

Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
ETEC Júlio de Mesquita
Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio

CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS DE TiO_2 PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

Kassandra Kally Oliveira Santana¹

Cedric Rocha Leão²

Jhonny Frank Sousa Joca³

Maria do Socorro Sousa Silva⁴

Resumo: As recentes altas nos preços da gasolina têm impulsionado a busca por fontes alternativas de energia, levando diversos países a reavaliarem seus cronogramas de substituição de motores a combustão. Nesse contexto, o hidrogênio verde se destaca como uma fonte de energia limpa e de alta densidade energética, embora exija métodos eficientes e econômicos para sua produção na forma de H_2 . Uma abordagem promissora é a utilização de células fotoeletroquímicas (PECs), que realizam a hidrólise fotoinduzida da água em semicondutores, permitindo que o hidrogênio gerado atue como meio de armazenamento energético. Este trabalho revisa a literatura sobre semicondutores com propriedades fotoeletroquímicas, analisando os efeitos físicos e a teoria da absorção de luz e transporte de elétrons. Fazendo através de simulações computacionais investigação das propriedades eletrônicas de materiais, com foco no TiO_2 e suas três fases, comparando os resultados experimentais com as simulações.

Palavras-Chave: Hidrogênio verde, células fotoeletroquímicas, semicondutores, TiO_2

¹Aluno do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – kassandra.santana@etec.sp.gov.br

²Professor orientador da universidade federal do ABC – cedric.rocha@ufabc.edu.br

³Professor do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – jhonny.joca@etec.sp.gov.br

⁴Professora do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – maria.silva2473@etec.sp.gov.br

Abstract: Recent increases in gasoline prices have boosted the search for alternative energy sources, leading several countries to re-evaluate their schedules for replacing combustion engines. In this context, green hydrogen stands out as a clean energy source with high energy density, although it requires efficient and economical methods for its production in the form of H₂. One promising approach is the use of photoelectrochemical cells (PECs), which carry out the photoinduced hydrolysis of water in semiconductors, allowing the hydrogen generated to act as a means of energy storage. This work reviews the literature on semiconductors with photoelectrochemical properties, analyzing the physical effects and the theory of light absorption and electron transport. Using computer simulations, it investigates the electronic properties of materials, with a focus on TiO₂ and its three phases, comparing experimental results with the simulations.

Keywords: Green hydrogen, photoelectrochemical cells, semiconductors, TiO₂

¹Aluno do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – kassandra.santana@etec.sp.gov.br

²Professor orientador da universidade federal do ABC – cedric.rocha@ufabc.edu.br

³Professor do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – jhonny.joca@etec.sp.gov.br

⁴Professora do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – maria.silva2473@etec.sp.gov.br

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

As crises recentes de alta nos preços da gasolina têm acelerado a busca por fontes alternativas de energia para locomoção. Apesar da introdução de veículos elétricos no mercado consumidor, sua efetividade é questionada em diferentes contextos econômicos e sociais, levando várias nações a reavaliar cronogramas para a substituição de motores a combustão (Borges, 2023).

Neste contexto, várias nações e empresas exploraram alternativas mais viáveis para reduzir a dependência global de combustíveis fósseis, que vão além dos veículos elétricos a bateria (BEVs). O hidrogênio emerge como uma opção promissora, pois pode ser empregado diretamente em células de combustível e na produção de "eFuel", uma espécie de gasolina sintética que não requer petróleo. Esta última tem a vantagem de poder abastecer os veículos de combustão existentes, os quais continuarão em operação por muitos anos, mesmo se a produção de combustíveis fósseis for interrompida (Mancuzo, 2022).

O hidrogênio apresenta potencial para o desenvolvimento de uma economia de baixo carbono, especialmente no setor energético. Como combustível, ele não libera gases do efeito estufa, e sua obtenção pode ocorrer de diversas formas. Por outro lado, existem técnicas mais limpas para a produção de H₂, que neste caso é chamado de "Hidrogênio verde", obtido por meio de processos mais sustentáveis e de baixo impacto ambiental, como a eletrólise da água alimentada por fontes renováveis, o que contribui significativamente para a transição energética e a redução das emissões globais (Menezes, 2023).

1.1.2 Hidrogênio verde nas PECs

Na produção de hidrogênio verde, busca-se minimizar a queima de gás natural ao utilizar fontes renováveis de energia. Um método eficaz para essa finalidade é o uso de células fotoeletroquímicas (PECs, do inglês Photoelectrochemical Cells), que promovem a hidrólise fotoinduzida das moléculas de água na interface de semicondutores. Além disso, as PECs dispensam o uso de baterias para armazenamento da energia gerada; em vez disso, a energia é armazenada na forma de hidrogênio (H₂), o que simplifica a implementação e o transporte do sistema (Chen, *et al.*, 2009).

Em uma PEC, a luz solar excita os elétrons no semiconductor (geralmente ânodo), promovendo a excitação ótica de um elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Esses portadores livres resultantes reduzem os íons H^+ da eletrólise e oxidam os radicais OH^- , produzindo gás oxigênio e hidrogênio conforme representado na figura 1 e 2 (Kudo, 2009).

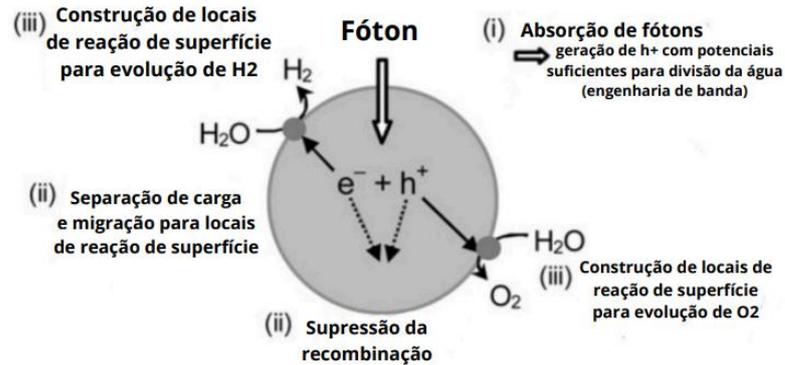
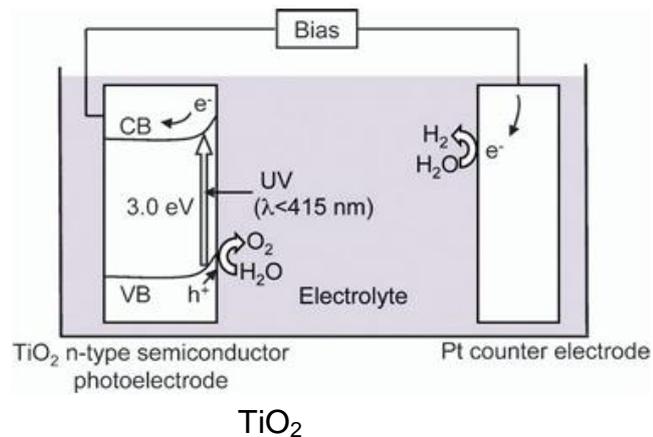


Figura 1. Principais processos de divisão fotocatalítica da água.

Fonte: [Adaptado] Akihiko Kudo e Yugo Miseki, 2009.

Figura 2. Divisão de água com efeito Honda-Fujishima usando uma fotoeletrodo de

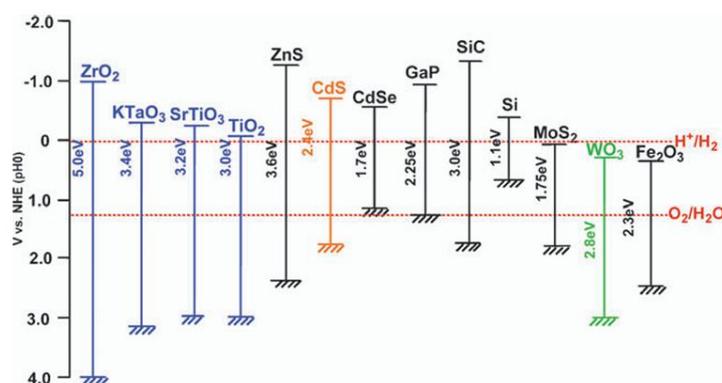


Fonte: Akihiko Kudo e Yugo Miseki, 2009.

