$  não foi detectado na superfície da hematita pela análise de XPS, indicando que o comprimento de difusão do  $\text{Ca}^{2+}$  na matriz do fotoeletrodo não é suficiente para atingir a superfície. Este resultado também sugere que os tratamentos térmicos causam difusão do  $\text{Si}^{4+}$  do vidro através do FTO para a hematita, na qual a segregação do  $\text{Si}^{4+}$  nos grãos pode ser preferida. De fato, a modificação do  $\text{Si}^{4+}$  no fotoabsorvedor pode ter um impacto em seu desempenho fotoeletroquímico.



**Figura 25.** Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região do Sn 3d para os fotoabsorvedores de hematita pura (H, vermelho para substrato de ABS e vinho para QTZ) e com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ , azul claro para substrato de ABS e verde para QTZ).

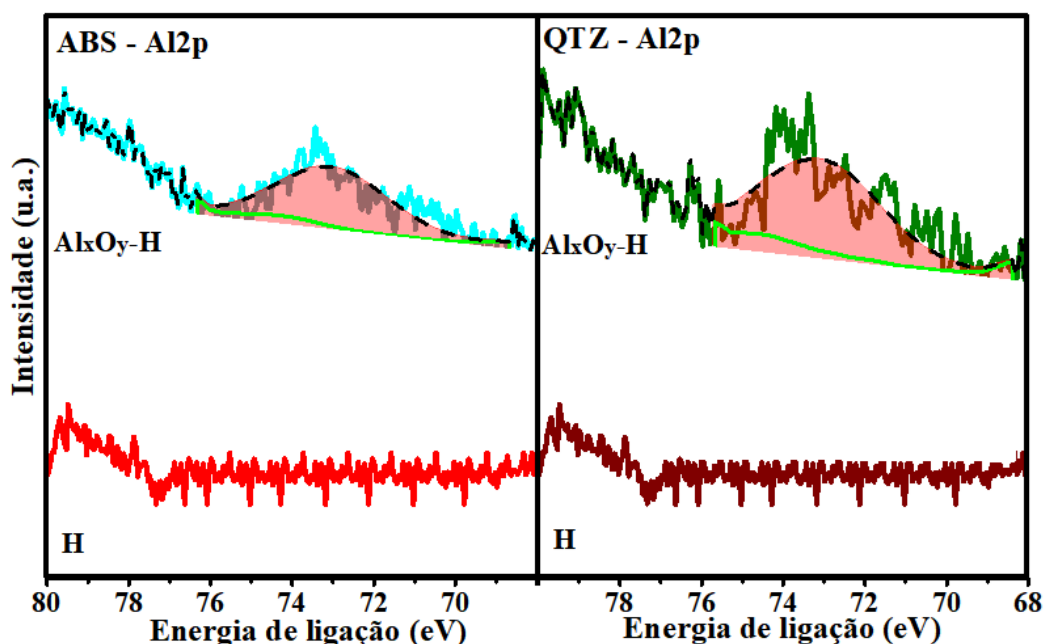


**Figura 26.** Espectros de alta resolução de XPS obtidos nas regiões do Fe 2p para os fotoabsorvedores de hematita pura (H, vermelho para substrato de ABS e vinho para QTZ) e com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ , azul claro para substrato de ABS e verde para QTZ).



O espectro de O 1s novamente pode ser deconvoluído em três picos, conforme observado na Figura 24. O pico mais proeminente corresponde a oxigênios da rede cristalina do óxido de ferro ( $\text{O}_L$ ). Os outros picos podem ser atribuídos a vacâncias de oxigênio ( $\text{O}_V$ ) e grupos OH adsorvidos ( $\text{O}_A$ ) na superfície do substrato [107], [108]. Considerando os resultados anteriores, o potencial efeito da camada de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  para inibir a difusão de íons também foi avaliado.

**Figura 27.** Espectros de alta resolução de XPS obtidos na região do Al 2p para os fotoabsorvedores de hematita pura (H, vermelho para substrato de ABS e vinho para QTZ) e com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (H- $\text{Al}_x\text{O}_y$ , azul claro para substrato de ABS e verde para QTZ).



A presença de  $\text{Al}^{3+}$  só foi observada nas amostras com a camada tampão  $\text{Al}_x\text{O}_y$  adicionada intencionalmente, ABS- $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H e QTZ- $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H, conforme pode ser notado na Figura 27, corroborando que os íons  $\text{Al}^{3+}$  do vidro ABS não se difundiram para a superfície FTO e hematita após os tratamentos térmicos (3T). Os resultados sugerem que os íons  $\text{Al}^{3+}$  não permanecem totalmente na interface FTO/hematita.

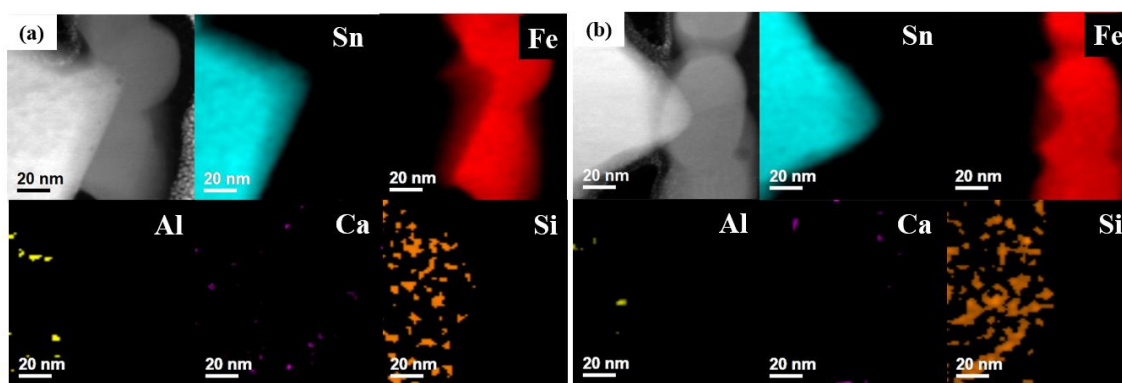
A presença de uma camada tampão de óxido de alumínio parece interferir na difusão dos íons do substrato para o fotoabsorvedor. No fotoabsorvedor  $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H, os espectros de Si 2p revelaram um sinal  $\text{Si}^{4+}$  de 3,6 ( $\pm 0,3$ ) % at para ABS- $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H e 3,8 ( $\pm 0,3$ ) % at para QTZ- $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H, indicando que a camada tampão está bloqueando parcialmente a difusão de íons (Tabela 5). Já para  $\text{Sn}^{4+}$  os espectros de XPS apresentaram praticamente a mesma porcentagem atômica no fotoabsorvedor mesmo na presença da camada tampão, indicando que esta camada não bloqueia a difusão do  $\text{Sn}^{4+}$ . Curiosamente, os resultados do XPS demonstram que a autodifusão do substrato para o fotoabsorvedor é conduzida pelos íons  $\text{Sn}^{4+}$  e  $\text{Si}^{4+}$ .

