

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

GABRIEL TRINDADE DOS SANTOS

**Caracterização Estrutural, Química e de Estado Eletrônico de
Interfaces/Superfícies de Fotoanodos Aplicados a *Water-splitting***

Porto Alegre, dezembro de 2023.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

GABRIEL TRINDADE DOS SANTOS

Caracterização Estrutural, Química e de Estado Eletrônico de Interfaces/Superfícies de Fotoanodos Aplicados a *Water-splitting*

Defesa de tese de doutorado apresentado na Escola de Engenharia da UFRGS como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner

Co-orientador: Dr. Jefferson Bettini

Porto Alegre, dezembro de 2023.

CIP - Catalogação na Publicação

Dos Santos, Gabriel Trindade
Caracterização Estrutural, Química e de Estado
Eletrônico de Interfaces/Superfícies de Fotoanodos
Aplicados a Water-splitting / Gabriel Trindade Dos
Santos. -- 2023.
125 f.
Orientador: Paulo F. P. Fichtner.

Coorientador: Jefferson Bettini.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,
BR-RS, 2023.

1. Interfaces e Superfícies. 2. Microscopia
Eletrônica de Transmissão - TEM. 3. Caracterização em
nanoescala. 4. Water-Splitting. 5. Sistemas de geração
de Hidrogênio Verde. I. Fichtner, Paulo F. P., orient.
II. Bettini, Jefferson, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

“Sonhar é acordar-se para dentro.” Mário Quintana

“Dedico este trabalho científico a todos cientistas do mundo que estiveram envolvidos no maior caso pandêmico desde a gripe espanhola. Foram quase 7 milhões de mortes pelo COVID-19 e 770 milhões de casos confirmados até dia 16/11/2023. Desconheço alguma pessoa que não tenha um amigo, parente próximo ou distante que morreu infectado pelo COVID. Saber que a comunidade científica foi um fator chave na contenção de infecções, elaboração de vacinas e na análise estatística dos casos só confirmaram que a carreira que escolhi é uma das mais importantes para o mundo.”

Agradecimentos

Quero agradecer primeiramente a Deus por me manter forte e resiliente nos momentos mais difíceis desta jornada. Agradeço pelos dias sol, pelos dias de chuva, pelo vento, pela brisa, pela saúde, pelas alegrias e principalmente pelas pessoas que foram colocadas em meu caminho, sem elas com certeza não estaria escrevendo este documento.

Agradeço a minha mãe Nara, que além de mãe foi, minha primeira professora. Nunca mediu esforços para me ajudar e me ver feliz. Minha família teve grande importância em minha vida, com certeza estarão sempre em primeiro lugar! Obrigado por toda ajuda, por toda torcida e por todas as palavras de incentivo, vocês estavam certos.

Ao Paulo F. P. Fichtner, meu orientador, por vezes psicólogo, mentor e amigo. Aceitou receber um “bagual” lá da fronteira acreditando que eu poderia me tornar um cientista, mesmo com todas as limitações que nunca escondi. Obrigado pelos ensinamentos, conselhos, pelas reuniões a noite e fins de semana para me ajudar sempre. Tua dedicação e preocupação de como proporcionar as melhores condições para teus alunos são um exemplo para mim.

Agradeço ao Jefferson Bettini, meu segundo orientador, por aceitar o desafio de me ensinar além de microscopia, mas como pensar profundamente para resolver problemas de microscopia. Obrigado por acreditar em nosso trabalho, até mesmo nos tempos em que eu já não acreditava, sem você não teria chegado tão longe. Reconheço todo teu esforço e tua paciência para me orientar nos meus momentos mais difíceis, aprendi muito contigo, cada momento foi um aprendizado que será levado em minha carreira profissional.

Meus colegas de sala e de microscopia, Tanna Fiuza e Tarcísio Perfecto, que bom ter encontrado vocês em meu caminho. Muito obrigado meus amigos por tudo, pelas conversas, aprendizagens, medidas, nossos almoços, nossas piadas, as correções dos meus resultados. Vocês foram mais importantes do que imaginam. Espero que nossa amizade siga para todo o sempre.

Ao Staff da microscopia do LNNANO sempre foi 100% comigo. Carlos Ospina, Luelc, Vishnu e Gisele, muito obrigado por estarem sempre disponíveis a ajudar, tirar dúvidas e resolver os BUGS do FEG...heheh. Sem faltar os demais colegas do Staff, Fabiano

Montoro que sempre preparou as melhores lamelas de FIB e o Joel que sempre deu apoio nos laboratórios de preparação de amostras. Todos vocês fazem este lugar ser de excelência.

Do que seria um microscopista sem amostras para caracterizar? Sou muito grato ao professor Flávio Souza e seu grupo de fotoeletroquímica, em especial a Karen Bedin e a Ingrid, além de fornecerem as amostras necessárias sempre estiveram dispostos em discutir sobre os trabalhos. Obrigado por me deixarem colaborar com o grupo de vocês.

Agradeço aos membros da banca examinadora, que aceitaram prontamente participar da avaliação deste trabalho e com certeza trarão contribuições valiosas.

Devo agradecer a secretária Janaina que, além de fazer seu trabalho, sempre preocupada com o bem-estar de todos do LNNANO. A Najara, ou para os íntimos a “Naja” por sempre (sempre mesmo) dar bom dia com um sorriso no rosto para todas as pessoas que passam pelo LNNANO.

Meus amigos de Barão Geraldo: José, Hernan, Fernando, Julian, Jaime e Josach. Foram muitos churrascos (foram muitos e muitos omeletes também...hehehe) gaúcho, argentino, colombiano e até equatoriano. Muito obrigado por tornarem minha vida aqui em Campinas mais alegre, mais divertida, mais fácil e muito mais latina. Mijos! Los quiero a todos.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a Lilian, minha namorada, muito obrigado pelo teu amor, teu apoio, tua paciência, pela tua compreensão, principalmente nos momentos mais difíceis que passei durante esta trajetória e você continuou ao meu lado. Obrigado pelo carinho diário, pelas dicas, pela companhia nos estudos noturnos, nos sábados e domingos que foram necessários para atingirmos nossos objetivos, foste uma companheira sempre. Te amo!

Como escrito no início destes agradecimentos, somente Deus para colocar estas pessoas em meu caminho, elas me levaram até esta linha de chegada e muitos continuarão em meu caminho para as próximas chegadas. Só tenho a agradecer.

Resumo

A urgência climática tem desafiado o desenvolvimento de sistemas de geração de energia verde, nos quais os dispositivos de fotoeletrocatalise (PEC) são essenciais para alcançar o êxito. O design de dispositivos PEC aplicados a reações de divisão da água é crucial para aprimorar seu desempenho. Em escala nanométrica, a eficiência do dispositivo é impulsionada pelas condições de interface e superfície. Mudanças na concentração química ou arranjos estruturais nas regiões de interface resultam em propriedades físicas únicas que podem aprimorar o desempenho do dispositivo. O conhecimento sobre o estado estrutural, químico e eletrônico de interfaces heterogêneas pode contribuir para o desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos PEC, sendo tipicamente avaliado em escala nanométrica por imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), além de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) e espectroscopia dispersiva de energia (EDS) acopladas a um microscópio de varredura (STEM). Neste estudo, investigamos a interface de hematita com 3% de Zr^{4+} (Zr-hematita) depositada em óxido de estanho dopado com flúor (FTO). As amostras foram preparadas por revestimento profundo e recozimento para cristalizar a Zr-hematita. Após a cristalização, adicionamos uma solução de NiFeOx para formar uma camada de material co-catalítico (Ni^{2+}). Obteve-se a caracterização estrutural da região de interface por imagens HRTEM e simulações HRTEM, mostraram que a Zr-hematita e o FTO exibem distorções da rede cristalina. Imagens de campo de tensão foram obtidas por meio de análise de fase geométrica, ao qual foi identificadas regiões de acúmulo de tensão. A análise do ambiente químico e eletrônico na interface FTO/Zr-hematita foi obtida por meio de mapas simultâneos de EELS e EDS no modo STEM e os dados processados por cálculos de análise multivariada. Os resultados mostram uma região de interface com espessura de 2,5 nm contendo uma mistura de $FeSnO_x$. O mapa de concentração revelou que o Zr^{4+} segregou nas fronteiras de grãos da hematita e na região de mistura da interface, e que o Ni^{2+} é depositado na superfície livre da hematita, não no FTO. O Zr^{4+} atua no controle do tamanho de grão e ajuste da interface, enquanto o Ni^{2+} é um co-catalisador, melhorando a eficiência do dispositivo PEC. Os mapas de energia mostram uma mudança para Sn^{+4} para Sn^{+2} e Fe^{+3} para Fe^{+2} tanto nas regiões finas de grãos do FTO quanto na Zr-hematita, causada pela perda de oxigênio do sistema. Finalmente, foi realizado um estudo inicial da correlação entre a orientação dos grãos de Zr-hematita crescidos com a segregação de Zr^{4+} nas facetas dos grãos e a diferença do tensionamento na interface com o FTO.

Abstract

The climate urgency has posed challenges to the development of green energy generation systems, in which photoelectrocatalysis (PEC) devices are vital for achieving success. The design of PEC devices applied to water-splitting reactions is crucial to enhance their performance. At the nanoscale, the device's efficiency is driven by interface and surface conditions. Changes in chemical concentration or structural arrangements in the interface regions lead to unique physical properties that can improve device performance. Knowledge of the structural, chemical, and electronic state of heterogeneous interfaces can contribute to the development and improvement of PEC devices, typically assessed at the nanoscale through high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images, as well as electron energy loss spectroscopy (EELS) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) coupled to a scanning transmission electron microscope (STEM). In this study, we investigated the interface of hematite with 3% Zr⁴⁺ (Zr-hematite) deposited on fluorine-doped tin oxide (FTO). The samples were prepared through deep coating and annealing to crystallize Zr-hematite. After crystallization, a NiFeO_x solution was added to form a layer of co-catalytic material (Ni²⁺). Structural characterization of the interface region was obtained through HRTEM imaging and HRTEM simulations, revealing lattice distortions in Zr-hematite and FTO. Stress field images were obtained through geometric phase analysis (GPA), identifying regions of stress accumulation. Chemical and electronic analysis at the FTO/Zr-hematite interface was conducted through simultaneous STEM-EELS-EDS mapping, and the data were processed using multivariate analysis calculations. The results show a 2.5 nm thick interface region containing a mixture of FeSnO_x. The concentration map revealed that Zr⁴⁺ segregated at the grain boundaries of hematite and in the mixing region of the interface, while Ni²⁺ was deposited on the free surface of hematite, not on FTO. Zr⁴⁺ influences grain size control and interface adjustment, while Ni²⁺ acts as a co-catalyst, improving the efficiency of the PEC device. Energy maps indicate a shift from Sn⁴⁺ to Sn²⁺ and Fe³⁺ to Fe²⁺ in both the fine grain regions of FTO and Zr-hematite, caused by the loss of oxygen from the system. Finally, an initial study was conducted on the correlation between the morphology of grown Zr-hematite grains, the segregation of Zr⁴⁺ on grain facets, and the difference in stress at the interface with FTO.

Lista de abreviações

%WT: Percentage by Weight

ADF: Annular Dark Field

BF: Bright Field

CIF: Crystallographic Information File

DF: Dark Field

EDS: Energy Dispersed Spectroscopy

EELS: Energy Electron Loss Spectroscopy

FFT: Fast Fourier Transformer

FIB: Focused Ion Beam

FTO: Fluorine Tin Oxide

GMS: Gatan Micrograph Suite

GPA: Geometric Phase Analysis

HAADF: High Angle Annular Dark Field

HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy

ICSD: Inorganic Crystal Structure Database

LSV: Linear sweep voltammogram

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MOSFET: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

MSA: Multivariate Statistical Analysis

NP: Nanoparticle

PCA: Principal Component Analysis

PEC: Photoelectrochemical

PPS: Polimeric Precursor Solution

SI: Spectral Image

SNR: Signal Noise Ratio

STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy

TCO: Transparent Conductor Oxide

TEM: Transmission Electron Microscopy

Sumário

1 Introdução	1
2 Revisão bibliográfica	12
2.1 Hematita (α -Fe ₂ O ₃) e suas propriedades.....	12
2.2 Tipos de Nanoestruturas.....	15
2.3 Interface entre materiais sólidos.....	18
2.4 Formação de defeitos tensão	22
2.5 Relação da estrutura com energia de superfície	23
3 Procedimentos experimentais	32
3.1 Síntese da hematita.....	32
3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	35
3.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão em Varredura	35
3.1.2 Espectroscopia de raios-X dispersados em energia	37
3.1.3 Espectroscopia de perda de energia de elétrons	39
3.1.4 Análise correlacionada de espectroscopia EELS e EDS	42
3.2 Processamento dos dados	43
3.2.1 Processamento dos espectros	44
3.2.2 Processamento imagens HRTEM	45
3.2.3 Simulação de imagens	47
4 Caracterização estrutural de interfaces heterogêneas	50
4.1 Introdução	50
4.2 Análise quantitativa de interfaces – descasamento	51
4.3 Tensionamento elástico na interface FTO/Zr-hematita	59
4.4 Correlação do tensionamento elástico na interface do FTO com a Zr-hematita na face trigonal e hexagonal da estrutura	68
5 Caracterização espectroscópica de interfaces heterogêneas	78
5.1 Introdução	78
5.2 Quantificação elementar	80
5.3 Mapeamento em energia	83
5.4 Correlação química da interface do FTO com a Zr-hematita trigonal e hexagonal e suas superfícies	91
5.5 Correlação do estado eletrônico usando mapeamento em energia	97
6 – Conclusões	110
Anexo I	114

1 Introdução

A compreensão da formação de interfaces entre materiais sólidos continua tendo desafios para a comunidade científica que atua com materiais nanoestruturados [1–10], o mesmo ocorre com as região de superfícies em nanoescala [11–13]. O entendimento e a compreensão da química de interfaces/superfícies e da sua estrutura na escala nanométrica/atômica é um importante passo para melhorar as propriedades macroscópicas dos materiais, tais como transporte de carga, propriedades térmicas e tensão mecânica na interface, por exemplo [10,14]. A melhora destas propriedades entre outras são de interesse em trabalhos que envolvem o desenvolvimento de dispositivos aplicados a baterias [1,9,15,16], sensores [17], conversão de energia solar [8,18–20], catálise [5,21,22] e fotocatalise [5,7,8,18,23,24]. Juntamente com novas estratégias e rotas para produzir dispositivos em escala nanométrica mais eficientes e sofisticados, o desenvolvimento e atualização de ferramentas de caracterização avançada impulsionam a compreensão de materiais na escala nanométrica/atômica.

Na área de energia, temos que a coleta de energia solar, por meio de processos de divisão da molécula da água induzidos por fotoeletroquímica (PEC - *Photoelectrochemic*) para gerar hidrogênio verde é uma estratégia importante que permite a distribuição de energia em uma economia livre de carbono [25,26]. A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um promissor candidato a material fotoativo para aplicações PEC devido à sua estabilidade química e física e ao intervalo de banda compatível com a absorção (luz visível) de luz solar [27,28], além de ser abundante que a torna altamente atrativa do ponto de vista econômico. Em contrapartida, o material apresenta limitações intrínsecas na mobilidade de elétrons (portadores majoritários) e no comprimento de difusão de buracos (portadores minoritários) que aumentam a taxa de recombinação de elétrons e buracos, reduzindo a fotocorrente necessária para o desempenho ideal do dispositivo [29,30]. As tentativas bem-sucedidas de superar as limitações intrínsecas da hematita incluem, por exemplo, a dopagem para aumentar a concentração de portadores e promover uma leve distorção da rede para modificar a estrutura eletrônica e melhorar a mobilidade dos portadores [31–35], entre outras estratégias [36–38].

Um dispositivo PEC de divisão da molécula da água requer uma estrutura em camadas que contenha um substrato condutor transparente (normalmente um filme de

óxido condutor transparente - TCO - em um substrato de vidro) que suporte um filme fotoativo, como a hematita, para o processo PEC [17,39] . Essa configuração também gera limitações de desempenho do dispositivo relacionadas às características microestruturais do filme fotoativo e das interfaces filme/TCO referentes, por exemplo, à área de contato efetiva entre o filme e o TCO, à tensão devido à incompatibilidade entre as estruturas dos materiais e aos defeitos estruturais que afetam o transporte de portadores [8,26,40]. Para um determinado substrato de TCO, as limitações microestruturais dependem muito do processo de síntese do filme fotoativo sobre o substrato. A microestrutura do filme e as características da interface filme-TCO podem ser manipuladas não apenas por métodos de síntese distintos que controlam seus parâmetros físicos ou os precursores químicos. Também é possível controlar as características da microestrutura com a introdução de elementos semelhantes a surfactantes que afetam as interfaces, minimizando a tensão da rede ou modificando o estado de carga dos átomos da interface. Essa última estratégia foi explorada recentemente por F. L. Souza et al [28,41–43]. Eles introduziram uma rota química simples e escalonável, usando uma solução precursora polimérica (PPS), para projetar eletrodos fotoativos de óxido metálico puro e modificado, como a hematita depositada sobre um SnO₂:F (óxido de estanho dopado com flúor - FTO) comercial irregular como substrato de TCO. Os filmes de hematita modificados, neste caso chamados de Zr-hematita foram obtidos com a introdução de solução de ZrO(NO₃)₂.2H₂O para alterar o PPS e incorporar diferentes quantidades de Zr na reação de formação de hematita. As discussões consideram o Zr como um elemento semelhante a um surfactante que melhora a qualidade do contato Zr-hematita/FTO. Sua concentração ideal, determinada com base em medições de voltamogramas, apresenta densidades de corrente significativamente mais altas em potenciais mais baixos do que a hematita padrão (não modificada). No entanto, ainda falta uma investigação microestrutural detalhada sobre a distribuição de Zr, sua concentração, efeitos estruturais e químicos nos limites de grãos e interfaces Zr-hematita/FTO. Além da formação de Zr-hematita, o filme fotoativo foi coberto por uma fina camada de NiFeO_x. O impacto dessa camada também proporciona uma melhoria adicional na eficiência do PEC. A presença de Ni revela um aprimoramento da PEC com base em sua função como co-catalisador.

Dado este contexto, o objetivo geral deste trabalho é explorar o uso de técnicas avançadas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) na caracterização das regiões de interface e superfícies de fotoanodos desenvolvidos para aplicação na divisão da molécula da água. Em particular o fotoanodo que apresentou a melhor eficiência PEC entre as amostras mostradas na Ref.[42], ao qual os objetivos específicos estão concentrados em responder questões que auxiliam no entendimento da formação e aplicação do fotoanodo, tais como: i) o Zr segrega nas superfícies do grão de hematita? ii) nas superfícies que fazem interface com FTO também? iii) Até que ponto o NiFeO_x adicionado é incorporado nos grãos da hematita? iv) Há NiFeO_x depositado na superfície do FTO? v) Há mudanças no estado eletrônico do substrato FTO e nos grãos de hematita? vi) No que isso implica? vii) Como as regiões de interface entre o FTO e o Zr-hematita são afetadas quanto ao desajuste, o tensionamento formado, a formação de defeitos.

Nesta conjuntura, a microscopia eletrônica de transmissão pode ser uma boa estratégia de caracterização para responder as questões científicas desta tese. Muito além da análise morfológica, a caracterização via MET (dependendo do tipo de microscópio e seus detectores) pode fornecer uma caracterização de alta resolução espacial (em escala nano ou atômica) na análise estrutural, composição química e informações do estado eletrônico. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) foram usadas para a caracterização estrutural. A microscopia eletrônica de transmissão de varredura STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) é uma forma interessante de obter informações relacionadas as medidas pontuais com feixe convergente. Além disso, acoplando ao microscópio detectores de espectroscopia, tais como espectroscopia de energia dispersiva EDS (*Energy Dispersed Spectroscopy*) e/ou espectroscopia de perda eletrônica de energia EELS (*Energy Electron Loss Spectroscopy*), é possível obter informações sobre a composição química do material (dado as condições adequadas de preparação de amostras). Além disso, a análise por EELS pode fornecer informações sobre os estados eletrônicos em materiais nanoestruturados, por exemplo, informações de estado de ligação em óxidos metálicos e nanocerâmicas [21,44–48]. Portanto, medidas simultâneas de EELS e EDS podem ser realizadas para mitigar o problema de detecção relacionado aos elementos com picos da borda M, N e superiores, normalmente elementos pesados, ampliando a análise química das amostras deste trabalho. Além disso, a

sincronização de EELS e EDS melhora a confiabilidade das análises elementares e reduz os danos na amostra, uma vez que tanto os sinais EDS quanto EELS são obtidos em uma única aquisição de dados [3,6].

O processamento dos dados a partir dos resultados obtidos é outro ponto a ser destacado, pois é relevante para melhorar a qualidade dos dados, ressaltar sinais escondidos em meio ao ruído da medida, apoiando na interpretação dos resultados. A remoção dos sinais do fundo das imagens, aplicação de filtros e aplicação de alguns métodos de análise (i.e análise multivariada) [49] no conjunto de dados melhora a relação sinal/ruído (SNR – *Signal Noise Ratio*), evidenciando os resultados de interesse. Esta metodologia de processamento de imagens se enquadra tanto para imagens HRTEM, melhorando o sinal de difração das imagens, facilitando a indexação e simulações, quanto com as imagens espectrais em que o interesse está na identificação do sinal real correspondente aos elementos que compõem a amostra. Além disso, é possível melhorar a qualidade dos mapas em composição e energia de uma determinada região com mais conformidade nos dados obtidos.

O mapeamento simultâneo de EELS e EDS foi realizado nas regiões de contato entre a hematita e o FTO. Mapas de composição e energia foram obtidos no substrato FTO, sobrepostos entre a região FTO e a hematita. Com o uso de a análise por componentes principais (PCA) e análise estatística por multivariáveis (MSA) no conjunto de informações (imagens espectrais), foram elaborados mapas de composição e energia. A análise estrutural da interface entre o substrato FTO e a hematita foi realizada pela imagem HRTEM da região, assim como imagens simuladas. A análise espectroscópica revelou mudanças no estado de oxidação tanto do FTO quanto da hematita na região de borda e sobreposição, a presença de Ni^{2+} próximo ao substrato, a difusão de Zr^{4+} dopado na superfície dos grãos de hematita e a formação de uma camada de mistura de um óxido de FeSnO_x com espessura próxima a 2,5nm com menor conteúdo de Sn. Eixos de Zona (ZA) e planos de FTO e hematita foram correlacionados na região de interface, o descasamento entre os dois materiais foi calculado assim como a distorção das estruturas, tanto de FTO quanto da hematita. Esta caracterização estrutural foi aplicada a alguns contatos da amostra, o que possibilitou identificar a orientação das estruturas em que ocorre o contato (substrato/óxido catalizador), foi identificado uma diferença de tensionamento em interfaces de contato com diferentes orientações cristalográficas. Foi

observado alguns indícios de que a segregação de Zr^{4+} pode estar correlacionado com a energia de superfície dos grãos de hematita. Por fim, é comprovado que a metodologia utilizada na caracterização principal desta tese se aplica a diferentes tipos de sistemas nanoestruturados que dependem de caracterização das regiões de interface e superfície.

Esta tese foi elaborada para apresentar uma sequência de capítulos que juntos permitem ao leitor compreender a sistemática utilizada ao decorrer deste doutorado. Ele está dividido em 6 capítulos, como se segue:

Capítulo I: Corresponde a este capítulo trazer uma introdução sobre os desafios atuais que motivaram esta tese, os objetivos aqui traçados e as escolhas tomadas para resolução destes objetivos.

Capítulo II: Uma contextualização sobre o material base aqui estudado (Hematita), como hoje ele é produzido, quais desafios encontrados quando pertencente a sistemas heterogêneos, principalmente com aplicação em fotoeletrocatalise. São abordados temas sobre formação de interfaces heterogêneas e condições de superfície em materiais nanoestruturados.

Capítulo III: Foi realizado uma breve descrição das diversas etapas envolvidas nesta tese, desde a síntese do fotoanodo até as técnicas de processamento dos resultados.

Capítulo IV: Capítulo dedicado aos resultados estruturais estudados durante este doutorado. Resultados de HRTEM, imagens HRTEM simuladas, distorção da rede cristalina, formação de tensão na interface e formação de defeitos.

Capítulo V: Reservado aos resultados químicos e de estado eletrônico de regiões de interface e de superfície do fotoanodo. Resultados de mapas de EDS, EELS, mapas de concentração atômica, de variação de energia, identificação de mistura, correlação com energia de superfície e com a estrutura.

Capítulo VI: Conclusões obtidas após todos resultados apresentados de acordo com os objetivos traçados. Apresentação de algumas perspectivas futuras relacionadas a caracterização em nanoescala de interfaces e superfícies.

Referências

- [1] J. Nanda, C. Wang, P. Liu, *Frontiers of solid-state batteries*, *MRS Bull.* 43 (2018) 752–758. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.234>.
- [2] N. Ni, S. Lozano-Perez, J. Sykes, C. Grovenor, *Quantitative EELS analysis of zirconium alloy metal/oxide interfaces*, *Ultramicroscopy.* 111 (2011) 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.10.020>.
- [3] P. Longo, P.J. Thomas, A. Aitouchen, P. Rice, T. Topuria, R.D. Twesten, *Atomic Elemental and Chemical Analysis of SrTiO₃/LaMnO₃ Multilayers Using Fast Simultaneous EELS and EDS Analysis in DigitalMicrograph*, *Micros. Today.* 23 (2015) 44–53. <https://doi.org/10.1017/s1551929515000589>.
- [4] H. Schmid, E. Gilardi, G. Gregori, P. Longo, J. Maier, P.A. van Aken, *Structure and chemistry of interfaces between ceria and yttria-stabilized zirconia studied by analytical STEM*, *Ultramicroscopy.* 188 (2018) 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.01.014>.
- [5] M. Serhan, M. Sprowls, D. Jackemeyer, M. Long, I.D. Perez, W. Maret, N. Tao, E. Forzani, *Interface Passivation to Overcome Shutting in Semiconductor-Catalyst Junctions*, *AIChE Annu. Meet. Conf. Proc. 2019-Novem* (2019) 1–3. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [6] T. Paulauskas, V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, A. Naujokaitis, M. Kamarauskas, M. Skapas, J. Devenson, M. Čaplovičová, V. Vretenár, X. Li, M. Kociak, A. Krotkus, *Atomic-Resolution EDX, HAADF, and EELS Study of GaAs_{1-x}Bi_x Alloys*, *Nanoscale Res. Lett.* 15 (2020). <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03349-2>.
- [7] K.C. Bedin, B. Mouriño, I. Rodriguez-Gutierrez, J.B. Souza Junior, G.T. Dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, L. Vayssieres, F.L. Souza, *Solution chemistry back-contact FTO_Hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation*, *Chinese J. Catal.* 35 (2021) 108–119. <https://doi.org/10.1016/S1872>.
- [8] A.L.M. Freitas, D.N.F. Muche, E.R. Leite, F.L. Souza, *Interface engineering of nanoceramic hematite photoelectrode for solar energy conversion*, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 6833–6846. <https://doi.org/10.1111/jace.17390>.
- [9] D. Santhanagopalan, D. Qian, T. McGilvray, Z. Wang, F. Wang, F. Camino, J.