Na fabricação das PECs, um dos principais desafios é a seleção de semicondutores adequados para uso como eletrodos. Para que um semicondutor seja eficaz, ele deve atender a uma série de requisitos críticos.

Primeiramente, é necessário que o semicondutor tenha um gap de energia apropriado, que permita a maximização da absorção da luz visível, idealmente na faixa de 1,6 a 2,3 eV. Além disso, os estados de borda do semicondutor devem estar alinhados com os potenciais redox da água, o que é essencial para o processo de hidrólise. Essa excitação fotoinduzida refere-se a um fenômeno em que um material absorve energia de fótons de luz, elevando seus elétrons a estados de energia mais altos. Quando um fóton com energia suficiente incide sobre um material, como um semicondutor, ele pode excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução, criando um par elétron-buraco. A energia do fóton precisa ser maior que o bandgap do material (semicondutor) para que essa transição ocorra. A excitação eletrônica coloca o elétron em um estado de energia mais alto, afastando-o de seu estado fundamental. Portanto, o potencial de excitação fotoinduzida varia porque diferentes semicondutores têm diferentes larguras de bandgaps, que determinam a quantidade de energia (ou seja, a frequência da luz) necessária para excitar elétrons, conforme mostra a figura 3 (Turton, 2000; Callister, 2011; Fox, 2010).

Figura 3. Relação entre estrutura de banda do semicondutor e potenciais redox de divisão da água.



Fonte: Akihiko Kudo e Yugo Miseki, 2009.

Outro requisito fundamental é a resistência à corrosão fotoinduzida; o semicondutor deve ser capaz de resistir à degradação causada pela exposição à luz. Também é importante que o material permita longos comprimentos de difusão para os elétrons, garantindo assim excitações de longa duração. Por último, o semicondutor deve ser de baixo custo para que a tecnologia das PECs seja economicamente viável e amplamente aplicável (Hong, *et al.*, 2011).

O dióxido de titânio (TiO_2) foi um dos primeiros materiais pesquisados para aplicação como eletrodo em células fotoeletroquímicas (PECs), uma vez que atende a várias das condições necessárias, com exceção do gap de energia. Na fase anatase, o TiO_2 possui um intervalo de energia de 3,2 eV, o que limita sua capacidade de absorção, retendo apenas cerca de 4% da radiação solar, que é predominantemente na faixa do ultravioleta (UV) (Linsebigler, *et al.*, 1994).

Outros semicondutores testados para PECs apresentam vantagens e limitações específicas. Por exemplo, o fosfeto de gálio (GaP) e o arseneto de gálio (GaAs) demonstram boa eficiência, mas tendem a sofrer corrosão durante a operação. De maneira geral, os óxidos metálicos apresentam limitações significativas, incluindo baixa condutividade intrínseca e excitações eletrônicas de curta duração. (Hong, *et al.*, 2011).

Neste trabalho, por se tratar de um estudo introdutório, optou-se por analisar um sistema mais simples, focando nos óxidos binários. Nesses materiais, o topo da banda de valência é geralmente formado pela combinação dos estados 2p do oxigênio com os estados s do metal. No entanto, para fins práticos, os óxidos binários não têm sido pesquisados com a mesma intensidade que antigamente. Em contraste, os óxidos metálicos ternários e quaternários oferecem maior possibilidade de modificação das características estruturais. Assim, esses complexos estão ganhando crescente interesse, já que suas estruturas eletrônicas permitem uma modelagem mais flexível em comparação aos óxidos binários (Callister, 2011).

Dessa forma, busca-se analisar presença de elétrons na banda de condução, a modulação do intervalo de energia, a mobilidade dos portadores de carga e o alinhamento dos estados de borda do TiO_2 . Essa compreensão é crucial para avaliar o desempenho desse material em células fotoeletroquímicas, proporcionando um avanço significativo na eficiência e funcionalidade dessas tecnologias.

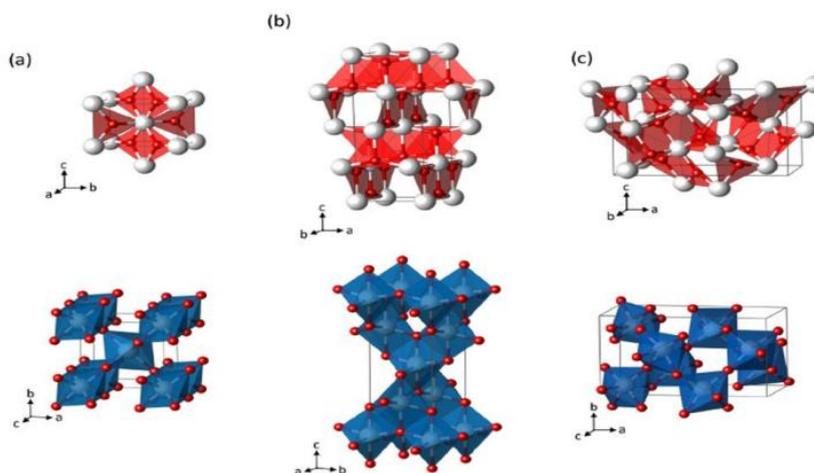
1.1.3 TiO₂

Entre os óxidos nanocristalinos o TiO₂ tem sido o primeiro mais estudado devido a suas propriedades. Ele é uma substância não tóxica que permite sua aplicação como pigmento branco em tintas e cosméticos por exemplo. Adicionalmente, é extensivamente aplicado em células solares por ser transparente à luz visível e possuir um Bandgap de aproximadamente 3 eV. Ele existe em três formas cristalinas na natureza: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica), no entanto a fase rutilo é a preferida na indústria de pigmentos, pois espalha a luz de maneira mais eficiente e é mais estável e durável que os pigmentos à base da fase anatase. De acordo com a literatura a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável, contudo a fase anatase apresenta maior condutividade e menor recombinação dos portadores de carga sendo, portanto, mais utilizada para aplicação em células solares (Linsebigler, *et al.*, 1994).

1.1.4 Propriedades estruturais do TiO₂

As 3 fases polimórficas principais do TiO₂ denominadas brookita, anatase e rutilo estão representadas na Figura 4 através de suas células unitárias características. Podemos observar que tais fases são formadas por sítios octaédricos ligeiramente distorcidos de Ti e O com pequenas diferenças no empacotamento dos átomos. Apesar de pequenas, estas diferenças afetam de forma significativa as propriedades do TiO₂ nas diferentes fases. Dentre as diferentes fases, destacam-se as fases anatase e rutilo como as mais estudadas, uma vez que são comumente as mais fáceis de serem sintetizadas em laboratório e com maior aplicação fotocatalítica. As fases anatase e rutilo podem ser descritas em termos da cadeia do octaedro TiO₆, onde cada íon Ti⁴⁺ é rodeado por seis íons O²⁻. Além da diferença em termos da distorção do empacotamento dos átomos, estas fases também diferem em termos do padrão de arranjo dos octaedros. No rutilo, os octaedros apresentam uma leve distorção ortorrômbica, enquanto que na anatase há uma distorção significativa. Estas distorções na fase anatase fazem com que os comprimentos das ligações Ti-Ti sejam maiores, enquanto Ti-O sejam menores que da fase rutilo. Adicionalmente, na estrutura rutilo, cada octaedro possui dez octaedros vizinhos, enquanto que na anatase há apenas oito. Estas diferenças resultam em diferenças na densidade de massa e na estrutura das bandas eletrônicas entre estas duas formas do TiO₂ (Linsebigler, *et al.*, 1994).

Figura 4. Células unitárias das fases: (a) rutilo (b) anatase e (c) e brookita.



Fonte: Landmann, *et al.*, 2012

1.2 Objetivos

O objetivo do trabalho é apresentar conceitos sobre energias limpas, com foco em células fotoeletroquímicas (PECs). A fim de analisar e explorar os tipos de semicondutores, técnicas de manipulação e aplicações, em destaque o TiO₂ — rutilo, anatase e brookita — e conceitos como gap de energia e excitações eletrônicas, para avaliar sua eficiência como eletrodo em PECs.