### 5.2.3 STEM

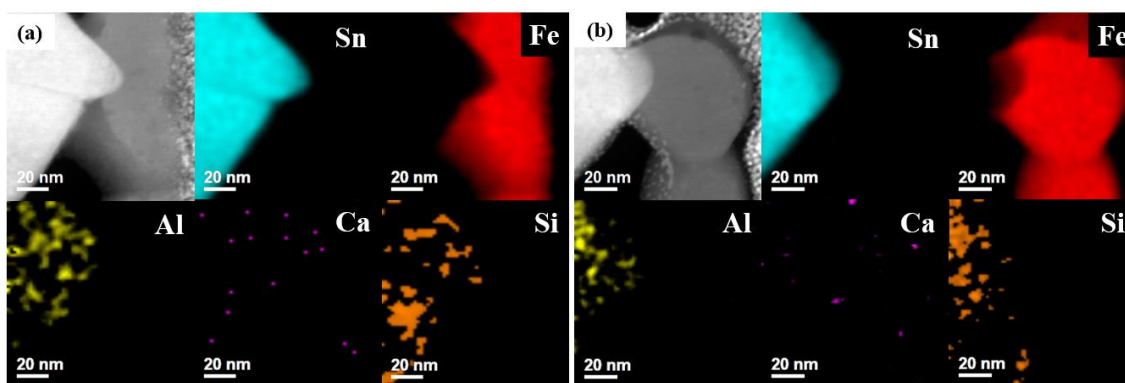
Para examinar a composição química dentro do fotoeletrodo, o mapeamento elementar de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) foi realizado durante a aquisição de

imagens de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM), visando especificamente a região que inclui o FTO, a interface substrato/fotoabsorvedor, e a hematita. Na sequência estão os mapas obtidos para os fotoeletrodos de hematita fabricados sem (Figura 28a para substratos ABS e Figura 28b para QTZ) e com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (Figura 29a para substratos ABS e Figura 29b para QTZ).

**Figura 28.** Imagens de STEM e seus respectivos mapeamentos elementares EDS (Sn, Fe, Al, Ca e Si) dos fotoabsorvedores de hematita (a) ABS-H e (b) QTZ-H.



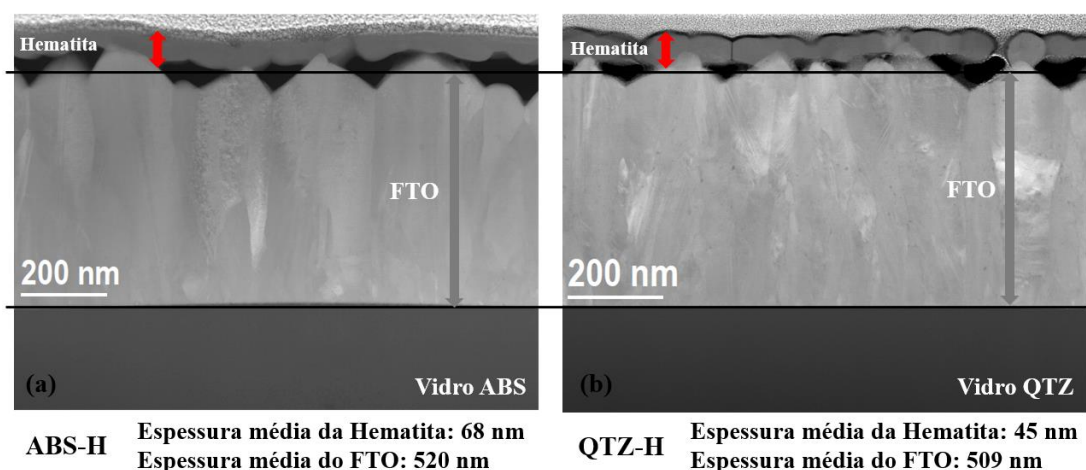
**Figura 29.** Imagens de STEM e seus respectivos mapeamentos elementares EDS (Sn, Fe, Al, Ca e Si) dos fotoabsorvedores de hematita com a camada tampão (a) ABS- $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H e (b) QTZ- $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H.



O mapeamento STEM-EDS não mostrou nenhum sinal de migração de  $\text{Al}^{3+}$  (amarelo) nos fotoeletrodos com a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  em contraste com os resultados obtidos por XPS, o que nos leva a concluir que a difusão  $\text{Al}^{3+}$  não é uniforme. Esta observação sugere que durante os tratamentos térmicos envolvidos no processo de fabricação da hematita ocorre difusão do alumínio ao longo do fotoabsorvedor, que se distingue claramente pela presença de  $\text{Fe}^{3+}$  (vermelho). Além disso, os resultados do STEM-EDS não mostram a difusão de  $\text{Ca}^{2+}$  (roxo) do vidro para o FTO e para a hematita. Já para o  $\text{Si}^{4+}$  (laranja) e  $\text{Sn}^{4+}$  (azul claro), nota-se alta concentração nos grãos de FTO, que parece não se espalhar para a camada

fotoabsorvedora. Análises de superfície anteriores após os três tratamentos identificaram  $\text{Ca}^{2+}$  no FTO, sugerindo que a difusão desses íons também não ocorre de maneira uniforme, para a superfície da camada, o que é compatível com os resultados de XPS da hematita, onde não se identificou vestígios de  $\text{Ca}^{2+}$ . Outra hipótese plausível é que a concentração desses íons difundidos estava abaixo do limite de detecção de EDS.

**Figura 30.** Figuras de obtidas a partir da análise TEM e valores estimados para a espessura dos filmes de hematita e FTO em substratos de vidro (a) ABS e (b) QTZ.