- Graetz, N. Dudney, Y.S. Meng, Interface limited lithium transport in solid-state batteries, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 298–303. <https://doi.org/10.1021/jz402467x>.
- [10] S. Cazottes, Z.L. Zhang, R. Daniel, J.S. Chawla, D. Gall, G. Dehm, Structural characterization of a Cu/MgO (001) interface using Cs-corrected HRTEM, *Thin Solid Films*. 519 (2010) 1662–1667. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.09.017>.
- [11] K. Miyazawa, T. Nagai, K. Kimoto, M. Yoshitake, Y. Tanaka, Cross-sectional structural characterization of the surface of exfoliated HOPG using HRTEM-EELS, *Surf. Interface Anal.* 53 (2021) 84–89. <https://doi.org/10.1002/sia.6875>.
- [12] Y.C. Chen, Y.C. Chang, A. Gloter, P.K. Hsu, J.M. Song, S.Y. Chen, Synergetic effect of interface and surface on photocatalytic performance of TiO₂@ hollow CeO₂ core–shell nanostructures, *Appl. Surf. Sci.* 566 (2021) 150602. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150602>.
- [13] X. Jin, D. Wu, C. Liu, S. Huang, Z. Zhou, H. Wu, X. Chen, M. Huang, S. Zhou, C. Gu, Facet effect of hematite on the hydrolysis of phthalate esters under ambient humidity conditions, *Nat. Commun.* 13 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33950-1>.
- [14] S.D. Peteves, R. Abbaschian, Growth kinetics of solid-liquid Ga interfaces: Part II. Theoretical, *Metall. Trans. A.* 22 (1991) 1271–1286. <https://doi.org/10.1007/BF02660659>.
- [15] C. Zhang, Y. Feng, Z. Han, S. Gao, M. Wang, P. Wang, Electrochemical and Structural Analysis in All-Solid-State Lithium Batteries by Analytical Electron Microscopy: Progress and Perspectives, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–19. <https://doi.org/10.1002/adma.201903747>.
- [16] X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E.D. Wachsman, L. Hu, Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries, *Nat. Mater.* 16 (2017) 572–579. <https://doi.org/10.1038/nmat4821>.
- [17] M.H. Tang, P. Chakthranont, T.F. Jaramillo, Top-down fabrication of fluorine-doped tin oxide nanopillar substrates for solar water splitting, *RSC Adv.* 7 (2017) 28350–28357. <https://doi.org/10.1039/c7ra02937c>.
- [18] K. Sivula, R. Van De Krol, Semiconducting materials for photoelectrochemical

- energy conversion, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016).
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.10>.
- [19] L.G. da Trindade, G.Y. Hata, J.C. Souza, M.R.S. Soares, E.R. Leite, E.C. Pereira, E. Longo, T.M. Mazzo, Preparation and characterization of hematite nanoparticles-decorated zinc oxide particles (ZnO/Fe₂O₃) as photoelectrodes for solar cell applications, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 2923–2936. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04135-x>.
- [20] K.C. Bedin, A.L.M. Freitas, A. Tofanello, I. Rodríguez-Gutiérrez, F.L. Souza, Revealing the synergy of Sn insertion in hematite for next-generation solar water splitting nanoceramics, *Int. J. Ceram. Eng. Sci.* 2 (2020) 204–227. <https://doi.org/10.1002/ces2.10062>.
- [21] Y. Jin, H. Xu, A.K. Datye, Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) of iron Fischer-Tropsch catalysts, *Microsc. Microanal.* 12 (2006) 124–134. <https://doi.org/10.1017/S1431927606060144>.
- [22] S.M. Collins, S. Fernandez-Garcia, J.J. Calvino, P.A. Midgley, Sub-nanometer surface chemistry and orbital hybridization in lanthanum-doped ceria nanocatalysts revealed by 3D electron microscopy, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05671-9>.
- [23] A.L.M. Freitas, A. Tofanello, F.L. Souza, Y. Li, Insights on Thickness-Dependent Charge Transfer Efficiency Modulated by Ultrasonic Treatment in Hematite Photoanodes, *J. Phys. Chem. C.* 125 (2021) 9981–9989. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11397>.
- [24] F.C. De Lima, G.R. Schleder, J.B. Souza Junior, F.L. Souza, F.B. Destro, R.H. Miwa, E.R. Leite, A. Fazzio, Unveiling the dopant segregation effect at hematite interfaces, *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021) 201602. <https://doi.org/10.1063/5.0049914>.
- [25] Y.W. Phuan, W.J. Ong, M.N. Chong, J.D. Ocon, Prospects of electrochemically synthesized hematite photoanodes for photoelectrochemical water splitting: A review, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 33 (2017) 54–82. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.10.001>.
- [26] B.A. Yusuf, W. Yaseen, M. Xie, R.S. Zayyan, A.I. Muhammad, R. Nankya, J. Xie, Y. Xu, Recent advances in understanding and design of efficient hydrogen

- evolution electrocatalysts for water splitting: A comprehensive review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 311 (2023) 102811. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102811>.
- [27] W. Tan, Y. Liang, Y. Xu, M. Wang, Structural-controlled formation of nano-particle hematite and their removal performance for heavy metal ions: A review, *Chemosphere.* 306 (2022) 135540. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135540>.
- [28] I. Rodríguez-Gutiérrez, K.C. Bedin, B. Mouriño, J.B.S. Junior, F.L. Souza, Advances in Engineered Metal Oxide Thin Films by Low-Cost, Solution-Based Techniques for Green Hydrogen Production, *Nanomaterials.* 12 (2022) 1–21. <https://doi.org/10.3390/nano12121957>.
- [29] J. Engel, H.L. Tuller, The electrical conductivity of thin film donor doped hematite: From insulator to semiconductor by defect modulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 11374–11380. <https://doi.org/10.1039/c4cp01144a>.
- [30] O. Zandi, T.W. Hamann, The potential versus current state of water splitting with hematite, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 22485–22503. <https://doi.org/10.1039/c5cp04267d>.
- [31] R.H. Goncalves, E.R. Leite, Nanostructural characterization of mesoporous hematite thin film photoanode used for water splitting, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 47–54. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.249>.
- [32] I.K. Jeong, M.A. Mahadik, J.B. Hwang, W.S. Chae, S.H. Choi, J.S. Jang, Lowering the onset potential of Zr-doped hematite nanocoral photoanodes by Al co-doping and surface modification with electrodeposited Co–Pi, *J. Colloid Interface Sci.* 581 (2021) 751–763. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.003>.
- [33] A. Kay, D.A. Grave, D.S. Ellis, H. Dotan, A. Rothschild, Heterogeneous Doping to Improve the Performance of Thin-Film Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 827–833. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00287>.
- [34] J. Kang, K.Y. Yoon, J.E. Lee, J. Park, S. Chaule, J.H. Jang, Meso-pore generating P doping for efficient photoelectrochemical water splitting, *Nano Energy.* 107 (2023) 108090. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.108090>.
- [35] Y. Su, H. Wang, S. Wang, L. Hao, B. Fang, M. Wan, Q. Chen, K. He, J. Zhang,

- Q. Wang, The electronic, optical and water splitting properties in two-dimensional hematite Fe_2O_3 semiconductors with uniaxial, biaxial strain studied by first principles, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. 149 (2023) 115667. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2023.115667>.
- [36] Y. Du, B. Li, G. Xu, L. Wang, Recent advances in interface engineering strategy for highly-efficient electrocatalytic water splitting, *InfoMat*. 5 (2023) 1–33. <https://doi.org/10.1002/inf2.12377>.
- [37] J. Liu, X. Yang, F. Si, B. Zhao, X. Xi, L. Wang, J. Zhang, X.-Z. Fu, J.-L. Luo, Interfacial Component Coupling Effects towards Precise Heterostructure Design for Efficient Electrocatalytic Water Splitting, *Nano Energy*. 103 (2022) 107753. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107753>.
- [38] C. Ma, F.T. Eickemeyer, S.H. Lee, D.H. Kang, S.J. Kwon, M. Grätzel, N.G. Park, Unveiling facet-dependent degradation and facet engineering for stable perovskite solar cells, *Science* (80-.). 379 (2023) 173–178. <https://doi.org/10.1126/science.adf3349>.
- [39] J.K. Yang, B. Liang, M.J. Zhao, Y. Gao, F.C. Zhang, H.L. Zhao, Reference of Temperature and Time during tempering process for non-stoichiometric FTO films, *Sci. Rep.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep15001>.
- [40] Y. Zhang, W. Si, Y. Jia, P. Yu, R. Yu, J. Zhu, Controlling Strain Relaxation by Interface Design in Highly Lattice-Mismatched Heterostructure, *Nano Lett.* 21 (2021) 6867–6874. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01938>.
- [41] D.N.F. Muche, T.M.G. dos Santos, G.P. Leite, M.A. Melo, R. V. Gonçalves, F.L. Souza, Tailoring hematite/FTO interfaces: New horizons for spin-coated hematite photoanodes targeting water splitting, *Mater. Lett.* 254 (2019) 218–221. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.068>.
- [42] K.C. Bedin, B. Mouriño, I. Rodríguez-Gutiérrez, J.B.S. Junior, G.T. dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, L. Vayssieres, F.L. Souza, Solution chemistry back-contact FTO/hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 1247–1257. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63973-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63973-6).
- [43] F.A. Pires, G.T. dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, R. V Gonçalves, R.H.R. Castro, F.L. Souza, Selective placement of modifiers on hematite thin films for

- solar water splitting, *Sustain. Energy Fuels.* (2023). <https://doi.org/10.1039/D3SE00998J>.
- [44] X. Tong, D.S. Mebane, R.A. De Souza, Analyzing the grain-boundary resistance of oxide-ion conducting electrolytes: Poisson-Cahn vs Poisson-Boltzmann theories, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 5–22. <https://doi.org/10.1111/jace.16716>.
- [45] J. Jasinski, K.E. Pinkerton, I.M. Kennedy, V.J. Leppert, Surface oxidation state of combustion-synthesized γ -Fe₂O₃ nanoparticles determined by electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope, *Sensors Actuators, B Chem.* 109 (2005) 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.013>.
- [46] M.S. Moreno, R.F. Egerton, P.A. Midgley, Differentiation of tin oxides using electron energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 69 (2004) 233304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.233304>.
- [47] M.S. Moreno, R.F. Egerton, J.J. Rehr, P.A. Midgley, Electronic structure of tin oxides by electron energy loss spectroscopy and real-space multiple scattering calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 035103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035103>.
- [48] Y. Wang, M.R.S. Huang, U. Salzberger, K. Hahn, W. Sigle, P.A. van Aken, Towards atomically resolved EELS elemental and fine structure mapping via multi-frame and energy-offset correction spectroscopy, *Ultramicroscopy.* 184 (2018) 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.10.014>.
- [49] S. Zhang, C. Scheu, Evaluation of EELS spectrum imaging data by spectral components and factors from multivariate analysis, *Microscopy.* 67 (2018) i133–i141. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfx091>.

2 Revisão bibliográfica

Esta seção está dedicada em explicar de forma sucinta a aplicação de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) no desenvolvimento de um fotoanodo para geração de hidrogênio a partir da divisão da molécula da água. Além de suas características positivas, são apresentados os aspectos que ainda a impedem de ser um ótimo fotoanodo e quais estratégias vêm sendo utilizadas para contornar estes problemas da hematita na conversão eficiente da água, tais como modificação estrutural da hematita e o design da fabricação do dispositivo fotoanodo. É apresentado o sistema de síntese utilizado para o fotoanodo objeto de estudo desta tese.

Serão abordados aspectos da ciência dos materiais que servem de apoio na discussão de formação de interfaces heterogêneas, das relações superficiais do dispositivo e como as condições de interface/superfície são correlacionadas com as propriedades de tensionamento, formação de defeitos, concentração química e energia de superfície.

2.1 Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e suas propriedades

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um óxido de Ferro tipo III (Fe^{3+}) não magnético, que pode ser encontrado facilmente na natureza, assim como produzida em laboratório. Este óxido é de interesse tecnológico em diferentes aplicações como: adsorvente de contaminantes, sensores de gás, baterias, catálise e fotoeletrocatalise. No campo da fotoeletrocatalise a hematita possui alguns atributos interessantes, como *band-gap* estreito (1,9 – 2,2 eV), estabilidade em solução alcalina, não-toxicidade e de baixo custo [1–5].

Porém, alguns aspectos como baixa condutividade elétrica, comprimento de difusão de buraco de 2 a 4 nm e propensa recombinação de carga no *bulk* e na superfície são aspectos não favoráveis a este material. Deste modo, a hematita padrão apresenta desempenho PEC baixo. Ainda, sua alta densidade de estados de superfície e sua cinética lenta para evolução de oxigênio na interface hematita/eletrólito limitam o desempenho de fotoanodos de apenas hematita, logo, necessitando de estratégias para modificar o

fotoanodo para mitigar suas limitações. A hematita possui uma estrutura do tipo corundum, com arranjo trigonal, com célula unitária de tamanho $a=b= 5,03 \text{ \AA}$ e $c= 13,76 \text{ \AA}$ e pertencente ao grupo espacial 167 (R-3cH) ICSD – 82904.

A Figura 2.1.a) mostra a estrutura da hematita, no plano (001) ao qual apresenta uma disposição hexagonal compacta de átomos de O^{2-} e átomos Fe^{3+} ocupando interstícios octaédricos nos planos basais (001). Na Figura 2.1.b) temos a mesma estrutura agora no plano (122), ao qual possui uma característica trigonal.

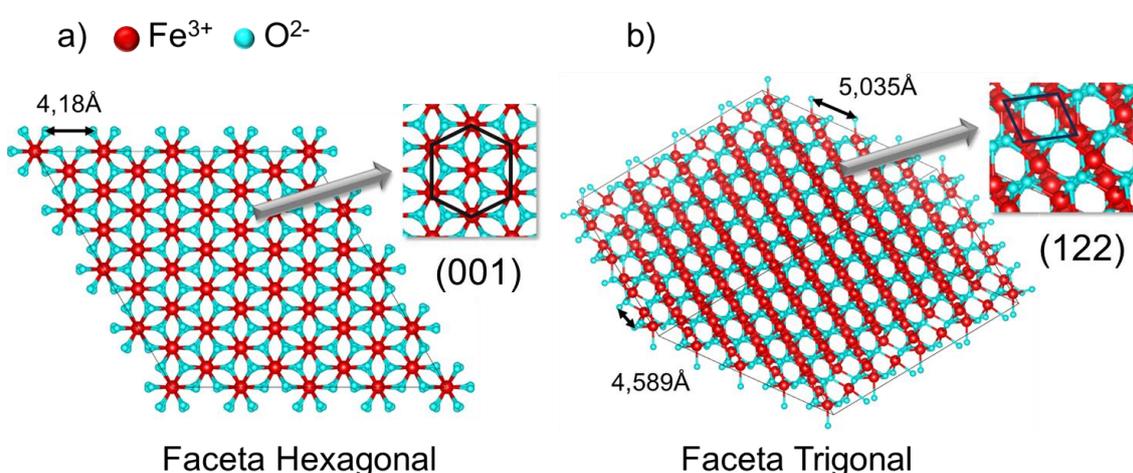


Figura 2.1: Hematita (CIF-ICSD82904) com a faceta a) hexagonal (001) e em b) trigonal (122), criada no software Vesta.

Para mitigar algumas das limitações da hematita para aplicação como um fotoanodo, há esforços significativos por parte da comunidade acadêmica para desenvolver estratégias na melhoria destes fotoanodos. Dentre as estratégias, o projeto de heteroestruturas em nanoescala combinado com engenharia de interfaces permite manipular a transferência/separação de cargas na superfície/interface e aumentam as reações redox da água [6]. Algumas estratégias são de configurações de interesse, como heterojunções semicondutoras de hematita para separação de carga, uso de substrato condutor texturizado para melhorar a coleta de carga, passivação da superfície da hematita para reduzir a recombinação de carga na superfície e deposição de nanoestruturas na superfície da hematita para acelerar a cinética de reação de redução da água. A figura 2.2 apresenta os quatro tipos de projetos de fotoanodo PEC, de acordo com Shen [2]. Na figura 2.2.e) é apresentada a estratégia de fotoanodo desenvolvida por Bedin et al. [7] e caracterizada nesta tese.

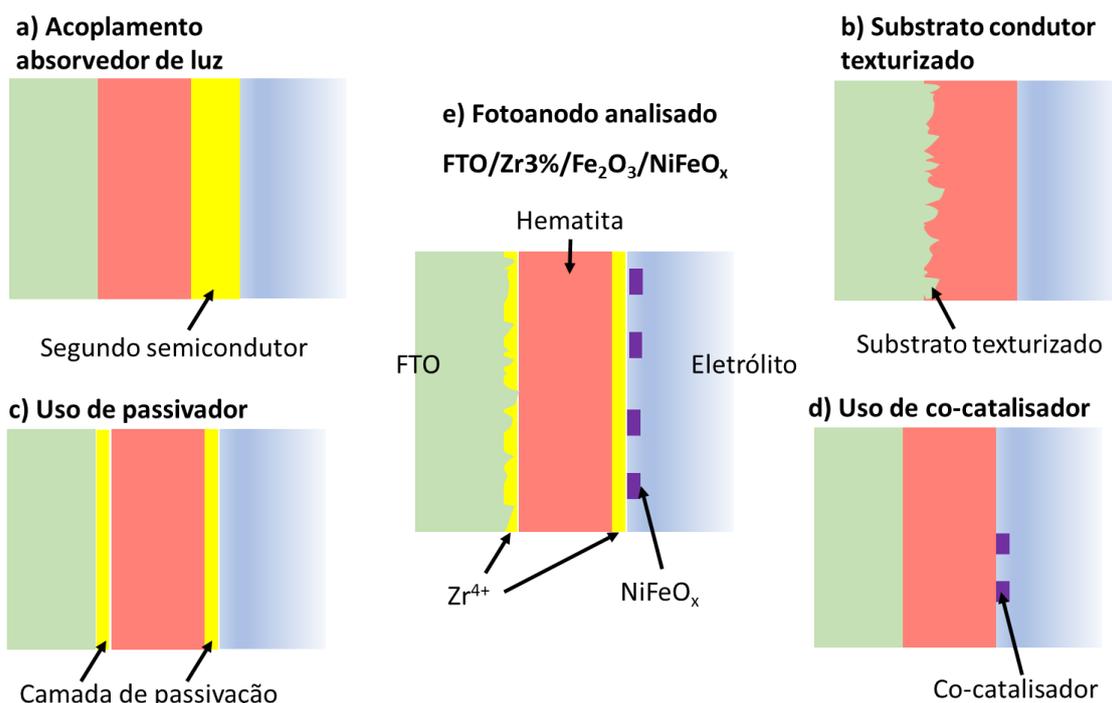


Figura 2.2: Esquema de diferentes estratégias de um PEC a base de hematita. a) heterojunção com um absorvedor de luz acoplado na hematita. b) Uso de substrato TCO texturizado. c) Uso de camada passivadora. d) Uso de co-catalisadores. e) desenho do fotoanodo usado neste trabalho.

a) *Heterojunções semicondutoras formadas pelo acoplamento de um absorvedor de luz sobre a hematita:* Neste caso, o processo de transferência de carga é fortemente dependente do alinhamento da banda entre a hematita e o segundo semiconductor. Assim, a estrutura deste segundo semiconductor deve ser levada em conta durante o projeto da heteroestrutura. Um exemplo é o sistema reportado por Rajendia et al. que depositou NiO tipo p na superfície da hematita tipo n. Este design apresentou desempenho PEC melhor que o do sistema padrão, reduziu o potencial excessivo da oxidação da água, que foi atribuído a separação de carga, bem como ao efeito de co-catálise das nanopartículas de NiO na oxidação da água [8].

b) *Heteroestrutura de hematita suportado em substrato condutor texturizado:* Quando usado como um fotoanodo, os elétrons fotoinduzidos na hematita são coletados em um substrato de óxido condutor transparente (TCO) sobre um vidro. O semiconductor SnO₂ é um bom condutor, principalmente quando dopado com Flúor, conhecido como FTO. O FTO tem texturização ao qual as soluções precursoras da hematita são depositadas [8].

c) *Passivação da superfície e interface da hematita:* Foi determinado que a reação de oxidação da água na superfície de fotoanodos de hematita envolvem transferência de buracos através dos estados de superfície em vez da banda de valência [9–11]. Deste modo, o acúmulo de buracos nesses estados de superfície é limitante para o desempenho do PEC. Uma alternativa para melhorar a separação de carga na interface hematita/eletrólito é introduzir uma camada de passivação na superfície dos grãos da hematita, com isso reduzir os estados de aprisionamento na superfície [12].

d) *Uso de co-catalisadores na superfície da hematita:* A catálise funcionalizada na superfície pode melhorar a cinética da reação de foto-oxidação da água, reduzindo o potencial excessivo de oxidação da água exigido pelo fotoanodo de óxido metálico [13–16]. Como a eficiência PEC é limitada pela cinética lenta de oxidação de água, estratégias de integração de eletrocatalisadores na superfície da hematita para reduzir o sobrepotencial são necessários. Um estudo demonstrou uma melhora no desempenho da divisão da molécula da água [17]. Dentre os diferentes co-catalisadores, chamou a atenção o uso de Ni, como alternativa a co-catalisadores a base de Rutênio e Ródio (Ir, Ru, Rh, Pt). O trabalho de Li et al. mostra que o NiO tipo p combinado com um fotoanodo de hematita não apenas promoveu a separação de cargas criando uma junção pn, mas também apresentou melhora na quebra da molécula da água [18].

2.2 Tipos de Nanoestruturas

O avanço na síntese da hematita permite que de acordo com a rota química seja possível produzir o material em diferentes formas e morfologias, como: nanoplacas hexagonais [19], nanobastões [19], nanotubos [20], nanorombohedricos [20], octaédricos irregulares [21], nanoplates [22], nanoflakes [6] entre outros. Essas diferenças morfológicas proporcionam a produção de hematita com diferença nas propriedades (por exemplo: condutividade elétrica e térmica), muito se refere a energia livre das superfícies mais representativas de cada morfologia.

Para esta tese, foi usado um fotoanodo feito de nanobastões de hematita sobre o substrato de FTO. A engenharia usada na elaboração deste dispositivo conta ainda com a

estratégia de usar um material tetravalente (tipo IV) de Zr para formar uma camada tipo surfactante e uma adição de um co-catalisador de NiFeO_x. Após anos de experiência em síntese da hematita [23–28], F. L. Souza et al desenvolveram modificações químicas simples nas soluções precursoras para aprimorar as interfaces do substrato FTO e o fotocatalisador de hematita, visando melhorar a eficiência global (η_{global}) dos dispositivos. Para fins de esclarecimento, as eficiências globais (η_{global}) foram determinadas para a espessura de Zr-hematita, normalizando a resposta de fotocorrente pelas características ópticas relacionadas ao seu parâmetro microestrutural. η_{global} é obtido a partir da relação $J_{\text{ph}}/J_{\text{abs}}$, na qual J_{abs} representa o limite superior da densidade de fotocorrente como uma função da eficiência de absorbância do eletrodo. A estratégia usada no fotoanodo modelo usado nesta tese foi desenvolvida para mitigar algumas questões críticas, como reações de curto-circuito, competição do substrato com o eletrólito, perda de portadores fotogerados por recombinação de carga e barreira de alta energia, estabilidade mecânica de longa duração e otimização.

Para isso foi usada uma solução precursora polimérica concentrada e solubilizada em uma mistura de álcoois juntamente com adição de Zr⁴⁺. Entre os cátions tetravalentes mais comuns (Sn, Ti) na utilização para o aumento do desempenho da hematita, os íons de Zr⁴⁺ foram deliberadamente escolhidos devido a sua solubilidade relativamente baixa em solução de óxido de ferro e alta estabilidade do estado de oxidação +4. Esta adição visa a estratégia de usar o Zr⁴⁺ como um surfactante para formar uma camada na superfície da hematita, agindo no controle do crescimento dos grãos de hematita e atuar na camada de adesão da hematita na superfície do substrato FTO. Foram elaborados dispositivos com 1% wt Zr, 2% wt Zr, 3% wt Zr e 4% wt Zr. Em todos os casos ao final da cristalização da hematita via tratamento térmico, era realizado a adição de Ni²⁺ na superfície livre da hematita via eletrodeposição de NiFeO_x. O melhor resultado foi para o fotoanodo com adição de 3% de Zr, como mostram os resultados fotoeletroquímicos da Figura 2.3, reportados na *Chinese Journal of Catalysis* [27].

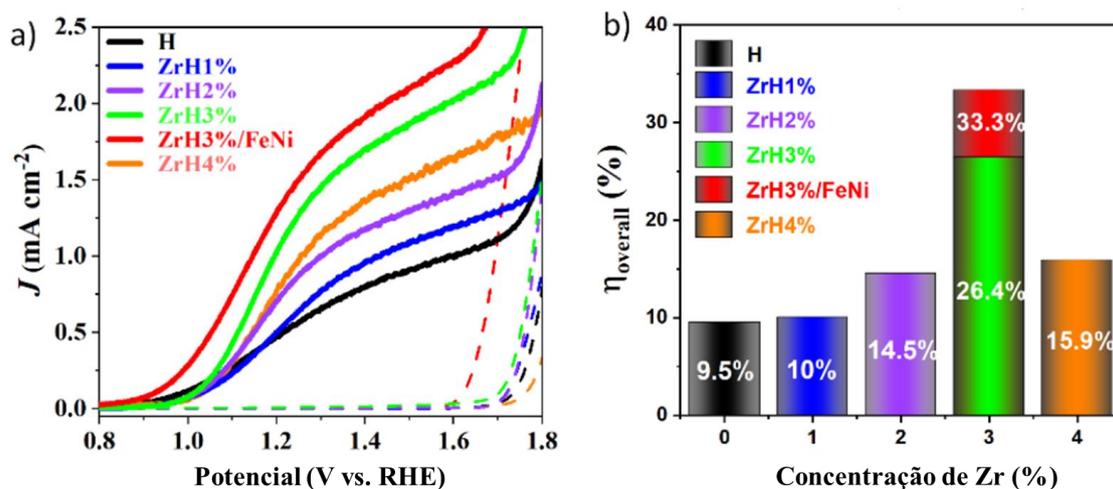


Figura 2.3: a) Voltamogramas de varredura linear da hematita pura (H), ZrH1%, ZrH2%, ZrH3% e ZrH4%, medidos em 1,0 M de NaOH a uma taxa de varredura de 10 mV/s. As linhas sólidas representam a resposta sob iluminação AM 1,5G (100 mW/cm²) e as linhas tracejadas na condição de escuridão. b) Eficiência global (η_{global}) obtida para todos os filmes finos preparados.

O sistema mais eficiente foi analisado nesta tese para explorar as propriedades físicas e químicas da hematita com adição de 3% de Zr (Zr-hematita) e adição de uma camada superficial de NiFeO_x. Uma seção transversal do dispositivo foi preparada por FIB para ser analisado via microscopia TEM. Os resultados foram comparados com imagens transversais de um dispositivo padrão (*pristine*) de hematita (sem adição de 3% Zr e NiFeO_x). A Figura 2.4 mostra como a adição de 3% de Zr promoveu a formação de nanobastões menores e o controle do tamanho da camada depositada. Além disso é destacado as regiões de interface da Zr-hematita com o FTO que mostram a melhor aderência dos grãos no FTO quando comparados com as regiões de interface da amostra padrão. Entretanto, o transporte de carga ainda é ineficiente, visto a porosidade existente, logo, o estudo mais profundo sobre as regiões de interface e superfície podem ser reveladoras para a melhor compreensão da formação destas interfaces e assim servir no apoio para novas estratégias de fotoanodo.

