

A Luz Solar como Fonte de Energia para a Geração de Combustível Limpo e Renovável: Um Olhar sobre a Quebra Fotoeletrocatalítica da Água

Solar Light as the Energy Source for the Generation of Clean and Renewable Fuel: A View on the Photoelectrocatalytic Water Splitting

Luis Eduardo C. S. Machado,^a Igor M. Brito,^a João Victor S. B. Mello,^a Mauricio A. Melo^{a,*} 

^aUniversidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, Outeiro de São João Batista, CEP 24020-141, Niterói-RJ Brasil

*E-mail: mauriciomelo@id.uff.br

Recebido em: 4 de Novembro de 2022

Aceito em: 20 de Junho de 2023

Publicado online: 1 de Agosto de 2023

The pursue of clean and renewable energy sources to substitute those originated from fossil resources has been one of the major challenges of the modern society. One of the most promising and sophisticated approach to accomplish this target is the generation of hydrogen gas from the solar-light-driven split of water catalyzed by inexpensive and stable photocatalysts. Hydrogen can be employed as fuel for vehicles and other transportation means, and also as feedstock for valuable industrial processes. This review article focuses on the exposition and the discussion of the principles that govern the photocatalytic water splitting for the generation of hydrogen using semiconductors composed of earth-abundant elements as photocatalysts. It also explains the operation basics of photoelectrocatalytic cells and exposes the most stringent bottlenecks faced by scientists of the field, discussing some strategies to circumvent them. Some examples of promising photoanodes and photocathodes employed in photoelectrocatalytic water splitting are also given.

Keywords: Conversão de energia solar; water splitting; hidrogênio solar; fotocatalise; combustível sustentável

1. Introdução

Há algum tempo vem se discutindo a problemática atrelada ao consumo de combustíveis de origem fóssil, no que diz respeito às suas disponibilidades a longo prazo e aos danos causados ao meio ambiente e à saúde humana.^{1,2} Nesse momento da história, já não é mais novidade que a queima desenfreada de combustíveis fósseis libera quantidades alarmantes de substâncias que poluem a atmosfera e contribuem para o aumento gradativo da temperatura média do planeta. Um devido destaque tem que ser dado para a emissão de dióxido de carbono (CO₂), que é o meio mais proeminente pelo qual o ser humano vem contribuindo para o efeito estufa.³ Além disso, a informação de que as reservas de petróleo são finitas na escala de tempo humana também não é um dado novo, sendo que a expectativa é que a viabilidade de extração de petróleo se finde em meados da década de 2050. Estudos similares preveem a total escassez do gás natural até 2060 e do carvão até 2090.⁴⁻⁹

Não obstante, é inimaginável a sobrevivência e evolução da humanidade sem produção de energia em larga escala, já que a densidade demográfica mundial vem crescendo em uma taxa exponencial quando comparada àquela do início do século XIX.⁶ Dessa forma, o balanço adequado entre geração e consumo consciente de energia limpa e renovável passa a ser um requisito necessário para que a sociedade moderna continue usufruindo do bem-estar e do progresso provenientes dos avanços tecnológicos conquistados. Aliás, essa já deixou de ser uma questão preocupante e passou a ser uma questão urgente e primordial, pois efeitos negativos provocados pela constante queima de combustíveis fósseis já são evidentes na perturbação do equilíbrio de ecossistemas e aumento gradativo da temperatura média do planeta.¹⁰⁻¹²

Uma das alternativas mais atrativas e factíveis para a substituição de combustíveis fósseis é o emprego de gás hidrogênio obtido de fontes renováveis como combustível, já que a água é o único produto de sua combustão. Além de não ser poluente, o hidrogênio ainda apresenta outras vantagens quando comparado com combustíveis fósseis à base de carbono, como uma maior densidade energética (120-142 MJ kg⁻¹), uma vez que a concentração de energia por unidade de massa do hidrogênio é a maior dentre todas as outras fontes de energia conhecidas.¹³ De acordo com a Agência de Inteligência de Energia (IEA), a implementação do hidrogênio como combustível pode trazer uma redução de 6 % do total da emissão de CO₂ para o cenário mundial. Entretanto,

infelizmente, quase todo o hidrogênio utilizado na atualidade vem de processos não sustentáveis como a reforma a vapor do metano.¹⁴ É nesse cenário que a captação e conversão da radiação solar como fonte de energia ganha os holofotes, já que a possibilidade da geração de hidrogênio como um dos produtos da quebra fotocatalítica da molécula de água é uma realidade comprovada desde o início da década de 1970.¹⁵

Nesse processo fotocatalítico, amplamente difundido pela comunidade internacional sob o termo em inglês “*solar water splitting*”, ocorre a absorção da energia solar por um semicondutor, que opera como fotocatalisador, cujas propriedades eletrônicas e fotoquímicas possibilitam as separações de elétrons e buracos que direcionam as reações de redução e oxidação da água, de maneira similar à que ocorre em células solares.^{10,11,16–21} O processo também é muitas vezes referido como fotossíntese artificial por mimetizar a fotossíntese natural, pois nele, ao invés de ocorrer a absorção da luz solar pela clorofila da planta para converter água e CO₂ em O₂ e carboidratos, há um material desenvolvido pelo ser humano responsável pela absorção de luz e conversão de água em H₂ e O₂.^{19,22}

A proposta de geração de um combustível como o H₂ utilizando uma fonte de energia renovável, como a luz solar, e um reagente abundante no planeta, como a água, é importante do ponto de vista ambiental, mas também se torna especialmente praticável devido à toda infraestrutura já implementada mundialmente há anos para o armazenamento e transporte de combustíveis fósseis, como o gás natural, por exemplo.²³ Combustíveis químicos, como o hidrogênio, armazenam energia em ligações covalentes e são facilmente estocados e transportados para o ponto onde serão comercializados ou utilizados.²⁴

Matematicamente, a implementação de tecnologias que usem a radiação solar como fonte de energia renovável no atual sistema energético é viável já que a potência da energia solar que incide na superfície da Terra corresponde, em média, a 1000 W m⁻², valor esse que ultrapassa a demanda energética global de um ano inteiro.^{12,17,25} Entretanto, na presente conjuntura, o maior desafio se concentra em desenvolver processos que permitam a captação e conversão dessa energia solar de maneira eficiente, apostando também nas escalabilidades desses métodos para os seus devidos funcionamentos e também no armazenamento e transporte dos combustíveis gerados.

A intenção do presente artigo é apresentar para um público amplo os fundamentos básicos que governam o processo de produção de hidrogênio através da quebra fotocatalítica e, principalmente, fotoeletrocatalítica da água, ponderando sobre as perspectivas de evolução e implementação das tecnologias envolvidas em larga escala, os materiais mais promissores para serem empregados como catalisadores, os principais desafios a serem enfrentados nesse campo de pesquisa, e, inicialmente, apresentar dados associados ao uso do hidrogênio como combustível veicular e insumo na indústria em escala mundial, assim como uma análise de como essa prática pode ser expandida.

Como, inevitavelmente, o desenvolvimento dessa área de pesquisa está intimamente atrelado ao progresso das áreas de ciência de materiais e nanotecnologia, assuntos ligados a essas especialidades também serão abordados. Textos mais específicos com análises teóricas e maiores detalhes serão a todo momento referenciados, caso o leitor tenha o interesse de se aprofundar no assunto.

2. O Hidrogênio como Combustível

A total adaptação do consumo energético da sociedade para a introdução do hidrogênio como fonte de energia não é mais uma realidade tão distante. Mesmo porque a população mundial vem evoluindo no sentido de tornar nossa influência no planeta cada vez mais sustentável. O setor automobilístico é uma das áreas que vem crescendo muito no sentido de oferecer produtos com um viés sustentável focado na implementação de hidrogênio como fonte de energia. Empresas como Honda, Toyota e Hyundai já começaram a produção de veículos movidos a hidrogênio, lançando modelos de carro como *Honda Clarity*, *Toyota Mirai* e *Hyundai Nexo*.^{26,27}

A Hyundai foi a primeira marca a se aventurar nesse nicho com o seu modelo *Nexo*, no qual utilizava a sua primeira geração de células a hidrogênio que permitia o veículo comportar até 890 L de hidrogênio divididos em 3 cilindros que ficam na parte traseira do veículo. Entretanto, a produção desse modelo foi limitada em até 10.000 unidades pois, por ser o primeiro modelo da marca e do mundo, a falta de postos de abastecimento ainda era um grande empecilho.²⁸ O *Honda Clarity* teve sua história limitada a apenas 1896 unidades vendidas nos primeiros cinco meses após seu lançamento, o que fez com que a marca parasse a sua produção. Mesmo assim, esse modelo contava com uma das maiores autonomias entre todos os seus concorrentes, alcançando uma distância média de 76 km. Já a Toyota quis inovar trazendo o primeiro modelo esportivo movido a hidrogênio com 182 cv e tração traseira. A marca vem reportando números animadores de vendas de unidades em áreas específicas do mundo, como na Alemanha, onde foram vendidas 222 unidades só no ano de 2020.^{29–31}

Outros tipos de meios de transporte têm aderido a esta tecnologia. Gigantes da fabricação de caminhões como a IVECO e a MAN estão testando seus modelos movidos a hidrogênio, tanto no desenvolvimento de células a combustível quanto de motores a combustão abastecidos por H₂. Além disso, estão sendo estudadas novas maneiras de implementar a tecnologia em trens movidos a hidrogênio tanto para o transporte de cargas pesadas, como minérios, quanto para o transporte de passageiros.³²

Em 2017 a China foi o país a implementar o primeiro protótipo de um veículo leve sobre trilhos movido a hidrogênio. Esse conta com um conjunto de baterias de 150 kW energizadas por uma célula a combustível e com um cilindro de 12 kg de hidrogênio que garante um percurso

de 40 km em um tempo de 15 min. Um novo modelo de trem de passageiros movido a hidrogênio já está operando na Alemanha. Esse modelo foi desenvolvido pelo grupo SIEMENS em parceria com a empresa Deutsche Bahn e é denominado *Mireo Plus H*. Ele tem um alcance de 800 km e consegue atingir uma velocidade de 160 km h⁻¹. No Japão, a *East Japan Railway Co*, maior empresa ferroviária do país, começou a testar o primeiro trem a hidrogênio do país em março de 2022, em parceria com a Toyota Motor Corporation e a Hitachi.^{28,33}

Como é de se imaginar, novos modelos de aeronaves com motores à base de hidrogênio também estão sendo desenvolvidos, como é o caso do novo protótipo da Embraer, que terá diversas vantagens em comparação aos modelos convencionais disponíveis no mercado, como economia de custo de operação, e a Airbus, que visa implementar motores a hidrogênio em suas aeronaves até 2035. Válido lembrar que desde os anos 80 muitos foguetes também utilizam o hidrogênio para serem propulsados para fora da atmosfera.²⁷

Cabe também lembrar, que além de ser utilizado como combustível sustentável, o hidrogênio é utilizado na indústria como reagente para a produção química de diversos compostos de alto valor agregado, como a amônia e o metanol, e em processos específicos nas refinarias de petróleo, como o hidrocraqueamento e o hidrotratamento.^{28,34}