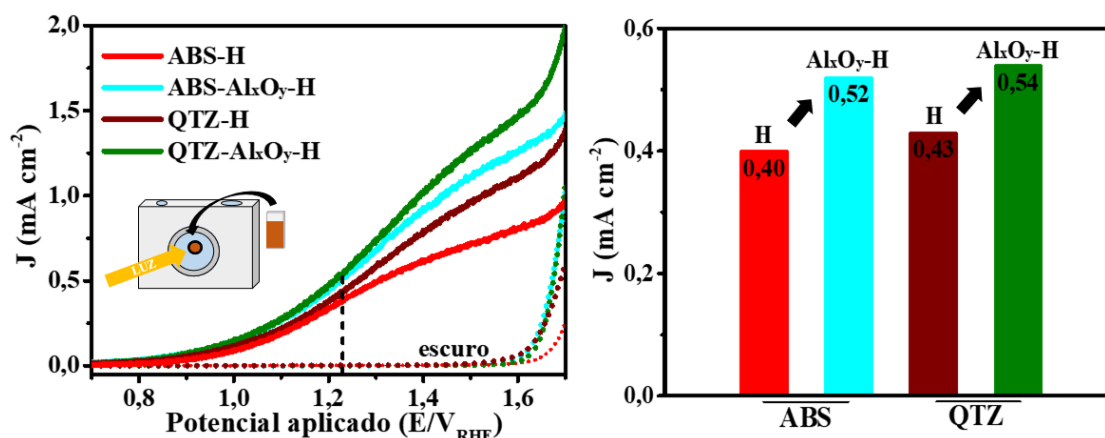


Pelas análises da seção transversal dos fotoeletrodos foi possível estimar a espessura das camadas FTO e fotoabsorvedor. A média da espessura do FTO foi de 520 nm para o ABS e 509 nm para o QTZ. Já a camada de hematita apresentou espessura média de 68 nm em substrato de ABS e 45 nm em QTZ. Essa análise reforça o fato de que os íons do vidro que são percebidos pela análise de superfície de XPS apresentam elevado comprimento de difusão na matriz do FTO, conseguindo ultrapassar mais de 500 nm do FTO e atingir a interface com a hematita. Além disso, pelas imagens geradas (Figura 30) é possível notar a característica porosa do filme de hematita fabricado sobre os substratos e o desafio relacionado ao contato na interface hematita/FTO em ambos os substratos. Esse resultado evidencia a necessidade de otimização do contato traseiro em fotoeletrodos.

#### 5.2.4 LSV

Foram medidas as curvas de fotocorrente dos fotoeletrodos de hematita fabricados com e sem a camada tampão em ambos substratos. Os resultados foram dispostos na Figura 30.

**Figura 31.** Curvas de densidade de fotocorrente versus potencial para hematita pura (H) e hematita com camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (H-  $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) em substratos de vidro ABS e QTZ revestido com FTO (à esquerda) e as densidades de fotocorrente em 1,23  $\text{V}_{\text{RHE}}$  para os fotoabsorvedores (à direita).

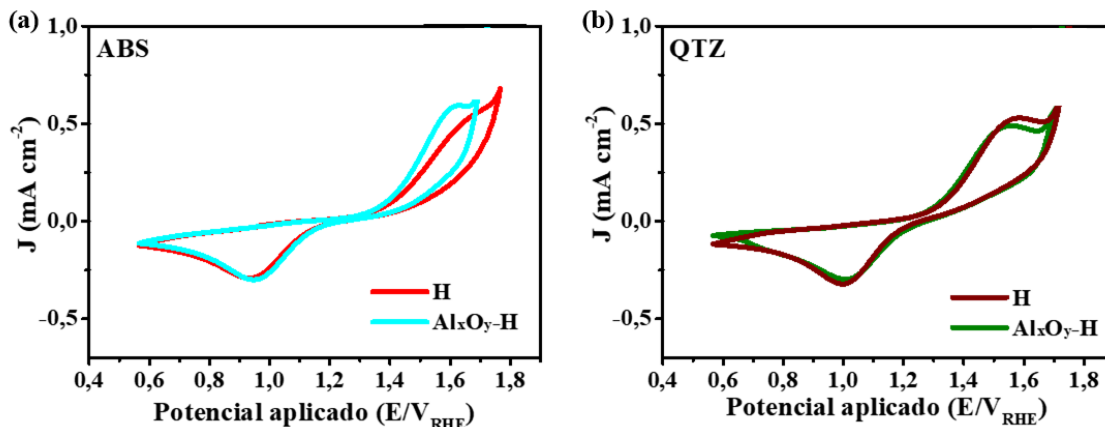


Ficou evidente que as densidades de fotocorrente medidas em 1,23 V vs. eletrodo reversível de hidrogênio ( $\text{V}_{\text{RHE}}$ ) são muito semelhantes para ambos substratos (0,40 mA/cm<sup>2</sup> para ABS-H e 0,43 mA/cm<sup>2</sup> para QTZ-H). Isso sugere que, embora as diferenças de potencial na difusão de íons entre os substratos ABS e QTZ, não afetem significativamente o desempenho fotoeletroquímico geral do fotoeletrodo de hematita, um leve aumento na resposta fotoeletroquímica é observado na presença da camada tampão de óxido de alumínio ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ -H), com densidades de fotocorrente chegando a 0,52 mA/cm<sup>2</sup> para substrato ABS e 0,54 mA/cm<sup>2</sup> para substrato QTZ. Essa melhoria na densidade da fotocorrente está claramente atribuída à presença da camada tampão, que aumenta o contato entre o fotoabsorvedor e o substrato.

### 5.2.5 CV

Também foram realizadas medidas de CV na ausência de luz para os fotoeletrodos de hematita com e sem a camada tampão de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  fabricados em ambos os substratos para avaliar a contribuição da camada tampão no contato da superfície do FTO com o eletrólito. Os voltamogramas estão dispostos na Figura 31a para os fotoeletrodos em ABS e Figura 31b para os fotoeletrodos em QTZ. A capacitância foi novamente calculada de acordo com a Eq. 8 e os resultados podem ser observados na Tabela 6.

**Figura 32.** Curvas de voltametria cíclica medidas na ausência de luz em KOH (1,0 M) contendo solução eletrolítica de  $K_4[Fe(CN)_6]$  (10 mM) para hematita pura (H) e hematita com camada tampão de  $Al_xO_y$  ( $Al_xO_y$ -H) em substratos de (a) ABS e (b) QTZ revestidos com FTO.



Os resultados revelam uma resposta isolante semelhante ao substrato revestido com a camada  $Al_xO_y$ . Este fenômeno pode estar associado a um contato traseiro otimizado, o que, por sua vez, contribui para a melhoria do desempenho fotoeletroquímico. O contato traseiro aprimorado permite transferência e transporte de carga mais eficientes, levando ao aumento observado na densidade de fotocorrente.

**Tabela 6.** Capacitâncias calculadas a partir da Eq. 8 para os fotoabsorvedores de hematita pura (H) e com camada tampão de  $Al_xO_y$  ( $Al_xO_y$ -H) em substratos de vidro ABS e QTZ revestidos com FTO.