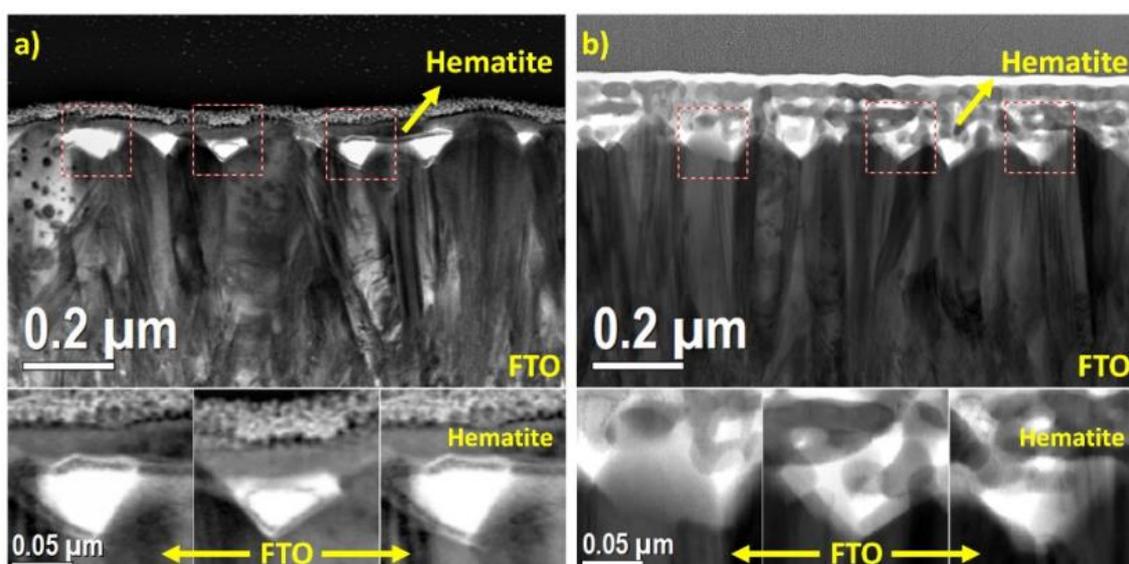


Figura 2.4: Lamela preparada por FIB (*Focused Ion Beam*) para os fotoanodos: a) De apenas hematita, chamada de amostra padrão, com três ampliações das regiões de contato entre a hematita com o FTO; b) Fotoanodo de hematita com adição de 3% de Zr (Zr-hematita), abaixo três ampliações das regiões de contato entre FTO e Zr-hematita.

Assim, além das informações estruturais e morfológicas destes fotoanodo, surge a necessidade de obter informações químicas e de estado eletrônico em nanoescala destas regiões de interface e superfície, para que seja possível realizar uma melhora avaliação das condições destas regiões, abrindo uma discussão maior da influência da incorporação de Zr^{4+} e Ni^{2+} e o aumento da eficiência global da célula PEC. Com isso, temos a importância de se estudar a literatura sobre os efeitos das interfaces e superfícies em sistemas heterogêneos.

2.3 Interface entre materiais sólidos

Dado o desafio de desenvolvermos dispositivos que dependem das condições de interface e de superfície para aprimorar sua eficiência, o estudo sobre como ocorre a formação de interfaces e quais tipos possíveis de interfaces podem ser formados são necessários para o avanço na discussão e no entendimento dos resultados deste trabalho. Uma definição de interface entre materiais sólidos representa uma região onde dois ou mais materiais se conectam por algum tipo de interação (tipo de ligação) que promovem

a conexão entre materiais [29]. A princípio não há nenhum dispositivo em que não existam interfaces de algum tipo, podendo ser interfaces macroscópicas como objetos colados ou soldados (que escondem outras interfaces de menor escala), arranjos em microescala (por exemplo, formação de cerâmicas, ligas metálicas ou misturas de polímeros) e até mesmo interfaces de dimensões atômicas (junções eletrônicas, contatos entre metal e um suporte de catalisadores). Em muitos casos, as interfaces acabam interferindo no desempenho global de um dispositivo devido algumas mudanças das propriedades dos materiais na região de interface [29].

A figura 2.5 apresenta um esquema de uma interface entre dois materiais sólidos, uma região de transição das propriedades para cada um dos materiais e a região de interface, onde há o contato dos materiais. Mesmo em casos idealizados onde dois cristais estão em contato (Sólido Perfeito 1 e Sólido Perfeito 2) sem vazios na sua interface, ambos exibem perto da interface regiões onde algumas propriedades são mais ou menos alteradas em comparação com o bulk. A termodinâmica simples ligada à energia superficial ou de interface, mudanças nos orbitais eletrônicos e até mesmo um tensionamento acumulado são suficientes para explicar a existência de regiões de transição.

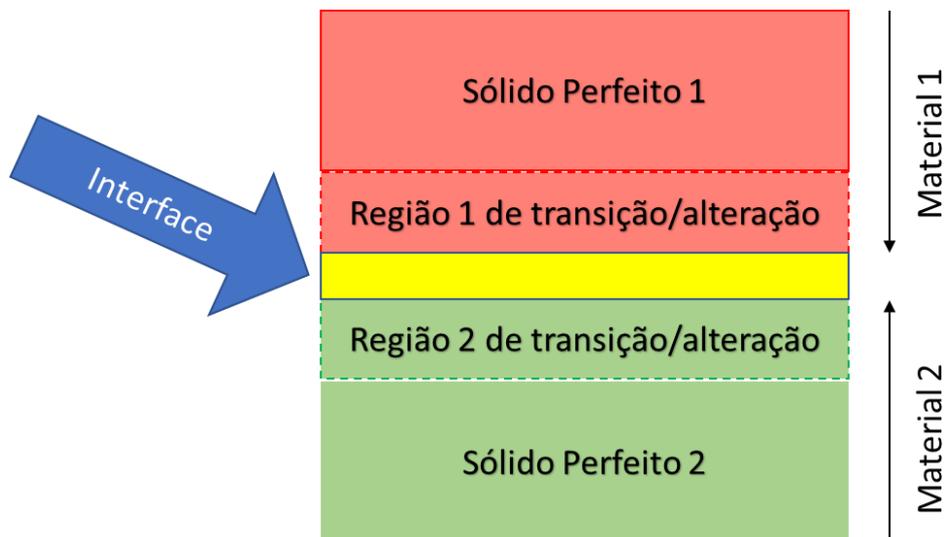


Figura 2.5: Esquema interface entre dois sólidos e a região de transição[29]. (adaptado pelo autor)

Este esquema mostra que a definição de interface trata da superfície geométrica que constitui o contato entre duas fases, sem incluir as regiões de transição que

apresentam alterações (estruturais, químicas ou eletrônicas). Em sistemas de catálise heterogênea as interfaces desempenham um papel crucial nos chamados catalisadores suportados, onde em um dos casos o material catalítico é depositado em um substrato condutor (por exemplo o FTO). Neste caso a interface tem papel de estabelecer o fluxo de elétrons entre a camada condutora e a catalítica, isto indica que diferentes rugosidades de superfícies do suporte podem formar diferentes comportamentos de formação de interface, implicando no desempenho do catalisador. Neste sentido, técnicas de microscopia eletrônica combinada com técnicas espectroscópicas são uma ótima ferramenta para estudar interface em materiais cristalinos tanto a sua estrutura (com técnicas de alta resolução e difração), quanto a sua composição elementar (EDS) e seu estado eletrônico (EELS).

Em termos de estrutura na escala atômica, duas características principais (em níveis diferentes) têm de ser consideradas (Figura 2.6). Primeiro, a interface pode ser cristalina/cristalina (Figura 2.6.a) e segundo, o substrato cristalino pode estar sendo recoberto com um sólido amorfo (Figura 2.6.b). As sobreposições policristalinas podem formar, pelo menos localmente, interfaces cristalinas/cristalinas como cristalinas/não-cristalinas de maneira repentina (abrupta) à escala atômica ou podem ser levadas para dentro (não abrupta) por interdifusão (Figura 2.6.c) e/ou formando novos compostos/misturas (Figura 2.6.d) [30]. Em tal situação, mais de duas fases diferentes podem estar em equilíbrio térmico uns com os outros.

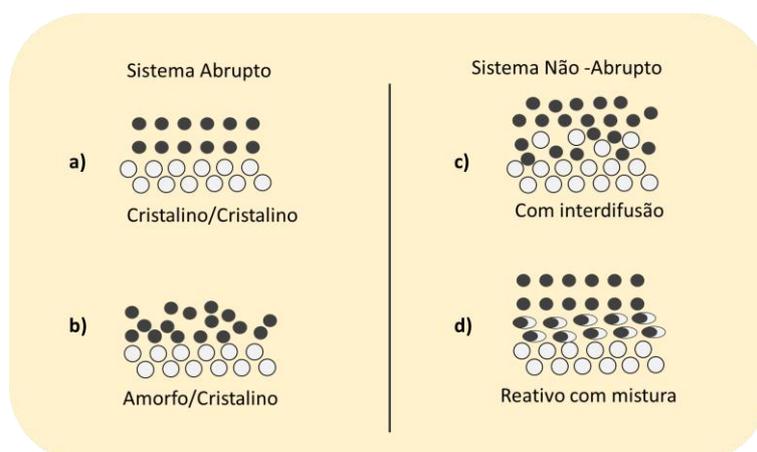


Figura 2.6: Diferentes tipos de interfaces sólido/sólido. Átomos do substrato representados pelos círculos abertos, átomos do material depositado representados pelos círculos escuros. a)

Cristalino/cristalino, b) Amorfo/cristalino, c) Com interdifusão e em d) mistura de reação como círculos semipreenchidos [30]. (adaptado pelo autor).

Nestes tipos de interfaces, a relação de incompatibilidade de rede e a deformação elástica são correlacionadas. Em muitas situações o parâmetro de rede do material epitaxial não é necessariamente o mesmo do substrato. A diferença dos parâmetros de rede é descrita pelo desajuste (*misfit*) da rede m :

$$m = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_m - a_s}{a_s} \quad (2.1)$$

Onde a_m e a_s são, respectivamente, os parâmetros da malha no plano do material epitaxial e do substrato, conforme ilustrado na Figura 2.7. Dentro do contexto de crescimento epitaxial, o substrato impõe seu parâmetro de rede nas primeiras camadas atômicas do material depositado ($a_{//} = a_s$) induzindo deformações elásticas conforme mostrado na figura 2.7. Podemos distinguir dois tipos de deformação: Se $a_m > a_s$ conforme o parâmetro de rede aumenta perpendicularmente (a_{\perp}) e o material então está sob compressão. Se $a_m < a_s$ o material está então sob tensão, pois o parâmetro de rede paralelo ($a_{//}$) aumenta. Essas deformações são descritas pela teoria da elasticidade e consideram uma situação em que o volume da rede permanece constante durante a deformação.

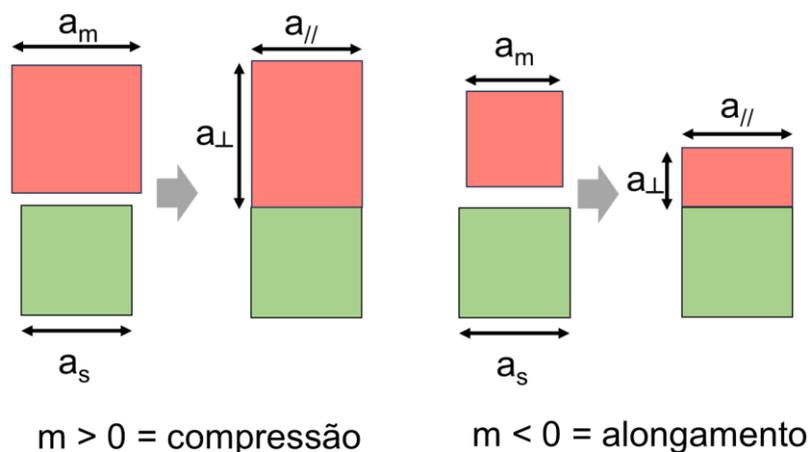


Figura 2.7: Deformação de uma rede cúbica para formar contato com um substrato, produzindo deformação e mantendo seu volume constante.

Esta situação é verdadeira no caso de um crescimento por exemplo de uma rede cúbica sobre outra rede cúbica, ambas no plano (100), ou seja, quando a rede do material depositado corresponde à do substrato com um descasamento, m , da ordem de um grau de liberdade. Para incompatibilidades de rede maiores, podem existir contatos de coincidência entre duas redes por meio de rotação da rede do material depositado, relativa a compatibilidade do substrato, seja por acoplamento periódico múltiplos da rede do substrato, ou ainda por combinação das diagonais dos planos da rede do substrato [31].

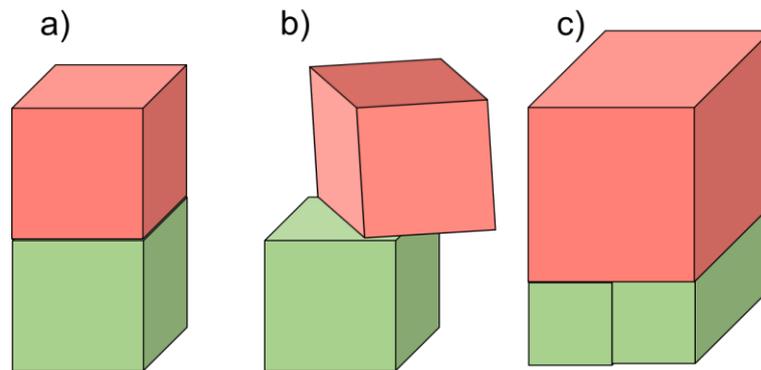


Figura 2.8: Esquema dos tipos de relação epitaxial entre um substrato e o material epitaxial. a) Epitaxia direta cubo – cubo, b) Epitaxia por rotação da rede, c) Epitaxia por múltiplos da rede.

2.4 Formação de defeitos tensão

Tensão/deformação da rede cristalina são tópicos importantes em materiais nanoestruturados. Em novos materiais semicondutores, tensão/deformação são frequentemente usados como um parâmetro de projeto para melhorar a mobilidade dos elétrons [32]. Este fenômeno tem interesse em várias aplicações, como resistores piezoelétricos [33] e *metal oxide semiconductor field effect transistors* (MOSFETs) [34–36]. A confiabilidade do funcionamento dos materiais e dispositivos semicondutores está intimamente ligada à diminuição de defeitos de rede [37,38]. Sua presença e mobilidade diminuem o desempenho e favorecem a falha após um certo período de aplicação [39]. O mesmo acontece em sistemas aplicados a fotoeletrocatalise [40,41], os quais aqui são estudados, com foco na formação de campos de tensão de defeitos nas interfaces.

A relação entre deformação da rede, tensão residual e defeitos é fundamental, uma vez que estão intimamente ligados entre si. A rede cristalina na vizinhança de um defeito (por exemplo, discordância) é elasticamente distorcida (ou tensa) [42]. Na literatura reportada por Porter et al. [31], é apresentado que uma região com tensionamento concentrado se torna sitio para formação de defeitos, para assim aliviar o sistema [31]. Logo, a formação de defeitos é diretamente ligada ao alívio do tensionamento da rede cristalina de uma nanoestrutura. Campos elásticos causam o alargamento dos picos de difração (de elétrons e de raios-X). Este efeito também é conhecido como microdeformação e depende das distorções não uniformes da rede. Como o campo de deformação elástica ao redor das discordâncias decai muito lentamente a partir do núcleo da discordância, todo o conjunto de discordâncias contribui para o espalhamento de raios-X [43]. Por outro lado, quando uma tensão uniforme se estende por toda a rede, a deformação da rede é manifestada como um deslocamento no pico de difração. Em materiais nanoestruturados, o alargamento dos picos de difração poderia ter contribuição tanto de pequenos domínios cristalinos (efeitos de tamanho) quanto de microdeformação. A este respeito, existem vários métodos analíticos para separar os dois componentes que afetam os padrões de difração de raios-X [44]. A difração de elétrons via MET é uma técnica com boa resolução e de baixo dano que permite determinar a deformação da rede cristalina de uma fase, ou de mais fases, possibilitando ainda uma análise local, como por exemplo regiões de interface [45].

2.5 Relação da estrutura com energia de superfície

A estrutura eletrônica de superfície de um material é definida pelos estados eletrônicos preenchidos (elétrons) e vazios (buraco) do sistema próximo a superfície de um material sólido. Tanto em sistemas em microescala quanto em nanoescala, o tipo de átomos do sistema, o arranjo atômico e o grau de ordenamento atômico influenciam na estrutura eletrônica. Na superfície do material, a estrutura eletrônica geralmente difere da estrutura eletrônica no volume (*bulk*) devido a ligações quebradas e reconstruções atômicas na superfície. No entanto, se a proporção entre a superfície e o volume de um

material for alta, como em grande parte dos nano-objeto, os efeitos de superfície podem dominar as propriedades eletrônicas observadas [46].

Em nanoescala, uma grande parte dos átomos ou moléculas que constituem um nano-objeto estão nas superfícies ou próximos a elas. Logo, caracterizar a estrutura, o ambiente químico e eletrônico destas regiões significa entender o que ocorre em uma parte significativa dos átomos que compõem as nanoestruturas. Dado uma baixa dimensionalidade de algum material nanoestruturado, aspectos como a geometria da superfície de um grão podem passar a se ser dominantes frente ao volume do mesmo grão, pois uma determinada superfície pode afetar o potencial químico do sistema. Este tipo de comportamento foi utilizado por Jin et al. para identificar quais facetas (superfícies) da hematita tinham melhor desempenho em realizar a hidrólise de fitalatos [47]. Tan et al. mostram as diferentes geometrias de hematita com crescimento estrutural controlado [48], conforme apresentado na figura 2.9.

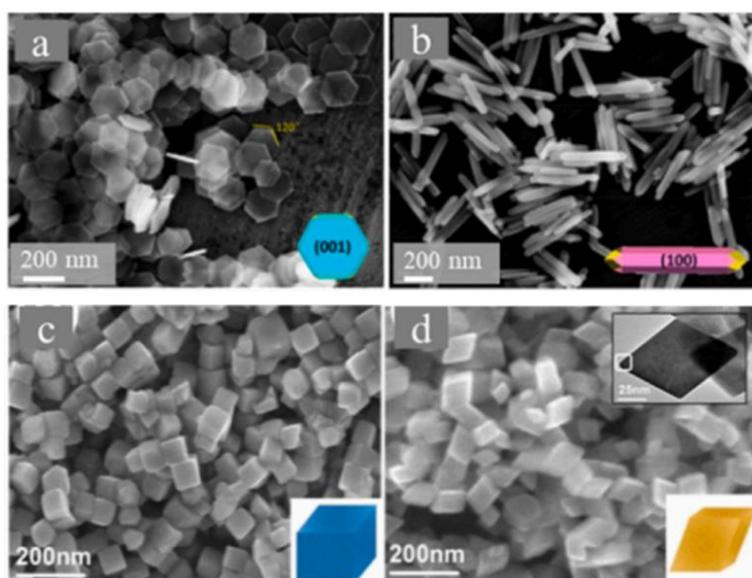


Figura 2.9: Esquema dos tipos de relação epitaxial entre um substrato e o material epitaxial. a) Epitaxial direta cubo – cubo, b) Epitaxial por rotação da rede, c) Epitaxial por múltiplos da rede[48].

Com base em considerações geométricas, considerando o exemplo de nanopartículas (NPs) esféricas, é fácil mostrar que, a relação da área (A) da superfície pelo volume (V) da NP dada por A/V é uma relação que depende do raio (r) da NP, no caso ($1/r$), assim, quanto menor for o raio (r), maior será a contribuição da energia de

superfície para a energia global do sistema. Por exemplo, um conjunto de nanopartículas de 10 nm de raio têm 10 vezes mais área superficial (energia superficial) do que a mesma quantidade de material agregado em apenas uma única partícula com raio de 100 nm. De um ponto de vista diferente pode se observar que a fração de átomos que se encontram na superfície aumenta na nanoescala. A figura 2.10 mostra o aumento mais acentuado da fração de átomos da superfície ao reduzir uma nanopartícula abaixo de 20 nm. Espera-se que as propriedades dos materiais que são fortemente dependentes da energia do sistema sofram mudanças drásticas em faixa de tamanho semelhante [31,46].

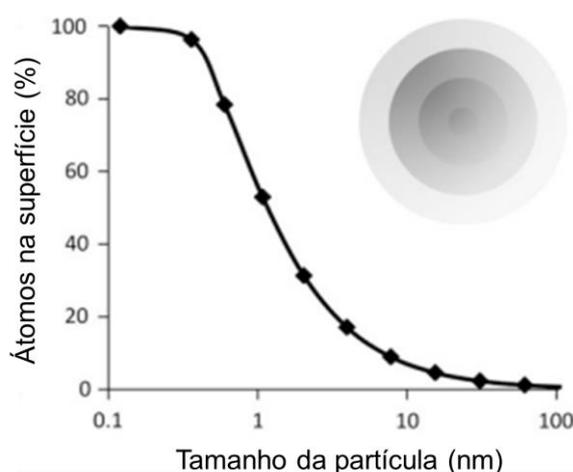


Figura 2.10: Gráfico da relação de átomos na superfície de uma nanopartícula esférica pelo seu tamanho.

Com parte do processo de minimização total de energia, um sistema em geral sofrerá uma série de rearranjos em todas as escalas, a fim de reduzir a energia da superfície [49]. Em materiais nanoestruturados, isso é particularmente importante por duas razões: a primeira é porque a energia da superfície constitui uma grande parte da energia total do sistema. A segunda é que além disso, mesmo pequenos rearranjos que dificilmente afetariam a morfologia e/ou propriedades de um sistema macroscópico podem impactar fortemente estruturas com tamanho nanométrico. Existem três categorias de mecanismos que podem contribuir para a redução da energia total da superfície de um sistema, envolvendo: (a) Fenômenos da relaxação atômica das superfícies locais, que atuam na redução da energia superficial das estruturas, onde átomos da superfície não podem manter a posição que teriam no corpo, pois estariam sujeitos a forças assimétricas e, portanto, estariam fadados a encontrar uma posição de equilíbrio diferente. Isso

normalmente resulta em deslocamentos para dentro e/ou laterais das camadas atômicas próximas a superfície, dependendo da simetria do cristal; (b) a forma da partícula, em uma estrutura individual, por exemplo NPs, em nanoescala pode reduzir a energia da superfície mudando oportunamente sua forma. Em sistemas anisotrópicos, como cristais, a energia superficial varia de um plano cristalino para outro; e (c), onde o sistema em conjunto pode reduzir a energia global da superfície simplesmente agregando tais estruturas umas às outras, reduzindo assim a área superficial.

Um agregado, por exemplo, de partículas, pode reduzir ainda mais a energia de superfície por sinterização. Durante a sinterização, os átomos movem-se em direção a superfícies côncavas impulsionadas por mecanismos de difusão térmica e Ostwald Ripening, que por sua vez são controlados pelo raio de curvatura da superfície alvo. Quanto menor o raio (valores negativos do raio corresponderiam a superfícies côncavas, como por exemplo um vale entre dois pontos de uma NP), mais rápida será a difusão em direção a esta área. Durante este processo, as fontes de átomos podem ser o volume interior das partículas, a superfície das partículas ou os limites entre as partículas (isto é, à medida que a sinterização prossegue, limites de grão são formados), porém não se controla a fonte de átomos, mas se compreende como cada fonte pode influenciar o sistema. Quando a fonte de átomos é o volume interior ou um limite de grão, as partículas se aproximam e pode ocorrer densificação. Se conduzida corretamente, a sinterização pode levar à formação de um sólido totalmente denso a partir de um agregado de partículas. Quando a fonte de átomos é a superfície, então nenhuma densificação pode ocorrer, e a estrutura final terá uma elevada porosidade, e, portanto, ainda mais área superficial e conseqüentemente maior energia da superfície. A obtenção de um material altamente poroso, onde o tamanho dos poros está na nanoescala, é de interesse para diversas situações [50], incluindo: sensores de gás de alto desempenho [51]; separação de poluentes em aplicações ambientais [52]; catálise [53] e fotoeletrocatalise [7,24,54], incluindo rotas inovadoras para produção e armazenamento de hidrogênio [55].

Este capítulo abordou aspectos fundamentais da hematita, estratégias de sua utilização como um fotoanodo, mecanismos para controlar a geometria da hematita e foi apresentado qual o modelo de fotoanodo estudado neste trabalho. Ainda, questões sobre formação de interfaces, as relações de superfície de um material nanoestruturado e

condições comuns destas regiões como tensionamento e formação de defeitos servem como uma base para toda discussão desta tese. O próximo capítulo visa explicar brevemente toda metodologia experimental para obtenção dos resultados deste trabalho.

Referencias

- [1] P.S. Shinde, G.H. Go, W.J. Lee, Facile growth of hierarchical hematite (α -Fe₂O₃) nanopetals on FTO by pulse reverse electrodeposition for photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10469–10471. <https://doi.org/10.1039/c2jm31254a>.
- [2] S. Shen, S.A. Lindley, X. Chen, J.Z. Zhang, Hematite heterostructures for photoelectrochemical water splitting: Rational materials design and charge carrier dynamics, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2744–2775. <https://doi.org/10.1039/c6ee01845a>.
- [3] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar water splitting: Progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes, *ChemSusChem.* 4 (2011) 432–449. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000416>.
- [4] J.H. Kennedy, K.W. Frese, Photooxidation of Water at α -Fe₂O₃ Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 709–714. <https://doi.org/10.1149/1.2131532>.
- [5] S. Shen, Toward efficient solar water splitting over hematite photoelectrodes, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 29–46. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.310>.
- [6] M.T. Mayer, Y. Lin, G. Yuan, D. Wang, Forming heterojunctions at the nanoscale for improved photoelectrochemical water splitting by semiconductor materials: Case studies on hematite, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1558–1566. <https://doi.org/10.1021/ar300302z>.
- [7] K.C. Bedin, B. Mouriño, I. Rodríguez-Gutiérrez, J.B.S. Junior, G.T. dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, L. Vayssieres, F.L. Souza, Solution chemistry back-contact FTO/hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 1247–1257. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63973-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63973-6).
- [8] R. Rajendran, Z. Yaakob, M.A. Mat Teridi, M.S. Abd Rahaman, K. Sopian, Preparation of nanostructured p-NiO/n-Fe₂O₃ heterojunction and study of their enhanced photoelectrochemical water splitting performance, *Mater. Lett.* 133 (2014) 123–126. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.157>.
- [9] K.G. Upul Wijayantha, S. Saremi-Yarahmadi, L.M. Peter, Kinetics of oxygen evolution at α -Fe₂O₃ photoanodes: a study by photoelectrochemical impedance spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 5264–5270. <https://doi.org/10.1039/C0CP02408B>.
- [10] L.M. Peter, K.G.U. Wijayantha, A.A. Tahir, Kinetics of light-driven oxygen evolution at α -Fe₂O₃ electrodes, *Faraday Discuss.* 155 (2012) 309–322.