2. DESENVOLIMENTO

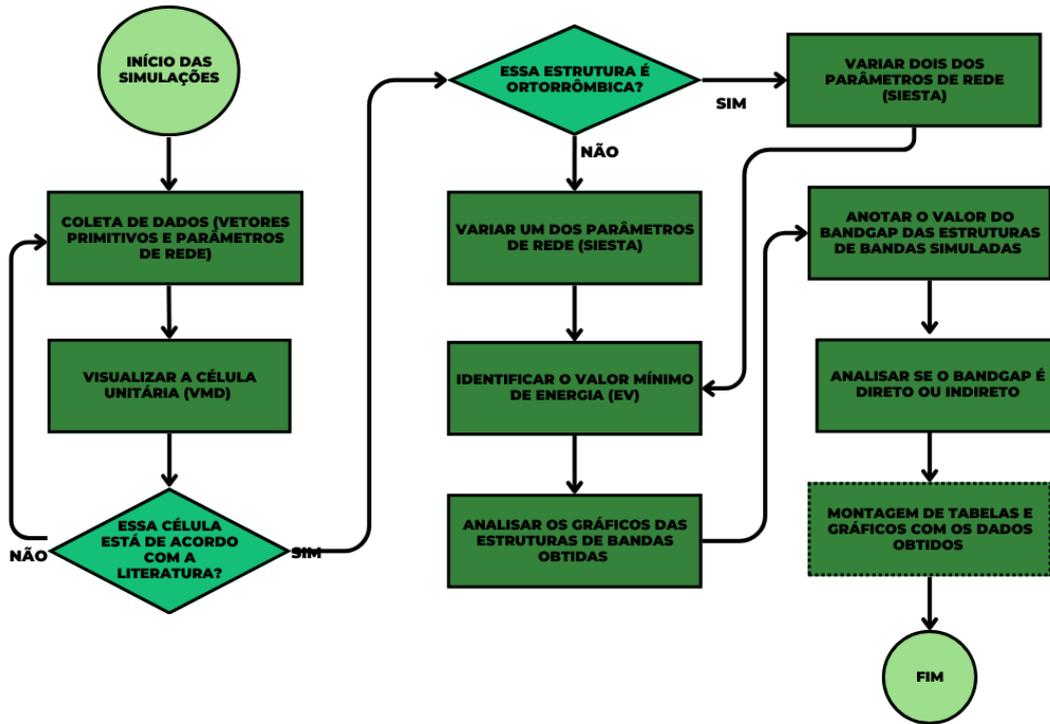
2.1 Materiais e Métodos

Foram utilizadas referências bibliográficas para base teórica em função da compreensão de conceitos básicos como, noção de física quântica, atômica, molecular, e do estado sólido. Outros materiais usados na pesquisa foram computadores para o início das simulações presencialmente e online, feitas no site Nanohub (utilizando o software MIT atomic scale modeling toolkit) em que, de início, foram feitas as simulações propostas pelo orientador. Ademais, foi utilizado o VMD (Visual Molecular Dynamics) para visualizar as moléculas de água simuladas e as estruturas dos semicondutores de TiO₂.

2.3 Simulação do TiO₂ nas fases rutilo, anatase e brookita

As simulações do semicondutor TiO_2 com o simulador (Nanohub) e VMD foram utilizadas para a visualização e interpretação dos gráficos de bandas e do gap de energia em suas três fases: rutilo, anatase e brookita.

Figura 5. Fluxograma das simulações dos semicondutores TiO_2 nas fases rutilo, anatase e brookita



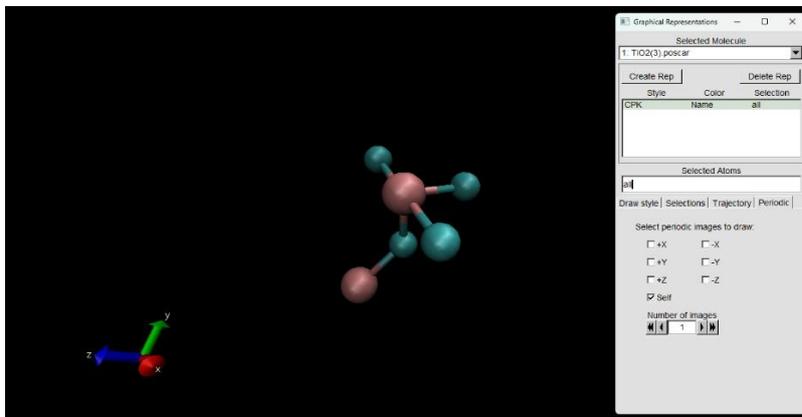
Fonte: A autora, 2024.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 TiO_2 rutilo

Para fazer a simulação do TiO_2 em sua fase rutilo pegou-se as coordenadas de sua célula primitiva no site materials project. Verificou-se no VMD se a estrutura estava condizente com a literatura.

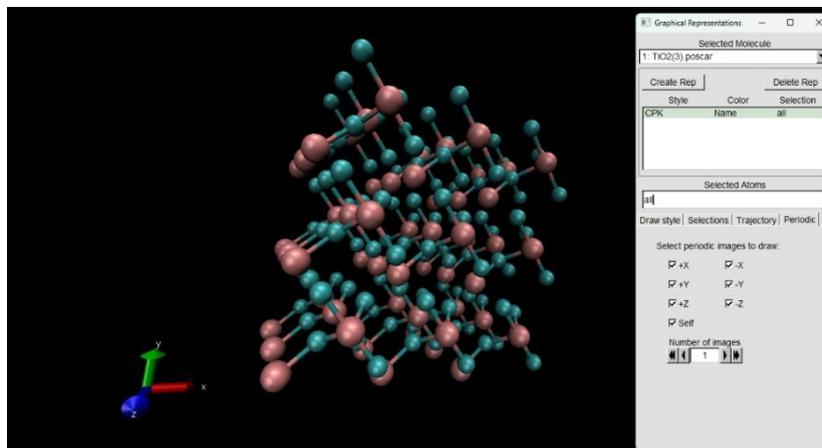
Figura 6. primitiva do fase rutilo



Célula TiO_2 na

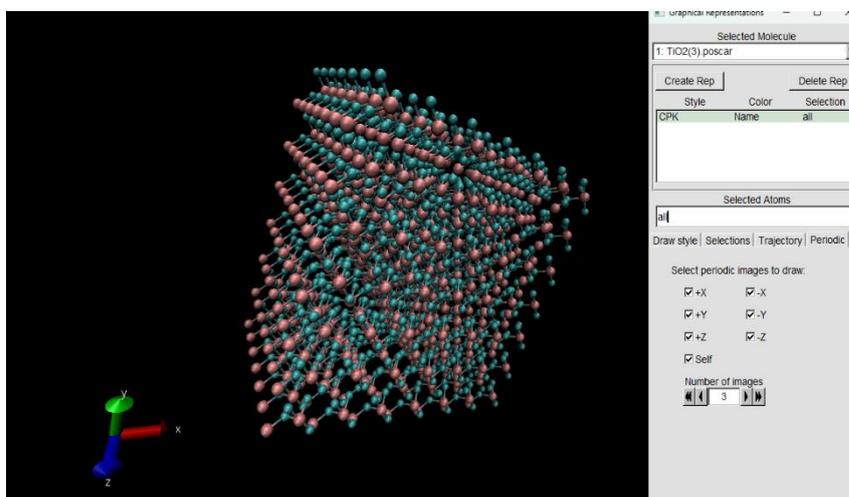
Fonte: A autora, 2024.

Figura 7. Retículo cristalino do TiO_2 rutilo



Fonte: A autora, 2024.

Figura 8. Aumento do Retículo cristalino 3 números de imagem



Fonte: A autora, 2024.

Após a visualização da célula no sistema VMD, fez-se as simulações no software do Siesta variando somente um dos eixos do parâmetro de sua célula primitiva, conforme mostra a tabela 1.