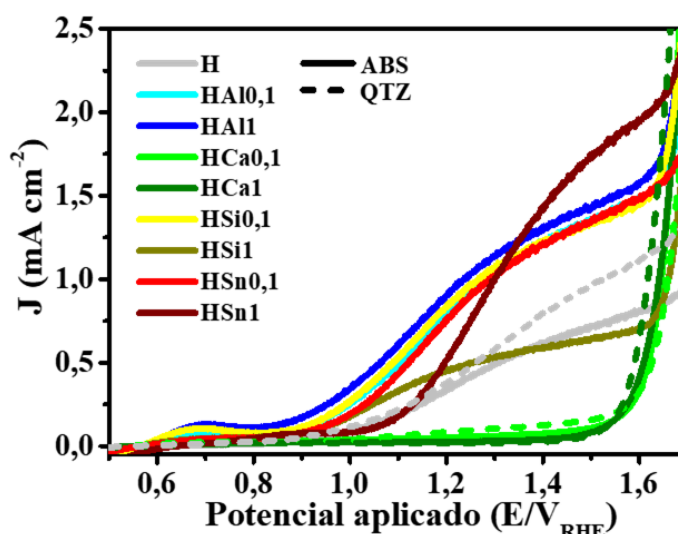
Amostra		Capacitância (F/g)
ABS	H	$1,12 \cdot 10^{-10}$
	H- $Al_xO_y$	$1,10 \cdot 10^{-10}$
QTZ	H	$1,36 \cdot 10^{-10}$
	H- $Al_xO_y$	$1,30 \cdot 10^{-10}$

De fato, esta investigação revela que o aprimoramento fotoeletroquímico após o tratamento térmico em alta temperatura geralmente atribuído à difusão de  $Sn^{4+}$  deve ser reavaliado, pois é claramente demonstrado através desta investigação que a difusão de íons é efetivamente mitigada pela presença da camada tampão  $Al_xO_y$ .

## 5.2 Parte 3: Fotoabsorvedor modificado intencionalmente

Para contrastar os possíveis ganhos de fotocorrente associados à incorporação intencional e não intencional de íons, foram feitas modificações na solução precursora polimérica adicionando  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$  nas concentrações de 0,1% e 1%.

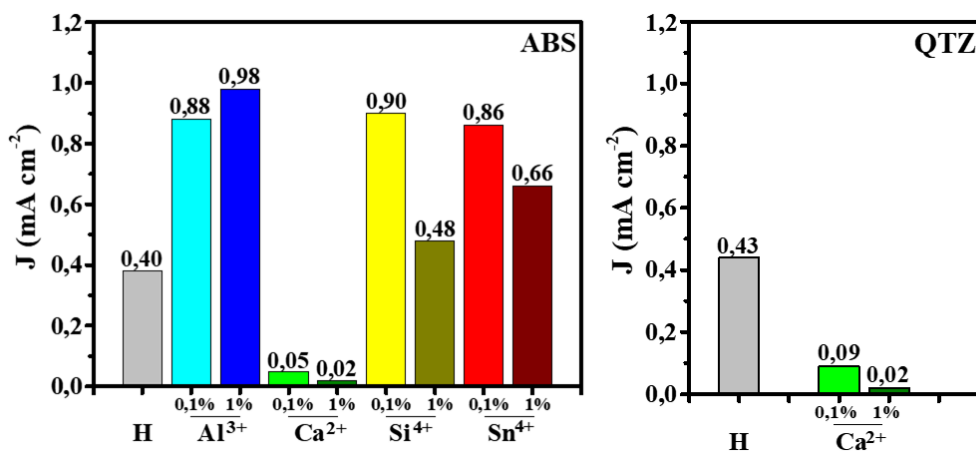
**Figura 33.** Curvas de densidade de fotocorrente versus potencial para hematita pura (H) e hematita com modificantes:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$  fabricada sobre substratos de vidro ABS revestidos com FTO e  $\text{Ca}^{2+}$  sobre vidro QTZ revestido com FTO, com concentrações de 0,1% e 1% (modificante/ $\text{Fe}^{3+}$ , mol/mol).



Para fabricar os fotoeletrodos modificados, os substratos de vidro ABS foram deliberadamente selecionados por sua importância e custo-benefício. A eficiência geral dos fotoeletrodos de hematita modificados mostra que a presença desses modificantes teve efeitos variados no desempenho geral, como pode ser observado na Figura 32 e melhor avaliado na Figura 33.

A adição de  $\text{Al}^{3+}$  em baixa concentração apresenta uma melhora significativa na densidade de fotocorrente medida. Esse aumento torna-se ainda mais pronunciado à medida que a concentração de  $\text{Al}^{3+}$  aumenta. Para fotoeletrodos modificados de hematita com  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$ , tendências semelhantes são observadas: em baixas concentrações adicionadas, os fotoeletrodos modificados mostraram uma densidade de fotocorrente melhorada. Porém, quando 1% desses modificantes foram incluídos, nota-se uma queda na densidade de fotocorrente.

**Figura 34.** Densidades de fotocorrente em 1,23 V<sub>RHE</sub> para hematita pura (H) e hematita com modificantes: Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup> e Sn<sup>4+</sup> fabricada sobre substratos de vidro ABS revestidos com FTO e Ca<sup>2+</sup> sobre vidro QTZ revestido com FTO, com concentrações de 0,1% e 1% (modificante/Fe<sup>3+</sup>, mol/mol).



Nesta circunstância particular, o alumínio e o ferro compartilham o número de oxidação (3+) e o óxido de alumínio cristaliza em uma estrutura de corundum como hematita, a substituição de Fe<sup>3+</sup> por Al<sup>3+</sup> pode ser preferida a substituição de Fe<sup>3+</sup> por Si<sup>4+</sup> ou Sn<sup>4+</sup>. Curiosamente, este fato pode ser refletido na solubilidade do Si<sup>4+</sup> e Sn<sup>4+</sup> na hematita que é menor que a solubilidade do Al<sup>3+</sup>. Por outro lado, a introdução de Ca<sup>2+</sup> como modificante tem um efeito negativo na densidade da fotocorrente em baixas concentrações e o aumento de sua concentração leva a uma fotocorrente quase desprezível. Esta tendência foi posteriormente confirmada pelo exame de fotoeletrodos de hematita modificados por Ca<sup>2+</sup> fabricados em um substrato de vidro QTZ livre de Ca. A ausência de Ca<sup>2+</sup> no substrato de vidro forneceu um experimento de controle adicional, permitindo uma avaliação direta da influência específica da difusão de Ca<sup>2+</sup> nas propriedades do fotoeletrodo. Aparentemente, o Ca<sup>2+</sup> tem um efeito prejudicial na superfície da hematita que inibe a cinética dos portadores de carga.



## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em resumo, esta investigação foi realizada para explorar os efeitos benéficos e prejudiciais dos tratamentos térmicos utilizados no método de solução de precursor polimérico (PPS) atrativa à indústria, tanto no substrato quanto no fotoabsorvedor de hematita. Pensando nos objetivos propostos por este estudo, e na possibilidade de generalizar os efeitos discutidos, a rota PPS foi propositalmente selecionada por envolver maior número de tratamentos térmicos durante a fabricação de fotoeletrodos de hematita dentre as principais rotas relatadas. Em relação ao substrato, embora as análises óticas e estruturais não tenham revelado alterações perceptíveis decorrentes dos tratamentos térmicos, suas propriedades elétricas e eletroquímicas são impactadas. As análises de XPS mostraram que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$  são os possíveis íons que podem migrar dos substratos (vidro/FTO) durante a fabricação do fotoeletrodo. A presença de uma camada tampão de óxido provou ser eficaz na redução drástica das concentrações atômicas de íons de silício e cálcio. Além disso, as medições elétricas e eletroquímicas mostraram um efeito isolante de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  que é vantajoso para aplicações fotoeletroquímicas (PEC), pois ajuda a minimizar a recombinação de elétrons da superfície do substrato com a solução eletrolítica, melhorando assim o desempenho do PEC. Em relação ao fotoabsorvedor, nossos resultados destacam que a difusão de íons do substrato (vidro/FTO), incluindo íons de  $\text{Sn}^{4+}$ , amplamente reconhecida como "autodifusão" que pode dopar involuntariamente a hematita, não é suficiente para impactar significativamente a fotocorrente final do fotoeletrodo. De fato, o leve aumento observado quando a camada tampão de óxido está presente no fotoeletrodo de hematita demonstra que a fase de ativação frequentemente associada à autodifusão de  $\text{Sn}^{4+}$  deve ser reavaliada. Evidentemente, a introdução intencional de modificantes em fotoeletrodos de hematita mostraram muito mais impacto, reforçando que as modificações intencionais podem provocar impactos mais substanciais na eficiência fotoeletroquímica em comparação com a autodifusão por si só. Assim, os resultados obtidos neste estudo comprovam que tanto íons do vidro, quanto da camada de FTO, são difundidos para a hematita durante a fabricação dos fotoeletrodos pela rota PPS, entretanto, esse efeito não é predominante na performance PEC final obtida, resolvendo a importante controvérsia que permeia a área. Os resultados trazidos avaliam o impacto em substratos de vidro/FTO mas podem ainda ser generalizados para diferentes substratos transparentes condutores, predominantemente utilizados nos estudos do campo PEC.

## REFERÊNCIAS

- [1] R. van de Krol and M. Grätzel, *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, 1st ed. Springer New York, NY, 2012.
- [2] W. Zhou, Y. Liu, Y. Yang, and P. Wu, “Band gap engineering of SnO<sub>2</sub> by epitaxial strain: experimental and theoretical investigations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 12, no. 118, p. 6448–6453, 2014, <https://doi.org/10.1021/jp500546r>.
- [3] N. Ibanez-Garcia, M. B. Mercader, Z. M. da Rocha, C. A. Seabra, M. R. Góngora-Rubio, and J. A. Chamarro, “Continuous flow analytical microsystems based on low-temperature co-fired ceramic technology. integrated potentiometric detection based on solvent polymeric ion-selective electrodes,” *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 9, pp. 2985–2992, 2006, <https://doi.org/10.1021/ac051994k>.
- [4] and B. Z. Pierre Friedlingstein, Michael O’Sullivan, Matthew W. Jones, Robbie M. Andrew, Luke Gregor, Judith Hauck, Corinne Le Quéré, Ingrid T. Luijkx, Are Olsen, Glen P. Peters, Wouter Peters, Julia Pongratz, Clemens Schwingshackl, Stephen Sitch, Josep G. Canadell, “Global carbon project,” *Earth System Science Data*, 2022. <https://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/index.htm> (accessed Jul. 23).
- [5] M. Noussan, P. P. Raimondi, R. Scita, and M. Hafner, “The role of green and blue hydrogen in the energy transition - A technological and geopolitical perspective,” *Sustainability*, vol. 13, no. 1, p. 298, 2021, <https://doi.org/10.3390/su13010298>.
- [6] H. Nazir *et al.*, “Is the H<sub>2</sub> economy realizable in the foreseeable future? Part I: H<sub>2</sub> production methods,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 27, pp. 13777–13788, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.092>.
- [7] Q. Chen and A. Braun, “Protons and the hydrogen economy,” *MRS Energy Sustain.*, vol. 4, no. 14, pp. 80–83, 2017, <https://doi.org/10.1557/mre.2017.16>.
- [8] V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, and G. E. Shahnazaryan, “Investigations of the metaloxide semiconductors promising for photoelectrochemical conversion of solar energy,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 89, pp. 153–163, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.02.010>.
- [9] Y. Yang, S. Niu, D. Han, T. Liu, G. Wang, and Y. Li, “Progress in developing metal oxide nanomaterials for photoelectrochemical water splitting,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, p. 1700555, 2017, <https://doi.org/10.1002/aenm.201700555>.
- [10] R. Y. Kannah *et al.*, “Techno-economic assessment of various hydrogen production methods - A review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 319, p. 124175, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124175>.
- [11] L. Steier *et al.*, “Understanding the role of underlayers and overlayers in thin film hematite photoanodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 48, pp. 7681–7688, 2014, <https://doi.org/10.1002/adfm.201402742>.
- [12] K. C. Bedin, I. Rodríguez-Gutiérrez, L. R. P. Peregrino, L. Vayssieres, and F. L. Souza, “On electron loss lowering at hematite photoelectrode interfaces,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 106, no. 1, pp. 79–92, 2023, <https://doi.org/10.1111/jace.18460>.
- [13] Z. Zhou, S. Wu, C. Xiao, L. Liab, and X. Li, “Underlayer engineering into the Sn-doped hematite photoanode for facilitating carrier extraction,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 14, pp. 7306–7313, 2020, <https://doi.org/10.1039/D0CP00289E>.
- [14] G. Kakoulaki, I. Kougias, N. Taylor, F. Dolci, J. A. M. Rivera, and A. Jarger-Waldau, “Green hydrogen in Europe – A regional assessment: Substituting existing production with electrolysis powered by renewables,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 228, no. 15, p. 113649, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113649>.
- [15] M. Newborough and G. Cooley, “Developments in the global hydrogen market: The