- <https://doi.org/10.1039/C1FD00079A>.
- [11] J.-C. Chou, S.-A. Lin, C.-Y. Lee, J.-Y. Gan, Effect of bulk doping and surface-trapped states on water splitting with hematite photoanodes, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 5908–5914. <https://doi.org/10.1039/C3TA00087G>.
- [12] U. Bjoerksten, J. Moser, M. Graetzel, Photoelectrochemical Studies on Nanocrystalline Hematite Films, *Chem. Mater.* 6 (1994) 858–863. <https://doi.org/10.1021/cm00042a026>.
- [13] T.W. Kim, K.-S. Choi, Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting, *Science* (80-.). 343 (2014) 990–994. <https://doi.org/10.1126/science.1246913>.
- [14] P. Schnell, M. Kölbach, M. Schleunig, K. Obata, R. Irani, I.Y. Ahmet, M. Harb, D.E. Starr, R. van de Krol, F.F. Abdi, Interfacial Oxide Formation Limits the Photovoltage of α -SnWO₄/NiO_x Photoanodes Prepared by Pulsed Laser Deposition, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021). <https://doi.org/10.1002/aenm.202003183>.
- [15] T. Singh, T. Lehnen, T. Leuning, S. Mathur, Atomic layer deposition grown MO_x thin films for solar water splitting: Prospects and challenges, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 33 (2014) 10801. <https://doi.org/10.1116/1.4904729>.
- [16] Y. Park, K.J. McDonald, K.-S. Choi, Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2321–2337. <https://doi.org/10.1039/C2CS35260E>.
- [17] K.M.H. Young, B.M. Klahr, O. Zandi, T.W. Hamann, Photocatalytic water oxidation with hematite electrodes, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1660–1671. <https://doi.org/10.1039/C3CY00310H>.
- [18] G. Wang, Y. Ling, X. Lu, T. Zhai, F. Qian, Y. Tong, Y. Li, A mechanistic study into the catalytic effect of Ni(OH)₂ on hematite for photoelectrochemical water oxidation, *Nanoscale*. 5 (2013) 4129–4133. <https://doi.org/10.1039/C3NR00569K>.
- [19] B. Li, Q. Sun, H. Fan, M. Cheng, A. Shan, Y. Cui, R. Wang, Morphology-Controlled Synthesis of Hematite Nanocrystals and Their Optical, Magnetic and Electrochemical Performance, *Nanomaterials*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8010041>.
- [20] S. Wu, Y. He, C. Wang, C. Zhu, J. Shi, Z. Chen, Y. Wan, F. Hao, W. Xiong, P. Liu, H. Luo, Selective Cl-Decoration on Nanocrystal Facets of Hematite for High-Efficiency Catalytic Oxidation of Cyclohexane: Identification of the Newly Formed Cl–O as Active Sites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 26733–26745. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06870>.
- [21] Y. Xu, S. Yang, G. Zhang, Y. Sun, D. Gao, Y. Sun, Uniform hematite α -Fe₂O₃ nanoparticles: Morphology, size-controlled hydrothermal synthesis and formation mechanism, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1911–1914.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.085>.
- [22] Y. Liang, M. Wang, J. Xiong, J. Hou, X. Wang, W. Tan, Al-substitution-induced defect sites enhance adsorption of Pb^{2+} on hematite, *Environ. Sci. Nano.* 6 (2019) 1323–1331. <https://doi.org/10.1039/c8en01221k>.
- [23] I. Rodríguez-Gutiérrez, K.C. Bedin, B. Mouriño, J.B.S. Junior, F.L. Souza, Advances in Engineered Metal Oxide Thin Films by Low-Cost, Solution-Based Techniques for Green Hydrogen Production, *Nanomaterials.* 12 (2022) 1–21. <https://doi.org/10.3390/nano12121957>.
- [24] F.L. Souza, Sunlight-driven water splitting using hematite nanorod photoelectrodes, *An. Acad. Bras. Cienc.* 90 (2018) 745–762. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201820170581>.
- [25] D.N.F. Muche, T.M.G. dos Santos, G.P. Leite, M.A. Melo, R. V. Gonçalves, F.L. Souza, Tailoring hematite/FTO interfaces: New horizons for spin-coated hematite photoanodes targeting water splitting, *Mater. Lett.* 254 (2019) 218–221. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.068>.
- [26] A.L.M. Freitas, D.N.F. Muche, E.R. Leite, F.L. Souza, Interface engineering of nanoceramic hematite photoelectrode for solar energy conversion, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 6833–6846. <https://doi.org/10.1111/jace.17390>.
- [27] K.C. Bedin, B. Mouriño, I. Rodriguez-Gutierrez, J.B. Souza Junior, G.T. Dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, L. Vayssieres, F.L. Souza, Solution chemistry back-contact FTO_Hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation, *Chinese J. Catal.* 35 (2021) 108–119. <https://doi.org/10.1016/S1872>.
- [28] F.A. Pires, G.T. dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, R. V. Gonçalves, R.H.R. Castro, F.L. Souza, Selective placement of modifiers on hematite thin films for solar water splitting, *Sustain. Energy Fuels.* 7 (2023). <https://doi.org/10.1039/d3se00998j>.
- [29] P. Grange, B. Delmon, *Interfaces in new materials*, 1991. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3680-8>.
- [30] H. Luth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer International Publishing, 1993. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-10159-9>.
- [31] D.A. PORTER, K.E.E.M.Y. SHERIF, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Third, 2009.
- [32] Z. Dong, U.E. Klotz, C. Leinenbach, A. Bergamini, C. Czaderski, M. Motavalli, A Novel Fe-Mn-Si Shape Memory Alloy With Improved Shape Recovery Properties by VC Precipitation, *Adv. Eng. Mater.* 11 (2009) 40–44. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adem.200800312>.
- [33] A.A. Barlian, W.-T. Park, J.R. Mallon, A.J. Rastegar, B.L. Pruitt, Review: Semiconductor Piezoresistance for Microsystems, *Proc. IEEE.* 97 (2009) 513–552. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2013612>.

- [34] B. Holländer, D. Buca, M. Mörschbacher, S. Lenk, S. Mantl, H.J. Herzog, T. Hackbarth, R. Loo, M. Caymax, P.F.P. Fichtner, Strain relaxation of pseudomorphic Si_{1-x}Ge_x/Si (100) heterostructures after Si⁺ ion implantation, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 1745–1747. <https://doi.org/10.1063/1.1765851>.
- [35] B. Holländer, S. Mantl, S. Lenk, H. Trinkaus, D. Kirch, M. Luysberg, T. Hackbarth, H.J. Herzog, P.F.P. Fichtner, Strain relaxation of He⁺ implanted, pseudomorphic Si_{1-x}Ge_x layers on Si (100), *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.* 696 (2002) 75–80. <https://doi.org/10.1557/proc-696-n3.17>.
- [36] M. Luysberg, D. Kirch, H. Trinkaus, B. Holländer, S. Lenk, S. Mantl, H.J. Herzog, T. Hackbarth, P.F.P. Fichtner, Effect of helium ion implantation and annealing on the relaxation behavior of pseudomorphic Si_{1-x}Ge_x buffer layers on Si (100) substrates, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4290–4295. <https://doi.org/10.1063/1.1504496>.
- [37] M.D. McCluskey, A. Janotti, Defects in Semiconductors, *J. Appl. Phys.* 127 (2020) 190401. <https://doi.org/10.1063/5.0012677>.
- [38] E.M. Tennyson, T.A.S. Doherty, S.D. Stranks, Heterogeneity at multiple length scales in halide perovskite semiconductors, *Nat. Rev. Mater.* 4 (2019) 573–587. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0125-0>.
- [39] A. Neels, A. Dommann, A. Schifferle, O. Papes, E. Mazza, Reliability and failure in single crystal silicon MEMS devices, *Microelectron. Reliab.* 48 (2008) 1245–1247. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microrel.2008.07.018>.
- [40] L.Y. Wang, C.B. Yao, X. Wang, Z.M. Wang, C.H. Jiang, H.T. Yin, Strain and interface engineering of MoS₂ nanosheets decorated with Ag nanoparticles and its light-matter coupling in photoexcitation, *Opt. Laser Technol.* 165 (2023) 109592. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109592>.
- [41] Z.H. Yan, Y. Zhang, H. Qiao, L. Duan, L. Ni, Strain engineering the electronic properties of the type-II CdO/MoS₂ van der Waals heterostructure, *Thin Solid Films.* 764 (2023) 139626. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139626>.
- [42] M.A. Krivoglaz, Static Displacements in Crystals with Bounded Defects BT - X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals, in: M.A. Krivoglaz, V.G. Baryakhtar, M.A. Ivanov, S.C. Moss, J. Peisl (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996: pp. 75–145. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74291-0_2.
- [43] M. Wilkens, The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles, *Phys. Status Solidi.* 2 (1970) 359–370. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssa.19700020224>.
- [44] A. Borzì, S. Dolabella, W. Szmyt, J. Geler-Kremer, S. Abel, J. Fompeyrine, P. Hoffmann, A. Neels, Microstructure analysis of epitaxial BaTiO₃ thin films on SrTiO₃-buffered Si: Strain and dislocation density quantification using HRXRD methods, *Materialia.* 14 (2020) 100953.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100953>.
- [45] G.T. Dos Santos, K.C. Bedin, T.E.R. Fiuza, I. Rodríguez-Gutiérrez, P.F.P. Fichtner, F.L. Souza, J. Bettini, Nanostructured FTO/Zr-hematite interfaces for solar water-splitting applications, *Appl. Surf. Sci.* (2023) 158867. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158867>.
- [46] R. Ragan, Surface Electronic Structure BT - Encyclopedia of Nanotechnology, in: B. Bhushan (Ed.), Springer Netherlands, Dordrecht, 2012: pp. 2555–2565. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4_376.
- [47] X. Jin, D. Wu, C. Liu, S. Huang, Z. Zhou, H. Wu, X. Chen, M. Huang, S. Zhou, C. Gu, Facet effect of hematite on the hydrolysis of phthalate esters under ambient humidity conditions, *Nat. Commun.* 13 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33950-1>.
- [48] W. Tan, Y. Liang, Y. Xu, M. Wang, Structural-controlled formation of nanoparticle hematite and their removal performance for heavy metal ions: A review, *Chemosphere.* 306 (2022) 135540. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135540>.
- [49] G. Cao, Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications, Imperial college press, 2004.
- [50] M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature.* 417 (2002) 813–821.
- [51] K.-R. Park, H.-B. Cho, J. Lee, Y. Song, W.-B. Kim, Y.-H. Choa, Design of highly porous SnO₂-CuO nanotubes for enhancing H₂S gas sensor performance, *Sensors Actuators B Chem.* 302 (2020) 127179. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127179>.
- [52] Z. Cheng, H. Guan, J. Meng, X. Wang, Dual-Functional Porous Wood Filter for Simultaneous Oil/Water Separation and Organic Pollutant Removal, *ACS Omega.* 5 (2020) 14096–14103. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01606>.
- [53] Y. Tao, D.-H. Yang, H.-Y. Kong, T.-X. Wang, Z. Li, X. Ding, B.-H. Han, Covalent triazine polymer derived porous carbon with high porosity and nitrogen content for bifunctional oxygen catalysis in zinc–air battery, *Appl. Catal. B Environ.* 339 (2023) 123088. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123088>.
- [54] J. Gao, Q. Huang, Y. Wu, Y.-Q. Lan, B. Chen, Metal–Organic Frameworks for Photo/Electrocatalysis, *Adv. Energy Sustain. Res.* 2 (2021) 2100033. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aesr.202100033>.
- [55] P. Ramirez-Vidal, R.L.S. Canevesi, A. Celzard, V. Fierro, Modeling High-Pressure Hydrogen Uptake by Nanoporous Metal–Organic Frameworks: Implications for Hydrogen Storage and Delivery, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 759–773. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c03493>.

3 Procedimentos experimentais

Neste capítulo são relatados os procedimentos experimentais realizados ao longo deste trabalho, a síntese do fotoanodo de hematita com 3% de Zr, toda sistemática de caracterização estrutural, química, estado eletrônico, processamento e simulações. Entre toda metodologia, serão descritos sucintamente as técnicas de imagem de resolução atômica, indexação de estruturas, imagens de varredura, análise espectroscópica de raios-X característico e de perda de energia do elétron, processamento e simulação de imagens em alta resolução.

Usando um microscópio JEOL JEM 2100F a 200 KV para aplicar técnicas como HRTEM, EELS, EDS e com auxílio de processamento de dados foi elaborado uma metodologia que possibilita obtermos resultados em nanoescala e que podem ser interpretados para correlacionar as condições estruturais de um sistema nanoestruturado e seu ambiente químico, neste caso, de regiões de interface de contato entre o FTO e a hematita com 3% de Zr (Zr-hematita). A metodologia adotada nesta tese propiciou a elaboração dos resultados deste trabalho e parte da metodologia (mapas de EELS e EDS) foram utilizados em colaborações de outros sistemas nanoestruturados aplicados na área de energia. Todos os trabalhos são citados no capítulo IV (conclusões).

3.1 Síntese da hematita

Em síntese típica, 7,00 g de nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99,5%) e 10,00 g de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, J.T. Baker, 99,5%) foram dissolvidas em 20 g de água milli-Q (18,2 M Ω cm, 25 °C). O sistema foi então aquecido a 60-70 °C e mantido sob agitação durante todo o processo. Após homogeneização completa, 6,70 g de etilenoglicol (Sigma Aldrich, 99,8%) foram adicionados a essa solução, agitados e aquecidos a 70 °C por 30 min. Nesta etapa, os íons férriticos são quelatizados pelo ácido cítrico e ocorre a reação de poli-esterificação promovida pelo etilenoglicol. Posteriormente, a solução precursora polimérica foi deixada esfriar naturalmente até 25 °C. Uma alíquota de 10,0 ml foi concentrada a 70 °C por redução de 50% de seu volume inicial (para 5,0 ml), conforme ilustrado na figura 3.1. Neste ponto, uma quantidade

desejada de 0,14 M $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa-Aesar, 99,9%) solução estoque de água-etanol (50:50, v:v) foi adicionada à solução polimérica de ferro para obter as soluções precursoras de hematita modificadas com Zr, as quais foram agitadas por 5 minutos. Alíquota da solução estoque de Zr^{4+} foi utilizada para obter a solução precursora com 3% de Zr^{4+} em relação ao ferro (calculado a partir da reação estequiométrica de formação de óxidos), resultando no filme fino de ZrH3\% (Zr-hematita). Cinco minutos após a adição de Zr^{4+} , a 25 °C, 1,5 ml de etanol anidro (Synth, 99,8%) e 1,0 ml de álcool isopropílico (Synth, 99,5%) foram, nessa ordem, adicionados lentamente à solução, que foi mantida sob agitação por ~15 min. Uma solução sem adição de Zr^{4+} foi preparada seguindo os mesmos passos para obter a amostra de hematita padrão intocada. Todas as soluções foram armazenadas em refrigerador ($T = 7\text{ °C}$) por 24h e todas as deposições de filmes finos foram feitas a 25 °C com as soluções precursoras submetidas à agitação prévia. Cabe ressaltar que a síntese dos fotoanodos caracterizados neste trabalho foram realizadas pelo grupo de fotoeletroquímica, coordenada pelo Prof. F. L. Souza e os procedimentos seguem conforme reportado na referência [1].

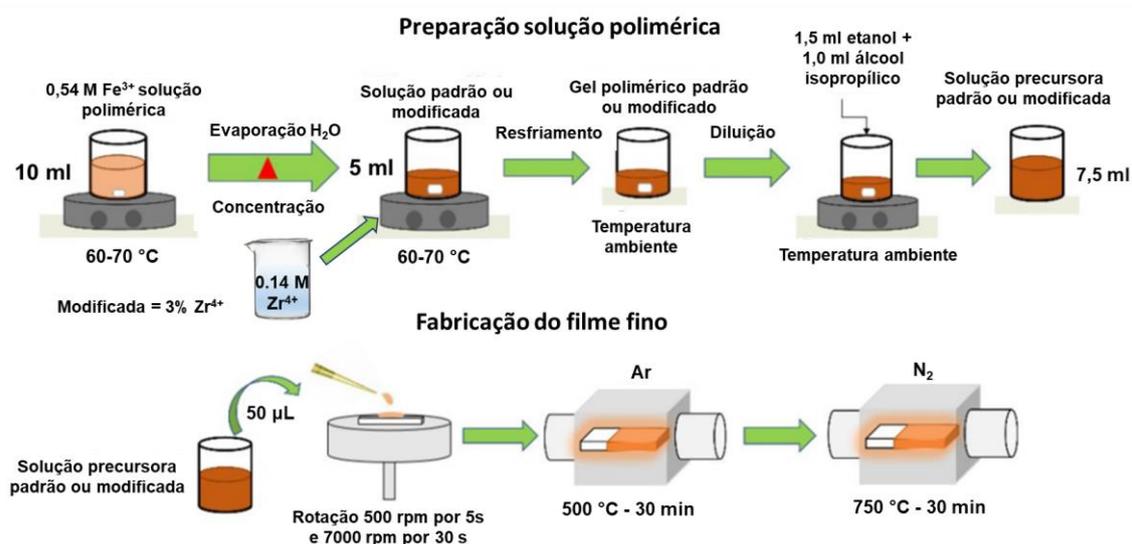


Figura 3.1. Representação esquemática da preparação de solução precursora polimérica e do processo de fabricação de filmes finos para fotoeletrodos de hematita puros e Zr modificados

Os substratos FTO utilizados neste estudo são comercializados pela Solaronix. A camada condutora ($\text{SnO}_2\text{:F}$, óxido de estanho dopado com flúor, resistividade de 8 ohm/cm) é depositada sobre um vidro boros-silicato de alumínio (ABS, 1mm de espessura) que permite sustentar temperaturas relativamente mais altas ($\sim 800^\circ\text{C}$) por um curto período sem causar sérios danos à condutividade, transparência e integridade estrutural do substrato. A composição vítrea e a espessura de FTO em torno de 500 nm também foram escolhidas para limitar fortemente a difusão do elemento para a camada fotocatalisadora durante o tratamento térmico. Os substratos FTO foram limpos por imersão em solução de água fervente water-Extran® por 30 min, imediatamente enxaguados e mantidos por 15 min em água quente, seguidos de enxágue com etanol e acetona por 15 min cada. Os substratos foram posteriormente tratados termicamente em ar, a 550°C por 60 minutos. Uma única deposição (50 μl) da solução precursora foi revestida por spin (5 s a 500 rpm e 30 s a 7000 rpm) em substratos limpos e tratados. Após o recobrimento, os filmes finos foram secos por 5 min a 90°C em placa quente, e tratados por 30 minutos em Ar a 550°C e por 30 minutos em N_2 a 750°C . Estas temperaturas escolhidas estão bem estabelecidas na literatura para eliminar compostos orgânicos, cristalizar a fase de hematita, preservando o substrato [2–4].

Após a formação da Zr-hematita a fotoeletrodeposição do cocatalisador FeNiO_x foi realizada a partir de imersão da Zr-hematita (já crescida sobre o FTO) na célula eletroquímica contendo uma solução aquosa (pH = 5,3) de 16,0 mM $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Neon, 100%), 5,0 mM $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 97%) e 0,1 M NaCH_3COO (Neon, 99,3%). Um fio de platina e Ag/AgCl (sat) comercial (Metrohm Autolab) foram usados como eletrodos de referência e contador, respectivamente. A LSV (*linear sweep voltammogram*) foi realizada três vezes nesse sistema, de 0,5 a 0,9 V vs. Ag/AgCl, usando uma taxa de varredura de 10 mV s^{-1} . Após esse procedimento, o filme fino de Zr-hematita revestido com FeNiO_x (Zr-hematita/FeNiO_x) foi enxaguado com água e nenhum tratamento adicional foi empregado.

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

Microscópios de transmissão convencionais (microscópios sem a correção de aberração esférica) também são capazes de obter imagens com resolução espacial da ordem de angstroms. Esta técnica é chamada de *High Resolution Transmission Electron Microscopy* – (HRTEM), que possibilita observar diretamente a estrutura cristalina do material no espaço real. Assim, é possível analisar a estrutura de colunas atômicas com alta resolução espacial, observando defeitos cristalinos estendidos como discordâncias ou falhas de empilhamento, desde que o eixo de zona da amostra esteja orientado adequadamente com o feixe de elétrons para esta observação. Cabe ressaltar, que é fundamental realizar simulações de imagens HRTEM para interpretar corretamente a indexação das estruturas cristalinas [5].

Os microscópios que possuem corretores de aberrações esféricas (novas geometrias de controle das lentes magnéticas) permitem obter resolução espacial de sub-angstrom. Desta maneira, estudos da estrutura cristalina local e defeitos em contornos de grão e em interfaces foram revolucionados no sentido de visualização de estruturas cristalinas. Entretanto, mesmo com todo o avanço tecnológico dos corretores de aberrações, as análises precisam de uma compreensão do processo de formação de imagens a partir de simulações para análises de indexação de estruturas. Isto se deve ao fato de que as imagens decorrem de um padrão de interferência de ondas espalhadas por vários átomos, e não da imagem de átomos individuais.

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão em Varredura

Outro modo de operação de um MET é com a convergência do feixe do canhão, permitindo realizar caracterização no modo varredura. A técnica é chamada de *Scannig Transmission Electron Microscopy* – (STEM). Neste caso, o sistema de lentes condensadoras do microscópio é manipulado para fazer a focalização do feixe de elétrons. Este feixe (ou sonda), realiza uma varredura sobre a amostra e capta algum tipo de sinal desejado através de um detector específico. Podemos detectar o sinal de elétrons

espalhados em baixo ou alto ângulo, os fótons correspondentes a raios-X característicos (EDS) e perda da energia do elétron que passou pela amostra (EELS).

Abaixo, é abordado brevemente o processo de formação de imagens de campo claro (*Bright Field* – BF), campo escuro anular (*Annular Dark Field* – ADF) e campo escuro anular de alto ângulo (*High Angle Annular Dark Field* – HAADF). A ideia de aquisição em série de sinais de uma amostra usando diferentes detectores pode ser aplicada à detecção de sinais de difração e espectroscopia. Em especial, é possível obter simultaneamente diferentes sinais (raios-X, elétrons espalhados ou na perda de energia), possibilitando a formação de combinações de medidas, dependendo apenas da configuração do microscópio utilizado.

As imagens de BF são formadas por meio da detecção da intensidade de elétrons incidentes sobre um detector posicionado no eixo óptico do microscópio (ângulo de espalhamento perto de zero). Os detectores para capturar imagens BF no modo de feixe paralelo são cintiladores (que convertem o feixe eletrônico em sinal luminoso pela interação do feixe com material do *ecran*) e por meio de câmeras sofisticadas que recebem o sinal do feixe e o converte em sinal digital, que pode ser visualizado em uma tela de computador. Já o BF no modo de feixe convergente (STEM) possui mesmo princípio de funcionamento como o ADF, explicado no parágrafo abaixo. Podemos destacar que existe um teorema chamado de teorema de reciprocidade [5,6] em que a configuração de fase para formação de imagens no modo MET (feixe paralelo) possui uma equivalente para o modo STEM. Por este motivo, imagens de resolução atômica de BF-STEM são semelhantes a imagens HRTEM [5,7].

Neste mesmo sentido, imagens ADF no modo STEM tem relação proporcional com imagens de DF-MET integrado angularmente. Neste caso, um detector anular é usado para medir a intensidade de elétrons espalhados em uma determinada faixa angular. Medidas com ângulos abaixo de 80 mrad são considerados medidas de baixo ângulo. O contraste das imagens feitas por esta técnica (ADF) contém informação tanto de difração quanto a variações químicas do material.

Por fim, imagens de HAADF são geradas a partir da análise do sinal de intensidade dos elétrons espalhados em alto ângulo (> 80 mrad). Nesta fração angular o sinal medido

é proporcional ao espalhamento elástico dos núcleos atômicos do material, porém agora sem coerência de fase. Em outras palavras, neste caso o sinal não depende de efeitos da difração, somente da interação coulombiana (espalhamento elástico) entre o núcleo atômico e o feixe eletrônico. Deste modo, esta técnica contém informação diretamente relacionada com a massa dos átomos que constituem o material. Assim, é denominado contraste Z (Z *contrast* sendo Z uma referência ao número atômico) a técnica de contraste de imagens em que a intensidade detectada em uma dada faixa angular é proporcional a uma potência de Z [8].

$$I \propto Z^x \quad (3.1)$$

Onde I é a intensidade, Z o número atômico e x tipicamente $1 < x < 2$.

Como mencionado, a resolução espacial das imagens ADF, HAADF além de outros sinais que podem ser medidos são limitados pelo tamanho do feixe eletrônico, tal como os efeitos de propagação dentro do material (aumento do diâmetro do feixe devido ao espalhamento elástico). Este efeito depende do espalhamento dos elétrons por efeitos de difração (coerente, em pequenos ângulos) ou pelo espalhamento elástico em altos ângulos (não coerente). No entanto, a formação de imagens não é influenciada pelo espalhamento em altos ângulos, pois o número total de elétrons espalhados em alto ângulo é muito menor do que o número de elétrons difratados. Assim, em técnicas de espectroscopia a dispersão do feixe pelo efeito da difração é o mais importante, pois os sinais medidos são diretamente proporcionais a corrente incidente na região da amostra.

3.1.2 Espectroscopia de raios-X dispersados em energia

Dentre as técnicas espectroscópicas aplicadas em microscopia eletrônica temos a espectroscopia de raios-X dispersados em energia (*Energy Dispersed X-Ray Spectroscopy* – EDS). Experimentos de EDS tem por objetivo obter informações químicas da amostra estudada. Isto pode ser realizado com a análise de fótons de raios-x emitidos devido a relaxação do sistema eletrônico em átomos excitados pelo feixe do microscópio (figura 3.2.a). É estabelecido que os raios-x emitidos pelas transições eletrônicas possuem energias bem definidas, propiciando o aparecimento de picos de emissão característicos onde a transição ocorreu [9], figura 3.2.b.

Como exemplo, átomos de Ferro (Fe) excitados pelo feixe de elétrons emitem raios-x característicos da camada K em 6 e 40 keV. Logo, um feixe de elétrons de 200 KV excita átomos de Fe na região de análise onde será emitido sinal de raios-X neste valor. Como o decaimento dos fótons é específico, analisando a energia dos fótons detectados é possível inferir quais elementos estão presentes.[5,9]

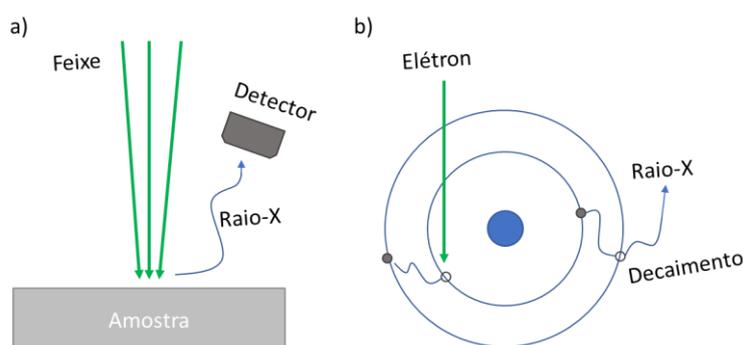


Figura 3.2: a) Esquema básico do funcionamento do detector EDS. b) O elétron que vem do feixe excita uma transição eletrônica que muda de camada, a volta a camada original pode resultar na emissão de um raio-X.

A medida da energia de raios-X em microscópios de transmissão é feita a partir de detectores próximos à amostra dentro da coluna do TEM. No microscópio utilizado para este trabalho (JEOL JEM-2100F) o detector raios-X fica posicionado em um suporte na coluna do microscópio, na altura das lentes objetivas. O detector pode ser introduzido na coluna durante os experimentos de tal forma que o detector fique o mais próximo possível do sinal emitido, maximizando a detecção.

Um típico espectro de EDS de um material apresenta o número de contagens em função da energia (keV) figura 3.3. Este espectro é formado pelo conjunto de picos característicos dos elementos presentes no material e um fundo, decorrente da desaceleração dos elétrons de alta energia no material. A análise quantitativa destes espectros consiste na identificação de elementos pela posição dos picos. A análise quantitativa depende principalmente da integração do pico de intensidade do elemento de interesse e da remoção do fundo. Deste modo, a análise quantitativa de espectros EDS precisa levar em consideração os erros relacionados a remoção do fundo e da região selecionada para realizar a integral da área da intensidade.

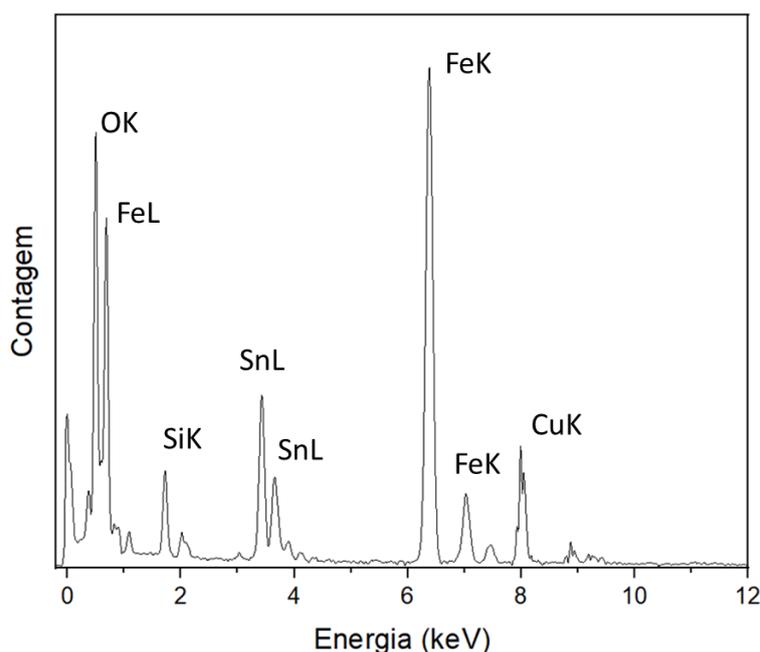


Figura 3.3: Gráfico da contagem pela energia dos raios-X de um espectro EDS. O gráfico apresenta vários picos de intensidade, alguns indexados às camadas K e L de íons de O, Fe, Si, Sn e Cu.