3. Fundamentos da Quebra Fotocatalítica da Água (*Solar Water Splitting*)

Se uma quantidade adequada de energia for fornecida, a molécula de água pode ser clivada formando os gases hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) através de uma reação endergônica (Eq. 1) com um valor de energia livre de Gibbs de +237,18 kJ mol⁻¹.¹⁷ Essa energia pode ser seguramente fornecida por fótons componentes da radiação solar, se devidamente captada.^{17,22} É exatamente nesse ponto que

age o fotocatalisador de *water splitting* (WS), que, via de regra, é um semicondutor com valor de *band gap* adequado para absorver as porções ultravioleta e visível do espectro solar, promovendo elétrons de sua banda de valência para a banda de condução.^{10,18}

Os fundamentos desse processo estão basicamente calcados nas propriedades fotoquímicas do semicondutor empregado. Quando em contato com um fotocatalisador sob irradiação solar, a água é convertida em hidrogênio e oxigênio desde que o potencial da borda da banda de condução desse fotocatalisador seja mais negativo que o potencial de redução do par H⁺/H₂, e desde que a energia do máximo da banda de valência seja mais positiva que o potencial de redução do par O₂/H₂O. Dessa maneira, o semicondutor absorve a energia dos fótons incidentes, provocando a excitação de elétrons (fotoelétrons) da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos (fotoburacos) na banda de valência. Nessa configuração, esses portadores de carga adquirem potenciais adequados para direcionar as reações de redução e oxidação da água, como ilustrado no diagrama de energia exibido na Figura 1a.^{10,35}

De uma maneira geral, o processo global (Eq. 1) é regido por etapas sequenciais, que são, basicamente: (1) a absorção de fótons pelo semicondutor e separação de fotoelétrons e fotoburacos na estrutura, (2) difusão desses portadores de carga na estrutura do sólido até a superfície, onde existe a interface com a água, e (3) efetivação das reações redox de interesse através da interação das moléculas de água com os portadores de carga na superfície do catalisador.^{10,12,36} Essas etapas são representadas pelo esquema exibido na Figura 1(b), que ilustra uma partícula de um semicondutor.

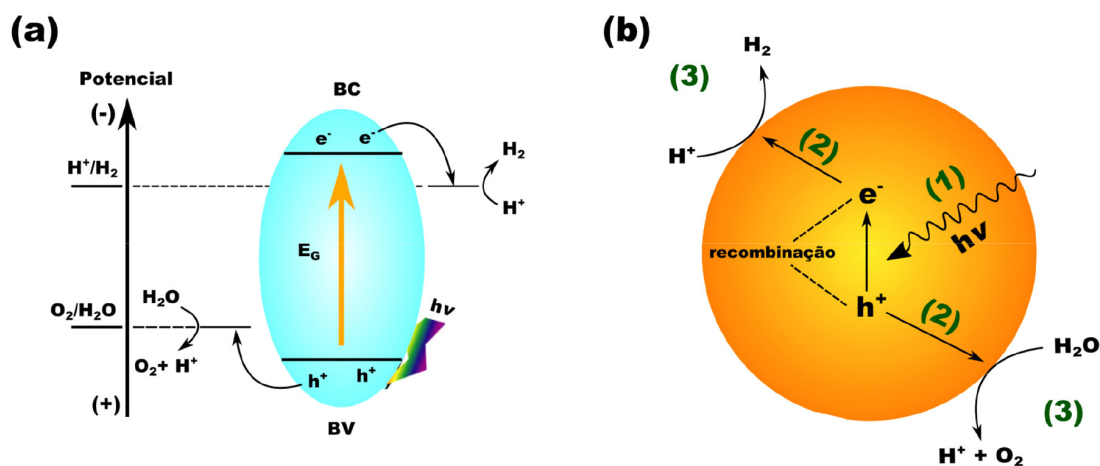
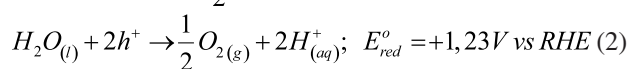
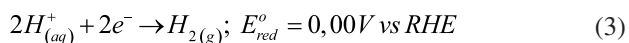


Figura 1. (a) Diagrama de energia que demonstra a promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) em um semicondutor genérico, através da absorção de luz, e o alinhamento dos limites da BV e da BC desse semicondutor com os potenciais de redução dos pares H⁺/H₂ e O₂/H₂O; e (b) representação esquemática de uma partícula de um semicondutor genérico sob irradiação, exibindo as etapas de absorção do fóton (1), separação de cargas (2) e as reações nas superfícies (3)



em que h^{+} = fotoburaco e e^{-} = fotoelétron

Mais detalhadamente, o processo fotocatalítico é iniciado com a incidência de fótons provenientes da luz solar com energias que se igualam ou excedem o valor de *band gap* (E_g) do semiconductor irradiado, empregado como fotocatalisador. A energia desses fótons é então absorvida pelo semiconductor, provocando a excitação de elétrons (e^{-}) da banda de valência para a banda de condução e deixando um número equivalente de buracos (h^{+}) na banda de valência. Essa etapa é a responsável por promover a separação espacial de elétrons e buracos na estrutura do sólido. Esses portadores de carga difundem-se através da rede cristalina do semiconductor até alcançarem as superfícies das partículas ou filmes finos, onde interagem com o meio líquido e reagem com as moléculas de água. Nesse ponto, os fotoburacos causam a semirreação de oxidação para a formação de O_2 (Eq. 2), enquanto os fotoelétrons são transferidos para os prótons da água, reduzindo-os a H_2 (Eq. 3).^{12,36} Todas essas etapas podem ser melhor compreendidas através de uma avaliação minuciosa do diagrama de energia e do esquema ilustrativo mostrados na Figura 1.

De acordo com o que exposto até agora, o ponto primordial para uma conversão eficiente da energia solar em H_2 , portanto, é a escolha adequada do fotocatalisador. No geral, esse deve possuir composição e propriedades estruturais e eletrônicas que garantam a máxima eficácia nas etapas de absorção da radiação solar, separação de elétrons e buracos, difusão desses portadores de carga para as interfaces sólido/líquido e a formação dos produtos desejados com perdas mínimas de energia.³⁷ Usando somente um semiconductor puro para realizar a quebra fotocatalítica total da água, seu *band gap* deve ser de, pelo menos, 1,6 eV se considerados valores de sobrepotenciais para ambas as reações de evolução de hidrogênio e oxigênio. Esse valor de *band gap* é maior que a energia necessária para a decomposição da molécula de água (1,23 eV), por levarmos em consideração os excedentes de energia necessários para o transporte e transferências dos portadores de carga.^{38,39}

Na atualidade, não se conhece um material puro e estável o suficiente que possa ser usado isoladamente para a quebra total da água com altos valores de conversão da energia solar e baixos custos de fabricação. Por isso, pesquisas vêm sendo focadas nos estudos das semirreações redox de *water splitting* em materiais semicondutores com requisitos energéticos para promover, separadamente, a geração de hidrogênio ou oxigênio.^{17,40} Essa é uma das grandes tendências da linha de pesquisa no momento e descrições mais aprofundadas desses casos serão fornecidas nas próximas seções.

No geral, os sistemas de produção de H_2 a partir da quebra fotocatalítica da água possuem duas configurações clássicas distintas: aquela chamada simplesmente de sistema fotocatalítico em suspensão – em que quantidades

específicas das partículas do fotocatalisador são suspensas em água pura contida em um reator e irradiada com a luz solar – e o sistema fotoeletrocatalítico, que envolve a conexão elétrica de um fotoanodo com um fotocátodo em uma célula fotoeletroquímica, onde as separações dos portadores de carga podem ser potencializadas pela aplicação de um potencial elétrico.^{11,35,36,41–44}

Ambas as configurações vêm sendo intensamente estudadas recentemente, apresentando prós e contras relacionados a eficiências, simplicidade operacional, segurança e custos. Um dos pontos mais controversos da *solar water splitting* em suspensão é que os gases H_2 e O_2 são gerados no mesmo compartimento, exigindo uma etapa extra de separação desses gases, o que demanda custos excedentes e necessidade de um *input* extra de energia. Já o sistema fotoeletrocatalítico exige uma engenharia mais sofisticada, porém, existe a possibilidade de gerar os gases hidrogênio e oxigênio em compartimentos separados, ou seja, no fotocátodo e no fotoanodo, respectivamente, da célula fotoeletroquímica. Por apresentar uma maior complexidade, o funcionamento de um sistema fotoeletrocatalítico para a quebra da molécula de água será descrito na próxima seção.

4. Funcionamento Básico de Células Fotoeletrocatalíticas

De uma maneira geral, da mesma forma como ocorre com células eletroquímicas, a célula fotoeletrocatalítica é formada por um anodo (fotoanodo) e um catodo (fotocátodo), onde as reações de oxidação e redução de interesse, respectivamente, irão ocorrer.^{11,18,45–50} Dessa forma, no processo de quebra fotoeletrocatalítica da água, o fotoanodo precisa ser formado por um semiconductor que possui níveis energéticos de banda de valência que permitam a oxidação da água por fotoburacos na interface fotoanodo/eletrólito, gerando oxigênio (Eq. 2). Por outro lado, o fotocátodo precisa possuir níveis de bandas com requisitos energéticos que permitam a transferência de fotoelétrons que serão responsáveis pela reação de redução que irá gerar gás hidrogênio (Eq. 3). Um esquema ilustrativo de uma célula fotoeletrocatalítica completa de quebra de água é exibida na Figura 2.

As funções dos eletrodos de uma célula fotoeletrocatalítica são governadas pelas propriedades dos semicondutores pelos quais eles são formados. Os fotoanodos tendem a ser constituídos por semicondutores do tipo n, já que os fotoelétrons são transferidos para um substrato condutor sobre o qual o filme de semiconductor é suportado e percorrerão o circuito externo até chegarem ao fotocátodo no outro compartimento, contribuindo para o devido funcionamento da célula fotoeletroquímica. Devemos ressaltar aqui a importância da mobilidade do buraco como um portador de carga minoritário na estrutura do semiconductor, já que esse será o responsável por desencadear a semirreação de oxidação de interesse na interface fotoanodo/água. No geral, por serem semicondutores

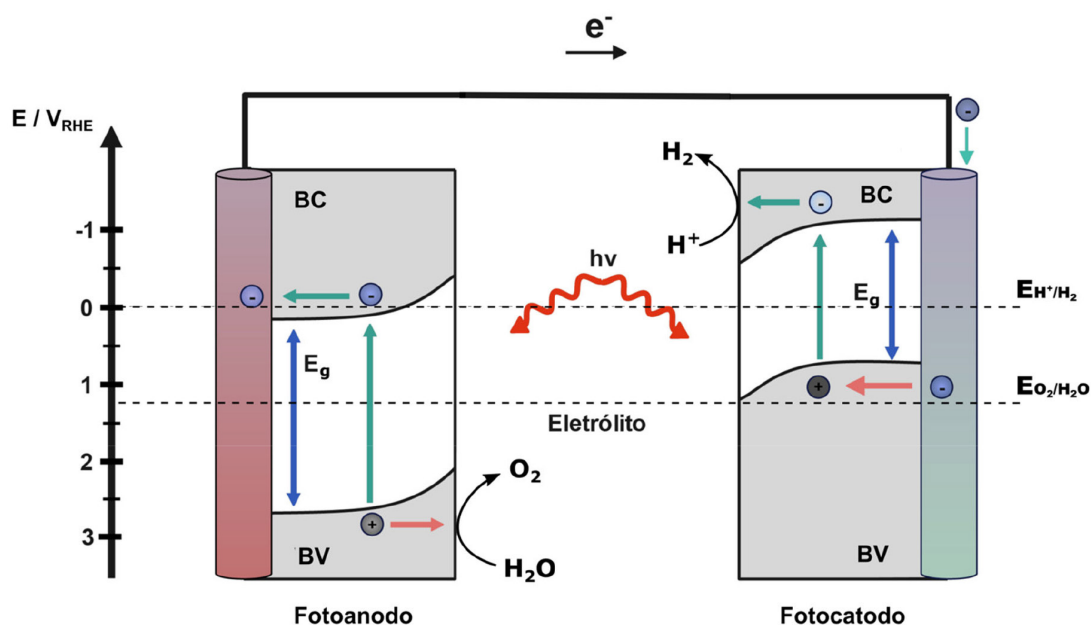


Figura 2. Representação de uma célula fotoeletrocatalítica tandem que gera simultaneamente H_2 no fotocátodo e O_2 no fotoanodo, mostrando também os níveis de energia dos semicondutores genéricos envolvidos e os potenciais das semirreações de *water splitting*.