- spectrum of hydrogen colours,” *Fuel Cells Bull.*, vol. 11, pp. 16–22, 2020, [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(20\)30546-0](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(20)30546-0).
- [16] R. L. Gernsmeider *et al.*, “Hydrogen environmental benefits depend on the way of production: an overview of the main processes production and challenges by 2050,” *Adv. Energy Sustain. Res.*, vol. 2, no. 10, p. 2100093, 2021, <https://doi.org/10.1002/aesr.202100093>.
- [17] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 1st ed. California: Cengage Learning, 1976.
- [18] A. Fujisjima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972, <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [19] M. Grätzel, “Photoelectrochemical cells,” *Nature*, vol. 414, pp. 338–344, 2001, <https://doi.org/10.1038/35104607>.
- [20] L. J. Minggu, W. R. W. Daud, and M. B. Kassim, “An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 5233–5244, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.133>.
- [21] M. G. Walter *et al.*, “Solar water splitting cells,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6446–6473, 2010, <https://doi.org/10.1021/cr1002326>.
- [22] A. B. Murphy *et al.*, “Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 1999–2017, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.01.014>.
- [23] P. Yang *et al.*, “Manipulating the surface states of BiVO<sub>4</sub> through electrochemical reduction for enhanced PEC water oxidation,” *Nanoscale*, vol. 15, pp. 4536–4545, 2023, <https://doi.org/10.1039/D2NR07138J>.
- [24] S. Byun *et al.*, “Compositional engineering of solution-processed BiVO<sub>4</sub> photoanodes toward highly efficient photoelectrochemical water oxidation,” *Nano Energy*, vol. 43, pp. 244–252, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.034>.
- [25] X. Zhang *et al.*, “Recent advances in TiO<sub>2</sub>-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting,” *Chem. An Asian J.*, vol. 17, no. 20, 2022, <https://doi.org/10.1002/asia.202200668>.
- [26] T. S. Atabaev, M. A. Hossain, D. Lee, H.-K. Kim, and Y.-H. Hwang, “Pt-coated TiO<sub>2</sub> nanorods for photoelectrochemical water splitting applications,” *Results Phys.*, vol. 6, pp. 373–376, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.07.002>.
- [27] M. B. Costa, M. A. de Araújo, M. V. de L. Tinoco, J. F. de Brito, and L. H. Mascaro, “Current trending and beyond for solar-driven water splitting reaction on WO<sub>3</sub> photoanodes,” *J. Energy Chem.*, vol. 73, pp. 88–113, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.003>.
- [28] Z. Najaf *et al.*, “Recent trends in development of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as an efficient photoanode for enhancement of photoelectrochemical hydrogen production by solar water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 45, pp. 23334–23357, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.111>.
- [29] J. Li, H. Chen, C. A. Triana, and G. R. Patzke, “Hematite photoanodes for water oxidation: Electronic transitions, carrier dynamics, and surface energetics,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 60, no. 34, pp. 18380–18396, 2021, <https://doi.org/10.1002/anie.202101783>.
- [30] K. Sivula, F. Le Formal, and M. Grätzel, “Solar water splitting: progress using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes,” *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 432–449, 2011, <https://doi.org/10.1002/cssc.201000416>.
- [31] K. C. Bedin, A. L. M. Freitas, A. Tofanello, I. Rodríguez-Gutiérrez, and F. L. Souza, “Revealing the synergy of Sn insertion in hematite for next-generation solar water splitting nanoceramics,” *Ceram. Eng. Sci.*, vol. 2, no. 5, pp. 204–227, 2020,

- <https://doi.org/10.1002/ces2.10062>.
- [32] L. Peter, “Fundamental aspects of photoelectrochemical water splitting at semiconductor electrodes,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 31, p. 100505, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100505>.
  - [33] J. M. Yu and J.-W. Jang, “Organic semiconductor-based photoelectrochemical cells for efficient solar-to-chemical conversion,” *Catalysts*, vol. 13, no. 5, p. 814, 2023, <https://doi.org/10.3390/catal13050814>.
  - [34] K. Maeda, “Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 12, no. 4, pp. 237–268, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>.
  - [35] P. Dias, L. Andrade, and A. Mendes, “Hematite-based photoelectrode for solar water splitting with very high photovoltage,” *Nano Energy*, vol. 38, pp. 218–231, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.051>.
  - [36] R. Schrebler *et al.*, “Electrochemically grown self-organized hematite nanotube arrays for photoelectrochemical water splitting,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, pp. H903–H908, 2014, <https://doi.org/10.1149/2.0481414jes>.
  - [37] A. Kay, I. Cesar, and M. Grätzel, “New benchmark for water photooxidation by nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 49, pp. 15714–15721, 2006, <https://doi.org/10.1021/ja064380l>.
  - [38] F. L. de Souza and E. R. Leite, *Nanoenergy*. New York: Springer, 2013.
  - [39] P. Quitério *et al.*, “Photoelectrochemical water splitting: thermal annealing challenges on hematite nanowires,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 24, pp. 12897–12911, 2020, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01259>.
  - [40] Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang, and Y. Li, “Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 5, pp. 2119–2125, 2011, <https://doi.org/10.1021/nl200708y>.
  - [41] P. S. Shinde, S. H. Choi, Y. Kim, J. Ryu, and J. S. Jang, “Onset potential behavior in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes: the influence of surface and diffusion Sn doping on the surface states,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 4, pp. 2495–2509, 2016, <https://doi.org/10.1039/C5CP06669G>.
  - [42] S. Shen and S. S. Mao, “Nanostructure designs for effective solar-to-hydrogen conversion,” *Nanophotonics*, vol. 1, no. 1, pp. 31–50, 2012, <https://doi.org/10.1515/nanoph-2012-0010>.
  - [43] P. Peerakiatkhajohn, J.-H. Yun, S. Wang, and L. Wang, “Review of recent progress in unassisted photoelectrochemical water splitting: from material modification to configuration design,” *J. Photonics Energy*, vol. 7, no. 1, p. 012006, 2016, <https://doi.org/10.1117/1.JPE.7.012006>.
  - [44] S. I. Al-Saeedi, “Photoelectrochemical green hydrogen production utilizing ZnO nanostructured photoelectrodes,” *Micromachines*, vol. 14, no. 5, p. 1047, 2023, <https://doi.org/10.3390/mi14051047>.
  - [45] J. Wang, B. Feng, J. Su, and L. Guo, “Enhanced bulk and interfacial charge transfer dynamics for efficient photoelectrochemical water splitting: the case of hematite nanorod arrays,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 35, pp. 23143–23150, 2016, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07723>.
  - [46] A. Tofanello, S. Shen, F. L. de Souza, and L. Vayssieres, “Strategies to improve the photoelectrochemical performance of hematite nanorod-based photoanodes,” *APL Mater.*, vol. 8, p. 040905, 2020, <https://doi.org/10.1063/5.0003146>.
  - [47] S. C. Warren *et al.*, “Identifying champion nanostructures for solar water-splitting,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 842–849, 2013, <https://doi.org/10.1038/nmat3684>.
  - [48] F. A. L. Laskowski, M. R. Nellist, J. Qiu, and S. W. Boettcher, “Metal