Para otimizar esse sistema, foram utilizados os vetores primitivos descritos a seguir. Apenas um dos eixos foi variado, uma vez que a estrutura do TiO_2 rutilo é tetragonal, ou seja, duas dimensões (eixos) são iguais e uma é diferente.

Figura 9. Vetores primitivos do TiO₂ rutilo

4.6532720000000003 0.0000000000000000 0.0000000000000003
0.0000000000000007 4.6532720000000003 0.0000000000000003
0.0000000000000000 0.0000000000000000 2.9692029999999998

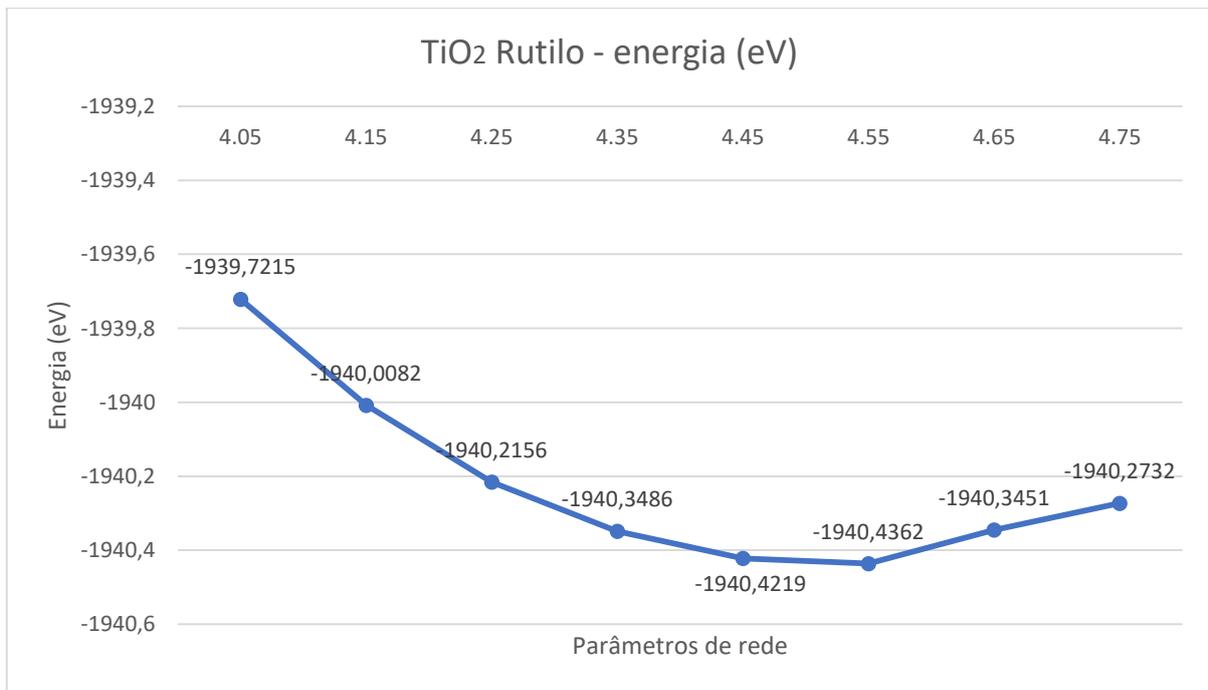
Fonte: materials project, 2024

Tabela 1. Energia de ligação para cada variação do parâmetro de rede, o valor do bandgap e seu tipo do TiO₂ rutilo.

Parâmetros de rede	Energia (eV)	Valor do Gap	Tipo de gap
4.05	-1939,7215	2,4340	direto
4.15	-1940,0082	2,4143	direto
4.25	-1940,2156	2,3780	direto
4.35	-1940,3486	2,337	direto
4.45	-1940,4219	2,2977	direto
4.55	-1940,4362	2,2603	direto
4.65	-1940,3451	2,2215	direto
4.75	-1940,2732	2,1902	direto

O número em vermelho indica o valor mais baixo de energia de ligação, o valor do band gap e o tipo de gap que se obteve variando o parâmetro de rede da célula primitiva de TiO₂ rutilo.

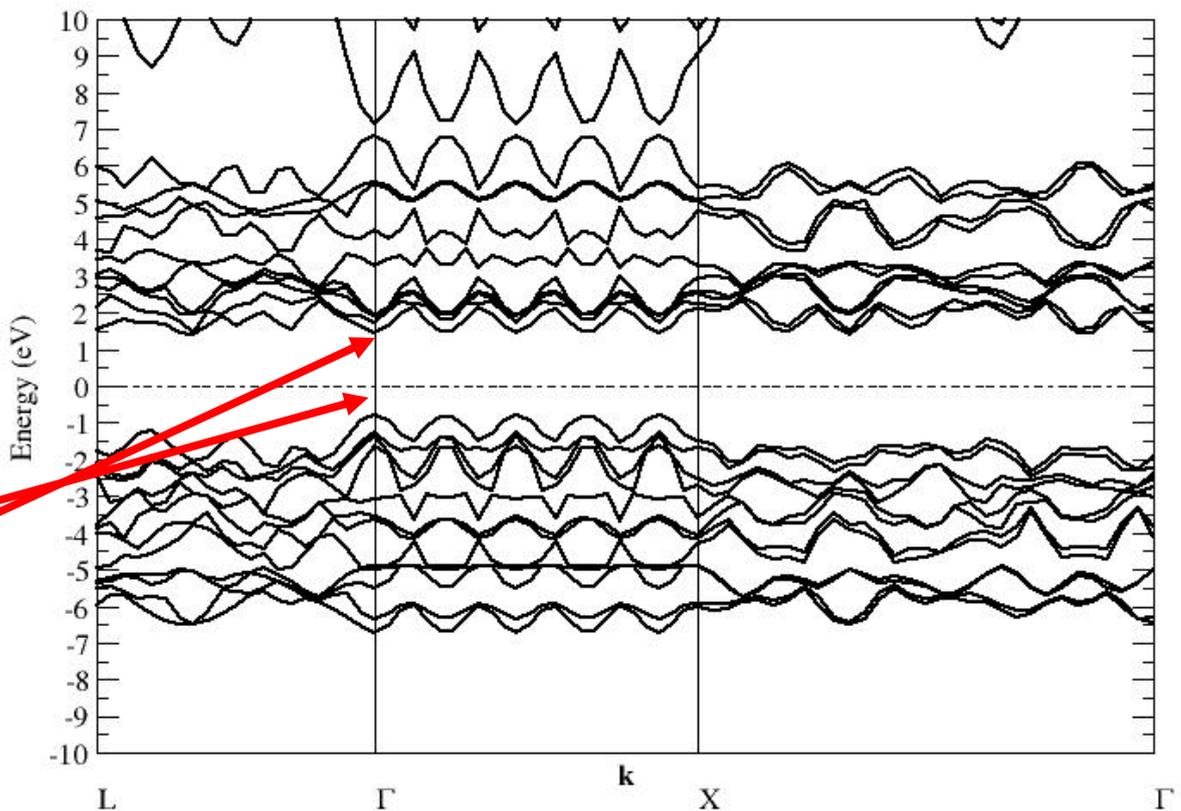
Gráfico 1. valores de energia simulados com cada variação dos parâmetros de rede do TiO₂ rutilo



Fonte: A autora, 2024.

Gráfico 2. Estrutura de banda do TiO₂ rutilo

Band Structure Plot



Gap direto

Fonte: A autora, 2024.