do tipo n, a difusão dos fotoburacos em determinados fotoanodos para essa interface fica dificultada, fazendo com que o curto percurso livre médio percorrido pelos buracos seja um dos grandes limitantes para a máxima performance dos fotoanodos.^{47,48} Por sua vez, os fotocátodos tendem a ser constituídos por semicondutores do tipo p. Nesse caso, os portadores de carga minoritários, que são os elétrons, serão os responsáveis pelas semirreações de redução que produzem o hidrogênio na interface entre o fotocátodo e o meio líquido.^{21,50,51}

A Figura 2 também exhibe dobramentos dos limites das bandas dos fotoeletrodos. Quando o semiconductor está em contato com o eletrólito, há a formação de uma junção que causa uma variação no potencial eletroquímico do semiconductor para alcançar um equilíbrio na interface. No semiconductor, há uma região perto da superfície onde o dobramento ocorre. Essa região é conhecida como camada de depleção, que é caracterizada pela depleção do portador de carga majoritário (elétrons em um semiconductor do tipo n e buracos em um semiconductor do tipo p).^{52,53}

Como já mencionado no início dessa seção, sem a aplicação de potencial externo, o fotoanodo de uma célula fotoeletroquímica tem condições termodinâmicas de promover apenas a semirreação de oxidação da água, enquanto o fotocátodo possui níveis energéticos das bandas de valência e condução que permitem a realização da semirreação de redução para a evolução de H_2 . A célula para a quebra completa da água, também referida como célula tandem (Figura 2), então, conecta essas duas estruturas através de um circuito e as separa por um meio eletrólito líquido. Muitas vezes, uma membrana que permite a passagem de prótons possibilita a separação dos compartimentos onde estão o fotoanodo e o fotocátodo,

fazendo com que o oxigênio e o hidrogênio sejam gerados em espaços físicos distintos e uma posterior separação de gases não seja necessária.^{54,55}

Na célula tandem em operação, quando os eletrodos são iluminados pela radiação solar, elétrons são excitados em ambos os dispositivos, já que em uma célula fotoeletrocatalítica tandem ambos os eletrodos são fotoativos. No fotoanodo, os elétrons fotoexcitados são transferidos do semiconductor do tipo n para o substrato condutor e, posteriormente, para o circuito externo, guiados pela diferença de potencial entre o fotoanodo e o fotocátodo. De maneira complementar, os buracos fotoexcitados migram para a interface sólido-líquido através de sua difusão na estrutura cristalina do semiconductor do tipo n. Na interface, esses fotoburacos serão mitigados pela aceitação de elétrons da água, oxidando esta a oxigênio.^{11,23,41,56–58}

Já do outro lado da célula, a iluminação do fotocátodo também promoverá a separação de elétrons e buracos na estrutura do semiconductor, porém, o portador de carga que fica na interface sólido/líquido é o elétron. Esse elétron é o responsável pela redução do próton da água em hidrogênio. Normalmente, o fotocátodo é composto por um semiconductor do tipo p com baixos valores de *band gap* que absorvem uma porção considerável da luz visível, além de radiação ultravioleta. Exemplos clássicos de semicondutores do tipo p bastante estudados ultimamente em *solar water splitting* são o Cu_2O e o $CuBi_2O_4$.^{45,59–62}

Por fim, na célula fotoeletrocatalítica, tanto o fotoanodo quanto o fotocátodo estão em contato com um eletrólito, que permite a mobilidade iônica dos prótons e espécies formadas nas reações redox.

Como não se conhece um fotocatalisador de fase pura altamente eficiente para a produção de H_2 que realize a

concomitante geração de H_2 e O_2 , como o representado na Figura 2, sob irradiação visível, faz-se necessário investimentos em pesquisas que foquem em melhorias, combinações e modificações específicas de materiais abundantes e baratos com potencial para serem empregados como fotocatalisadores.^{63,64} Por ser uma área nova de pesquisa, com uma grande expansão do número de trabalhos publicados nos últimos anos, a grande maioria dos artigos encontrados na literatura explora a otimização das eficiências de fotoanodos ou fotocátodos isoladamente para um posterior acoplamento em uma célula fotoeletroquímica tandem ou sistemas correlatos. Isso é feito substituindo-se o contraeletrodo em questão por um eletrodo com alta estabilidade e atividade, como o eletrodo de platina, que permite a eliminação de eventuais sobrepotenciais, que poderiam ocorrer nessa parte do sistema, e focar nos efeitos gerados pelo fotocatalisador no qual o estudo é focado. Representações de células fotoeletroquímicas montadas para estudos independentes de fotoanodos e fotocátodos são exibidas na Figura 3.^{21,42,65-70}

5. O Fotocatalisador

Por ainda ser uma área em plena expansão, uma miríade de semicondutores tem sido testada como fotoeletrodos em células fotoeletrocatalíticas para *water splitting*. Estudos como esses têm levado a descoberta de nanoestruturas com alto potencial para agirem como fotocatalisadores, suscitando as possibilidades de implementações futuras dessa tecnologia na produção de combustível limpo e renovável. Alguns exemplos desses materiais são os semicondutores Fe_2O_3 , $BiVO_4$, Cu_2O , $SrTiO_3$, TiO_2 , MoS_2 , WO_3 , SbS_2 , $SbSe_2$ e $CuBi_2O_4$.

Para atuar como um fotoeletrocatalisador, um semicondutor precisa satisfazer certos pré-requisitos. Os mais importantes são valores favoráveis de potencial, níveis adequados dos limites de suas bandas de valência e condução, alta cristalinidade, alta área superficial, estabilidade química sob irradiação e baixo custo.^{39,47}

Em condições padrão, a reação de quebra da molécula de água só acontece se a diferença de potencial das duas semirreações exceder o valor de 1,23 eV. Por isso, a combinação dos potenciais dos fotoeletrodos da célula fotoeletroquímica tem que ser maior que esse valor. Na prática, outras perdas de energia devem ser levadas em conta, por isso, um sobrepotencial deve ser considerado, fazendo com que apenas valores maiores que 1,6 V levem a reações eficientes.¹¹

A adequabilidade da estrutura de bandas do semicondutor diz respeito a um *band gap* apropriado para uma eficiente absorção do espectro solar, assim como aos limites das bandas de condução e da banda de valência, que devem ter energias adequadas para direcionar as reações de redução e oxidação da água, respectivamente. A Figura 4 mostra exemplos dos níveis de energia das bandas de valência e condução de semicondutores constantemente utilizados em sistemas fotoeletrocatalíticos para a geração de hidrogênio.^{71,72} Nesse diagrama, pode-se observar que alguns semicondutores possuem capacidade de direcionar apenas a semirreação de oxidação, como Fe_2O_3 , WO_3 e $BiVO_4$, por exemplo, enquanto outros possuem os requisitos energéticos para promoverem apenas a semirreação de redução, como o Cu_2O e o CuO . Já semicondutores como Ta_3N_5 e $SrTiO_3$ se mostram aptos a direcionar a quebra completa da água e formar concomitantemente H_2 e O_2 , entretanto, ambos sofrem de limitações drásticas, como fotoinstabilidade, no

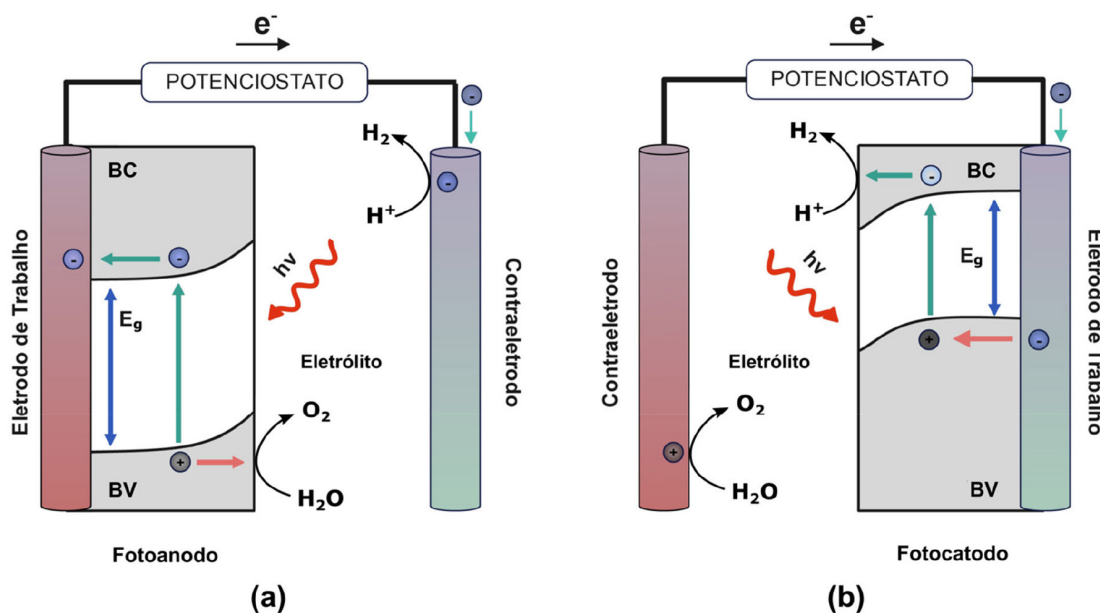


Figura 3. Representação de células fotoeletrocatalíticas para estudos isolados de (a) fotoanodos e (b) fotocátodos conectados a um eletrodo altamente e estável, como a Pt. Nessas configurações, investigações sobre as performances e propriedades dos fotoeletrodos podem ser conduzidas separadamente.

caso do primeiro, e baixa absorção da radiação solar, no caso do segundo.^{63,73}

Altas cristalinidades e áreas superficiais são importantes para tornar um fotocatalisador eficaz por influenciarem na separação e transporte de portadores de cargas. Uma alta cristalinidade de semicondutores permite que a difusão dos fotoelétrons e fotoburacos ocorra com menos eventos de recombinação em defeitos de rede, que costumam funcionar como centros de recombinação. Dessa forma, esses portadores de carga têm maiores condições de alcançar as superfícies onde as reações redox ocorrem, sendo que quanto maior a área disponível na interface com o meio líquido, maiores serão os rendimentos das reações de interesse.^{21,65}

Estabilidade é uma característica de fundamental importância para a aplicação do semicondutor na quebra fotocatalítica da água, pois este precisa gerar combustível por um longo período de tempo para minimizar gastos com montagem e manutenção dos dispositivos. O material do fotoeletrodo precisa ser estável em eletrólitos em determinados intervalos de pH, geralmente em condições extremamente ácidas ou básicas, principalmente sob irradiação. Modificações de superfície podem ser necessárias para prolongar os tempos de vida dos fotoeletrodos. Por essa razão, camadas de proteção opticamente transparentes que não compitam com o fotoeletrodo na absorção da luz são necessárias.^{74,75}

Por fim, o baixo custo dos materiais envolvidos nas fabricações dos fotocatalisadores é um objetivo constante dos grupos de pesquisa dedicados ao desenvolvimento da área. Os catalisadores heterogêneos para a reação de evolução de hidrogênio mais eficientes na atualidade são à base de metais nobres, que são caros e raros. Para implementação em larga escala, é preciso focar em materiais semicondutores formados por elementos abundantes no meio

ambiente e, conseqüentemente, mais baratos, como óxidos de metais de transição.^{71,76,77} Exemplos representativos são Fe_2O_3 , Cu_2O e WO_3 .