3.1.3 Espectroscopia de perda de energia de elétrons

Outra técnica espectroscópica MET muito difundida é a espectroscopia de perda de energia de elétrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy* – EELS). Esta técnica tem seu princípio de funcionamento baseado na medida da energia do feixe de elétrons após sua interação com a amostra, quantificando a energia absorvida pelo material (figura 3.4). Assim como o EDS, esta técnica também pode ser aplicada no modo MET como no modo STEM, em ambos os modos o feixe incide sobre a amostra e interage com o material. Para cada interação o material tem uma certa probabilidade de absorver energia do feixe, resultando em perdas de energia [10].

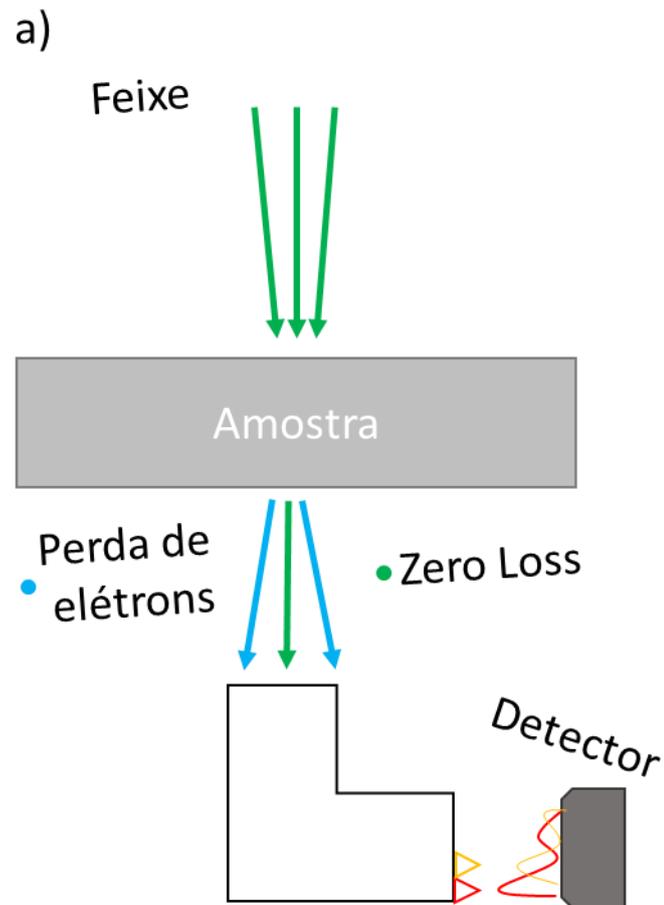


Figura 3.4: Esquema da medida EELS. Feixe atravessa a amostra, resultando no feixe direto e no sinal que perdeu energia, o detector faz a seleção onde a mais sinal em um intervalo de dispersão de energia.

A interpretação dos espectros EELS são mais complexas do que quando comparadas com a interpretação de um espectro EDS, já que o EELS requer uma compreensão detalhada dos processos de absorção de energia dos elétrons pelos materiais. A figura 3.5 apresenta um típico espectro EELS, existem três regiões distintas: 1) Pico de zero perda (*zero loss*); 2) região de pequenas perdas (*low loss*); e 3) região de grandes perdas, maiores que 50 eV (*core loss*) [10].

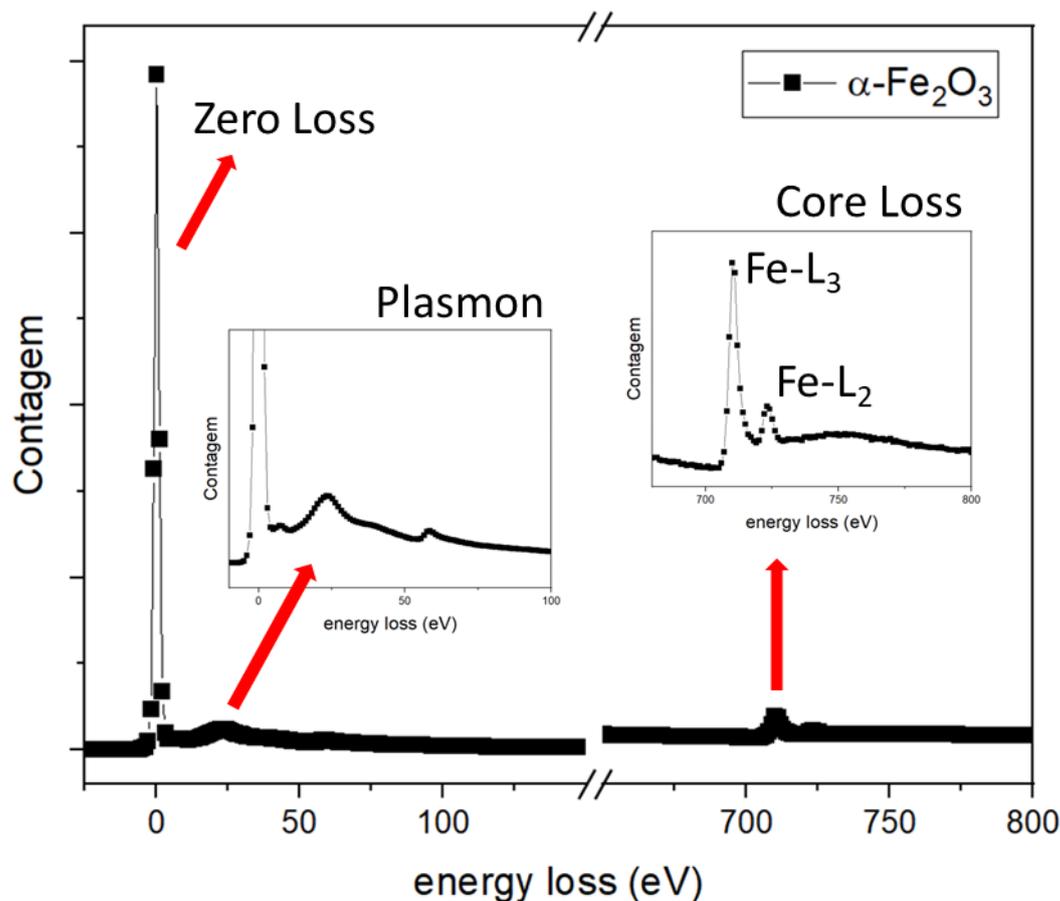


Figura 3.5: Gráfico da contagem pela perda de energia com os sinais típicos de um espectro EELS. É identificado o pico do *zero loss* (0 eV); região do *Plasmon* (de 0 a 50 eV); e *core loss* (valores acima de 50 eV), um destaque corresponde a ampliação do gráfico na região do *plasmon* e um segundo destaque corresponde a uma região do *core loss* na região da borda L do Fe (708 eV - L₃ e 720 eV - L₂).

O pico *zero loss* existe pelo fato que boa parte dos elétrons do feixe não perdem, ou perderam pouca energia ao atravessar a amostra (espalhamento elástico ou inelástico em fônons). A determinação da posição do *zero loss* nas medidas é importante, porque serve como referência na calibração da escolha de energias. Os eventos de absorção na região de pequenas perdas têm diversas origens físicas, que não serão tratadas neste trabalho pois o interesse é nas regiões perdas maiores de 50 eV. Nesta região são observados praticamente os eventos de absorção devido a excitação de elétrons entre um estado eletrônico atômico ocupado chamado de caroço (*core loss*). Estes eventos dão origem as chamadas bordas de absorção atômica. Como exemplo, a borda K do oxigênio

da origem ocorre devido a transições de elétrons 1s e ocorre a partir de 532 eV, sendo essa a mínima energia necessária para excitar um elétron 1s para o primeiro estado desocupado. A possibilidade de eventos de absorção com uma distribuição contínua de energia da origem ao fundo dos espectros EELS na região do *core loss* [10] Esse comportamento é não linear e diferente do sinal do fundo do EDS. Logo, erros associados à subtração do fundo e utilização de extrapolações são maiores do que os exigidos nos experimentos EDS.

3.1.4 Análise correlacionada de espectroscopia EELS e EDS

Além da diferença do sinal detectado nas técnicas espectroscópicas EDS (raios-X) e EELS (perda de energia) outra diferença está relacionada na detecção dos picos em algumas camadas, no EELS a detecção das bordas M e N são mais desafiadoras quando comparado ao EDS, dada a largura dos picos M e N no espectro EELS. Deste modo, a aplicação das suas técnicas é interessante, pois o sinal que pode ser difícil para uma, facilmente é detectado em outra, ampliando assim a caracterização química das amostras. Assim, a possibilidade de realizar medidas simultâneas (depende da configuração do microscópio) permite caracterizar a amostra em uma mesma região, reduzindo problemas relacionados a danos na amostra, desajuste da região analisada, mesma correção do *drift* para as análises.

O esquema da figura 3.6 apresenta a configuração utilizada para aquisição imagens espectrais com sinal de EELS e EDS para cada pixel adquirido. O mapeamento EELS e EDS foi adquirido simultaneamente usando um tamanho de sonda de 0,7 nm e tempo de aquisição de 0,1 s por pixel. As imagens obtidas possuem um tamanho de 60 x 110 pixels, ou seja, 6600 espectros EELS e 6600 espectros EDS foram capturados durante a análise. Ainda, uma câmera captava o sinal em DF de cada pixel, resultando em uma imagem DF da região.

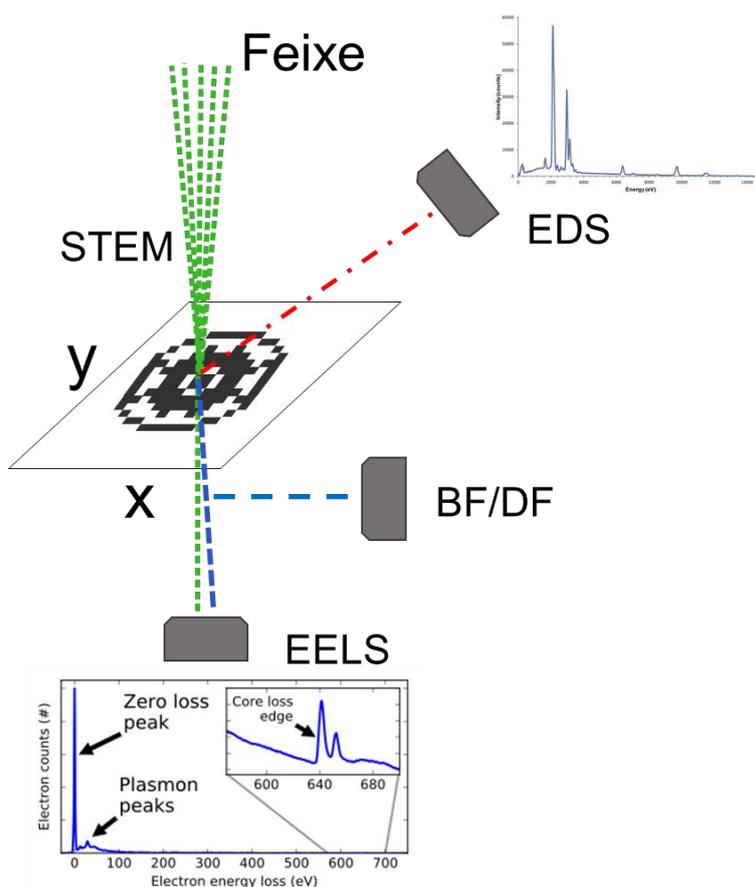


Figura 3.6: Esquema de medida paralela de EDS e EELS com imageamento em DF.

3.2 Processamento dos dados

Em todos os processos de caracterização via microscopia, os resultados carregam informações referentes ao fundo das medidas como ruídos, espalhamentos de alta energia entre outros sinais não desejáveis nas medidas. Como não fazem parte de interesse das medidas, os sinais referentes ao fundo devem ser removidos dos resultados e por este motivo o processamento de dados (imagens e espectros) é relevante para evidenciar os resultados de interesse. Esta seção é dividida em processamento de espectros e imagens espectrais, processamento de imagens de HRTEM e o último tópico é referente a simulação de imagens HRTEM que como mencionado neste trabalho, é significativo para interpretação dos resultados estruturais obtidos.

3.2.1 Processamento dos espectros

Os experimentos com mapeamento de EELS e EDS simultâneos são práticas que exigem condições de trabalho muito específicas, que possibilitem realizar as medidas das duas técnicas. Isto requer principalmente que parâmetros como tamanho da sonda e tempo de aquisição sejam adequados o suficiente para captar sinal de ambas medidas. Deste modo, as medidas são realizadas fora do máximo potencial permitido para cada técnica (relação de tamanho ideal para cada técnica, tempo de aquisição adequado para realizar as contagens), provocando uma relação de sinal/ruído baixa que conseqüentemente é gerado mapas espectrais com baixa qualidade de sinal. Para melhorar estes resultados (mapas EELS e EDS) é necessário o processamento de imagens espectrais.

Como em qualquer conjunto de dados, a primeira etapa a ser feita consiste na remoção do ruído, neste caso o sinal do ruído do fundo da SI (*Spectral Image*). O sinal do ruído é quantificado nas regiões de fundo (regiões que não se tem material, apenas o fundo do detector, isto deve ser pensado quando se realiza a microscopia) da imagem, os espectros (EELS e EDS) destas regiões correspondem ao sinal do fundo que deve ser subtraído de cada pixel da SI.

Após a remoção do fundo partimos para a remoção de sinais extremos, ocasionados pelo *drift* da amostra durante a medida (mesmo com o corretor devido ao tempo de medida este problema ocorre) e sinais de raios-X que atingem a amostra. O software GMS da Gatan possui um plugin que permite a remoção destes tipos de artefatos com base na verificação de cada plano da imagem espectral em busca de picos que estejam fora do desvio padrão selecionado e acima da mediana local de cada pico. O número de desvios necessários antes de que um pixel seja considerado uma anomalia é determinado pelo usuário do software.

Próximo passo envolve na aplicação de filtros (espacial e energia) visando refinar a resolução de cada espectro e tão logo aplicar processamento baseado em análise multivariada (*Principal Component Analysis* -PCA, disponível no plugin temDM do GMS) [11] para seleção dos picos de interesse na análise. Este plugin filtra o ruído remanescente do SI e depois realiza uma análise de correlação dos picos de cada pixel do SI, logo é gerado um histograma indicando quantos picos possuem maior correlação que

permite o usuário a visualizar quantos picos são considerados verdadeiros e assim gerar uma nova imagem SI com os espectros apenas com os picos selecionados.

A figura 3.7 ilustra o antes e o depois do processamento de uma imagem SI de EDS e de EELS. É evidente a clareza e definição das imagens após seu processamento.

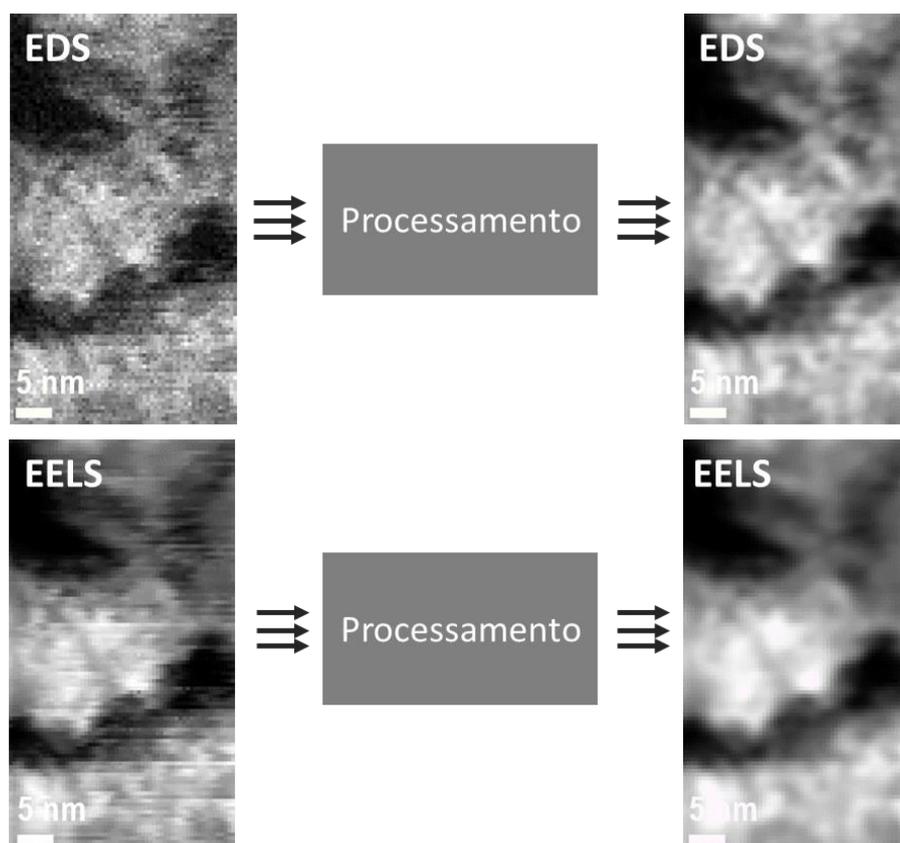


Figura 3.7: Imagens espectrais de EDS e EELS antes e depois do processamento de remoção do fundo, volume de sinais extrapolados, filtragens e análise multivariadas (PCA).

3.2.2 Processamento imagens HRTEM

Como mencionado no início deste capítulo, imagens em HRTEM são imagens que já no espaço real possuem informação cristalográfica do material. Esta informação pode ser analisada individualmente (ou seja, é possível selecionar qualquer conjunto de pixels para analisar) de restante dos sinais presentes na imagem. Cabe ressaltar a importância de o microscopista orientar a amostra o mais próximo do eixo de zona, para capturar imagens com boa contribuição dos planos atômicos de estrutura. Dito isto, partimos para o

processamento das imagens que inicialmente começa com a remoção do fundo com o ruído. Para realizar este processo trabalhamos com a transformada de Fourier FFT (*Fast Fourier Transformer*) da imagem original. Este tipo de imagem concentra as informações de maneiras que facilita o processamento. A figura 3.8 apresenta como a partir da transformada é possível separar o sinal de difração de alta resolução.

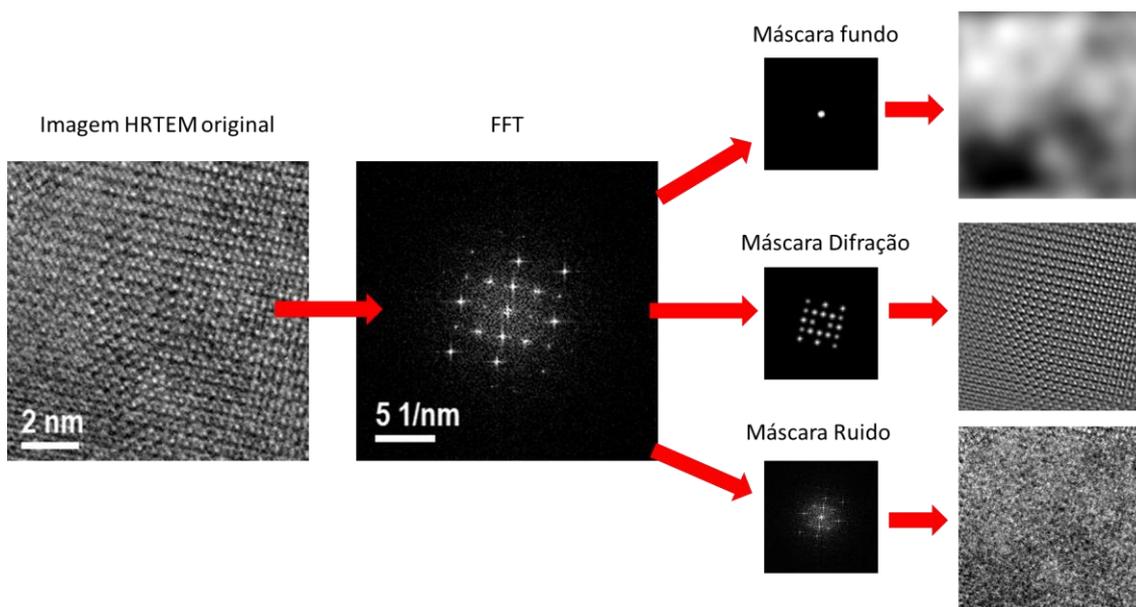


Figura 3.8: Processo de separação dos sinais contidos em uma imagem de HRTEM. Da direita para esquerda: Imagem HRTEM original; imagem FFT; Máscaras do fundo, difração e ruído; e suas respectivas imagens inversas.

Após a separação das partes da FFT (fundo, difração e ruído) por meio da aplicação de máscaras (seleção de regiões de uma imagem) usando o GMS, temos a imagem com somente sinal da difração do material da imagem HRTEM original.

O próximo passo está relacionado ao quanto sabemos da estrutura, que material acreditamos estar analisando e qual sua estrutura cristalina, estas informações são necessárias para realizar a busca pelos dados já reportados sobre a estrutura que acreditamos estar formando. Neste trabalho utilizamos o banco de dados do ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* para encontrar os dados das estruturas e comparar com os resultados obtidos. A distância entre os planos e suas posições podem ser indexadas quando comparadas com os dados do padrão de difração do *Database*. O software Crystal Box [12] já permite realizar esta indexação apenas com a entrada da

imagem FFT experimental e com o arquivo .CIF (*Crystallographic Information File*) obtida no banco de dados, como saída temos a indicação de alguns eixos de zona que se enquadram no padrão experimental, tendo então o eixo de zona [uvw] e a posição dos planos (hkl) assim como o desajuste entre os valores do experimento com os dados da estrutura.

No caso de imagens em que temos mais de uma estrutura, como exemplo neste trabalho em que estudamos a interface entre duas estruturas SnO₂ (ICSD-90611) e α -Fe₂O₃ (ICSD-82904), a indexação deve ocorrer separadamente em cada fase e logo é possível realizar estudos ligados a correlação das estruturas, cálculos de desajuste para encaixe e identificação dos planos de contato que permitem a formação da interface.

3.2.3 Simulação de imagens

O processo de indexação das imagens HRTEM visa a indicação da orientação em que a região de análise está posicionada. No entanto, o software fornece algumas sugestões de orientação da estrutura, mesmo que tenha casos em que o software força um ajuste para indexar alguns eixos de zona. Por este motivo, a formação de imagens HRTEM simuladas são fundamentais para interpretar a real orientação da estrutura cristalina da imagem HRTEM experimental.

As imagens simuladas levam em consideração alguns aspectos como espessura da amostra, foco das lentes e o tipo de microscópio além de carregar as informações da estrutura pelo arquivo CIF. Um software capaz de fazer este tipo de imagem é o JEMS [13], já conceituado na área de microscopia este software permite realizar praticamente todos os ajustes de um microscópio real. Como saída temos imagens de alta resolução simulada nas mesmas condições experimentais.

A figura 3.9 apresenta em a) a imagem HRTEM simulada para orientação em três eixos diferentes para a hematita α -Fe₂O₃: [120], [011], [111], estes eixos foram os resultados possíveis indicados pelo Crystal Box [12]. Em b) é apresentado uma imagem experimental da hematita com a sobreposição da imagem simulada no eixo de zona [011], que pela interpretação das simulações foi a corresponde a estrutura da imagem real.

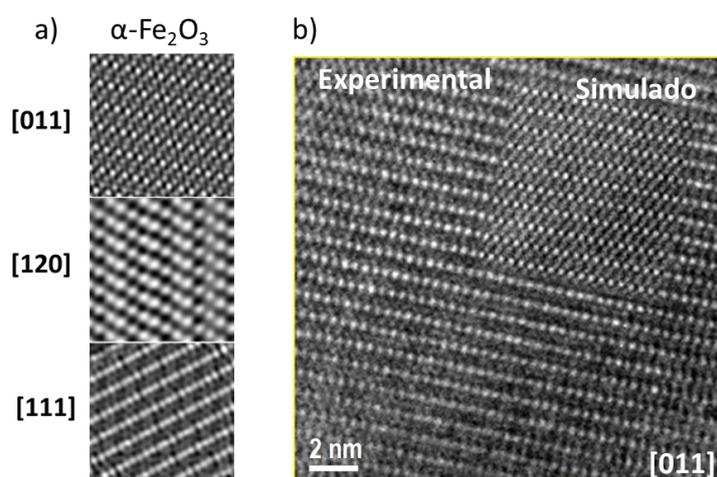


Figura 3.9 Em a) imagens HRTEM simuladas no JEMS para a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nos eixos de zona [011], [120] e [111]. Em b) a imagem experimental de uma região de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com a sobreposição da imagem simulada para a estrutura no eixo de zona [011].

Já conceituado na área de microscopia este software permite realizar praticamente todos os ajustes de um microscópio real. Como saída temos imagens de alta resolução simulada nas mesmas condições experimentais. Em síntese, os resultados obtidos neste trabalho foram realizados com base na breve descrição das técnicas de caracterização e processamento dos dados.

Referências

- [1] K.C. Bedin, B. Mouriño, I. Rodríguez-Gutiérrez, J.B.S. Junior, G.T. dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, L. Vayssieres, F.L. Souza, Solution chemistry back-contact FTO/hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 1247–1257. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63973-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63973-6).
- [2] J.E.N. Swallow, B.A.D. Williamson, T.J. Whittles, M. Birkett, T.J. Featherstone, N. Peng, A. Abbott, M. Farnworth, K.J. Cheetham, P. Warren, D.O. Scanlon, V.R. Dhanak, T.D. Veal, Self-Compensation in Transparent Conducting F-Doped SnO_2 , *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701900>.
- [3] J.K. Yang, B. Liang, M.J. Zhao, Y. Gao, F.C. Zhang, H.L. Zhao, Reference of Temperature and Time during tempering process for non-stoichiometric FTO films, *Sci. Rep.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep15001>.
- [4] D.N.F. Muche, T.M.G. dos Santos, G.P. Leite, M.A. Melo, R. V. Gonçalves, F.L. Souza, Tailoring hematite/FTO interfaces: New horizons for spin-coated hematite

- photoanodes targeting water splitting, *Mater. Lett.* 254 (2019) 218–221. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.068>.
- [5] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy*, 2011. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.mfadr7.t91110461>.
- [6] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microscopy*, 2013.
- [7] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beamland, *Electron Microscopy And Analysis*, (2001) 243.
- [8] Y. Peng, P.D. Nellist, S.J. Pennycook, HAADF-STEM imaging with sub-angstrom probes: A full Bloch wave analysis, *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. 53 (2004) 257–266. <https://doi.org/10.1093/jmicro/53.3.257>.
- [9] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2014.
- [10] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9583-4>.
- [11] P. Potapov, A. Lubk, Optimal principal component analysis of stem xeds spectrum images, *Adv. Struct. Chem. Imaging*. 5 (2019). <https://doi.org/10.1186/s40679-019-0066-0>.
- [12] M. Klinger, A. Jäger, Crystallographic Tool Box (CrysTBox): Automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers, *J. Appl. Crystallogr.* 48 (2015) 2012–2018. <https://doi.org/10.1107/S1600576715017252>.
- [13] P.A. Stadelmann, EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science, *Ultramicroscopy*. 21 (1987) 131–145. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(87\)90080-5](https://doi.org/10.1016/0304-3991(87)90080-5).

4 Caracterização estrutural de interfaces heterogêneas

4.1 Introdução

Informações estruturais em nanoescala e escala atômica de sistemas nanoestruturados são fundamentais tanto para a compreensão de processos de síntese, quanto para determinação, aperfeiçoamento e controle de propriedades específicas. Em particular, o desajuste (*mismatch*) entre heteroestruturas pode implicar em condições que possuem aplicações no design de estruturas de diversas áreas, como: sistemas bidimensionais de baixa fricção [1], heteroestruturas 2D/3D de perovskitas [2] e aderência de interfaces heterogêneas [3].