2.4.2 TiO₂ anatase

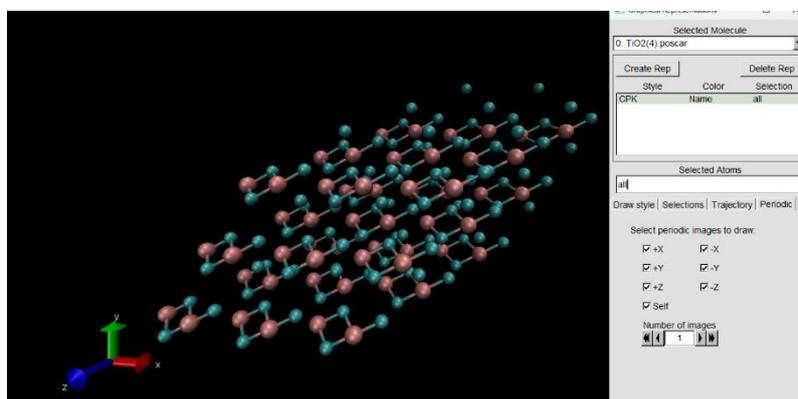
Para se fazer a simulação do TiO₂ em sua fase anatase pegou-se as coordenadas de sua célula primitiva no site materials project. Verificou-se no VMD se a estrutura estava condizente a estrutura desejada. Observe a figura abaixo:

Figura 8. Célula primitiva do TiO₂ na fase anatase



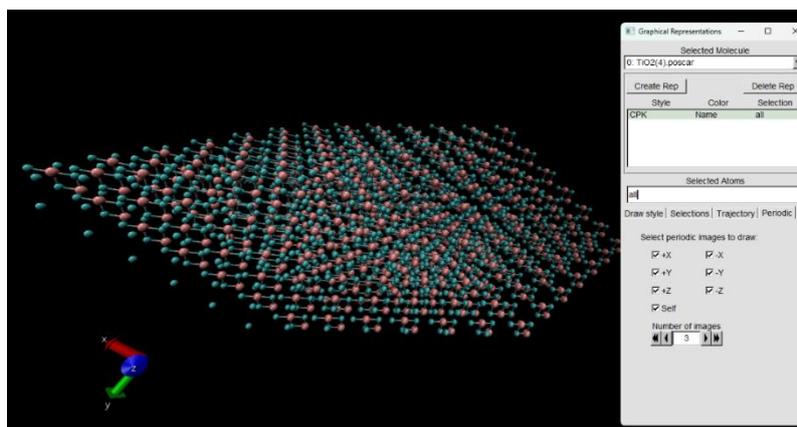
Fonte: A autora, 2024.

Figura 10. Retículo cristalino do TiO₂ anatase



Fonte: A autora, 2024.

Figura 11. Aumento do Retículo cristalino em 3 números de imagem



Fonte: A autora, 2024.

Após a visualização da célula no sistema VMD, fez-se as simulações no software do Siesta variando somente um dos eixos do parâmetro de sua célula primitiva, conforme mostra a tabela 2.

Obs.: O software de visualização utilizado, o VMD, não exibe as ligações atômicas ao executar a repetição das unidades que representam o cristal tridimensionalmente, embora essas ligações realmente existam.

Para otimizar esse sistema, foram utilizados os vetores primitivos descritos a seguir. Apenas um dos eixos foi variado, uma vez que a estrutura do TiO_2 anatase também é tetragonal, ou seja, duas dimensões (eixos) são iguais e uma é diferente. Além disso, a otimização dessa estrutura exigiu um trabalho mais detalhado.

Figura 12. Vetores primitivos do TiO_2 anatase

```

3.5739924420490605  0.0000000000000000  -4.2674989118591107
-0.4720718912478467  3.5426783801690904  -4.2674989118591107
0.0000000000000000  0.0000000000000000  5.5664143700000004

```

Fonte: materials project, 2024.

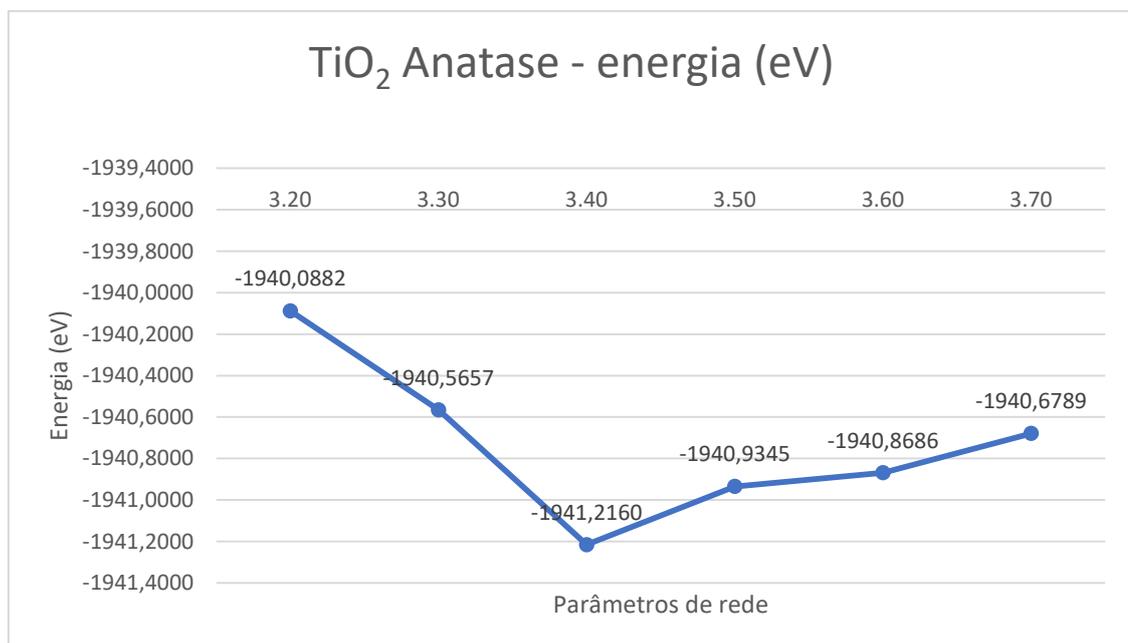
Tabela 2. Energia de ligação para cada variação do parâmetro de rede, o valor do bandgap e seu tipo do TiO_2 anatase.

Parâmetros de rede	Energia (eV)	Valor do Gap (eV)	Tipo de gap
--------------------	--------------	-------------------	-------------

3.20	-1940,0882	2,4568	Indireto
3.30	-1940,5657	2,5196	Indireto
3.40	-1941,2160	2,4101	Indireto
3.50	-1940,9345	2,3711	Indireto
3.60	-1940,8686	2,3023	Indireto
3.70	-1940,6789	2,2438	Indireto

O número em vermelho indica o valor mais baixo de energia de ligação, o valor do band gap e o tipo de gap que se obteve variando o parâmetro de rede da célula primitiva de TiO₂ anatase.

Gráfico 3. valores de energia simulados com cada variação dos parâmetros de rede do TiO₂ anatase.

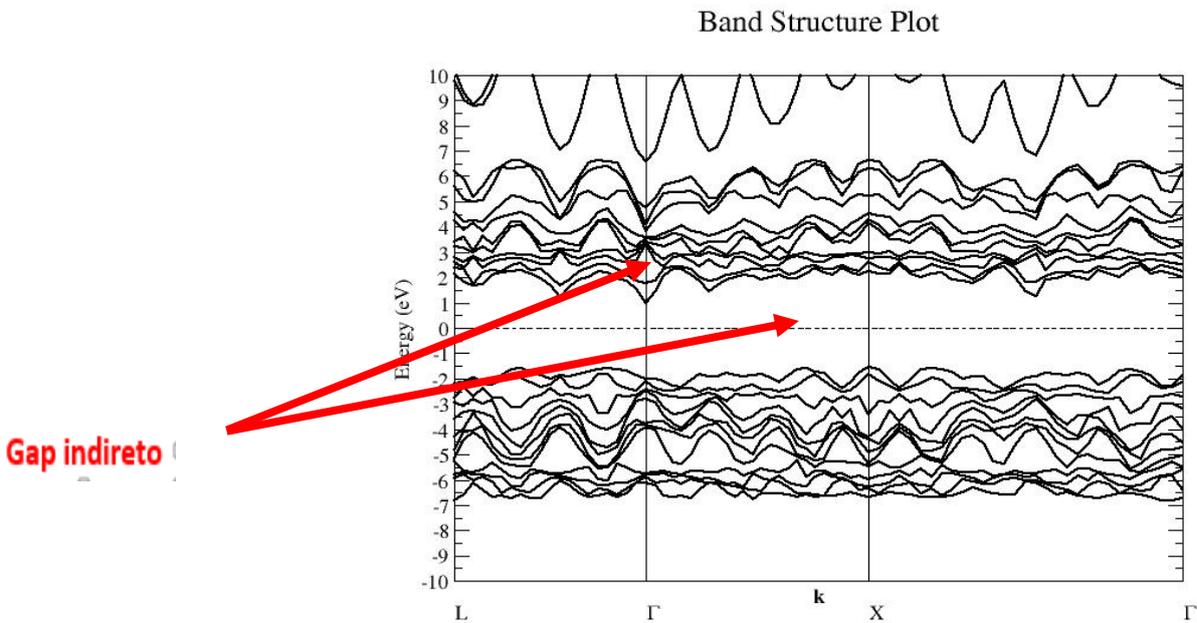


Fonte: A autora, 2024.