6. Fatores Limitantes e suas Soluções

É interessante notar que todos os fotocatalisadores citados na seção anterior como os mais promissores possuem, praticamente, limitações muito similares que restringem a possibilidade de obtenção dos maiores valores possíveis de conversão da energia solar em combustível. Os pontos limitantes mais drásticos são os eventos de recombinação dos pares elétron-buraco na estrutura cristalina dos sólidos, os curtos livre caminhos médios percorridos pelos portadores de carga em determinadas estruturas cristalinas, normalmente os portadores minoritários, a baixa absorção da porção visível do espectro solar, cinéticas lentas das reações de redução e oxidação de água nas superfícies e fotoinstabilidades frente ao eletrólito usado sob irradiação, entre outras limitações pontuais.^{17,21}

A preocupação mais urgente quando se usa um fotocatalisador sob iluminação é a manutenção da separação espacial entre elétron e buraco, já que eles tendem a se recombinar instantaneamente antes de serem aproveitados para as reações redox de interesse. A priori, essas taxas das reações redox para a dissociação da água nas superfícies dos sólidos são muito mais lentas que as taxas de recombinação dos pares elétron-buraco, inviabilizando rendimentos maiores do processo fotocatalítico.^{18,38}

Muitas dessas recombinações de carga ocorrem em defeitos de estrutura, principalmente nas superfícies, onde esses defeitos estão presentes em maiores concentrações. Esses eventos de recombinação representam uma perda

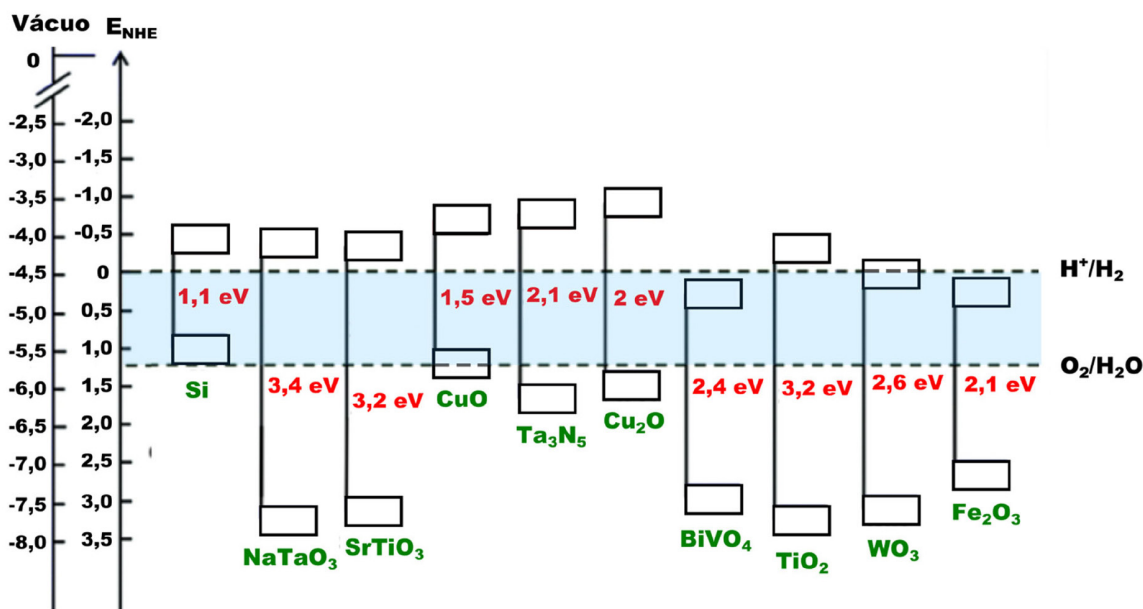


Figura 4. Diagrama de energia mostrando os valores de *band gap* de alguns dos semicondutores mais estudados e as posições dos limites de suas bandas de valência e condução relacionadas aos potenciais de redução e oxidação da água vs NHE em pH 0

de energia indesejável e, associados às resistências para as transferências de carga, correspondem, muitas vezes, a um excesso de energia que precisa ser fornecida para a ocorrência das reações de redução e oxidação da água. Experimentalmente, esta barreira energética é evidenciada por sobrepotenciais em experimentos fotoeletroquímicos e pela variação do potencial em que a fotocorrente começa a ser gerada.^{37,42,65,78}

Duas estratégias clássicas para intensificar a separação de cargas e acelerar as reações redox são dopagens e deposições de cocatalisadores nas estruturas. Quando eficientes, as dopagens aumentam as mobilidades dos portadores de cargas nas redes cristalinas e junções efetivas dos cocatalisadores e dos fotocatalisadores levam a uma maior densidade de portadores de carga fluindo para o cocatalisador, o que muda a distribuição eletrônica na rede cristalina do absorvedor principal.^{37,42,79,80}

Cocatalisadores também podem beneficiar as estabilidades dos fotoeletrodos, que é um outro exemplo de limitações que podem reduzir consideravelmente as eficiências dos catalisadores. Os cocatalisadores promovem a rápida transferência de carga do semicondutor para as espécies no eletrólito, levando a reações de redução da água na interface sólido/líquido com maiores velocidades. Esse efeito evita o acúmulo de elétrons altamente reativos no fotoeletrodo, que podem reagir com este, degradando-o.^{11,21,41,42,63,65,81,82} No geral, as eficiências de fotocatalisadores sem cocatalisadores são baixas e o tempo de vida dos portadores fotogerados é extremamente curta.^{37,65}

Outro entrave bastante comum é a absorção limitada de fótons que alguns semicondutores apresentam. Para intensificar as taxas de conversão, um fotocatalisador precisa absorver a maior quantidade possível de fótons provenientes do sol. Muitas vezes, baixas absorções são, principalmente, devidas às dimensões do dispositivo e/ou às próprias características fotoquímicas do material. No caso de sistemas fotoeletrocatalíticos, a otimização dos fotoeletrodos tem que levar em consideração a espessura do fotoeletrodo para se ter uma quantidade suficiente de material para absorver quantidades consideráveis de fótons.^{83,84}

A mobilidade dos portadores minoritários também costuma afetar as eficiências dos fotocatalisadores, já que esse fator determina a distância de difusão do portador minoritário e seu tempo de vida. Esse, aliás, é um fator drástico, já que se os portadores minoritários forem gerados muito longe da superfície, eles tendem a se recombinar com os portadores majoritários antes de serem usados para as reações redox de interesse. Essa incompatibilidade entre a profundidade de absorção e a distância de difusão dos portadores de carga é um ponto crítico que limita a performance de muitos materiais fotoativos que são estáveis em água. Uma solução efetiva para esse problema é separar os dois caminhos criando estruturas anisotrópicas com tamanhos característicos na nanoescala.

Nanofios ou nanobastões são exemplos típicos que têm sido extensivamente estudados. Para essas nanoestruturas, absorção de luz suficiente é assegurada pelo comprimento longitudinal em micrômetros e a separação efetiva de carga é possibilitada através dos diâmetros dos tubos, cujas distâncias estão na escala nanométrica.^{81,85,86}

Além disso, para contrapor o efeito de limitada difusão dos portadores de carga, a nanoestruturação tem sido uma alternativa constantemente empregada, já que diminuindo as dimensões das partículas e filmes, maiores são as probabilidades desses portadores de carga alcançarem as superfícies onde as reações redox irão ocorrer.^{65,87,88} Alguns exemplos pontuais de alternativas para sanar as limitações de fotocatalisadores serão abordados com maior detalhamento nas seções a seguir.

6.1. Fotoanodos

Dentre os diversos semicondutores utilizados como fotocatalisadores desde o trabalho pioneiro de Fujishima e Honda em 1972,¹⁵ o dióxido de titânio (TiO₂) continua sendo um dos mais estudados. Contudo, altas taxas de conversão utilizando esse semicondutor fica limitada pelo seu alto valor de *band gap* (3,2 eV), o que faz com que somente fótons na região do ultravioleta sejam capazes de ativá-lo. A radiação ultravioleta é apenas uma pequena fração (aproximadamente 4 %) do espectro solar quando comparada com a radiação visível (aproximadamente 43 %). Idealmente, um fotocatalisador eficiente para este processo deve possuir energia de *band gap* no intervalo entre 1,6 e 2,5 eV para absorver fótons emitidos pelo sol tanto na região UV quanto na região visível do espectro.^{10,36,81}

Um dos semicondutores que apresentam maior potencialidade como fotocatalisadores de evolução de O₂ é o óxido de ferro na fase hematita (α -Fe₂O₃), que é termodinamicamente estável e é o minério de ferro mais relevante devido ao seu alto teor de ferro e sua grande abundância natural. Este semicondutor do tipo n tem sido o foco de muitas pesquisas por apresentar ampla absorção da radiação solar, e pelo baixo custo de seus elementos constituintes em comparação com outros materiais, o que pode torná-lo economicamente viável.^{37,66,89} O fato deste material ainda não ter encontrado seu caminho no mercado é consequência de algumas limitações intrínsecas, como a difusão restrita dos fotoburacos na estrutura (2-5 nm), intensificando eventos de recombinação antes que alcancem as superfícies das partículas. Além disso, esse semicondutor, como a maioria dos fotocatalisadores, apresenta cinética lenta de reações redox que ocorrem na interface sólido/líquido.^{83,87,90,91}

Diferentes estratégias de modificação têm sido aplicadas em fotoanodos de hematita para elevar suas performances. Como exemplo, Zhang e colaboradores depositaram uma camada extrafina (0,7 nm) de CoFeO_x, um eletrocatalisador clássico, sobre filmes de hematita, como mostrado na imagem de microscopia eletrônica de

transmissão da Figura 5a. Essa sobrecamada de CoFeO_x serviu para reduzir a recombinação de cargas na superfície do material e aumentar a cinética de transferência de cargas na interface sólido/líquido. Além disso, uma camada de GaO_x incluída entre a superfície do filme de hematita e a camada ultrafina de CoFeO_x modificou a distribuição de estados de superfície e aumentou ainda mais a taxa de transferência de cargas. Essa ação combinada de camadas de CoFeO_x e GaO_x resultou em um aumento de fotocorrente de aproximadamente três vezes, apresentando valor final de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ no potencial aplicado de 1 V vs RHE (Figura 5b).⁹²