Uma consequência do descasamento é a formação de tensão na rede (*strain lattice*), propriedade física que quando controlada [4] pode ser benéfica a sistemas em nanoescala, possibilitando modificações em propriedades térmicas [5], ferroelétricas /ferromagnéticas [6], supercondutoras [7] e eletrônicas, com ênfase em estruturas 2D aplicadas em sistemas optoeletrônicas [8] e sistemas fotoeletrocatalíticos [9–14]. Para o desempenho de semicondutores, a presença de tensionamento possibilita alterar as propriedades eletrônicas devido a distorção da nuvem eletrônica na direção do tensionamento aplicado, atribuído a alteração da energia de Fermi [15–17].

Neste capítulo, são exibidos resultados da caracterização estrutural das interfaces do contato do material fotoeletrocatalítico (Zr-hematita) com o substrato condutor FTO (SnO_2). É apresentado e calculado o desajuste entre diferentes facetas do FTO com diferentes grãos da hematita com adição de 3% de Zr e comparados com o descasamento de contatos do FTO com a hematita padrão. Em seguida, é descrita de forma minuciosa a caracterização estrutural de uma interface FTO/Zr-hematita, com apoio computacional na simulação de imagens HRTEM, na indexação cristalográfica das estruturas FTO (SnO_2) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), na obtenção de mapas de tensão via GPA (*Geometric Phase Analysis*) e a análise de defeitos localizados nas regiões de interface. Por fim, são apresentados resultados iniciais do estudo da correlação estrutural das interfaces FTO/Zr-

hematita com regiões de contato em diferentes orientações e sua relação com o descasamento interfacial do substrato condutor FTO e as facetas da hematita com a incorporação de Zr.

4.2 Análise quantitativa de interfaces – descasamento

O desempenho do dispositivo na fotoeletrocatalise ao qual foi adicionado 3% de Zr foi superior ao dispositivo padrão, logo, por meio de imagens de microscopia eletrônica foi observado que houve uma mudança estrutural do dispositivo, os grãos de hematita haviam diminuído de tamanho[18] e mais grãos estavam em contato com o substrato de FTO, ou seja, uma mudança na interface. Logo, usamos a microscopia HRTEM juntamente com análise cristalográfica para responder se havia uma diferença no desajuste entre as interfaces do dispositivo com adição de 3% de Zr (mais eficiente) e o dispositivo de hematita padrão (com menor eficiência).

Foi realizado um estudo da correlação epitaxial dos planos do FTO que fazem o encaixe com a hematita para ambos os dispositivos (com adição de 3% Zr e sem Zr). Para que cada interface fosse analisada, foi necessário (além de garantir um bom alinhamento do microscópio) orientar os grãos de FTO e da Zr-hematita de tal maneira que ambos os grãos do contato FTO/Zr-hematita estivessem em eixo de zona. A figura 4.1.a) exibe a região de contato do FTO com a hematita, foi escolhida para caracterização a interface do lado direito do substrato, destacado em branco. Na figura 4.1.b) foi obtido a imagem de alta resolução da região do destaque da figura 4.1.a). O destaque da figura 4.1.b) ressalta a área da interface apresentada na figura 4.1.c), em que a imagem em maior magnificação foi processada para remoção do fundo e salientar a alta resolução das duas estruturas, SnO_2 do FTO e a Zr-hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. As imagens das figuras 4.1.d) e 4.1.e) apresentam as imagens FFT da Zr-hematita e do FTO respectivamente. O padrão da Zr-hematita da figura 4.1.d) foi indexada no eixo de zona [011] com os planos (100) em vermelho e (2-10) em verde fazendo contato com os planos (010) em vermelho e (-200) em verde do óxido de estanho, indexado no eixo de zona [100]. Eixo de zona é quando temos uma orientação específica em um cristal em que a estrutura atômica está paralela ao feixe de elétrons.

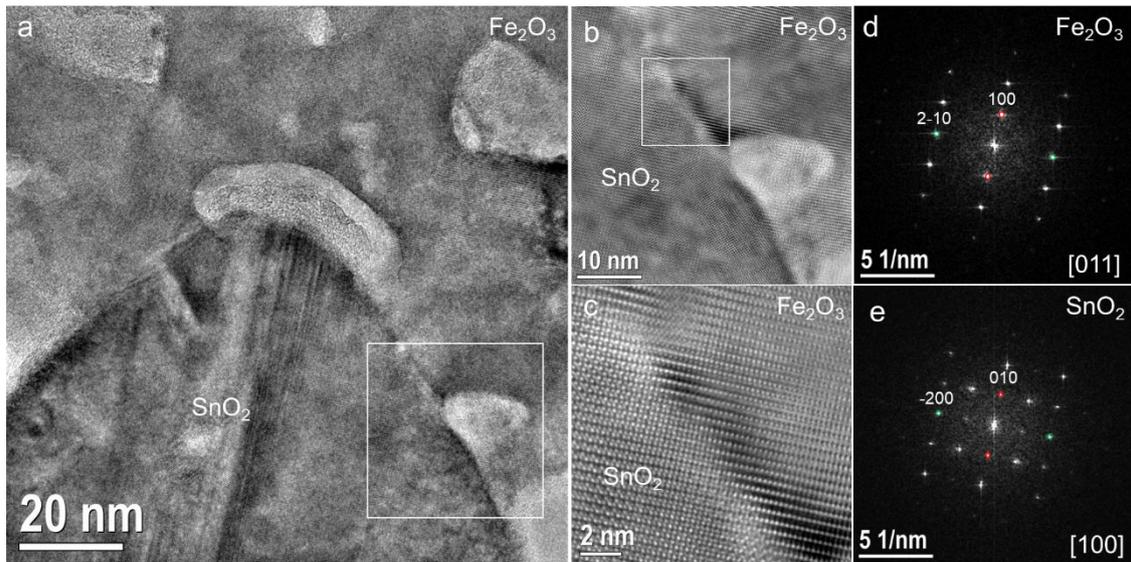


Figura 4.1: Em a) imagem do contato entre um grão de FTO com a Zr-hematita, com destaque da interface do lado direito. b) Imagem em HRTEM do destaque da imagem a). Em c) Imagem ampliada do destaque da imagem b) com remoção do fundo e melhor contraste da alta resolução. Imagem d) FFT da região da Zr-hematita indexada. Em e) FFT da região do FTO indexado.

A figura 4.2 corresponde a análise estrutural da região de interface do lado esquerdo do mesmo contato apresentado na figura 4.1. A figura 4.2.a) exibe a região de contato do FTO com a hematita, agora o destaque é na interface do lado esquerdo do contato. Na figura 4.2.b) foi obtido a imagem em alta resolução da região do destaque da figura 4.2.a). O destaque da figura 4.2.b) ressalta a área da interface apresentada na figura 4.2.c), em que a imagem em maior magnificação foi processada para remoção do fundo e salientar a alta resolução das duas estruturas, o FTO e a Zr-hematita. As imagens das figuras 4.2.d) e 4.2.e) apresentam as imagens FFT da Zr-hematita e do FTO, respectivamente. O padrão da Zr-hematita da figura 4.2.d) foi indexada no eixo de zona $[-120]$ com os planos (211) em vermelho e (00-12) em verde fazendo contato com os planos (002) em vermelho e (400) em verde do FTO que está apresentado na figura 4.2.e) com o eixo $[010]$ indexado.

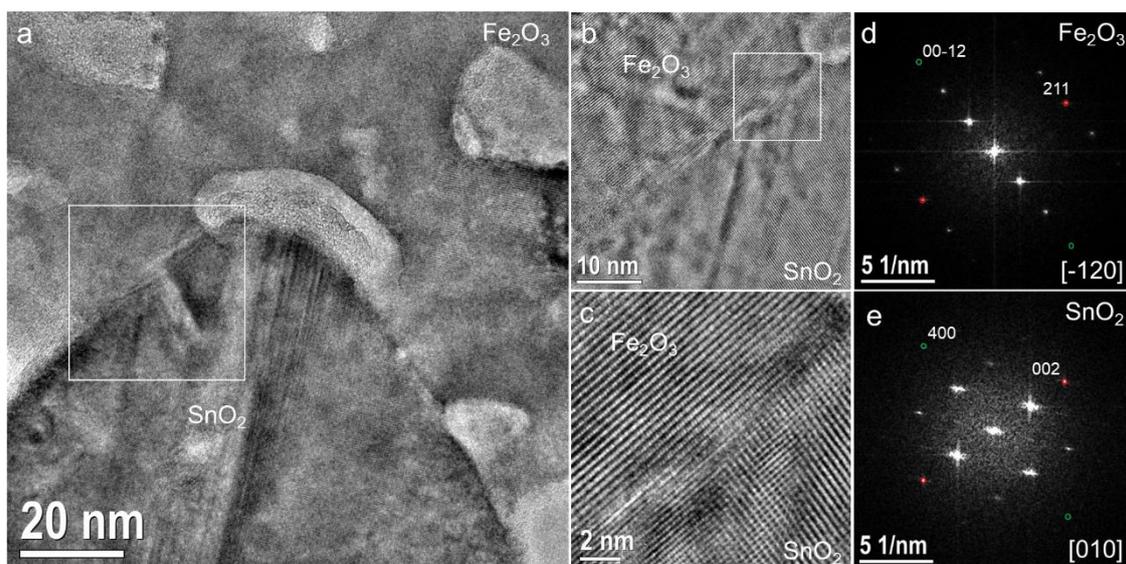


Figura 4.2: Em a) imagem do contato com destaque da interface do lado esquerdo. b) Imagem em HRTEM do destaque da imagem a). Em c) Imagem ampliada do destaque da imagem b) com remoção do fundo e melhor contraste da alta resolução. Imagem d) FFT da região da Zr-hematita indexada. Em e) FFT da região do FTO indexado.

O resultado da caracterização das duas regiões de um mesmo contato, interface lado direito (figura 4.1) e lado esquerdo (figura 4.2) mostra que um mesmo contato pode possuir faces orientadas em eixos de zonas diferentes, devido ao corte pelo FIB do seu arranjo piramidal, podendo influenciar no crescimento da hematita, assim como no transporte de carga.

A figura 4.3 corresponde à análise estrutural da região de interface de um segundo contato do FTO com um pequeno grão de hematita crescida na face lateral do substrato do FTO. A figura 4.3.a) exibe a região de contato do FTO com a hematita com destaque da região escolhida para análise da interface. Na figura 4.3.b) é mostrado alta resolução da região do destaque da figura 4.3.a). O destaque da figura 4.3.b) ressalta a área da interface apresentada na figura 4.3.c), com maior magnificação e processada para remoção do fundo, salientando a alta resolução das duas estruturas, FTO e Zr-hematita. As imagens das figuras 4.3.d) e 4.3.e) apresentam as imagens FFT das duas estruturas. O padrão da Zr-hematita da figura 4.3.d) foi indexada no eixo de zona [011] com os planos (100) em vermelho e (-12-2) em verde fazendo contato com os planos (0-10) em vermelho e (-200) em verde do óxido de estanho que está apresentado na figura 4.3.e) com o eixo [001] indexado.

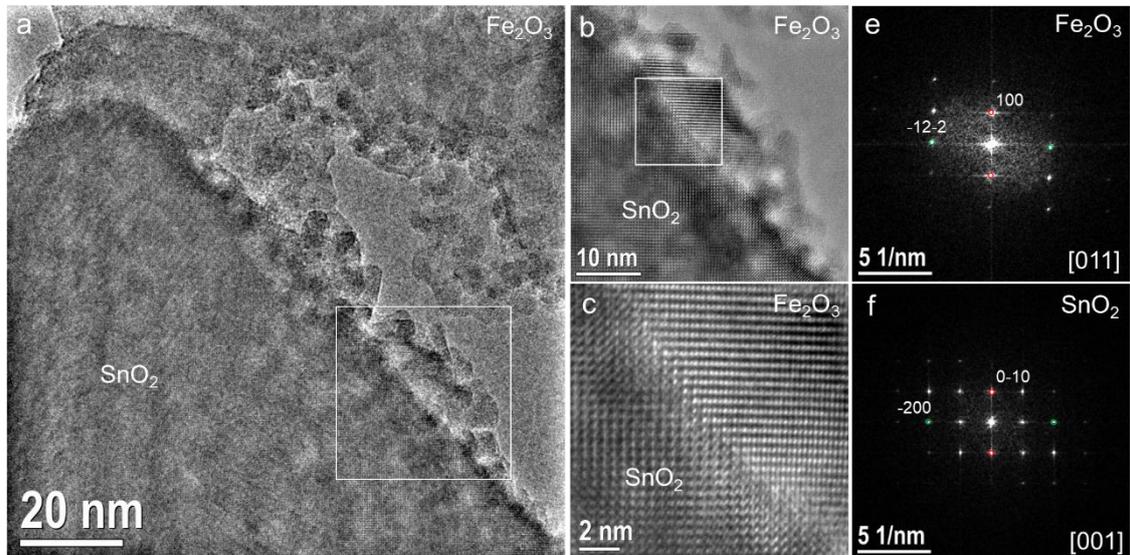


Figura 4.3: Em a) imagem de outro contato com destaque da interface do lado direito. b) Imagem em HRTEM do destaque da imagem a). Em c) Imagem ampliada do destaque da imagem b) com remoção do fundo e melhor contraste da alta resolução. Imagem d) FFT da região da Zr-hematita indexada. Em e) FFT da região do FTO indexado.

Uma amostra sem a adição Zr foi preparada para análise. A figura 4.4 corresponde a análise estrutural da região de interface de um contato do FTO com a hematita padrão. A figura 4.4.a) exibe a região de contato do FTO com a hematita, agora o destaque é na interface do lado esquerdo do substrato. Na figura 4.4.b) imagem em alta definição da região do destaque da figura 4.4.a). O destaque da figura 4.4.b) ressalta a área da interface apresentada na figura 4.4.c), em que a imagem em maior magnificação foi processada para remoção do fundo e salientar a alta resolução das duas estruturas, FTO e a Zr-hematita. As imagens das figuras 4.4.d) e 4.4.e) apresentam as imagens FFT da hematita e do FTO respectivamente. O padrão da Zr-hematita da figura 4.4.d) foi indexada no eixo de zona [-111] com os planos (110) em vermelho e (-21-3) em verde fazendo contato com os planos (0-20) em vermelho e (111) em verde do FTO.

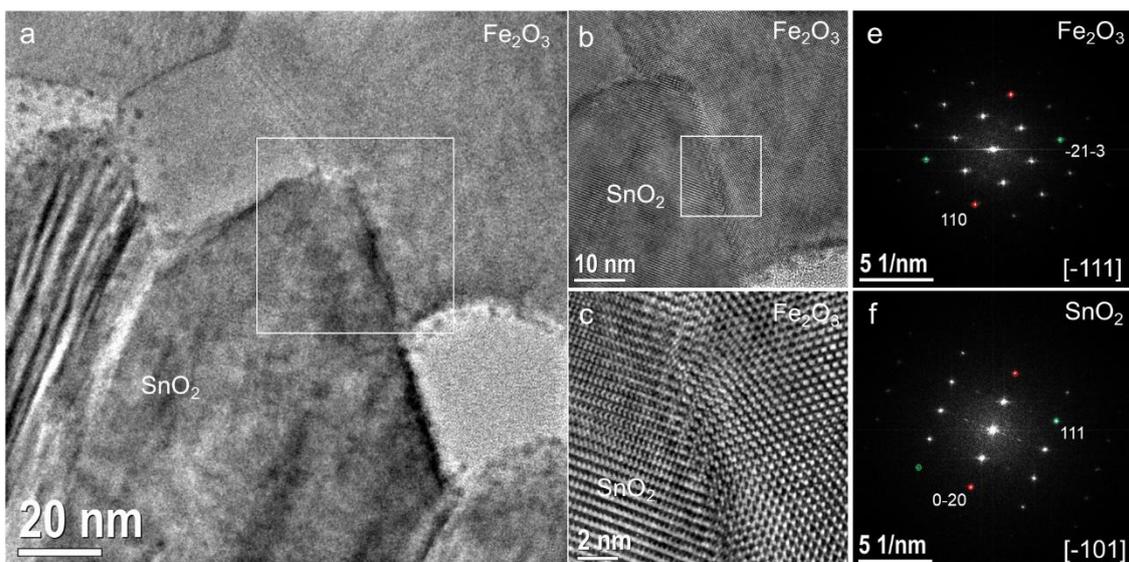


Figura 4.4: Em a) imagem do contato com destaque da interface do lado direito da amostra da hematita padrão. b) Imagem em HRTEM do destaque da imagem a). Em c) Imagem ampliada do destaque da imagem b) com remoção do fundo e melhor contraste da alta resolução. Imagem d) FFT da região da hematita indexada. Em e) FFT da região do FTO indexado.

Este tipo de caracterização das interfaces foi realizado em 7 interfaces de contatos de uma amostra padrão de hematita (sem adição de Zr – chamada de amostra padrão/*pristine*) e 11 interfaces com a amostra do experimento com hematita com a adição de 3% de Zr (chamada de Zr-hematita). Os resultados referentes a indexação dos planos coincidentes entre as estruturas FTO e hematita de cada interface e cálculo do descasamento (equação 2.1), $(\frac{d_{hkl}teórico - d_{hkl}experimental}{d_{hkl}experimental}) * 100$, são apresentados na tabela 4.1 para amostra padrão e tabela 4.2 para os contatos da amostra Zr-hematita. Na tabela 4.1 é apresentado a média do descasamento entre os planos coincidentes de cada interface. As distâncias experimentais dos planos do FTO foram comparadas com os planos experimentais da hematita, resultando assim na quantificação da deformação elástica experimental entre cada plano coincidente. A média da deformação elástica entre planos das estruturas das interfaces da hematita padrão do foi de 1,26% com desvio padrão de 4,00%.

Tabela 4.1: Análise de 7 interfaces SnO₂/α-Fe₂O₃ da amostra padrão, com cálculo do descasamento entre as estruturas para os planos coincidentes.

Amostra Padrão (<i>pristine</i>)					
Interface	SnO₂		α-Fe₂O₃		desajuste
	(hkl)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	%
1	-200	0,233	-1-12	0,248	-6,05
2	111	0,242	10-5	0,249	-2,81
3	-10-1	0,256	-21-2	0,245	4,49
4	111	0,236	-21-3	0,222	6,31
5	0-1-1	0,259	-12-1	0,25	3,60
6	111	0,223	-21-3	0,219	1,83
7	0-11	0,273	11-1	0,269	1,49
Média					1,26
dp (+/-)					4,00

A tabela 4.2 apresenta a média do descasamento (considerando o sentido do descasamento, negativo e positivo) para os 11 planos coincidentes das interfaces da amostra Zr-hematita, ou seja, com a adição de 3% de Zr na síntese da hematita, foi de 0,67% com desvio padrão de 1,82%. Aqui, já vemos que o resultado do descasamento do dispositivo com adição de 3% de Zr representa uma diminuição de quase 2 vezes da média do descasamento em relação à média da amostra padrão. Cabe ressaltar que os valores do descasamento podem ser positivos (alongamento) ou negativos (compressão), logo o resultado da média pode ser distante do desvio padrão, uma vez que a variação dos valores positivos e negativos aumentam a distância da média.

Tabela 4.2: Análise de 11 interfaces SnO₂/α-Fe₂O₃ da amostra Zr-hematita com cálculo do descasamento entre as estruturas para os planos coincidentes.

Amostra Zr-hematita					
Interface	SnO ₂		3% Zr:α-Fe ₂ O ₃		desajuste
	(hkl)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	%
1	-100	0,464	003	0,447	3,80
2	-100	0,464	-211*	0,241	-0,04
3	-200	0,236	-213	0,238	-0,84
4	020	0,233	2-1-3	0,225	3,56
5	01-1	0,262	-114	0,268	-2,24
6	010	0,462	033	0,461	0,22
7	002	0,171	211	0,171	0,00
8	010	0,475	00-3	0,471	0,85
9	120	0,212	021	0,215	-1,40
10	020	0,242	2-2-2	0,238	1,68
11	-1-10	0,341	-10-3	0,335	1,79
Média					0,67
dp (+/-)					1,82
*plano múltiplo de 2 do plano de contato do FTO.					

Outra análise realizada envolve a comparação dos valores teóricos do espaçamento dos planos (hkl) com os valores experimentais indexados, para então mensurar o quão distorcida a malha está em relação aos valores da estrutura reportada em banco de dados. Para esta etapa, foram indexadas as orientações de diferentes planos de interface e comparadas com as mesmas orientações das estruturas do banco de dados, tanto para o SnO₂ quanto para o α-Fe₂O₃, tanto para a mostra padrão como na amostra Zr-hematita. Como foram indexadas poucas interfaces, o número de planos recorrentes foi pequeno. A tabela 4.3 apresenta o cálculo da deformação elástica dos planos (-200) = 0,237 nm e (011) = 0,264 nm para o SnO₂. Foi calculado uma média de 2,49 % com desvio de 0,85 para o experimento com a amostra padrão e uma média de 1,21 % com desvio de 0,84 para o experimento com a amostra Zr-hematita.

Tabela 4.3: Análise dos planos (-200) e (011) do SnO₂ para cálculo da deformação elástica do valor experimental comparado ao valor reportado no banco de dados do ICSD.

Distorção do Sn experimental com o valor teórico				
* Valor teórico d (nm)	SnO ₂ Amostra Padrão		SnO ₂ Amostra 3%Zr	
	Experimental d (nm)	Distorção (%)	Experimental d (nm)	Distorção (%)
0,237	0,233	1,59	0,236	0,30
			0,233	1,59
			0,242	-2,19
0,264	0,256	3,13	0,26	0,76
	0,259	1,93		
	0,273	-3,30		
Média		2,49	Média	1,21
dp (+/-)		0,85	dp (+/-)	0,84

A tabela 4.4 apresenta o cálculo da deformação elástica dos planos (-21-3) = 0,219 nm e (-12-1) = 0,244 nm para o α -Fe₂O₃. Foi calculado uma média de 3,06 % com desvio de 3,98 para o experimento com a amostra padrão e uma média de 4,07 % com desvio de 3,38 para o experimento com a amostra Zr-hematita. Diferente dos resultados das tabelas 4.1; 4.2; e 4.3, o resultado da tabela 4.4 expõe que a deformação elástica média da célula da Zr-hematita foi maior que a amostra com a hematita padrão quando comparadas aos valores teóricos da distância dos planos analisados. Esta diferença na distorção pode estar relacionada com a presença de Zr adicionado, que pode estar difundindo ou segregando na Zr-hematita, causando maior deformação. Um estudo detalhado da incorporação do Zr é apresentado no capítulo V.

 Tabela 4.4: Análise dos planos (-21-3) e (12-1) do α -Fe₂O₃ para cálculo da deformação elástica do valor experimental comparado ao valor reportado no banco de dados do ICSD.

Distorção do Fe experimental com o valor teórico				
* Valor teórico d (nm)	hematita padrão		Zr-hematita	
	Experimental d (nm)	Distorção (%)	Experimental d (nm)	Distorção (%)
0,219	0,222	-1,31	0,238	-7,94
	0,219	0,05	0,225	-2,62
0,245	0,25	-2,00	0,260	1,66
	0,269	-8,92		
Média		3,06	Média	4,07
dp (+/-)		3,98	dp (+/-)	3,38

Os resultados do descasamento experimental (tabela 4.1 e tabela 4.2) mostraram que a média do desajuste é menor nas interfaces da amostra dopada (Zr-hematita). O resultado da distorção da estrutura do FTO (SnO₂) em relação ao banco de dados, na

tabela 4.3 também foi menor para a amostra com a incorporação de 3% de Zr. A partir destes resultados, sugerimos que a adição de 3% de Zr na estrutura da hematita promoveu um relaxamento para melhor ajuste no contato entre as duas estruturas (SnO_2 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), promovendo maiores áreas de contato entre o material fotoanodo (Zr-hematita) com o substrato condutor (FTO)[18], que pode estar favorecendo o transporte de carga gerado pelo fotoanodo durante o processo de *water-splitting*.

4.3 Tensionamento elástico na interface FTO/Zr-hematita

Após identificar que a incorporação de 3% de Zr na síntese da hematita afetou o descasamento dos contatos, uma investigação mais aprofundada sobre uma interface FTO/Zr-hematita foi conduzida usando imagens HRTEM da interface, simulação de imagens HRTEM e medidas do tensionamento da rede cristalina. O conjunto destes resultados nos apresentaram informações referentes às condições estruturais da região de interface, que, além de responder questões científicas deste trabalho, servirão como catálogo para grupos que trabalham com síntese de nanodispositivos aplicados a fotoeletrocatalise e que tenham interesse em uma caracterização detalhada das condições de interface.

De início, usando os resultados do tópico anterior e os resultados aqui apresentados neste tópico, respondemos mais uma questão relacionada a esta pesquisa. Não há formação estrutural de uma fase secundária no substrato, na interface e nem no grão de hematita, ou seja, a análise das imagens HRTEM de diferentes regiões de contato não apresentam formação de outra estrutura cristalina que não seja do FTO e da Zr-hematita. A direção de crescimento do grão Zr-hematita e a sua incompatibilidade com a estrutura da superfície do FTO foram avaliados, possibilitando o cálculo da deformação mecânica da rede cristalina esperado em comparação com a deformação experimental exercida para formação do contato.

A Figura 4.5a apresenta uma imagem HRTEM da interface entre uma face do substrato de FTO e um grão de Zr-hematita. Nesta imagem, são destacadas três regiões: em laranja a região usada como modelo para a elaboração de uma imagem simulada da

mesma interface. As outras duas regiões destacadas em verde e em vermelho mostram as regiões de análise estrutural via imagens de FFT. A indexação cristalográfica de materiais com baixa simetria é complexa e mais bem interpretada com auxílio de simulações HRTEM para identificar o eixo de zona de maneira mais confiável. Como este é o caso da hematita (trigonal/hexagonal), foi importante contar com o recurso da simulação. A Figura 4.5b fornece uma visão ampliada de 1:1,5 da região do destaque laranja na Figura 4.5a, com a indicação do eixo de zona do FTO [100] e da Zr-hematita [011] com a imagem de HRTEM simulada correspondente a apresentada na Figura 4.5c. As Figuras 4.5d-e demonstram as FFTs do FTO (verde) e da Zr-hematita (vermelho), respectivamente, obtidas nas regiões destacadas na Figura 4.5a. A sobreposição das FFTs das Figuras 4.5d-e permite identificar os planos semi-coerentes que formam a interface entre as duas estruturas, apresentado na Figura 4.5f. Foram identificados os planos específicos de contato entre as estruturas, estes são os planos (-200) e (020) da FTO em contato com os planos (-2-2-2) e (100) Zr-hematita, respectivamente, conforme indicado pelas setas na Figura 4.5f. Os desajustes observados entre os planos cristalográficos (-200) FTO e (-2-2-2) Zr-hematita, bem como entre (020) FTO e (100) Zr-hematita, foram de 3,5% e -4,7%, respectivamente. Isso sugere uma discrepância significativa na distância da rede da matriz do substrato FTO e o grão de Zr-hematita crescida.