- oxide/(oxy)hydroxide overlayers as hole collectors and oxygen-evolution catalysts on water-splitting photoanodes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 4, pp. 1394–1405, 2018, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09449>.
- [49] Y. He, T. Hamann, and D. Wang, “Thin film photoelectrodes for solar water splitting,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 7, pp. 2182–2215, 2019, doi: DOI <https://doi.org/10.1039/C8CS00868J>.
- [50] D. Li, J. Shi, and C. Li, “Transition-metal-based electrocatalysts as cocatalysts for photoelectrochemical water splitting: a mini review,” *Nano Micro Small*, vol. 14, no. 23, p. 1704179, 2018, <https://doi.org/10.1002/sml.201704179>.
- [51] K. Bedin, D. N. F. Muche, M. A. M. Jr., A. L. M. Freitas, R. Gonçalves, and F. L. Souza, “Role of cocatalysts on hematite photoanodes in photoelectrocatalytic water splitting: challenges and future perspectives,” *ChemCatChem*, vol. 12, no. 12, pp. 3156–3169, 2020, <https://doi.org/10.1002/cctc.202000143>.
- [52] A. E. Nogueira, M. R. S. Soares, J. B. S. Junior, C. A. O. Ramirez, F. L. Souza, and E. R. Leite, “Discovering a selective semimetal element to increase hematite photoanode charge separation efficiency,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 28, pp. 16992–16998, 2019, <https://doi.org/10.1039/C9TA05452A>.
- [53] A. Subramanian *et al.*, “Effect of tetravalent dopants on hematite nanostructure for enhanced photoelectrochemical water splitting,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, no. Part B, pp. 1203–1212, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.042>.
- [54] K. Bedin *et al.*, “Solution chemistry back-contact FTO/Hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation,” *Chinese J. Catal.*, vol. 43, no. 5, pp. 1247–1257, 2022, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63973-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63973-6).
- [55] T. Hisatomi *et al.*, “Enhancement in the performance of ultrathin hematite photoanode for water splitting by an oxide underlayer,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 20, pp. 2699–2702, 2012, <https://doi.org/10.1002/adma.201104868>.
- [56] Z. Luo, T. Wang, J. Zhang, C. Li, H. Li, and J. Gong, “Dendritic hematite nanoarray photoanode modified with a conformal titanium dioxide interlayer for effective charge collection,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, no. 42, pp. 12878–12882, 2017, <https://doi.org/10.1002/anie.201705772>.
- [57] M. P. Pechini, “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor,” US3330697A, 1967.
- [58] D. N. F. Muche, T. M. G. dos Santos, G. P. Leite, M. A. M. Jr., R. Gonçalves, and F. L. Souza, “Tailoring Hematite/FTO interfaces: New horizons for spin-coated hematite photoanodes targeting water splitting,” *Mater. Lett.*, vol. 254, no. 11, pp. 218–221, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.068>.
- [59] R. Gottesman, I. Peracchi, J. L. Gerke, R. Irani, F. F. Abdi, and R. van de Krol, “Shining a hot light on emerging photoabsorber materials: The power of rapid radiative heating in developing oxide thin- film photoelectrodes,” *ACS Energy Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 514–522, 2022, <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02220>.
- [60] A. I. Martinez and D. R. Acosta, “Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO<sub>2</sub> and ZnO–SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis,” *Thin Solid Films*, vol. 483, no. 1–2, pp. 107–113, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.047>.
- [61] M. H. M. Zaid *et al.*, “Effect of heat treatment temperature to the crystal growth and optical performance of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> doped  $\alpha$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> based glass-ceramics,” *Results Phys.*, vol. 15, p. 102569, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102569>.
- [62] I. Rodríguez-Gutiérrez *et al.*, “On the effect of thermal processing on sn diffusion and efficiency enhancement in Hematite/FTO photoanodes,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 11, no. 4, p. 043001, 2022, <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac6114>.

- [63] D. A. Bellido-Aguilar, A. Tofanello, F. L. Souza, L. N. Furini, and C. J. L. Constantino, "Effect of thermal treatment on solid–solid interface of hematite thin film synthesized by spin-coating deposition solution," *Thin Solid Films*, vol. 604, pp. 28–39, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.03.011>.
- [64] S. Gialanella, F. Girardi, G. Ischia, I. Lonardelli, M. Mattarelli, and M. Montagna, "On the goethite to hematite phase transformation," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 102, pp. 867–873, 2010, <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0756-2>.
- [65] P. S. Shinde, A. Annamalai, J. H. Kim, S. H. Choi, J. S. Lee, and J. S. Jang, "Exploiting the dynamic Sn diffusion from deformation of FTO to boost the photocurrent performance of hematite photoanodes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 71–79, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.020>.
- [66] S. Wang *et al.*, "Synergy promotion of elemental doping and oxygen vacancies in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods for photoelectrochemical water splitting," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 5, p. 6781–6791, 2022, <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00777>.
- [67] T.-V. Nguyen, H.-C. Lee, and O.-B. Yang, "The effect of pre-thermal treatment of TiO<sub>2</sub> nano-particles on the performances of dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 7–8, pp. 967–981, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.06.001>.
- [68] S. H. Yoon *et al.*, "Effects of electrochemical synthetic conditions on surface property and photocatalytic performance of copper and iron-mixed p-type oxide electrodes," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 9, pp. 1503–1510, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.055>.
- [69] P. Dias, T. Lopes, L. Meda, L. Andrade, and A. Mendes, "Photoelectrochemical water splitting using WO<sub>3</sub> photoanodes: The substrate and temperature roles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 7, pp. 5232–5243, 2016, <https://doi.org/10.1039/C5CP06851G>.
- [70] H. Hajibabaei, D. J. Little, A. Pandey, D. Wang, Z. Mi, and T. W. Hamann, "Direct deposition of crystalline Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> thin-films on FTO for PEC water splitting," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 17, pp. 15457–15466, 2019, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b21194>.
- [71] P. I. Kyesmen, N. Nombona, and M. Diale, "Modified annealing approach for preparing multi-layered hematite thin films for photoelectrochemical water splitting," *Mater. Res. Bull.*, vol. 131, p. 110964, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110964>.
- [72] G. T. Chavan *et al.*, "A brief review of transparent conducting oxides (TCO): the influence of different deposition techniques on the efficiency of solar cells," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 7, p. 1226, 2023, <https://doi.org/10.3390/nano13071226>.
- [73] Y. Fang, D. Commandeur, W. C. Lee, and Q. Chen, "Transparent conductive oxides in photoanodes for solar water oxidation," *Nanoscale Adv.*, no. 2, pp. 626–632, 2020, <https://doi.org/10.1039/C9NA00700H>.
- [74] E. Fortunato, D. S. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, "Transparent conducting oxides for photovoltaics," *MRS Bull.*, vol. 32, no. 3, pp. 242–247, 2007, <https://doi.org/10.1557/mrs2007.29>.
- [75] M. A. Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, and F. Rueda, "Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 7, pp. 1458–1461, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.02.019>.
- [76] K. Ravichandran, R. Anandhi, K. Karthika, N. D. P.V. Rajkumar, and C. Ravidhas, "Effect of annealing on the transparent conducting properties of fluorine doped zinc oxide and tin oxide thin films – A comparative study," *Superlattices Microstruct.*, vol. 83, pp. 121–130, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.020>.
- [77] G. K. Dalapati *et al.*, "Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 31, pp. 16621–16684, 2021, <https://doi.org/10.1039/D1TA01291F>.