Alguns outros exemplos de modificações de sucesso podem ser dados. Um trabalho publicado por Annamalai e colaboradores utilizando uma rota simples para dopagens *ex-situ* de fotoanodos à base de nanobastões de hematita com Sn mostrou avanços consideráveis nas performances dos dispositivos. Esse fotoanodo apresentou uma fotocorrente de $1,63 \text{ mA cm}^{-2}$ no potencial de $1,4 \text{ V vs RHE}$, representando um aumento de 60% comparado à fotocorrente gerada pelo eletrodo de hematita não-dopado, que foi de $1,03 \text{ mA cm}^{-2}$ no mesmo valor de potencial.⁹³ Nanobastões de hematita revestidos com WO_3 também já foram utilizados para a geração de hidrogênio a partir de água do mar. Esse fotoeletrodo apresentou ampla absorção da radiação solar, absorvendo comprimentos de onda até valores de 600 nm ($2,1 \text{ eV}$), resultando em fotocorrentes 2,9 vezes maiores que de fotoanodos puros de WO_3 , com um *onset* de fotocorrente em $0,59 \text{ V vs RHE}$.⁹⁴

O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um semicondutor do tipo n que tem um valor de *band gap* de $2,4 \text{ eV}$, podendo absorver uma porção considerável da radiação visível, potencial da borda da banda de valência apropriado para a oxidação da água e relativo baixo sobrepotencial para a evolução de O_2 .^{95,96} Entretanto, apresenta limitações como rápida recombinação dos pares elétron-buraco e cinética lenta de oxidação da água. Para contornar essas desvantagens, controle de morfologia, formação de junções e dopagens são algumas das estratégias

frequentemente realizadas.^{90,95,97-100} Como um exemplo, Chang e colaboradores introduziram nanopartículas de Co_3O_4 isoladas e homogêneas distribuídas, como cocatalisador, sobre nanopartículas de Fe_2O_3 que formavam um fotoanodo de quebra fotocatalítica da água. A incorporação dessas nanopartículas ultrapequenas de Co_3O_4 na superfície possibilitou uma eficiência de separação de cargas de 47% na superfície do catalisador. Essa modificação resultou em uma fotocorrente de $2,71 \text{ mA cm}^{-2}$ no potencial aplicado de $1,23 \text{ V vs RHE}$, a maior fotocorrente reportada para o vanadato de bismuto até então.¹⁰¹ O mesmo cocatalisador foi utilizado com sucesso por Wang e Osterloh em um sistema particulado de BiVO_4 , possibilitando o aumento da taxa de oxidação da água em 17 vezes.⁹⁶

Além do TiO_2 , Fe_2O_3 e BiVO_4 , outros semicondutores têm sido constantemente estudados. Esse é o caso do óxido de tungstênio (WO_3), que também é um semicondutor do tipo n com *band gap* indireto que varia de $2,5$ a $2,8 \text{ eV}$. Ele tem a vantagem de ser não-tóxico, barato e estável em solução aquosa ácida. Entretanto, esse material tem uma absorção limitada da luz visível. Modificações específicas têm sido realizadas para contornar as limitações desse semicondutor nesta aplicação.^{102,103} Mais recentemente, os materiais CuWO_4 e Fe_2TiO_5 e suas variações têm sido incluídos entre os materiais mais estudados como fotocatalisadores de evolução de oxigênio.^{65,74,104,105}

No geral, existe um volume maior de trabalhos na literatura que focam no desenvolvimento de fotoanodos do que no de fotocátodos. Em grande parte, isso se deve ao fato de que, para a formação de uma molécula de H_2 através da quebra completa da água, é necessária a transferência de quatro fotoburacos na semirreação de oxidação, enquanto somente dois fotoelétrons são precisos para se efetivar a semirreação de redução. Por esse motivo, pesquisas direcionadas às melhorias das propriedades fotocatalíticas de catalisadores de evolução de O_2 tornam-se cada vez mais relevantes.^{37,68,72,83}

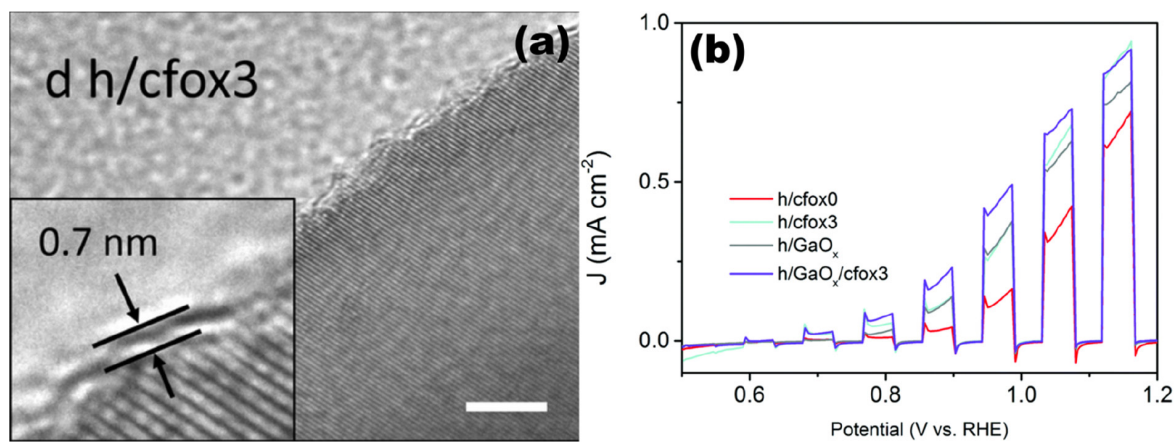


Figura 5. (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do eletrodo de hematita revestido com CoFeO_x (a barra de escala representa 5 nm); e (b) curvas de potencial versus densidade de corrente (AM 1.5G, 100 mW cm^{-2} , $\text{NaOH } 1 \text{ mol dm}^{-3}$) do filme de hematita puro (h/cfox0), hematita recoberta com CoFeO_x (h/cfox3), hematita recoberta com GaO_x , e o filme contendo uma camada de GaO_x entre o filme de hematita e a sobrecamada de CoFeO_x . *Reproduced from Ref. ⁹² with permission from the Royal Society of Chemistry.*

6.2. Fotocatodos

Da mesma maneira como acontece com os fotoanodos, existe uma gama de materiais que vêm sendo testados como fotocátodos na quebra fotocatalítica da molécula de água. Uma boa estratégia para analisar o desenvolvimento dessa parte da célula fotoeletrocatalítica, é segmentar os materiais por classes. Na atualidade, semicondutores à base de cobre, principalmente óxidos de cobre, vêm sendo bastante explorados devido à abundância desse metal. Outras classes de materiais bastante estudadas são as dos calcogenetos e nitretos de metais de transição, devido às energias favoráveis dos limites de suas bandas.^{106,107}

No caso de óxidos à base de cobre, o principal fator limitante é a baixa estabilidade quando irradiados na presença de soluções eletrolíticas aquosas. Como o potencial para a redução do cobre monovalente em cobre metálico encontra-se, exatamente, entre as energias das bordas das BV e BC do Cu_2O , CuBi_2O_4 e CuFeO_2 , existe uma tendência do elétron fotoexcitado reduzir o Cu^+ em Cu^0 ao invés do próton em H_2 . Uma estratégia frequentemente empregada é a formação de camadas de proteção ultrafinas na superfície do fotoeletrodo para evitar o contato direto da superfície do filme com o eletrólito durante o processo de quebra fotocatalítica da água.^{61,62,108–110}

Dentre os fotocátodos compostos por óxidos metálicos, o Cu_2O é o mais estudado e o que apresenta melhor desempenho fotoeletroquímico para a quebra fotocatalítica da água, pois é um semicondutor do tipo p com energia de *band gap* estreita, implicando em uma absorção mais ampla do espectro da radiação solar.⁷¹ Em 2018, o grupo do Prof. Michael Grätzel observou uma alta densidade de fotocorrente no valor de -10 mA cm^{-2} em 0 V vs RHE (AM 1.5G, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ / tampão fosfato $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito em pH 5) para um fotocátodo de nanobastões de Cu_2O protegido com sobrecamadas de Ga_2O_3 e TiO_2 , utilizando RuO_x como cocatalisador, alcançando uma eficiência quântica próxima a 80 % e estabilidade por mais de 100 h.⁶²

O óxido de cobre(II) (CuO) possui propriedades físico-químicas semelhantes às encontradas no Cu_2O , sobretudo a limitação de ser um material que sofre com fotocorrosão, um dos principais empecilhos para seu uso como eletrodo em células fotoeletroquímicas.¹¹¹ Embora muitos estudos recentes tenham mostrado a melhoria da fotoatividade por meio de modificações e dopagens, a fotocorrosão do CuO ainda não foi trabalhada de maneira que satisfaça os requisitos mínimos para que o material seja utilizado de maneira viável numa célula fotoeletroquímica, levando a crer que a pesquisa e o desenvolvimento de uma estratégia de proteção sobre o material seja necessária.⁷¹ Devido ao fato da fotocorrosão do material não ter sido solucionada, uma parte considerável da fotocorrente gerada pela célula fotoeletroquímica tem origem na redução do Cu^{2+} em Cu^+ , fator que muitas vezes pode acarretar em controvérsias no que diz respeito à fração da fotocorrente proveniente

da geração de hidrogênio ou proveniente da fotocorrosão do Cu^{2+} .^{71,112} Um trabalho publicado em 2018 por Cots e colaboradores demonstrou que a modificação da superfície de nanofios de CuO por meio da adição de Fe para formar uma camada protetora de CuFeO_4 foi eficaz para fornecer uma proteção ao material. Essa modificação resultou em uma maior estabilidade do fotocátodo, apesar da densidade de fotocorrente ter sofrido uma diminuição devido à resistência das transferências eletrônicas na interface sólido/líquido causadas pela inserção da camada de proteção (Figura 6).¹¹²

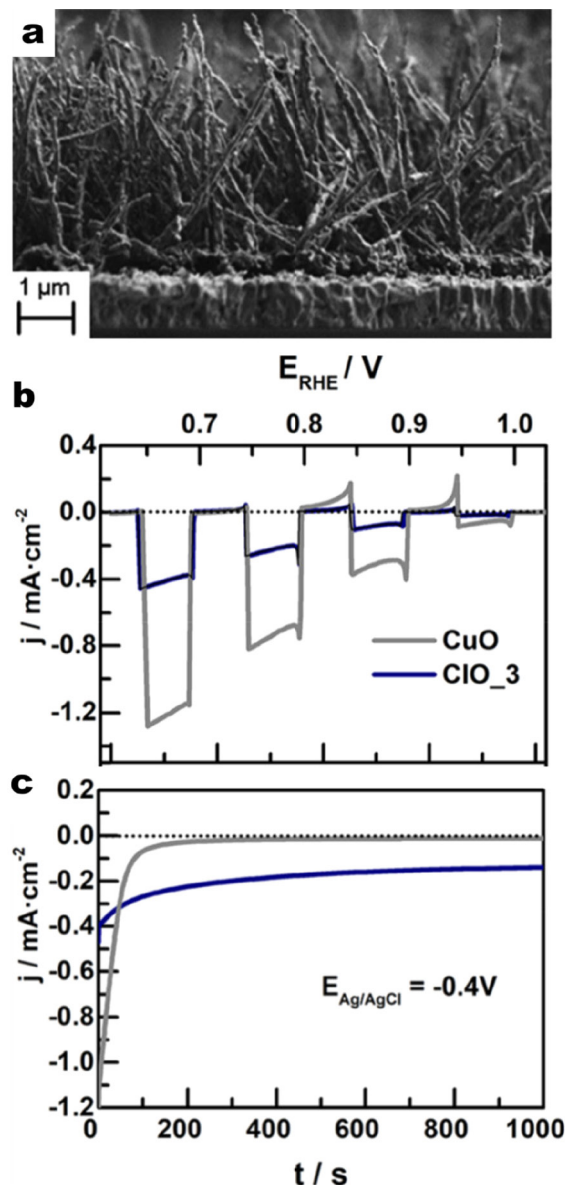


Figura 6. (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal do fotocátodo de $\text{CuO}/\text{CuFeO}_4$ (b) curva de densidade de corrente versus potencial aplicado do eletrodo de CuO puro e protegido com CuFeO_4 (CIO_3) (AM 1.5G, eletrólito de NaOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) e (c) curvas de cronoamperometria do eletrodo puro de CuO e modificado com CuFeO_4 . “Reprinted with permission from Cots, et. al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 26348. Copyright 2022 American Chemical Society”