Observe que os dados do gráfico do TiO₂ anatase não apresentam uma curva bem definida, como os gráficos do rutilo e da brookita. Contudo, os resultados obtidos, juntamente com a estrutura eletrônica das simulações, estão próximos do ideal. É importante destacar que o software utilizado demandou um tempo

considerável para realizar as simulações, o que poderia ter influenciado a ocorrência de eventuais erros.

Gráfico 4. Estrutura de banda do TiO₂ anatase

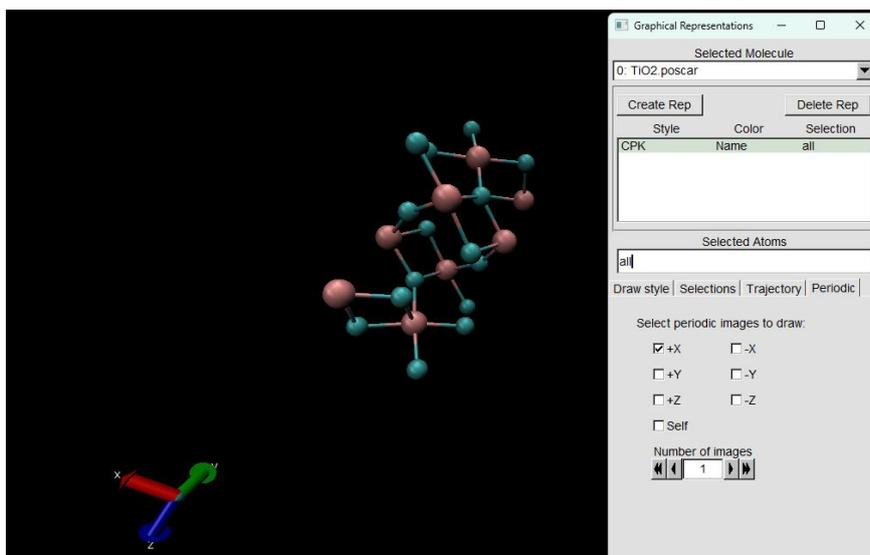


Fonte: A autora, 2024.

2.4.3 TiO₂ brookita

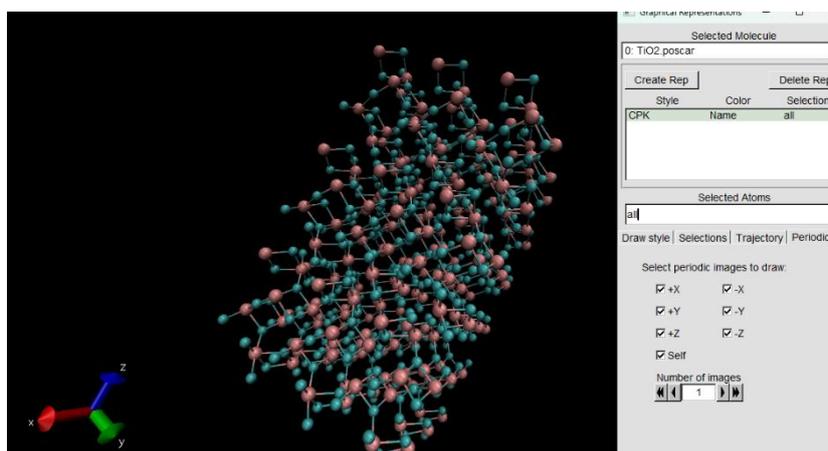
Para se fazer a simulação do TiO₂ em sua fase brookita pegou-se as coordenadas de sua célula primitiva no site materials project. Verificou-se no VMD se a estrutura estava condizente a estrutura desejada.

Figura 13. Célula primitiva do TiO₂ na fase brookita



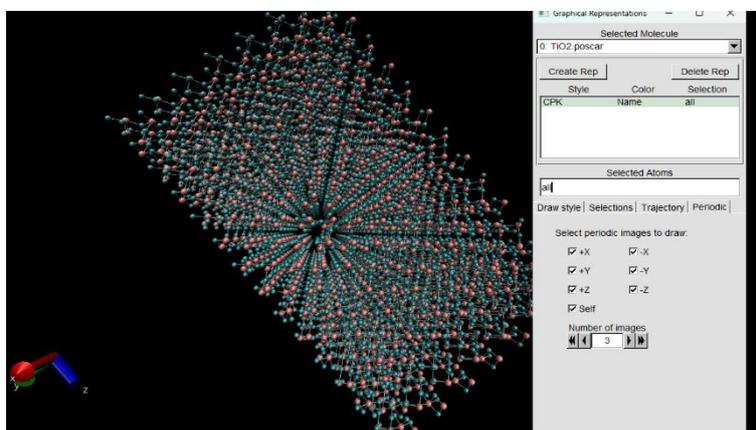
Fonte: A autora, 2024.

Figura 14. Retículo cristalino do TiO₂ brookita



Fonte: A autora, 2024.

Figura 15. Aumento do Retículo cristalino em 3 números de imagem



Fonte: A autora, 2024.

Após a visualização da célula no sistema VMD, foram realizadas simulações no software SIESTA, variando dois dos eixos dos parâmetros da célula primitiva. Essa abordagem foi adotada devido à significativa diferença entre dois dos parâmetros de rede. Primeiramente, foi ajustado um dos parâmetros, visando obter seu valor mínimo de energia e, posteriormente, mantê-lo fixo para otimizar o segundo parâmetro, conforme apresentado nas tabelas abaixo.

Para otimizar esse sistema, foram utilizados os vetores primitivos descritos a seguir. Apenas duas simulações foram realizadas devido à complexidade do processo, uma vez que a estrutura do TiO₂ brookita é ortorrômbica, ou seja, todas as suas dimensões (eixos) são distintas.

Figura 16. Vetores primitivos do TiO₂ brookita

```

5.1491190800000002  0.0000000000000000  0.0000000000000003
0.0000000000000009  5.4591221900000004  0.0000000000000003
0.0000000000000000  0.0000000000000000  9.1942032999999999

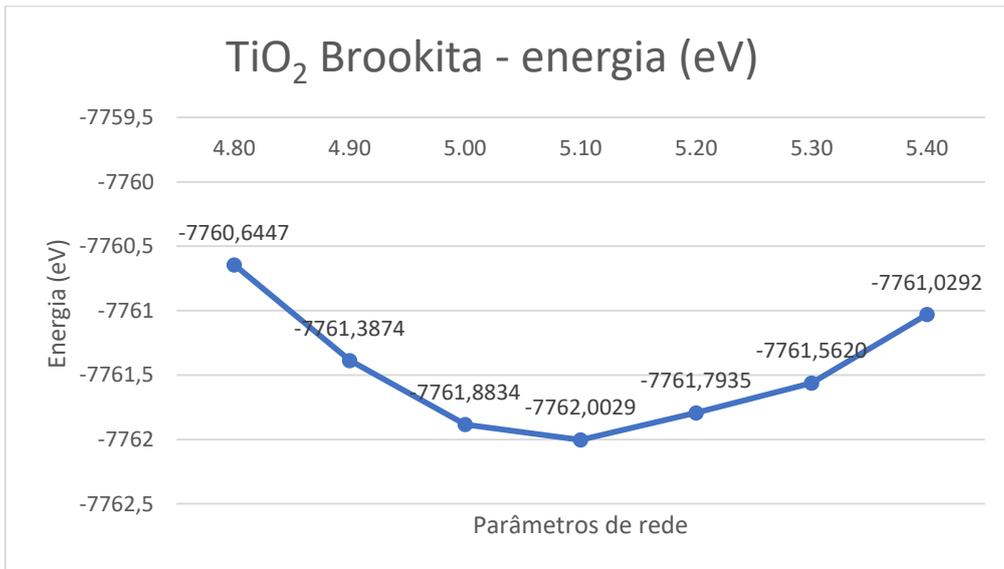
```

Fonte: materials project

Tabela 3. Energia de ligação para cada variação do parâmetro de rede, o valor do band gap e seu tipo do TiO₂ brookita.