- [78] T. M. Hammad, "Effect of annealing on electrical, structural, and optical properties of sol-gel ITO thin films," *Phys. Status Solidi Appl. Mater.*, vol. 206, no. 9, pp. 2128–2132, 2009, <https://doi.org/10.1002/pssa.200881781>.
- [79] F. Li *et al.*, "Semitransparent inverted polymer solar cells employing a sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> electron-selective layer on FTO and MoO<sub>3</sub>/Ag/MoO<sub>3</sub> transparent electrode," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 579, 2014, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-579>.
- [80] M. Batzill and U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, no. 2–4, pp. 47–154, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>.
- [81] D. S. Devi, Amma, V. K. Vaidyan, and P. M. K., "Structural, electrical and optical studies on chemically deposited tin oxide films from inorganic precursors," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 1, pp. 194–201, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.045>.
- [82] J. W. Bae, S. W. Lee, and G. Y. Yeom, "Doped-fluorine on electrical and optical properties of tin oxide films grown by ozone-assisted thermal CVD," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 1, pp. D34–D37, 2007, <https://doi.org/10.1149/1.2382346>.
- [83] S. Dhage and V. Ravi, "Influence of various donors on non-linear I-V characteristics of tin dioxide ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 22, pp. 4539–4541, 2003, <https://doi.org/10.1063/1.1631390>.
- [84] H. Liu, V. A. N. Izyumskaya, Ü. Morkoç, and Ö. H., "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices," *Superlattices Microstruct.*, vol. 48, no. 5, pp. 458–484, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.08.011>.
- [85] A. Way *et al.*, "Fluorine doped tin oxide as an alternative of indium tin oxide for bottom electrode of semi-transparent organic photovoltaic devices," *AIP Adv.*, vol. 9, no. 8, p. 085220, 2019, <https://doi.org/10.1063/1.5104333>.
- [86] J. Zhang, J. Cui, and S. Eslava, "Oxygen evolution catalysts at transition metal oxide photoanodes: Their differing roles for solar water splitting," *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 13, p. 2003111, 2021, <https://doi.org/10.1002/aenm.202003111>.
- [87] J. T. Wang *et al.*, "Influence of preferred orientation on the electrical conductivity of fluorine-doped tin oxide films," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 3679, 2014, <https://doi.org/10.1038/srep03679>.
- [88] G. Rey, C. Ternon, M. Modreanu, X. Mescot, V. Consonni, and D. Bellet, "Electron scattering mechanisms in fluorine-doped SnO<sub>2</sub> thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 18, p. 183713, 2013, <https://doi.org/10.1063/1.4829672>.
- [89] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, 2nd ed. Chichester: Wiley, 2011.
- [90] J. T. Wang, X. H. Zhong, and J. N. Wang, "Significant roughness enhancement of fluorinedoped tin oxide films with low resistivity and high transparency by using HNO<sub>3</sub> addition," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 64, pp. 52174–52182, 2015, <https://doi.org/10.1039/c5ra08270f>.
- [91] L. Cojocaru *et al.*, "Effect of TiO<sub>2</sub> surface treatment on the I-V hysteresis of planar structure perovskite solar cells prepared on rough and flat FTO substrates," *Energy Technol.*, no. 5, pp. 1–5, 2017, <https://doi.org/10.1002/ente.201700308>.
- [92] F. L. Souza, K. P. Lopes, E. Longoa, and E. R. Leite, "The influence of the film thickness of nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on water photooxidation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 8, pp. 1215–1219, 2009, <https://doi.org/10.1039/B811946E>.
- [93] A. Annamalai, A. Subramanian, U. Kang, H. Park, S. H. Choi, and Jum Suk Jang, "Activation of hematite photoanodes for solar water splitting: Effect of FTO deformation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 7, pp. 3810–3817, 2015,

- <https://doi.org/10.1021/jp512189c>.
- [94] Y. Makimizu *et al.*, “Effects of low oxygen annealing on the photoelectrochemical water splitting properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 3, pp. 1315–1325, 2020, <https://doi.org/10.1039/C9TA10358A>.
  - [95] M. R. S. Soares, R. H. Gonçalves, I. C. Nogueira, J. Bettini, A. J. Chiquito, and E. R. Leite, “Understanding the fundamental electrical and photoelectrochemical behavior of a hematite photoanode,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 31, pp. 21780–21788, 2016, <https://doi.org/10.1039/C6CP03680E>.
  - [96] C. Luangchaisri, S. Dumrongrattana, and P. Rakkwamsuk, “Effect of heat treatment on electrical properties of fluorine doped tin dioxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique,” *Procedia Eng.*, vol. 32, pp. 663 – 669, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1324>.
  - [97] K. Sivula *et al.*, “Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 21, pp. 7436–7444, 2010, <https://doi.org/10.1021/ja101564f>.
  - [98] I. I. Kabir *et al.*, “Contamination of TiO<sub>2</sub> thin films spin coated on rutile and soda–lime–silica substrates,” *J. Mater. Sci.*, vol. 55, pp. 8061–8087, 2020, <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04592-9>.
  - [99] R. Morrell, *Handbook of properties of technical & engineering ceramics: Part 1: An introduction for the engineer and designer*. London: The Stationery Office Books, 1985.
  - [100] L. Ter Minassian-Sarag *et al.*, “Thin films including layers: Terminology in relation to their preparation and characterization IUPAC Recommendations 1994,” *Thin Solid Films*, vol. 277, no. 1–2, pp. 7–78, 1996, [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08148-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08148-8).
  - [101] Y. Hu, F. Boudoire, M. T. Mayer, S. Yoon, M. Graetzel, and A. Braun, “Function and electronic structure of the SnO<sub>2</sub> buffer layer between the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> water oxidation photoelectrode and the transparent conducting oxide current collector,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 17, pp. 9158–9168, 2021, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01809>.
  - [102] D. Wang *et al.*, “Enhanced photoelectrochemical water splitting on hematite thin film with layer-by-layer deposited ultrathin TiO<sub>2</sub> underlayer,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 28, pp. 16212–16219, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.164>.
  - [103] Y. Liang, C. S. Enache, and R. van de Krol, “Photoelectrochemical characterization of sprayed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films: Influence of Si doping and SnO<sub>2</sub> interfacial layer,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2008, pp. 1–7, 2008, <https://doi.org/10.1155/2008/739864>.
  - [104] F. Le Formal, M. Grätzel, and K. Sivula, “Controlling photoactivity in ultrathin hematite films for solar water-splitting,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 7, pp. 1099–1107, 2010, <https://doi.org/10.1002/adfm.200902060>.
  - [105] E. P. Reddy, L. Davydov, and P. G. Smirniotis, “Characterization of titania loaded V-, Fe-, and Cr-incorporated MCM-41 by XRD, TPR, UV–vis, Raman, and XPS Techniques,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 13, pp. 3394–3401, 2002, <https://doi.org/10.1021/jp0138983>.
  - [106] A. De Stefanis, S. Kaciulis, and L. Pandolfi, “Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 99, no. 1–2, pp. 140–148, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.08.033>.
  - [107] T. Yamashita and P. Hayes, “Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 8, pp. 2441–2449, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>.
  - [108] W. Xu, T. Ollevier, and F. Kleitz, “Iron-modified mesoporous silica as efficient solid lewis acid catalyst for the mukaiyama aldol reaction,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 3, pp.



1932–1944, 2018, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03485>.