Dentre os fotocátodos da classe calcogenetos, o Sb_2S_3 tem se mostrado bastante promissor devido às suas propriedades físicoquímicas, como a energia de *band gap* relativamente baixa e favorável. Além disso, o material apresenta somente uma única fase estável, sem qualquer outra fase com diferentes razões entre os elementos, evitando qualquer formação de uma fase secundária adversa. Dessa forma, preocupações relacionadas à sua fotocorrosão são minimizadas.¹¹³ O maior desafio para a aplicação do Sb_2S_3 está no controle de suas dimensões e orientação no espaço, com preferência para configurações anisotrópica que facilitam o transporte de cargas em direções específicas. Com esse fato em mente, os trabalhos publicados recentemente sobre o desenvolvimento de Sb_2S_3 como material absorvedor para células fotoeletroquímicas buscam, principalmente, novas formas de aprimorar a orientação favorável do material. Segundo a publicação de Wang e colaboradores, uma estrutura eficiente de Sb_2S_3 orientado na direção [hk1] - orientação que favorece o transporte dos portadores fotogerados⁸⁵ - pode apresentar alta conversão fotoeletroquímica, atingindo uma densidade de fotocorrente de 6,0 mA cm⁻¹ em 0 V vs RHE, exibindo um *onset* de fotocorrente em +0,5 V vs RHE em pH neutro. Além disso, este fotocátodo exibiu uma densidade de fotocorrente estável de 5,3 mA cm⁻¹ sob iluminação ao longo de 60 min, mantendo ~92% da densidade da fotocorrente inicial. Esses bons resultados também foram decorrentes das inserções de camadas de proteção de CdS e TiO₂ e da deposição de Pt como cocatalisador⁶. Já o grupo de pesquisa de Yang e colaboradores exibiu uma rota sintética que permite que a orientação [hk1] seja obtida com muito menos imperfeições. Essa rota tem como etapa fundamental a sulfurização de um filme precursor bimetálico à base de Ag e Sb, resultando em uma densidade de fotocorrente de 9,4 mA cm⁻¹ a 0 V vs RHE.⁸⁵ Outros calcogenetos bastante aplicados como fotocátodos são Sb_2Se_3 , CuInS_2 e CuGaS_2 , entre outros.¹¹³⁻¹¹⁹

Completam a lista de fotocatalisadores do tipo p mais utilizados, os fosfetos e nitretos, como GaP, GaN e InP, que apresentam valores de *band gap* relativamente baixos, resultando em ampla absorção da radiação solar, e limites das bandas de condução com potenciais suficientemente negativos para direcionar a semirreação de redução para gerar hidrogênio.¹²⁰⁻¹²²

7. Conclusões e Perspectivas

Embora muitos percalços ainda tenham que ser superados para a implementação de tecnologias que aproveitem fontes renováveis de energia para a produção de combustível, a geração de hidrogênio através da quebra fotocatalítica da água, via conversão da energia solar, vem se mostrando uma alternativa promissora devido aos avanços conquistados nos últimos anos. Muitas daquelas limitações que pareciam ser intransponíveis há algumas décadas, hoje já são facilmente

contornadas com técnicas de síntese e modificações muito bem estabelecidas. O progresso da ciência de materiais e da nanotecnologia vêm colaborando com os progressos das performances dos fotocatalisadores no intuito de conduzir os pesquisadores a composições, estruturas e morfologias mais adequadas, fomentando conhecimentos mais aprofundados dos fenômenos envolvidos nos processos fotocatalíticos que governam a geração de hidrogênio através da quebra fotocatalítica da água. Essa trajetória de estudos e descobertas de semicondutores baratos, estáveis e eficientes vem se intensificando consideravelmente nos últimos anos, fazendo com que nós vislumbremos um futuro no qual a produção de combustíveis limpos e renováveis se torne uma realidade através de dispositivos fotocatalíticos com composições acessíveis e designs inteligentes para frear o consumo excessivo de combustíveis fósseis não-renováveis e poluentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) através do processo E-26/210.812/2021.

Referências Bibliográficas

1. Chu, S.; Majumdar, A.; Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* **2012**, *488*, 294. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
2. Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N.; The path towards sustainable energy. *Nature Materials* **2016**, *16*, 16. [[Crossref](#)]
3. Eskander, S. M. S. U.; Fankhauser, S.; Reduction in greenhouse gas emissions from national climate legislation. *Nature Climate Change* **2020**, *10*, 750. [[Crossref](#)]
4. Mohaddes, K.; Econometric modelling of world oil supplies: terminal price and the time to depletion. *OPEC Energy Review* **2013**, *37*, 162. [[Crossref](#)]
5. Bentley, R. W.; Global oil and gas depletion: An overview. *Energy Policy* **2002**, *30*, 189. [[Crossref](#)]
6. Michaux, S.; *Oil from a Critical Raw Material Perspective*. *GTK Open File Work Report* **2019**, 70. [[Link](#)]
7. *OPEC Monthly Oil Market Report 2022*. [[Link](#)]
8. Korpela, S. A.; Oil depletion in the world. *Current Science* **2006**, *91*, 1148. [[Link](#)]
9. Höök, M.; Davidsson, S.; Johansson, S.; Tang, X.; Decline and depletion rates of oil production: A comprehensive investigation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2014**, *372*, 20120448. [[Crossref](#)]
10. Gonçalves, R. V.; Wender, H.; Khan, S.; Melo Jr., M. A.; Photocatalytic water splitting by suspended semiconductor particles. Em *Nanoenergy*; Souza, F. L.; Leite, E., orgs.; 2nd. ed, Springer International Publishing: Cham, 2018, 107. [[Link](#)]
11. Melo, M. A.; Wu, Z.; Nail, B. A.; De Denko, A. T.; Nogueira,

- A. F.; Osterloh, F. E.; Surface photovoltage measurements on a particle tandem photocatalyst for overall water splitting. *Nano Letters* **2018**, *18*, 805. [Crossref]
12. Montoya, J. H.; Seitz, L. C.; Chakthranont, P.; Vojvodic, A.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K.; Materials for solar fuels and chemicals. *Nature Materials* **2016**, *16*, 70. [Crossref] [PubMed]
 13. Züttel, A.; Remhof, A.; Borgschulte, A.; Friedrichs, O.; Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2010**, *368*, 3329. [Crossref] [PubMed]
 14. Dawood, F.; Anda, M.; Shafiullah, G. M.; Hydrogen production for energy: an overview. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 3847. [Crossref]
 15. Fujishima, A.; Honda, K.; Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37. [Link]
 16. Sonai, G. G.; Melo Jr., M. A.; Nunes, J. H. B.; Megiatto Jr., J. D.; Nogueira, A. F.; Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. *Química Nova* **2015**, *38*, 1357. [Crossref]
 17. Osterloh, F. E.; Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2294. [Crossref] [PubMed]
 18. Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S.; Solar water splitting cells. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6446. [Crossref] [PubMed]
 19. Tachibana, Y.; Vayssieres, L.; Durrant, J. R.; Artificial photosynthesis for solar water-splitting. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 511. [Crossref]
 20. He, Y.; Hamann, T.; Wang, D.; Thin film photoelectrodes for solar water splitting. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48*, 2182. [Crossref] [PubMed]
 21. Melo, M. A.; Osterloh, F. E.; Defect states control effective band gap and photochemistry of graphene quantum dots. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, *10*, 27195. [Crossref]
 22. Osterloh, F. E.; Photocatalysis versus photosynthesis: a sensitivity analysis of devices for solar energy conversion and chemical transformations. *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 445. [Crossref]
 23. Prévot, M. S.; Sivula, K.; Photoelectrochemical tandem cells for solar water splitting. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 17879. [Crossref]
 24. Gray, H. B.; Powering the planet with solar fuel. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 7. [Crossref] [PubMed]
 25. Lewis, N. S.; Nocera, D. G.; Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 15729. [Crossref] [PubMed]
 26. <https://www.energy.gov> (US Department of Energy) [Link]
 27. <https://www.fchea.org> (Fuel Cell & Hydrogen Energy Association) [Link]
 28. <https://www.iea.org> (International Energy Agency) [Link]
 29. Dash, S. K.; Chakraborty, S.; Roccotelli, M.; Sahu, U. K.; Hydrogen fuel for future mobility: challenges and future aspects. *Sustainability* **2022**, *14*, 8285. [Crossref]
 30. Manoharan, Y.; Hosseini, S. E.; Butler, B.; Alzahrani, H.; Senior, B. T. F.; Ashuri, T.; Krohn, J.; Hydrogen fuel cell vehicles; current status and future prospect. *Applied Sciences* **2019**, *9*, 2296. [Crossref]
 31. <https://h2.live> (H2 live) [Link]
 32. <https://fuelcelltrucks.eu> (Fuel cell trucks) [Link]
 33. Haji Akhoundzadeh, M.; Panchal, S.; Samadani, E.; Raahemifar, K.; Fowler, M.; Fraser, R.; Investigation and simulation of electric train utilizing hydrogen fuel cell and lithium-ion battery. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2021**, *46*, 101234. [Crossref]
 34. Habib, M. S.; Arefin, P.; Adoption of hydrogen fuel cell vehicles and its prospects for the future (a review). *Oriental Journal of Chemistry* **2022**, *38*, 621. [Crossref]
 35. Wang, Q.; Domen, K.; Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies. *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 919. [Crossref] [PubMed]
 36. Maeda, K.; Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2011**, *12*, 237. [Crossref]
 37. Bedin, K. C.; Mucche, D. N. F.; Melo, M. A.; Freitas, A. L. M.; Gonçalves, R. V.; de Souza, F. L.; Role of cocatalysts on hematite photoanodes in photoelectrocatalytic water splitting: Challenges and future perspectives. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3156. [Crossref]
 38. Barroso, M.; Pendlebury, S. R.; Cowan, A. J.; Durrant, J. R.; Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite (-Fe₂O₃) water splitting photoanodes. *Chemical Science* **2013**, *4*, 2724. [Crossref]
 39. Yang, W.; Prabhakar, R. R.; Tan, J.; Tilley, S. D.; Moon, J.; Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48*, 4979. [Crossref] [PubMed]
 40. Huang, Q.; Ye, Z.; Xiao, X.; Recent progress in photocathodes for hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 15824. [Crossref]
 41. Han, R.; Melo, M. A.; Zhao, Z.; Wu, Z.; Osterloh, F. E.; Light intensity dependence of photochemical charge separation in the BiVO₄/Ru-SrTiO₃/Rh direct contact tandem photocatalyst for overall water splitting. *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 9724. [Crossref]
 42. Melo, M. A.; Carminati, S. A.; Bettini, J.; Nogueira, A. F.; Pillaring and NiO_x co-catalyst loading as alternatives for the photoactivity enhancement of K₂Ti₄O₉ towards water splitting. *Sustainable Energy and Fuels* **2018**, *2*, 958. [Crossref]
 43. Fabian, D. M.; Hu, S.; Singh, N.; Houle, F. A.; Hisatomi, T.; Domen, K.; Osterloh, F. E.; Ardo, S.; Particle suspension reactors and materials for solar-driven water splitting. *Energy and Environmental Science* **2015**, *8*, 2825. [Crossref]
 44. Chen, S.; Takata, T.; Domen, K.; Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nature Reviews Materials* **2017**, *2*, 17050. [Crossref]
 45. Lianos, P.; Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *210*, 235. [Crossref]