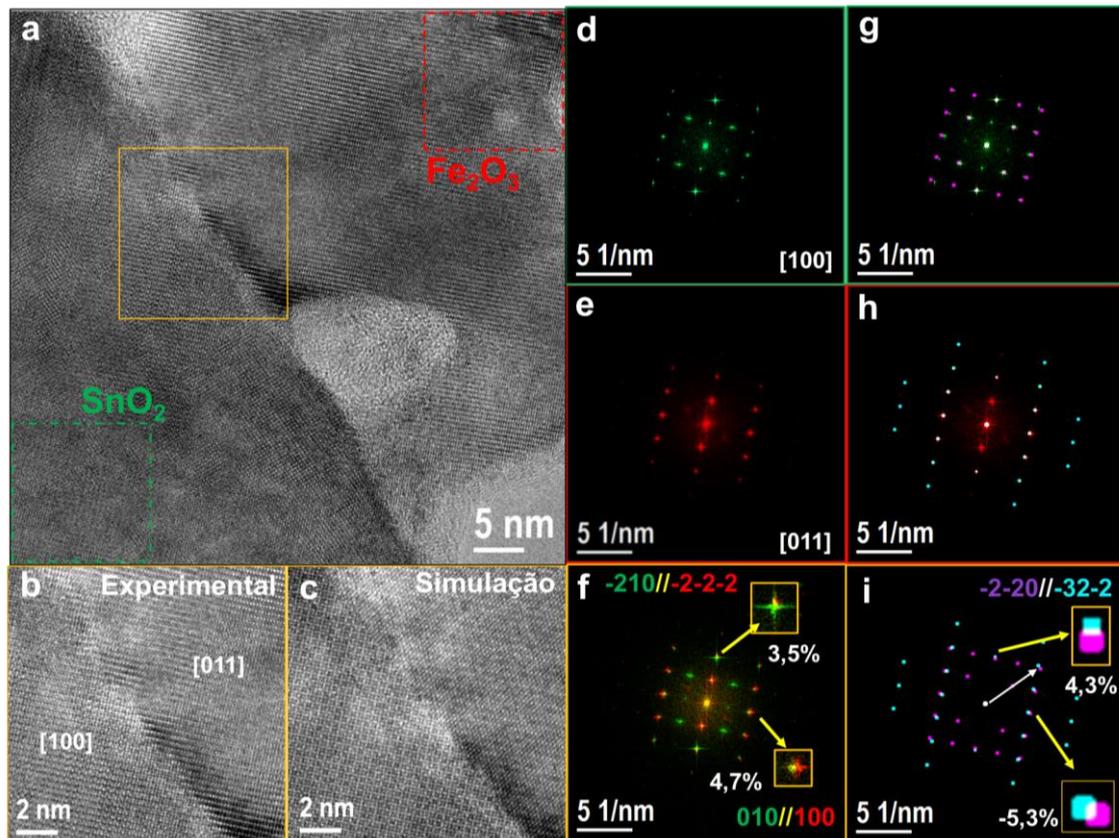


Figura 4.5: Caracterização estrutural de uma região de contato entre FTO/Zr-hematita. a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) da hematita FTO/Zr-hematita. O quadrado laranja indica a região simulada, enquanto os quadrados verde e vermelho indicam as regiões usadas para obter as imagens FFT. b) Visão ampliada do quadrado laranja. c) Imagem HRTEM simulada de b). d) FFT experimental da região do FTO, quadrado verde. e) FFT experimental de hematita da região do quadrado vermelho, f) Sobreposição das FFTs do FTO e Zr-hematita, destaque dos planos que fazem contato para formação da interface. g) sobreposição da FFT teórica e FFT experimental para o FTO. h) FFT teórico para a hematita sobreposta a FFT experimental de Zr-hematita. i) Sobreposição das FFTs teóricos para o FTO e da hematita, destaque para os planos coincidentes na direção de crescimento do grão da Zr-hematita.

Em sequência, a Figura 4.5g compara a FFT experimental deste trabalho com o padrão de difração referente ao FTO, cujo valores obtidos do banco de dados ISCD. Para FTO, foi observado um alongamento de 5,9 % na direção (-200) e uma compressão de 1,2 % na direção (020). A mesma análise foi realizada para a Zr-hematita, apresentada na Figura 4.5h, no qual foi calculado distorção mínima (menos de 0,1%) na direção (-2-2-2), com compressão de 2% na direção (100).

Da mesma maneira que foi elaborado a sobreposição das FFTs da Figura 4.5f, agora os padrões de difração do banco de dados sobrepostos de FTO e da hematita (na mesma rotação cristalográfica e mesmo eixo de zona da imagem experimental) são exibidos na Figura 4.5i. Os valores do banco de dados quando comparados resultaram um desajuste de 4,3% entre (-200) FTO e (-2-2-2) hematita e um desajuste de 5,3% entre (020) FTO e (100) hematita, ou seja, valores esperados do desajuste para que a interface fosse formada entre as duas estruturas. No entanto, foi observado que o desajuste esperado foi diferente do medido na interface, resultando em uma deformação líquida de 1,0%. A diferença no desajuste entre as difrações do banco de dados sugere que o resultado experimental pode ser compensado pela distorção no eixo z (direção ortogonal) ou acúmulo na interface. Além da diferença de valores do desajuste, o sentido em que a tensão estava sendo exercida foi determinado (valor positivo tração, valor negativo compressão, veja Figura 4.5.f) e 4.5.i)). As incompatibilidades ocorreram em direções opostas para o contato dos planos (020)/(100), que no resultado experimental (Figura 4.5f) indica que o plano (020) do FTO sofre alongamento para formar o contato com a Zr-hematita, ao invés de alongar o plano, como medido na figura 4.5i. A soma vetorial dos dois planos de contato na interface entre a face do FTO e o grão da Zr-hematita, resulta no vetor da direção do crescimento do grão de hematita. Para a região analisada na figura 4.5, o eixo de crescimento da Zr-hematita alinha-se com o plano (-32-2), coincidindo com o plano (-2-20) do substrato FTO, conforme indicado pela seta na Figura 4.5i. Novamente, ao comparar os padrões de difração do banco de dados com as FFTs, é identificado que há uma diferença de descasamento entre as estruturas nos planos da direção do crescimento do grão de hematita, que reforça a hipótese da formação de um tensionamento acumulado na interface.

Sabendo da distorção sofrida pela estrutura cristalina para formação da interface heterogênea, foi realizado uma segunda análise complementar da simulação das estruturas do FTO (SnO_2) e da Zr-hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), para assim garantir a real orientação cristalográfica do grão de hematita, porém agora a simulação foi ao lado da interface onde foram obtidas as simulações da Figura 4.5. A Figura 4.6a apresenta a região onde foi selecionado para realizar a simulação do FTO. Na Figura 4.6b é uma combinação da região do destaque da Figura 4.6a e a imagem HRTEM simulada sobreposta a imagem experimental. A imagem simulada foi somada com o sinal de fundo (ruídos, artefatos) da

imagem experimental, para assim representar o mais próximo da situação real da medida. O eixo de zona da face do FTO é o [100].

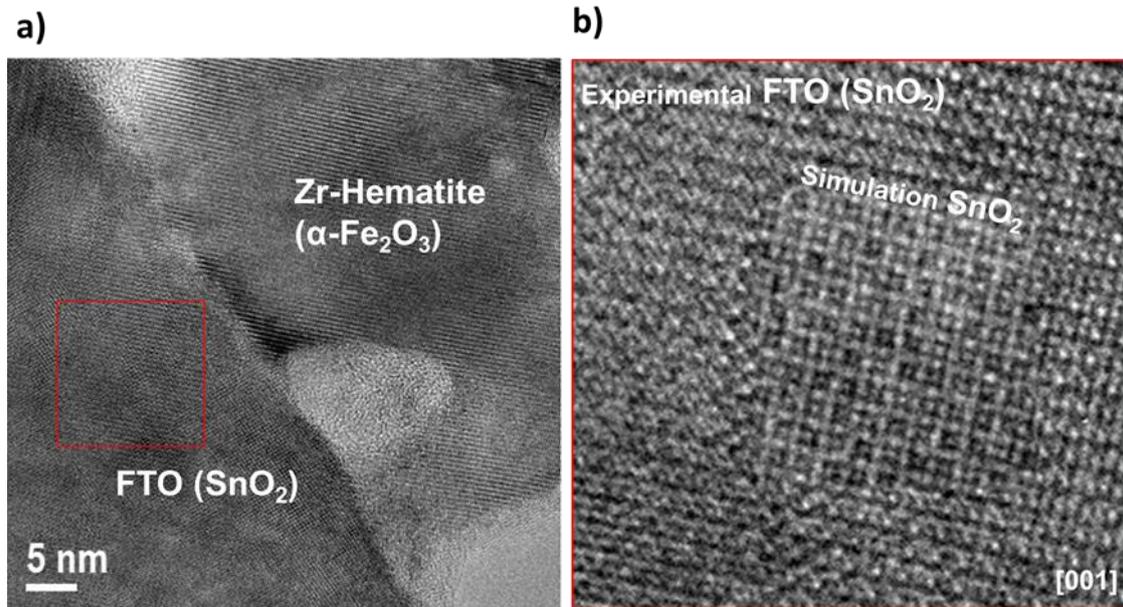


Figura 4.6: a) Imagem HRTEM da região FTO próxima à interface, em vermelho, região onde foi obtida imagem ampliada para SnO_2 . b) Imagem HR ampliada destacada em a) com sobreposição de imagem simulada para SnO_2 no eixo zona [100].

A mesma sistemática foi aplicada em uma região ao lado da interface da Figura 4.5, porém agora a análise foi na estrutura cristalina da Zr-hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), representada na Figura 4.7. A Figura 4.7a apresenta a região onde foi selecionado para realizar a simulação da Zr-hematita. Na Figura 4.7b é uma combinação da região do destaque da Figura 4.7a e a imagem HRTEM simulada sobreposta a imagem experimental. A imagem simulada foi somada com o sinal de fundo (ruídos, artefatos) da imagem experimental, para assim representar o mais próximo da situação real da medida. A indexação inicial via Crystal Box indicou três possíveis eixos de zona na qual havia compatibilidade da FFT com as distâncias entre os planos do bando de dados, os eixos foram: [011], [120] e [111]. A Figura 4.7c apresenta as simulações para os três eixos de zona possíveis. Pela análise visual da similaridade da imagem simulada com a experimental foi identificado que o eixo de zona do grão Zr-hematita é o [011], que quando somado com o sinal de fundo (Figura 4.7b) fica fácil de representar a correta orientação do grão do material fotoanodo.

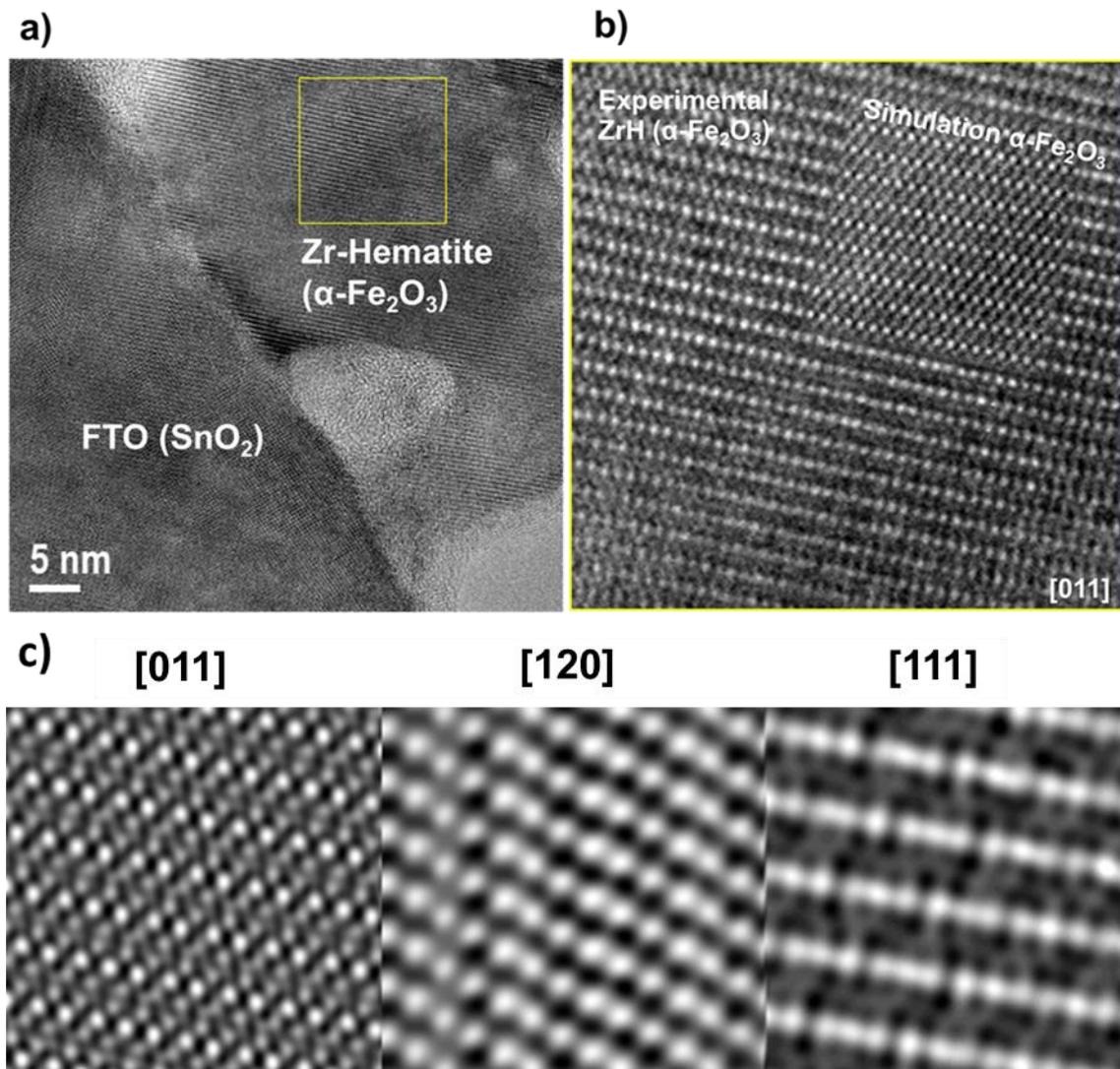


Figura 4.7: Imagem HRTEM da região da hematita próxima à interface, em amarelo a região de destaque. b) Imagem ampliada da região de destaque da micrografia experimental com sobreposição da imagem simulada de HRTEM para hematita no eixo de zona [011]. c) Imagens HRTEM para a hematita nos eixos de zona [110], [120] e [111] simulados pelo JEMS software.

Após realizado a indexação cristalográfica com apoio da simulação de imagens e do cálculo do desajuste entre os planos de contato, o indício de que havia strain acumulado na interface foi estudado. Usando a análise GPA, foram obtidos mapas de campo de deformação em torno da interface entre o FTO e Zr-hematita e apresentados na Figura 4.8. Mapas de tensão ϵ_{xx} e ϵ_{yy} foram construídos para os planos (-200) do FTO e os planos (-2-2-2) Zr-hematita, bem como os planos (020) de o FTO e os planos (100) da hematita Zr (Figura 4.5f). Conforme mostrado no mapa de campo de deformação ϵ_{yy} na Figura 4.8a, a rede Zr-hematita sofreu compressão (azul escuro) em comparação com a

estrutura FTO. Algumas partes do substrato FTO apresentaram um campo de deformação compressivo (azul claro), enquanto outras áreas onde o FTO teve menos contato com o Zr-hematita exibiram alongamento (próximo a 2%). Ao examinar a tensão na direção ϵ_{xx} na Figura 4.8b, a rede Zr-hematita mostrou sinais de tensão compressiva parcial (azul claro, aproximadamente 1%), enquanto a região FTO exibiu alongamento da rede (>4%) em uma porção significativa do substrato. O substrato FTO foi submetido a um desajuste substancial para acomodar o crescimento de Zr-hematita. Esses resultados fornecem uma avaliação quantitativa da tensão dentro do sistema quando uma interface se forma ao longo dessa direção de crescimento. As descobertas destacam um alto acúmulo de tensão na interface (regiões que possuem o destaque em branco), corroborando com as discussões das figuras anteriores. O perfil da tensão próxima a interface (região em destaque branco nas Figuras 4.8a) do tensor ϵ_{yy} é apresentado no gráfico do tensionamento (em %) pela distância (em nm) da Figura 4.8c. A distância medida vai de zero a 16 nm, onde zero é a região inicial de análise sobre o FTO e 16 nm é a distância final da medida, que acaba no grão de Zr-hematita. É visível o aumento do tensionamento em uma região compreendida em aproximadamente 7 nm dentro do perfil medido, usando uma linha tracejada (em vermelho no gráfico da Figura 4.8c e linha tracejada em branco na Figura 4.8a) é possível verificar que os 7 nm em que há maior tensão corresponde exatamente a interface heterogênea. A malha do FTO que estava sofrendo um alongamento estrutural de em média 2% até os 5nm (contando a partir do 0 do gráfico) passa para uma tensão de aproximadamente 4%, ou seja, a malha do FTO sofreu o dobro de tensão para que o contato fosse formado com a Zr-hematita. Já para a Zr-hematita, vemos que a malha do grão sofre em média -1,5% de tensionamento de compressão (de 10.5 a 16 nm) enquanto na região mais próxima da interface (abaixo dos 10.5 nm) há um acúmulo de tensão de compressão no valor de -4% aproximadamente. Novamente, vemos que a tensão exercida sobre a malha quase dobra para que haja a formação do contato com o FTO.

Ao realizar a análise do perfil da tensão para o tensor ϵ_{xx} , da Figura 4.8d, vemos que para a mesma região de análise (destacado em branco na Figura 4.8b) não há claramente um acúmulo de tensão na região de interface, que compreendia os 7 nm de distância.

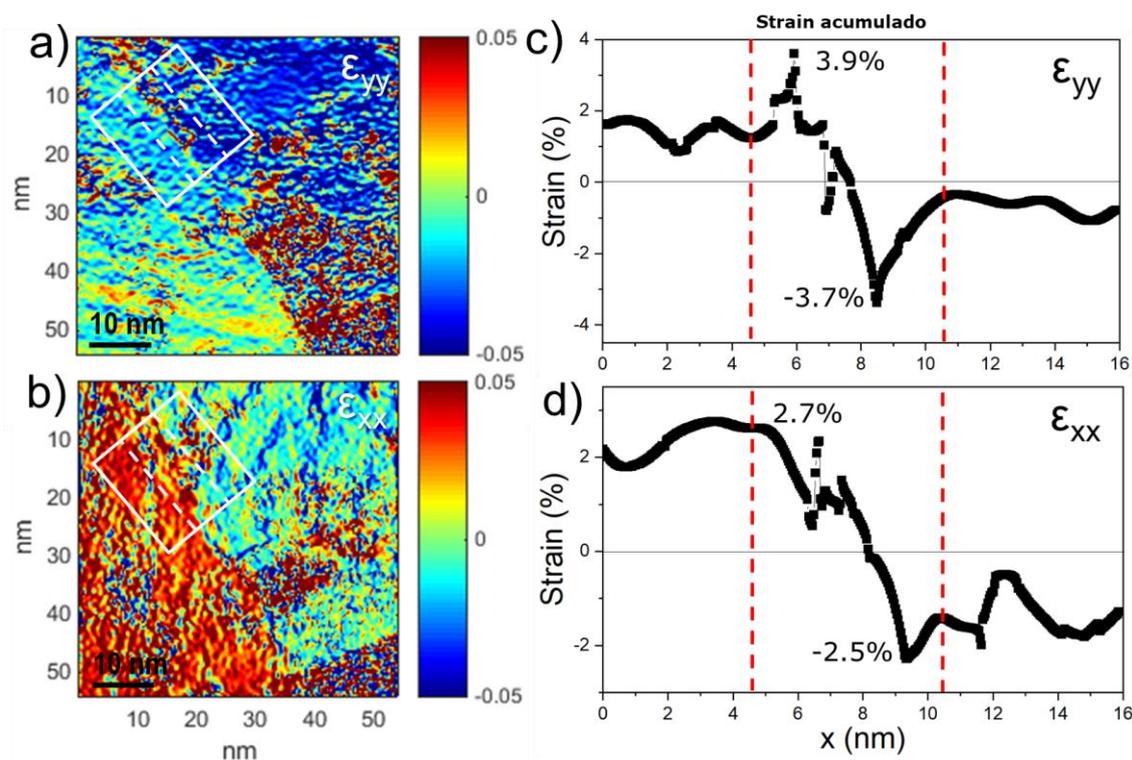


Figura 4.8: (a) e (b) Mapa GPA da tensão em ϵ_{yy} e ϵ_{xx} , respectivamente. (c) plotagem do perfil do vetor tensor ϵ_{yy} na interface (destaque branco no mapa (a)). Em (d), o mapa do perfil do vetor tensor ϵ_{xx} na interface (destaque branco no mapa da Figura (b)). As linhas pontilhadas em vermelho nos perfis c) e d) destacam a região da interface do contato entre FTO e Zr-Hematita.

A média do tensionamento ao longo da malha do FTO é de 2.5% no sentido de alongamento da estrutura, enquanto para a Zr-hematita houve um tensionamento de compressão de aproximadamente -2% em média. Estes resultados mostram que o sistema acumula tensão na interface, que há um acúmulo de tensão maior na direção do tensor ϵ_{yy} , relacionado aos planos (020) do FTO com o plano (100) da Zr-hematita.

A presença de tensão em materiais em nanoescala, pode ser relacionada com a presença de defeitos, uma vez que um sistema nanoestruturado pode emitir defeitos para relaxar a tensão da malha estrutural [19–21]. Devido ao tensionamento acumulado na interface, foi realizado um estudo sobre a formação de defeitos nesta região. A Figura 4.9a ilustra a máscara dos planos em contato: (-200) para FTO e (-2-2-2) para Zr-hematita, identificado no destaque com a FFT da imagem. Foi observado que na região de interface, delimitada pelas linhas em vermelho, revelaram que havia uma concentração de defeitos de discordâncias, defeito comum de ocorrer no alívio de tensão em casos de desajuste na

estrutura. As discordâncias são apontadas pelas setas em vermelho, uma janela em vermelho destaca uma ampliação que evidencia uma discordância formada. A Figura 4.9b representa a máscara de defeito para os planos de contato de (020) FTO e (100) Zr-hematita, identificado no destaque com a FFT da imagem. A região aqui foi delimitada pelas linhas em verde, as setas em verde indicam as discordâncias formadas na interface, na direção da tensão ε_{yy} . Uma janela em verde destaca uma ampliação da imagem que evidencia uma discordância formada.

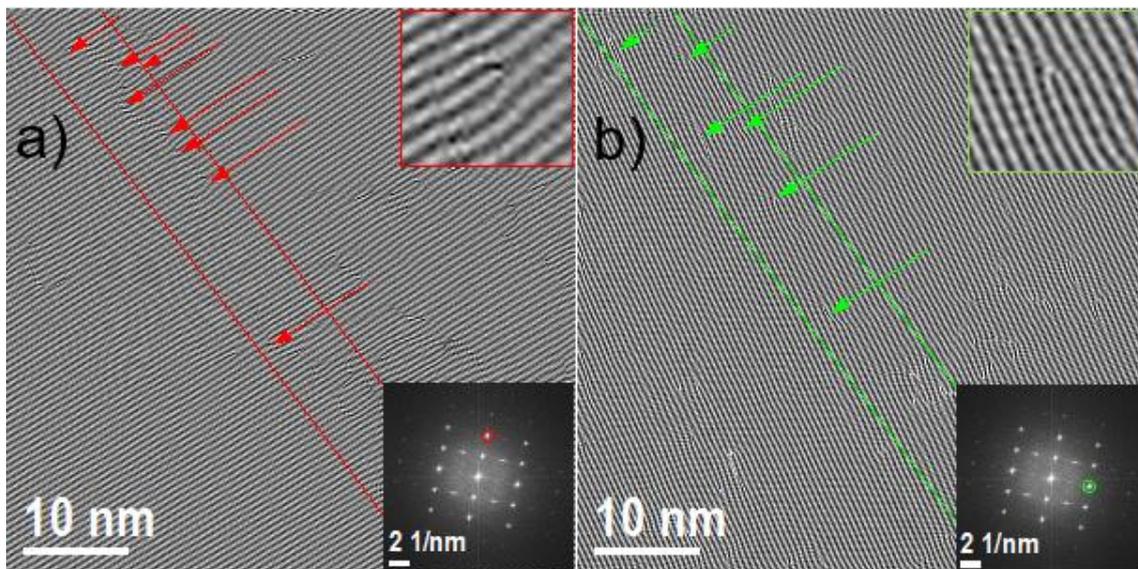


Figura 4.9: Imagens HRTEM filtradas usando uma máscara para destacar os defeitos de deslocamento. Linhas vermelhas e verdes indicam a região da interface. As setas destacam a posição do defeito de deslocamento e uma região com defeito é ampliada (parte superior direita). a) o círculo vermelho em FFT corresponde ao plano (-210) do FTO e (-2-2-2) do Zr-Hematita, que foram usados como máscara. b) O círculo verde em FFT destaca o plano (010) de FTO e (100) plano de Zr-Hematita usado como máscara. Esses planos são os mesmos usados nas análises GPA. A maioria dos defeitos de deslocamento fora da região de interface está em pares (em ambas as direções), diminuindo a deformação gerada pelos defeitos.

A análise de defeitos revelou que a matriz possui menor densidade de defeitos quando comparada com a concentração de defeitos na interface, composta principalmente de discordâncias, em uma região que abrange 7 nm. Assim como a presença de defeitos pode ser relacionada com trapeamento de carga [22], problema nas regiões de superfície do material fotocatalisador, o acúmulo de tensionamento na interface pode estar correlacionado com o transporte de carga do material fotocatalítico para o substrato, pois

a maior intercalação de deformação elástica entre as duas estruturas pode facilitar transporte de carga mais eficaz [16,19,23–27]. Em semicondutores, foi observada uma correlação entre tensão (tração e compressão) nos planos cristalinos e a variação subsequente no transporte de carga [16,17,28,29]. Essa variação de condutância é atribuída à alteração na massa efetiva dos elétrons de condução, relacionada à curvatura da superfície de energia de Fermi [30]. Portanto, ao identificar o acúmulo de deformação na interface, possibilitamos a discussão do potencial influência do tensionamento acumulado na interface para o transporte de carga de dispositivos aplicados a fotoeletrocatalise heterogênea e o seu impacto local no *band gap* das regiões interfaciais.

4.4 Correlação do tensionamento elástico na interface do FTO com a Zr-hematita na face trigonal e hexagonal da estrutura

Após obter os resultados referentes ao tensionamento da interface do FTO/Zr-hematita, a pergunta sobre a correlação do tensionamento acumulado na interface com as diferentes facetas de contato da heteroestrutura foi levantada. A Figura 4.10 apresenta uma região de contato em que foram identificadas duas facetas diferentes de FTO sobre as quais cresceram dois grãos de Zr-hematita, um com orientação hexagonal e outro na orientação trigonal (As diferenças das facetas são apresentadas no cap II). A combinação estrutural deste contato foi usada para estudarmos se há alguma correlação entre a face exposta do substrato de FTO com a orientação de crescimento do grão de Zr-hematita e o acúmulo de tensionamento na interface de contato.

A Figura 4.10.a) exibe a imagem em alta resolução do contato com as quatro fronteiras de grãos, delimitando as interfaces entre os grãos de FTO (linha verde FTO-01 e linha azul FTO-02) com os grãos de Zr-hematita (linha vermelha Zr-hematita-01 e linha laranja Zr-hematita-02). Para cada grão foi obtida uma imagem da transformada FFT, destacadas pelas janelas na cor correspondente. A FFT do grão de Zr-hematita-01 (vermelho) é apresentada na Figura 4.10.b), a imagem da transformada revela que o grão exibe uma faceta hexagonal, no eixo de zona indexado como [001]. Este grão está formando interface com o grão FTO-01, apresentado na Figura 4.10.c), cuja orientação

tetragonal foi indexada no eixo de zona [110]. O segundo grão da Zr-hematita, apresentado na Figura 4.10.d) possui orientação cristalográfica indexada no eixo de zona [122], indicando um crescimento ao longo do eixo trigonal da fase. Este crescimento do segundo grão foi sobre a faceta tetragonal do FTO no eixo de zona [010], como mostrado na Figura 4.10.e).