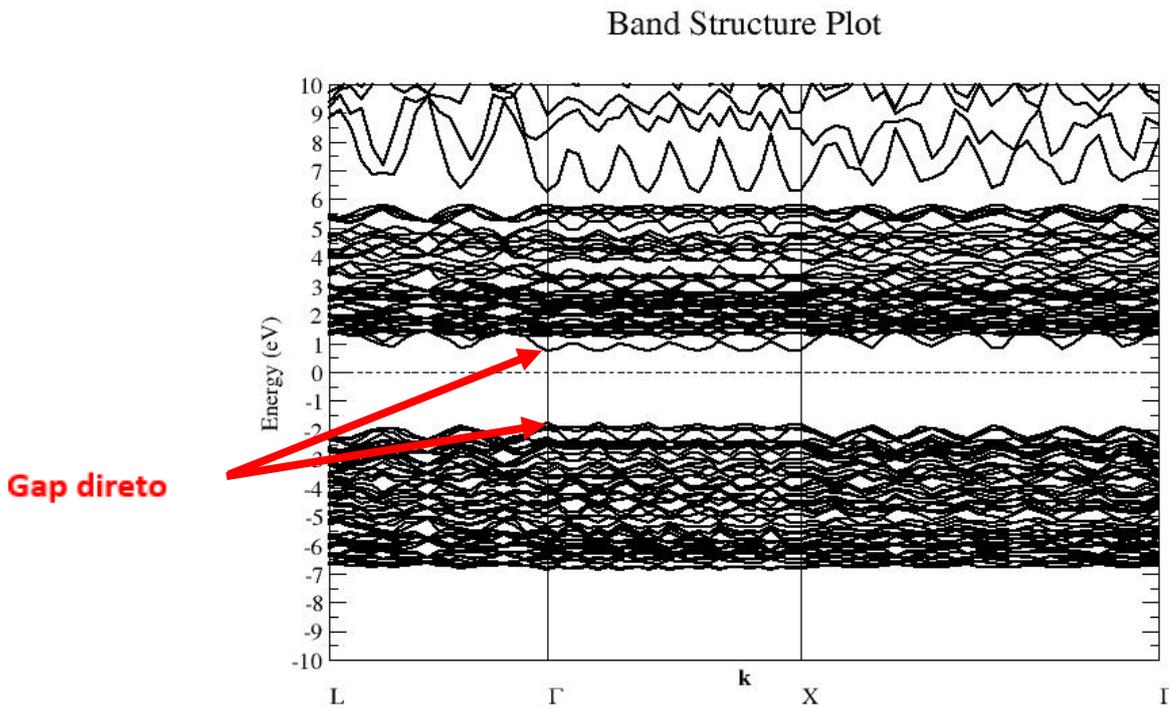
Parâmetros de rede	Energia (eV)	Valor do Gap (eV)	Tipo de Gap
4.80	-7760,6447	2,5832	Direto
4.90	-7761,3874	2,5737	Direto
5.00	-7761,8834	2,5567	Direto
5.10	-7762,0029	2,5294	Direto
5.20	-7761,7935	2,4940	Direto
5.30	-7761,5620	2,4546	Direto
5.40	-7761,0292	2,4592	Direto

Gráfico 5. Valores de energia simulados com cada variação parâmetros de rede do primeiro eixo do TiO₂ brookita.



Fonte: A autora, 2024.

Gráfico 6. Estrutura de banda do TiO₂ brookita do primeiro eixo simulado



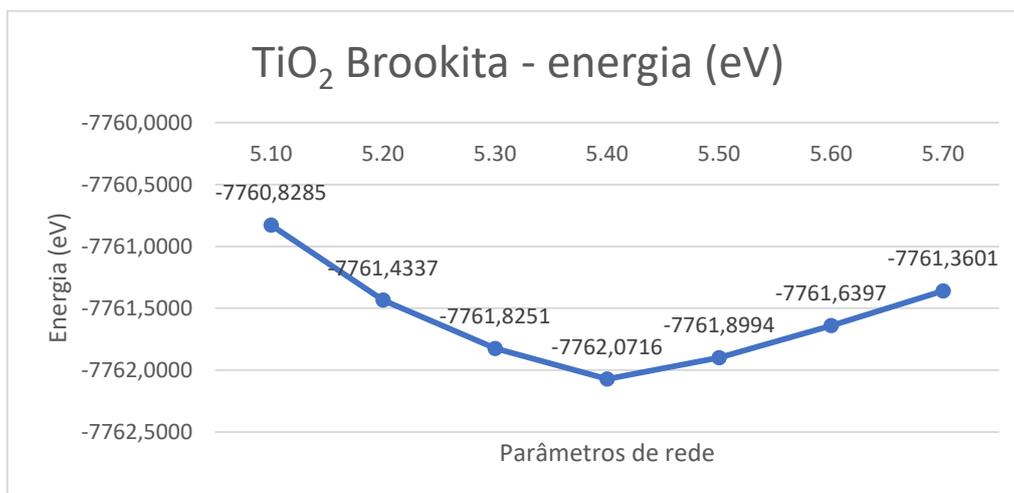
Fonte: A autora, 2024.

Tabela 4. Energia de ligação para cada variação do parâmetro de rede, o valor do band gap e seu tipo do TiO₂ brookita.

Parâmetros de rede	Energia (eV)	Valor do Gap (eV)	Tipo de Gap
5.10	-7760,8285	2,6281	Direto
5.20	-7761,4337	2,6078	Direto
5.30	-7761,8251	2,5812	Direto
5.40	-7762,0716	2,5496	Direto
5.50	-7761,8994	2,5139	Direto
5.60	-7761,6397	2,4758	Direto
5.70	-7761,3601	2,4399	Direto

Os valores em vermelho indicam os valores mais baixos de energia de ligação, os valores do band gap e os tipos de gap que se obteve variando os parâmetros de rede da célula primitiva de TiO₂ brookita.

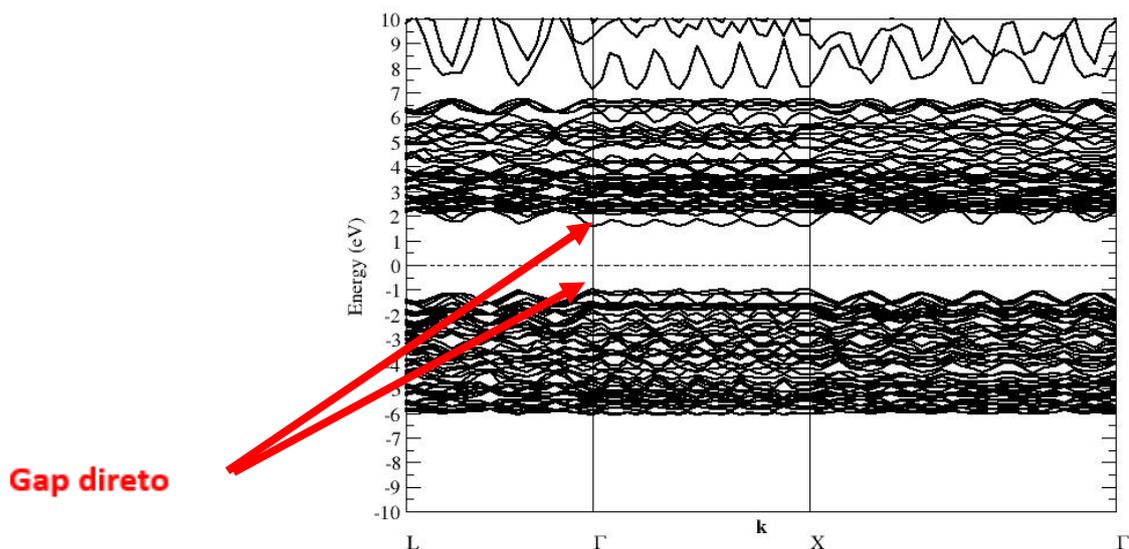
Gráfico 7. Valores de energia simulados com cada variação parâmetros de rede do segundo eixo do TiO₂ brookita.