46. Yao, T.; An, X.; Han, H.; Chen, J. Q.; Li, C.; Photoelectrocatalytic materials for solar water splitting. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1800210. [[Crossref](#)]
47. Hisatomi, T.; Kubota, J.; Domen, K.; Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 7520. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
48. Jiang, C.; Moniz, S. J. A.; Wang, A.; Zhang, T.; Tang, J.; Photoelectrochemical devices for solar water splitting - materials and challenges. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 4645. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
49. Borno, P.; Abdi, F. F.; Tilley, S. D.; Dam, B.; Van De Krol, R.; Graetzel, M.; Sivula, K.; A bismuth vanadate-cuprous oxide tandem cell for overall solar water splitting. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 16959. [[Crossref](#)]
50. Jang, Y. J.; Lee, J. S.; Photoelectrochemical Water Splitting with p-Type Metal Oxide Semiconductor Photocathodes. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1835. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
51. Carminati, S. A.; Rodríguez-Gutiérrez, I.; de Moraes, A.; da Silva, B. L.; Melo, M. A.; Souza, F. L.; Nogueira, A. F.; Challenges and prospects about the graphene role in the design of photoelectrodes for sunlight-driven water splitting. *RSC Advances* **2021**, *11*, 14374. [[Crossref](#)]
52. Zhang, Z.; Yates, J. T.; Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 5520. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
53. Matsumoto, Y.; Yoshikawa, T.; Sato, E.; Dependence of the Band Bending of the Oxide Semiconductors on pH. *Journal of The Electrochemical Society* **1989**, *136*, 1389. [[Crossref](#)]
54. McHugh, P. J.; Stergiou, A. D.; Symes, M. D.; Decoupled electrochemical water splitting: From fundamentals to applications. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 2002453. [[Crossref](#)]
55. Zhang, F.; Wang, Q.; Redox-mediated water splitting for decoupled H₂ production. *ACS Materials Letters* **2021**, *3*, 641. [[Crossref](#)]
56. Chen, Q.; Fan, G.; Fu, H.; Li, Z.; Zou, Z.; Tandem photoelectrochemical cells for solar water splitting. *Advances in Physics: X* **2018**, *3*, 863. [[Crossref](#)]
57. Chen, Y.; Feng, X.; Liu, Y.; Guan, X.; Burda, C.; Guo, L.; Metal oxide-based tandem cells for self-biased photoelectrochemical water splitting. *ACS Energy Letters* **2020**, *5*, 844. [[Crossref](#)]
58. Abdi, F. F.; Han, L.; Smets, A. H. M.; Zeman, M.; Dam, B.; Van De Krol, R.; Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. *Nature Communications* **2013**, *4*, 2195. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
59. Kang, D.; Hill, J. C.; Park, Y.; Choi, K. S.; Photoelectrochemical properties and photostabilities of high surface area CuBi₂O₄ and Ag-doped CuBi₂O₄ photocathodes. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 4331. [[Crossref](#)]
60. Berglund, S. P.; Abdi, F. F.; Bogdanoff, P.; Chemseddine, A.; Friedrich, D.; Van De Krol, R.; Comprehensive evaluation of CuBi₂O₄ as a photocathode material for photoelectrochemical water splitting. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 4231. [[Crossref](#)]
61. Luo, J.; Steier, L.; Son, M. K.; Schreier, M.; Mayer, M. T.; Grätzel, M.; Cu₂O Nanowire photocathodes for efficient and durable solar water splitting. *Nano Letters* **2016**, *16*, 1848. [[Crossref](#)]
62. Pan, L.; Kim, J. H.; Mayer, M. T.; Son, M. K.; Ummadisingu, A.; Lee, J. S.; Hagfeldt, A.; Luo, J.; Grätzel, M.; Boosting the performance of Cu₂O photocathodes for unassisted solar water splitting devices. *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 412. [[Crossref](#)]
63. Ma, X.; Cui, X.; Zhao, Z.; Melo, M. A.; Roberts, E. J.; Osterloh, F. E.; Use of surface photovoltage spectroscopy to probe energy levels and charge carrier dynamics in transition metal (Ni, Cu, Fe, Mn, Rh) doped SrTiO₃ photocatalysts for H₂ evolution from water. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 5774. [[Crossref](#)]
64. Wang, Q.; Hisatomi, T.; Jia, Q.; Tokudome, H.; Zhong, M.; Wang, C.; Pan, Z.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Li, Y.; Sharp, I. D.; Kudo, A.; Yamada, T.; Domen, K.; Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. *Nature Materials* **2016**, *15*, 611. [[Crossref](#)]
65. Melo, M. A.; Centurion, H.; Lucas, T. T. A.; Muche, D. N. F.; Souza, F. L.; Gonçalves, R. V.; Pseudobrookite Fe₃TiO₅ nanoparticles loaded with earth-abundant nanosized NiO and Co₃O₄ cocatalysts for photocatalytic O₂ evolution via solar water splitting. *ACS Applied Nano Materials* **2020**, *3*, 9303. [[Crossref](#)]
66. Carminati, S. A.; da Silva, B. L.; Bott-Neto, J. L.; de Melo, M. A.; Galante, M. T.; Fernández, P. S.; Longo, C.; Bonacin, J. A.; Nogueira, A. F.; Hematite nanorods photoanodes decorated by cobalt hexacyanoferrate: the role of mixed oxidized states on the enhancement of photoelectrochemical performance. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3*, 10097. [[Crossref](#)]
67. Le Formal, F.; Tétreault, N.; Cornuz, M.; Moehl, T.; Grätzel, M.; Sivula, K.; Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers. *Chemical Science* **2011**, *2*, 737. [[Crossref](#)]
68. Li, J.; Chen, H.; Triana, C. A.; Patzke, G. R.; Hematite photoanodes for water oxidation: Electronic transitions, carrier dynamics, and surface energetics. *Angewandte Chemie* **2021**, *133*, 18528. [[Crossref](#)]
69. Toma, F. M.; Cooper, J. K.; Kunzelmann, V.; McDowell, M. T.; Yu, J.; Larson, D. M.; Borys, N. J.; Abelyan, C.; Beeman, J. W.; Yu, K. M.; Yang, J.; Chen, L.; Shaner, M. R.; Spurgeon, J.; Houle, F. A.; Persson, K. A.; Sharp, I. D.; Mechanistic insights into chemical and photochemical transformations of bismuth vanadate photoanodes. *Nature Communications* **2016**, *7*, 12012. [[Crossref](#)]
70. Oh, J.; Deutsch, T. G.; Yuan, H. C.; Branz, H. M.; Nanoporous black silicon photocathode for H₂ production by photoelectrochemical water splitting. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 1690. [[Crossref](#)]
71. Li, C.; He, J.; Xiao, Y.; Li, Y.; Delaunay, J.-J.; Earth-abundant Cu-based metal oxide photocathodes for photoelectrochemical water splitting. *Energy & Environmental Science* **2020**, *13*, 3269. [[Crossref](#)]
72. Tamirat, A. G.; Rick, J.; Dubale, A. A.; Su, W. N.; Hwang, B. J.; Using hematite for photoelectrochemical water splitting: A review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons* **2016**, *1*, 243. [[Crossref](#)]