Fonte: A autora, 2024.

Gráfico 8. Estrutura de banda do TiO₂ brookita do segundo eixo simulado

Band Structure Plot



Fonte: A autora, 2024.

O método utilizado geralmente apresenta uma precisão com margem de erro entre 2% e 4% ao comparar os valores de ligação atômica previstos pela simulação com os valores experimentais, o que indica uma alta precisão para esse parâmetro de rede. No entanto, para o gap de energia, o erro tende a ser significativamente maior, variando entre 40% e 60%.

Os resultados obtidos para os comprimentos de ligação atômica foram muito satisfatórios, uma vez que o método é eficaz na descrição desses valores. Em geral, ele tende a superestimar a energia de ligação e a subestimar o gap de energia.

3 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O hidrogênio verde possui um grande potencial como combustível, por ser uma fonte de energia limpa e com alto teor energético em comparação com os combustíveis à base de hidrocarbonetos (Fósseis). Nesse contexto, o TiO_2 foi um dos primeiros materiais a ser estudado e testado para ser utilizado como fotoanodo em sistemas de fotoeletroquímica, embora seja um material com um bandgap grande, ele possui uma absorção do espectro de luz visível relativamente baixa, podendo existir em várias fases cristalinas, sendo as principais: anatase, rutilo e brookita. Cada uma dessas fases possui propriedades distintas, o que impacta diretamente seu

desempenho em processos fotoeletroquímicos, como a geração de hidrogênio por meio da decomposição da água.

A análise comparativa entre as fases do TiO_2 indica que as fases anatase e rutilo apresentam maior eficiência como fotoanodos em processos fotoeletroquímicos em comparação à fase brookita. As simulações realizadas revelaram que o bandgap da anatase é indireta, enquanto o da rutilo e da brookita são diretas. Essa característica é crucial, pois semicondutores com bandgap direto apresentam uma absorção óptica significativamente maior do que os semicondutores com gap indireto, o que, em princípio, os tornaria mais adequados para aplicações em células fotoeletroquímicas. No entanto, a recombinação dos pares elétron-buraco fotoexcitados é geralmente maior em semicondutores de gap direto do que em semicondutores de gap indireto. Assim, esses dois fatores competem entre si para determinar a eficiência de um semicondutor em uma célula fotoeletroquímica. O gap de energia obtido para a anatase nas simulações foi de aproximadamente 2,41 eV, inferior ao valor geralmente reportado na literatura, que é cerca de 3,2 eV. Em contraste, a fase rutilo, embora mais estável termodinamicamente, apresenta uma taxa de recombinação de cargas maior, o que compromete sua eficiência em processos fotoeletroquímicos. O bandgap simulado da rutilo foi de 2,26 eV, também abaixo do valor teórico de aproximadamente 3,0 eV. Já a fase brookita, por sua raridade e dificuldade de síntese, é a menos estudada entre as três, mas ainda apresenta desempenho fotocatalítico significativo, embora inferior ao da anatase e da rutilo. Nas simulações, seu band gap direto foi de aproximadamente 2,5 eV, abaixo do valor teórico que está entre 3,0 eV e 3,2 eV. Em termos de estrutura cristalina, tanto a anatase quanto o rutilo apresentam geometria tetragonal, enquanto a brookita possui uma estrutura ortorrômbica. O tipo de estrutura cristalina influencia significativamente a energia envolvida na formação de cada fase, o que, por sua vez, afeta as condições necessárias para a síntese. Fases com menor energia de formação tendem a ser mais fáceis de sintetizar. De modo geral, a absorção óptica do TiO_2 é insatisfatória em suas três fases, com a brookita se destacando negativamente, pois é a mais difícil de sintetizar e possui o maior bandgap entre elas. Essas características contribuem para a diminuição do interesse na pesquisa do dióxido de titânio para a produção de hidrogênio verde.

Em conclusão, a fase anatase se destaca entre as três, especialmente devido à sua facilidade de síntese e ao potencial de combinação com a rutilo, visando

otimizar a eficiência em sistemas fotoeletroquímicos. Sua estrutura cristalina favorece a geração de pares de elétrons-buracos, que são essenciais para reações redox, tornando-a uma escolha promissora para aplicações fotocatalíticas, embora ainda haja melhorias a serem implementadas. Ademais, esse sistema foi estudado por sua relativa simplicidade, mas, para fins de pesquisa, não é mais um material tão visado na área da fotoeletroquímica.

4 Referências:

BORGES, R. **Por que o futuro dominado pelo carro elétrico é um passo de virar utopia.** *UOL*, 10 abr. 2023. Disponível em: <https://www.uol.com.br/carros/colunas/primeira-classe/2023/04/10/futuro-dominado-por-carro-eletrico-esta-a-um-passo-de-virar-utopia.htm>. Acesso em: 22 mar. 2024.

CALLISTER, Willian D. **Materials science and engineering.** Sétima edição. New York: John Wiley & Sons LTD; 2011.

CHEN Xiaobo, SHEN Shaohua, GUO Liejin e S. MAO Samuel. Semiconductor based Photocatalytic Hydrogen Generation. **Chemical Reviews**, Berkeley, California, Estados Unidos, v. 110, n. 11, p. 6503—6570, 2010.

FOX, Mark. **Optical Properties of Solids.** Segunda edição. New York: Oxford University Press, 2010.

KUDO, Akihiko; MISEKI Yugo. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Review**. 38, 253—278, novembro. 2009.

LINSEBIGLER, Amy; LU, Guangquan; YATES, John T. Jr. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**. University of Pittsburgh, Pennsylvania, v. 95, p. 739-759. 1994.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G.; J. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Phys. Condens. Matter**, Universit at Paderborn, Alemanha, p. 3, abr. 2012.

MANCUZO, R. **Estudo: carro de célula de hidrogênio tem apenas um terço da eficiência do elétrico a bateria.** *Olhar Digital*, 17 fev. 2022. Disponível em: <https://olhardigital.com.br/2022/02/16/carros-e-tecnologia/estudo-carro-de-celula-de-hidrogenio-e-menos-eficiente-que-o-eletrico-a-bateria/>. Acesso em: 22 mar. 2024.

MENEZES, G. **A gasolina sem petróleo começa a ser produzida para economizar motor a combustão.** *UOL*, 30 jan. 2023. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2023/1/30/gasolina-sem-petroleo-comeca-a-ser-produzida-para-salvar-motor-a-combustao.html>. Acesso em: 22 mar. 2024.

PROJETO DE MATERIAIS. **Next Generation Materials Project.** Disponível em: <https://next-gen.materialsproject.org/materials>. Acesso em: 25 ago. 2024.

HONG, Suk Joon; LEE, Seungok; JANG, Jum Suk; LEE, Jae Sung. Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 1781—1787, 2011.

TANG, H. **Módulo de modelagem computacional usando SIESTA.** 2015. Disponível em: [https://nanohub.org/resources/27121/download/Computer Modeling Module Using SIESTA.pdf](https://nanohub.org/resources/27121/download/Computer%20Modeling%20Module%20Using%20SIESTA.pdf)

TURTON, Richard. **The Physics of Solids.** Primeira edição. Estados Unidos, New York: Oxford University Press, 2000.