73. He, Y.; Thorne, J. E.; Wu, C. H.; Ma, P.; Du, C.; Dong, Q.; Guo, J.; Wang, D.; What limits the performance of Ta_3N_5 for solar water splitting? *Chem* **2016**, *1*, 640. [Crossref]
74. Melo, M. A.; Centurion, H. A.; Machado, G.; Souza, F. L.; Gonçalves, R. V.; Binary transition metal $NiFeO_x$ and $CoFeO_x$ cocatalysts boost the photodriven water oxidation over Fe_2TiO_5 nanoparticles. *ChemNanoMat* **2022**, *8*, e202100510. [Crossref]
75. Morales-Guio, C. G.; Mayer, M. T.; Yella, A.; Tilley, S. D.; Grätzel, M.; Hu, X.; An optically transparent iron nickel oxide catalyst for solar water splitting. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 9927. [Crossref]
76. Ran, J.; Zhang, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z.; Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 7787. [Crossref]
77. Yang, W.; Moon, J.; Recent advances in earth-abundant photocathodes for photoelectrochemical water splitting. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1889. [Crossref] [PubMed]
78. Yang, Y.; Forster, M.; Ling, Y.; Wang, G.; Zhai, T.; Tong, Y.; Cowan, A. J.; Li, Y.; Acid treatment enables suppression of electron-hole recombination in hematite for photoelectrochemical water splitting. *Angewandte Chemie - International Edition* **2016**, *55*, 3403. [Crossref]
79. Yang, X.; Wolcott, A.; Wang, G.; Sobo, A.; Fitzmorris, R. C.; Qian, F.; Zhang, J. Z.; Li, Y.; Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano Letters* **2009**, *9*, 2331. [Crossref] [PubMed]
80. Park, J. H.; Kim, S.; Bard, A. J.; Novel carbon-doped TiO_2 nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting. *Nano Letters* **2006**, *6*, 24. [Crossref]
81. Lucas, T. T. A.; Melo, M. A.; Freitas, L. M.; Souza, F. L.; Gonçalves, R. V.; Enhancing the solar water splitting activity of TiO_2 nanotube-array photoanode by surface coating with La-doped $SrTiO_3$. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2020**, *208*, 110428. [Crossref]
82. Alves Melo Júnior, M.; Morais, A.; Nogueira, A. F.; Boosting the solar-light-driven methanol production through CO_2 photoreduction by loading Cu_2O on TiO_2 -pillared $K_2Ti_4O_9$. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *234*, 1. [Crossref]
83. Muche, D. N. F.; dos Santos, T. M. G.; Leite, G. P.; Melo, M. A.; Gonçalves, R. V.; Souza, F. L.; Tailoring hematite/FTO interfaces: New horizons for spin-coated hematite photoanodes targeting water splitting. *Materials Letters* **2019**, *254*, 218. [Crossref]
84. Zhao, J.; Guo, Y.; Cai, L.; Li, H.; Wang, K. X.; Cho, I. S.; Lee, C. H.; Fan, S.; Zheng, X.; High-performance ultrathin $BiVO_4$ photoanode on textured polydimethylsiloxane substrates for solar water splitting. *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 68. [Crossref]
85. Yang, M.; Fan, Z.; Du, J.; Li, R.; Liu, D.; Zhang, B.; Feng, K.; Feng, C.; Li, Y.; Tailoring the crystallographic orientation of a Sb_2S_3 thin film for efficient photoelectrochemical water reduction. *ACS Catalysis* **2022**, *12*, 8175. [Crossref]
86. Wang, Z.; Inoue, Y.; Hisatomi, T.; Ishikawa, R.; Wang, Q.; Takata, T.; Chen, S.; Shibata, N.; Ikuhara, Y.; Domen, K.; Overall water splitting by Ta_3N_5 nanorod single crystals grown on the edges of $KTaO_3$ particles. *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 756. [Crossref]
87. Townsend, T. K.; Sabio, E. M.; Browning, D.; Osterloh, F. E.; Photocatalytic water oxidation with suspended $\alpha-Fe_2O_3$ particles-effects of nanoscaling. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 4270. [Crossref]
88. Cesar, I.; Kay, A.; Martinez, J. A. G.; Grätzel, M.; Translucent thin film Fe_2O_3 photoanodes for efficient water splitting by sunlight: Nanostructure-directing effect of Si-doping. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4582. [Crossref]
89. Stanescu, D.; Piriye, M.; Villard, V.; Mocuta, C.; Besson, A.; Ihiwakim, D.; Ersen, O.; Leroy, J.; Chiuzbaian, S. G.; Hitchcock, A. P.; Stanescu, S.; Characterizing surface states in hematite nanorod photoanodes, both beneficial and detrimental to solar water splitting efficiency. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 20513. [Crossref]
90. Kim, T. W.; Choi, K.-S.; Nanoporous $BiVO_4$ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. *Science* **2014**, *343*, 990. [Crossref]
91. Bai, S.; Han, J.; Zhao, Y.; Chu, H.; Wei, S.; Sun, J.; Sun, L.; Luo, R.; Li, D.; Chen, A.; rGO decorated $BiVO_4/Cu_2O$ n-n heterojunction photoanode for photoelectrochemical water splitting. *Renewable Energy* **2020**, *148*, 380. [Crossref]
92. Zhang, J.; García-Rodríguez, R.; Cameron, P.; Eslava, S.; Role of cobalt-iron (oxy)hydroxide ($CoFeO_x$) as oxygen evolution catalyst on hematite photoanodes. *Energy and Environmental Science* **2018**, *11*, 2972. [Crossref]
93. Annamalai, A.; Shinde, P. S.; Jeon, T. H.; Lee, H. H.; Kim, H. G.; Choi, W.; Jang, J. S.; Fabrication of superior $\alpha-Fe_2O_3$ nanorod photoanodes through ex-situ Sn-doping for solar water splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, *144*, 247. [Crossref]
94. Li, Y.; Feng, J.; Li, H.; Wei, X.; Wang, R.; Zhou, A.; Photoelectrochemical splitting of natural seawater with $\alpha-Fe_2O_3/WO_3$ nanorod arrays. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 4096. [Crossref]
95. Su, J.; Guo, L.; Bao, N.; Grimes, C. A.; Nanostructured $WO_3/BiVO_4$ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting. *Nano Letters* **2011**, *11*, 1928. [Crossref]
96. Wang, J.; Osterloh, F. E.; Limiting factors for photochemical charge separation in $BiVO_4/Co_3O_4$, a highly active photocatalyst for water oxidation in sunlight. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 9405. [Crossref]
97. Wang, L.; Shi, X.; Jia, Y.; Cheng, H.; Wang, L.; Wang, Q.; Recent advances in bismuth vanadate-based photocatalysts for photoelectrochemical water splitting. *Chinese Chemical Letters* **2021**, *32*, 1869. [Crossref]
98. Gonçalves, H. B.; Freitas, D. V.; Souza, E. J.; Melo, M. A.; Gonzalez-Moya, J. R.; Padrón-Hernández, E.; Khan, S.; Machado, G.; Photocatalytic performance of $Ta_2O_5/BiVO_4$ heterojunction for hydrogen production and methylene blue photodegradation. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2022**, *33*, 894. [Crossref]
99. Wang, S.; Chen, P.; Yun, J.-H.; Hu, Y.; Wang, L.; An electrochemically treated $BiVO_4$ photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Angewandte Chemie* **2017**, *129*, 8620. [Crossref]

100. Gao, Y.; Li, Y.; Yang, G.; Li, S.; Xiao, N.; Xu, B.; Liu, S.; Qiu, P.; Hao, S.; Ge, L.; Fe₂TiO₅ as an efficient co-catalyst to improve the photoelectrochemical water splitting performance of BiVO₄. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, *10*, 39713. [[Crossref](#)]
101. Chang, X.; Wang, T.; Zhang, P.; Zhang, J.; Li, A.; Gong, J.; Enhanced surface reaction kinetics and charge separation of p-n heterojunction Co₃O₄/BiVO₄ Photoanodes. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 8356. [[Crossref](#)]
102. Tacca, A.; Meda, L.; Marra, G.; Savoini, A.; Caramori, S.; Cristino, V.; Bignozzi, C. A.; Pedro, V. G.; Boix, P. P.; Gimenez, S.; Bisquert, J.; Photoanodes based on nanostructured WO₃ for water splitting. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3025. [[Crossref](#)]
103. Kalanur, S. S.; Yoo, I. H.; Seo, H.; Fundamental investigation of Ti doped WO₃ photoanode and their influence on photoelectrochemical water splitting activity. *Electrochimica Acta* **2017**, *254*, 348. [[Crossref](#)]
104. Lhermitte, C. R.; Bartlett, B. M.; Advancing the chemistry of CuWO₄ for photoelectrochemical water oxidation. *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, 1121. [[Crossref](#)]
105. Centurion, H. A.; Melo, M. A.; Rabelo, L. G.; Alves, G. A. S.; Rosa, W. S.; Rodríguez-Gutiérrez, I.; Souza, F. L.; Gonçalves, R. V.; Emerging trends of pseudobrookite Fe₂TiO₅ photocatalyst: A versatile material for solar water splitting systems. *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, *933*, 167710. [[Crossref](#)]
106. Zeng, G.; Pham, T. A.; Vanka, S.; Liu, G.; Song, C.; Cooper, J. K.; Mi, Z.; Ogitsu, T.; Toma, F. M.; Development of a photoelectrochemically self-improving Si/GaN photocathode for efficient and durable H₂ production. *Nature Materials* **2021**, *20*, 1130. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
107. Cheng, W.; Singh, N.; Elliott, W.; Lee, J.; Rassoolkhani, A.; Jin, X.; McFarland, E. W.; Mubeen, S.; Earth-abundant tin sulfide-based photocathodes for solar hydrogen production. *Advanced Science* **2018**, *5*, 1700362. [[Crossref](#)]
108. Azevedo, J.; Steier, L.; Dias, P.; Stefik, M.; Sousa, C. T.; Araújo, J. P.; Mendes, A.; Graetzel, M.; Tilley, S. D.; On the stability enhancement of cuprous oxide water splitting photocathodes by low temperature steam annealing. *Energy and Environmental Science* **2014**, *7*, 4044. [[Crossref](#)]
109. Pan, L.; Liu, Y.; Yao, L.; Dan Ren; Sivula, K.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Cu₂O photocathodes with band-tail states assisted hole transport for standalone solar water splitting. *Nature Communications* **2020**, *11*, 318. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
110. Rej, S.; Bisetto, M.; Naldoni, A.; Fornasiero, P.; Well-defined Cu₂O photocatalysts for solar fuels and chemicals. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9*, 5915. [[Crossref](#)]
111. Siavash Moakhar, R.; Hosseini-Hosseinebad, S. M.; Masudy-Panah, S.; Seza, A.; Jalali, M.; Fallah-Arani, H.; Dabir, F.; Gholipour, S.; Abdi, Y.; Bagheri-Hariri, M.; Riahi-Noori, N.; Lim, Y. F.; Hagfeldt, A.; Saliba, M.; Photoelectrochemical water-splitting using CuO-based electrodes for hydrogen production: A review. *Advanced Materials* **2021**, *33*, 2007285. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
112. Cots, A.; Bonete, P.; Gómez, R.; Improving the stability and efficiency of CuO photocathodes for solar hydrogen production through modification with iron. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, *10*, 26348. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
113. Wang, Y. C.; Zeng, Y. Y.; Li, L. H.; Qin, C.; Wang, Y. W.; Lou, Z. R.; Liu, F. Y.; Ye, Z. Z.; Zhu, L. P.; A stable and efficient photocathode using an Sb₂S₃ absorber in a near-neutral electrolyte for water splitting. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3*, 6188. [[Crossref](#)]
114. Yang, W.; Zhang, X.; Tilley, S. D.; Emerging binary chalcogenide light absorbers: Material specific promises and challenges. *Chemistry of Materials* **2021**, *33*, 3467. [[Crossref](#)]
115. Kim, J.; Yang, W.; Oh, Y.; Lee, H.; Lee, S.; Shin, H.; Kim, J.; Moon, J.; Self-oriented Sb₂Se₃ nanoneedle photocathodes for water splitting obtained by a simple spin-coating method. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 2180. [[Crossref](#)]
116. Yang, W.; Kim, J. H.; Hutter, O. S.; Phillips, L. J.; Tan, J.; Park, J.; Lee, H.; Major, J. D.; Lee, J. S.; Moon, J.; Benchmark performance of low-cost Sb₂Se₃ photocathodes for unassisted solar overall water splitting. *Nature Communications* **2020**, *11*, 861. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
117. Zhang, L.; Li, Y.; Li, C.; Chen, Q.; Zhen, Z.; Jiang, X.; Zhong, M.; Zhang, F.; Zhu, H.; Scalable low-band-gap Sb₂Se₃ thin-film photocathodes for efficient visible-near-infrared solar hydrogen evolution. *ACS Nano* **2017**, *11*, 12753. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
118. Liu, C.; Liu, T.; Li, Y.; Zhao, Z.; Zhou, D.; Li, W.; Zhao, Y.; Yang, H.; Sun, L.; Li, F.; Li, Z.; A dendritic Sb₂Se₃/In₂S₃ heterojunction nanorod array photocathode decorated with a MoS_x catalyst for efficient solar hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 23385. [[Crossref](#)]
119. Zhou, H.; Feng, M.; Song, K.; Liao, B.; Wang, Y.; Liu, R.; Gong, X.; Zhang, D.; Cao, L.; Chen, S.; A highly [001]-textured Sb₂Se₃ photocathode for efficient photoelectrochemical water reduction. *Nanoscale* **2019**, *11*, 22871. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
120. Standing, A.; Assali, S.; Gao, L.; Verheijen, M. A.; Van Dam, D.; Cui, Y.; Notten, P. H. L.; Haverkort, J. E. M.; Bakkers, E. P. A. M.; Efficient water reduction with gallium phosphide nanowires. *Nature Communications* **2015**, *6*, 7824. [[Crossref](#)]
121. Zhou, B.; Kong, X.; Vanka, S.; Chu, S.; Ghamari, P.; Wang, Y.; Pant, N.; Shih, I.; Guo, H.; Mi, Z.; Gallium nitride nanowire as a linker of molybdenum sulfides and silicon for photoelectrocatalytic water splitting. *Nature Communications* **2018**, *9*, 3856. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
122. Su, J.; Wei, Y.; Vayssieres, L.; Stability and performance of sulfide-, nitride-, and phosphide-based electrodes for photocatalytic solar water splitting. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 5228. [[Crossref](#)]