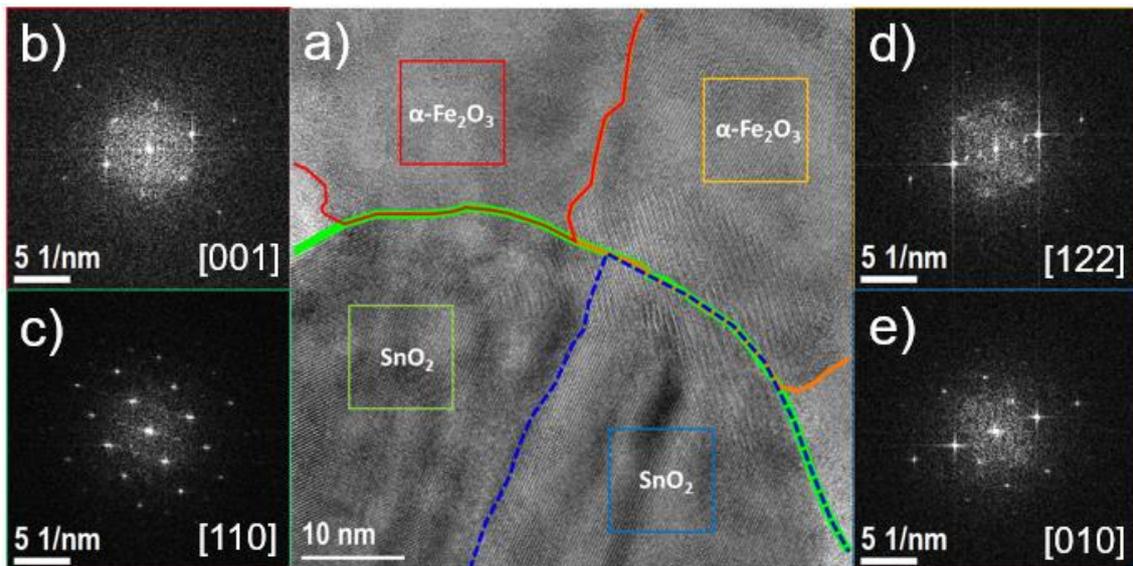


Figura 4.10: Em a) Imagem HRTEM de um contato entre grãos de FTO e Zr-hematita, delimitadas por linhas coloridas para identificação de cada grão, vermelho (grão Zr-hematita-01), laranja (grão Zr-hematita-02), verde (grão FTO-01) e azul (grão FTO-02). Em sequência é exibido as FFTs correspondentes a cada grão indexado, b) Zr-hematita [001], c) FTO [110], d) Zr-hematita [122] e e) FTO [010].

Dada a complexidade cristalográfica desta região de análise da Figura 4.10.a), a simulação de imagens HRTEM novamente se destacou como fundamental na indexação dos grãos destas interfaces heterogêneas. Usando os recursos possíveis para simulação de imagens via JEMS software, foram elaborados conjuntos de imagens com variação dos parâmetros de espessura e *defocus* do microscópio (JEOL JEM2100F) para além de identificar o eixo de zona de cada grão da imagem, também determinar qual a espessura da amostra, ao qual possui aproximadamente 13 nm, visto que a espessura foi dada pela média de espessura calculada para cada grão da imagem 4.10.a). O conjunto de imagens simuladas usadas nesta análise estão disponíveis no ANEXO I desta tese.

Ao indexar cada grão do contato estudado, foi elaborado a Figura 4.11 com a combinação entre as imagens HRTEM experimentais com as imagens HRTEM simuladas, validando o processo de indexação cristalográfica. A Figura 4.11.a-b) apresentam uma imagem experimental ampliada para os grãos de Zr-hematita com suas respectivas imagens simuladas (destacadas pelas setas em preto) nos eixos de zona [001] com face hexagonal e [122] com face trigonal. Devido a baixa simetria da estrutura da Zr-hematita, foram usadas imagens com maior ampliação e aplicado uma rotação para que os planos principais ficassem alinhados no eixo y da imagem, facilitando o processo de sobreposição com as imagens simuladas. As imagens dos grãos de FTO são apresentadas na Figura 4.11c-d), às quais foram sobrepostas as imagens simuladas para os eixos de zona [110] e [010] respectivamente. Foram usadas imagens ampliadas da imagem original (Figura 4.10), porém em menor magnificação que as imagens usadas da Figura 4.11a-b). As imagens experimentais dos grãos do FTO não foram rotacionadas, pois sua simetria permite que o esquadro para sobreposição da imagem simulada seja facilitado. As regiões simuladas (indicadas pelas setas em preto) foram adequadas para as áreas próximas da posição no grão, pois é visível qual há distorção do FTO, fazendo que o contraste seja diferente em regiões próximas da área simulada, no entanto, cabe salientar que o grão possui a mesma orientação cristalina, o que muda é seu contraste devido à altura da amostra em relação ao foco do microscópio.

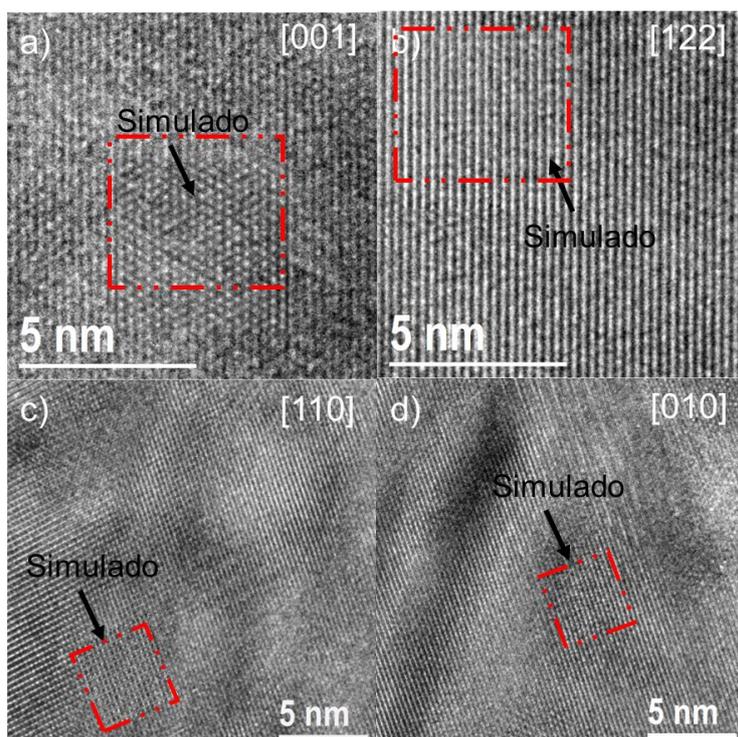


Figura 4.11: a) Simulação hematita hexagonal [001] sobre imagem real da Zr-hematita no mesmo eixo de zona. b) a) Simulação hematita trigonal [122] sobre imagem real da Zr-hematita no mesmo eixo de zona. c) Simulação do FTO tetragonal [110] sobre imagem real do FTO e em d) Simulação do FTO tetragonal [010] sobre imagem real do FTO.

A Figura 4.12 apresenta o estudo do tensionamento para a interface entre as diferentes orientações dos grãos da Zr-hematita, hexagonal e trigonal. Foram obtidos os mapas GPA para os tensores ϵ_{yy} e ϵ_{xx} e o perfil do tensionamento na região de interface. O mapa da tensão ϵ_{yy} da Figura 4.12.a) apresenta uma diferença de tensão global entre os grãos do FTO (sentido de alongamento) e de compressão na malha dos grãos de Zr-hematita. Ao elaborar o perfil do tensionamento nas regiões de interface do FTO/Zr-hematita hexagonal e FTO/hematita trigonal foi possível perceber a diferença do tensionamento entre as duas interfaces heterogêneas. O perfil mensurado do tensionamento (em %) pela distância (nm) ao longo da interface vai de 0 a 20 nm, onde zero é o início do perfil a partir da Zr-hematita em direção ao FTO. O perfil do tensionamento do FTO com a face hexagonal da Zr-hematita (perfil azul) não apresenta tensionamento acumulado na região da interface (área com distância de 5 nm, destacada no gráfico com o plano de fundo verde) quando comparada com o perfil de tensionamento do FTO com a face trigonal do grão da Zr-hematita (perfil vermelho) que visivelmente

apresenta sinal de tensionamento acumulado na interface. O tensionamento acumulado na interface do perfil em vermelho é de -6 % (compressão) da face trigonal do Zr-hematita e de 6 % (alongamento) da malha do FTO, sendo que a média do tensionamento da rede é de -4 % (FTO) e 4 % (Zr-hematita), logo a real tensão acumulada na interface é de -2 % e 2 %. Uma observação importante é de que a rede cristalina do grão da Zr-hematita hexagonal possui uma tensão média (aproximadamente -1 % e 1 %) menor do que a medida na face trigonal (aproximadamente -4 % e 4 %), ou seja, toda malha do grão trigonal é 3 vezes mais tensionada que o grão hexagonal.

A análise do tensionamento do tensor ϵ_{xx} da Figura 4.12.b) apresenta resultado similar ao observado na Figura 4.12.a). O mapa GPA do tensor da Figura 4.12.b) ilustra a tensão de compressão do substrato FTO (em verde) e uma tensão de alongamento dos grãos de Zr-hematita (em vermelho). Novamente, o mapa do GPA não apresenta uma distinção visual bem definida do tensionamento acumulado entre as diferentes interfaces já identificadas na imagem. Somente com o gráfico do perfil do tensionamento das regiões destacadas em branco no mapa GPA que é possível perceber visualmente a diferença do tensionamento na região de interface. O perfil do tensionamento da Figura 4.12.b) revela que apesar da média do tensionamento na malha entre os grãos de Zr-hematita com face hexagonal e com face trigonal serem muito próximas, a interface do FTO com a face trigonal da Zr-hematita possui tensionamento acumulado, enquanto não é observado tensionamento acumulado na interface do FTO com a Zr-hematita hexagonal. Aqui evidenciamos que claramente há uma correlação de tensionamento conforme a face de crescimento do grão de Zr-hematita.

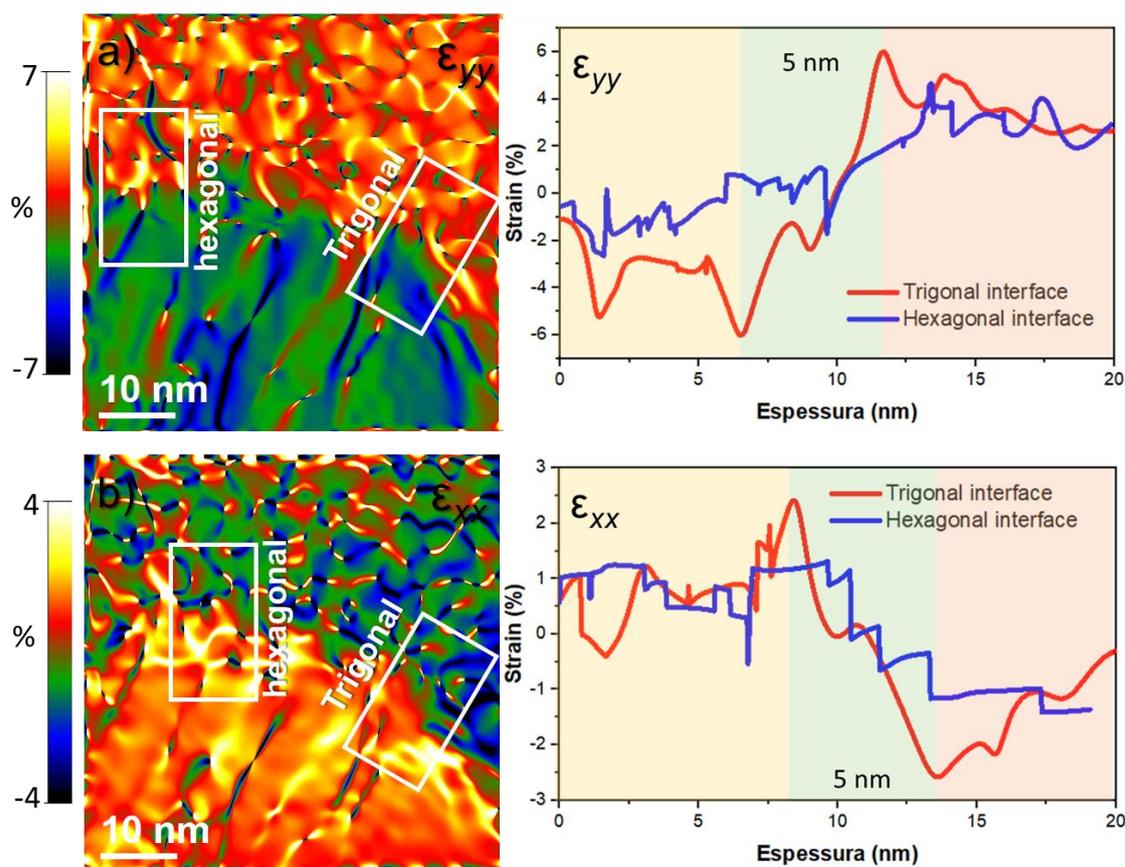


Figura 4.12: Em a) mapa GPA do tensionamento do tensor ϵ_{yy} para as interfaces com a Zr-hematita na orientação hexagonal e trigonal, ao lado o perfil do tensionamento para os dois tipos de interface. Em b) mapa GPA do tensionamento do tensor ϵ_{xx} para as interfaces com a Zr-hematita na orientação hexagonal e trigonal, ao lado o perfil do tensionamento para os dois tipos de interface.

Esta descoberta sobre o acúmulo de tensionamento na interface e que ela tem relação com a orientação entre os grãos que fazem contato abre discussão sobre o quão conhecemos as questões estruturais entre interfaces heterogêneas de dispositivos aplicados a fotoeletrocatalise e quais são os seus impactos no desempenho do dispositivo como um todo. A primeira questão em aberto após estes resultados é sobre “qual seria o melhor tipo de contato para favorecer o transporte de carga do dispositivo?” contatos com crescimento de Zr-hematita com facetas trigonais ou hexagonais? A uma correlação de energia de superfície dessas facetas? E estas condições estariam relacionadas com a presença de Zr adicionado a síntese? Há Zr segregado nas duas interfaces ou há uma segregação preferencial?

Todas estas questões ainda precisam ser respondidas, no entanto, no próximo capítulo usamos a microscopia eletrônica de transmissão em conjunto com técnicas espectroscópicas acopladas ao microscópio para respondermos se há presença de Zr em diferentes interfaces de FTO com Zr-hematita, além de aprofundarmos nosso conhecimento sobre estas interfaces via caracterização química e de estado eletrônico.

Referências

- [1] M. Liao, P. Nicolini, L. Du, J. Yuan, S. Wang, H. Yu, J. Tang, P. Cheng, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Gu, V.E.P. Claerbout, A. Silva, D. Kramer, T. Polcar, R. Yang, D. Shi, G. Zhang, Ultra-low friction and edge-pinning effect in large-lattice-mismatch van der Waals heterostructures, *Nat. Mater.* 21 (2022) 47–53. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01058-4>.
- [2] M. Xiong, W. Zou, K. Fan, C. Qin, S. Li, L. Fei, J. Jiang, H. Huang, L. Shen, F. Gao, A.K.Y. Jen, K. Yao, Tailoring Phase Purity in the 2D/3D Perovskite Heterostructures Using Lattice Mismatch, *ACS Energy Lett.* 7 (2022) 550–559. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c02580>.
- [3] K.C. Bedin, B. Mouriño, I. Rodríguez-Gutiérrez, J.B.S. Junior, G.T. dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, L. Vayssieres, F.L. Souza, Solution chemistry back-contact FTO/hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 1247–1257. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63973-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63973-6).
- [4] Y. Zhang, W. Si, Y. Jia, P. Yu, R. Yu, J. Zhu, Controlling Strain Relaxation by Interface Design in Highly Lattice-Mismatched Heterostructure, *Nano Lett.* 21 (2021) 6867–6874. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01938>.
- [5] F. Luo, Q. Liu, J. Huang, H. Xiao, Z. Gao, W. Ge, F. Gao, Y. Wang, C. Wang, Effects of lattice strain on hydrogen diffusion, trapping and escape in bcc iron from ab-initio calculations, *Int. J. Hydrogen Energy.* 48 (2023) 8198–8215. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.206>.
- [6] J.H. Lee, L. Fang, E. Vlahos, X. Ke, Y.W. Jung, L.F. Kourkoutis, J.W. Kim, P.J. Ryan, T. Heeg, M. Roeckerath, V. Goian, M. Bernhagen, R. Uecker, P.C. Hammel, K.M. Rabe, S. Kamba, J. Schubert, J.W. Freeland, D.A. Muller, C.J. Fennie, P. Schiffer, V. Gopalan, E. Johnston-Halperin, D.G. Schlom, A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling, *Nature.* 466 (2010) 954–958. <https://doi.org/10.1038/nature09331>.
- [7] X. Zhao, F. Zhao, Y. Qi, J. Zhang, W. Wang, X. Lu, C. Zhang, F. Wu, M. Wang, T. Wang, Nanoscale analysis of the interface structure and strain of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}/\text{LaAlO}_3$ heterogeneous system, *J. Alloys Compd.* 948 (2023) 169734. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169734>.

- [8] L.Y. Wang, C.B. Yao, X. Wang, Z.M. Wang, C.H. Jiang, H.T. Yin, Strain and interface engineering of MoS₂ nanosheets decorated with Ag nanoparticles and its light-matter coupling in photoexcitation, *Opt. Laser Technol.* 165 (2023) 109592. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109592>.
- [9] H. Chen, C. Tan, K. Zhang, W. Zhao, X. Tian, Y. Huang, Enhanced photocatalytic performance of ZnO monolayer for water splitting via biaxial strain and external electric field, *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 1064–1071. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.105>.
- [10] H.Y. Liu, C.L. Yang, M.S. Wang, X.G. Ma, Two-dimensional BiP3 with high carrier mobility and moderate band gap for hydrogen generation from water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 501 (2020) 144263. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144263>.
- [11] B.A. Yusuf, W. Yaseen, M. Xie, R.S. Zayyan, A.I. Muhammad, R. Nankya, J. Xie, Y. Xu, Recent advances in understanding and design of efficient hydrogen evolution electrocatalysts for water splitting: A comprehensive review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 311 (2023) 102811. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102811>.
- [12] N.A. Kamaruzaman, W.M.K.W.M. Zin, K.H. Kamarudin, N.M. Saleh, F. Yusoff, Recent advances in transition metals-based materials as electrocatalysts for water splitting, *Int. J. Electrochem. Sci.* 18 (2023) 100187. <https://doi.org/10.1016/J.IJOES.2023.100187>.
- [13] Z.H. Yan, Y. Zhang, H. Qiao, L. Duan, L. Ni, Strain engineering the electronic properties of the type-II CdO/MoS₂ van der Waals heterostructure, *Thin Solid Films.* 764 (2023) 139626. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139626>.
- [14] Y. Su, H. Wang, S. Wang, L. Hao, B. Fang, M. Wan, Q. Chen, K. He, J. Zhang, Q. Wang, The electronic, optical and water splitting properties in two-dimensional hematite Fe₂O₃ semiconductors with uniaxial, biaxial strain studied by first principles, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 149 (2023) 115667. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2023.115667>.
- [15] M. Luysberg, D. Kirch, H. Trinkaus, B. Holländer, S. Lenk, S. Mantl, H.J. Herzog, T. Hackbarth, P.F.P. Fichtner, Effect of helium ion implantation and annealing on the relaxation behavior of pseudomorphic Si_{1-x}Ge_x buffer layers on Si (100) substrates, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4290–4295. <https://doi.org/10.1063/1.1504496>.
- [16] B. Holländer, S. Mantl, S. Lenk, H. Trinkaus, D. Kirch, M. Luysberg, T. Hackbarth, H.J. Herzog, P.F.P. Fichtner, Strain relaxation of He⁺ implanted, pseudomorphic Si_{1-x}Ge_x layers on Si (100), *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.* 696 (2002) 75–80. <https://doi.org/10.1557/proc-696-n3.17>.
- [17] B. Holländer, D. Buca, M. Mörschbacher, S. Lenk, S. Mantl, H.J. Herzog, T. Hackbarth, R. Loo, M. Caymax, P.F.P. Fichtner, Strain relaxation of pseudomorphic Si_{1-x}Ge_x/Si (100) heterostructures after Si⁺ ion implantation, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 1745–1747. <https://doi.org/10.1063/1.1765851>.

- [18] K.C. Bedin, B. Mouriño, I. Rodríguez-Gutiérrez, J.B.S. Junior, G.T. dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, L. Vayssieres, F.L. Souza, Solution chemistry back-contact FTO/hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 1247–1257. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63973-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63973-6).
- [19] Y. Zhu, C. Ophus, J. Ciston, H. Wang, Interface lattice displacement measurement to 1 pm by geometric phase analysis on aberration-corrected HAADF STEM images, *Acta Mater.* 61 (2013) 5646–5663. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.006>.
- [20] I.J. Beyerlein, M.J. Demkowicz, A. Misra, B.P. Uberuaga, Defect-interface interactions, *Prog. Mater. Sci.* 74 (2015) 125–210. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.001>.
- [21] D. Verma, P. Kumar, S. Mukherjee, D. Thakur, C.V. Singh, V. Balakrishnan, Interplay between Thermal Stress and Interface Binding on Fracture of WS₂ Monolayer with Triangular Voids, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14 (2022) 16876–16884. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c00901>.
- [22] H. Jin, E. Debroye, M. Keshavarz, I.G. Scheblykin, M.B.J. Roeffaers, J. Hofkens, J.A. Steele, It's a trap! on the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites, *Mater. Horizons.* 7 (2020) 397–410. <https://doi.org/10.1039/c9mh00500e>.
- [23] A. Chen, Q. Su, H. Han, E. Enriquez, Q. Jia, Metal Oxide Nanocomposites: A Perspective from Strain, Defect, and Interface, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–30. <https://doi.org/10.1002/adma.201803241>.
- [24] P.S. Shinde, G.H. Go, W.J. Lee, Facile growth of hierarchical hematite (α -Fe₂O₃) nanopetals on FTO by pulse reverse electrodeposition for photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10469–10471. <https://doi.org/10.1039/c2jm31254a>.
- [25] C. Korte, N. Schichtel, D. Hesse, J. Janek, Influence of interface structure on mass transport in phase boundaries between different ionic materials: Experimental studies and formal considerations, *Monatshefte Fur Chemie.* 140 (2009) 1069–1080. <https://doi.org/10.1007/s00706-009-0125-7>.
- [26] W. Meng, K. Zhang, A. Osvet, J. Zhang, W. Gruber, K. Forberich, B. Meyer, W. Heiss, T. Unruh, N. Li, C.J. Brabec, Revealing the strain-associated physical mechanisms impacting the performance and stability of perovskite solar cells, *Joule.* 6 (2022) 458–475. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.01.011>.
- [27] T. Hackbarth, H.J. Herzog, F. Rinaldi, T. Soares, B. Holländer, S. Mantl, M. Luysberg, P.F.P. Fichtner, High frequency n-type MODFETs on ultra-thin virtual SiGe substrates, *Solid. State. Electron.* 47 (2003) 1179–1182. [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(03\)00035-2](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(03)00035-2).
- [28] S.. Maiti, C.K; Chakrabarti, N.B; Ray, Strained Silicon Heterostructures: materials and devices, *The Institution of Electrical Engineers*, 2001.

<https://doi.org/10.1049/pbcs012e>.

- [29] H. Shu, X.H. Niu, X.J. Ding, Y. Wang, Effects of strain and surface modification on stability, electronic and optical properties of GaN monolayer, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 475–481. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.171>.
- [30] A. Agresti, A. Pazniak, S. Pescetelli, A. Di Vito, D. Rossi, A. Pecchia, M. Auf der Maur, A. Liedl, R. Larciprete, D. V. Kuznetsov, D. Saranin, A. Di Carlo, Titanium-carbide MXenes for work function and interface engineering in perovskite solar cells, *Nat. Mater.* 18 (2019) 1228–1234. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0478>

5 Caracterização espectroscópica de interfaces heterogêneas

5.1 Introdução

Além de entender as condições estruturais dos dispositivos aplicados a catálise/fotocatálise/fotoeletrocatalise, entender as condições química e eletrônicas são fundamentais na compreensão da cinética que leva a eficiência destes dispositivos. No caso de dispositivos que requerem deposições de multicamadas, ou qualquer tipo de incorporação de diferentes elementos, como é o caso da incorporação de Zr^{4+} e Ni^{2+} para este trabalho, é preciso contar não só apenas com caracterizações eletroquímicas que provam a eficiência global do fotoanodo [1], mas também com diferentes técnicas que possibilitem a identificação espacial de onde estes elementos foram incorporados no dispositivo, escopo deste trabalho [2]. A ideia é permitir uma discussão para explicar como cada elemento adicionado está sendo empregado no fotoanodo e que contribuição ele pode estar promovendo para a melhor eficiência. Assim, as condições químicas e de estado eletrônico são fundamentais no entendimento da formação de heteroestruturas em nanoescala [3,4]. Quanto menor a escala da heteroestrutura, maior a importância do uso de técnicas espectroscópicas acopladas em um microscópio, que possibilitem uma visão espacial da superfície, das interfaces e do *bulk*. As principais técnicas utilizadas acopladas em microscópios são as espectroscopias de EDS e EELS, que acopladas em microscópios avançados permite medidas com resolução atômica [5–7].

A quantificação elementar, muitas vezes usada por espectroscopia de EDS, resolve questões científicas sobre rotas químicas e métodos de síntese que visem responder casos de dopagem [8], segregação [9], formação de defeitos [10,11] formação de camadas em interfaces [12] e superfícies [13]. A espectroscopia EELS se apresenta como uma técnica mais sofisticada, que além de realizar a análise elementar, permite estudar o estado de ligação, oxidação e até mesmo mudanças de estruturas (usando técnicas ao qual permite comparar com espectros característicos) [14–17], apenas usando

a região de sinal de *core loss*, abrindo um gama ainda maior se usado o sinal de *low loss* e *zero loss peak*. (plasmônica, constante dielétrica, *bandgap*, éxcitons, fônons) [18].

Neste capítulo, são apresentados resultados das condições químicas e de estado eletrônico em regiões interfaciais do contato entre o material fotoeletrocatalítico (Zr-hematita) com o substrato condutor FTO (SnO_2), além das condições de superfície deste dispositivo que possui a adição do Ni^{2+} via eletrodeposição. As medidas foram realizadas no modo STEM com os detectores de EELS e EDS medindo simultaneamente, garantindo a análise de raio-X e do *Energy Loss* para uma mesma região, em um mesmo *pixel size* e com menos danos na amostra. A primeira questão a ser respondida foi identificar “onde o Zr^{4+} e o Ni^{2+} estavam sendo incorporados no dispositivo?”, dada a importância da incorporação destes elementos e da engenharia de interfaces aplicada durante a síntese, que resultou na melhor eficiência do dispositivo.

Em seguida, um estudo mais detalhado de espectroscopia EELS na região do *Core Loss*, revelou que o estado eletrônico do Sn^{4+} do (SnO_2) muda para Sn^{2+} nas regiões mais finas e de contato com a Zr-hematita, de mesmo modo que o Fe^{3+} da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) muda para o estado Fe^{2+} nas regiões de interface com o FTO e nas regiões de superfície dos grãos. Este estudo possibilitou identificar a formação da interface de contato, com 2,5 nm de uma mistura SnFeO_x .

A correlação da segregação de Zr^{4+} em interfaces formadas com diferentes facetas dos grãos foi estudada. Estes resultados permitiram uma discussão ampla da relação estrutural com a cinética de formação do dispositivo, favorecendo o entendimento sobre alguns aspectos que podem ser cruciais para a melhoria da eficiência no *water splitting*.

A metodologia aplicada nesta tese, principalmente deste capítulo, também foi aplicada para colaborar no desenvolvimento de outros dispositivos na área de energia, como fotoeletrocatalisador com segregação de Hf^{4+} e dopagem de Ga^{2+} [19], adição de Nb em hematita [20], estudar impactos da difusão de elementos do substrato para o fotoanodo de hematita [21], deposição bimetálica de FeMnO_x e FeNiO_x para atuação como co-catalisador em partículas de W dopada com BiVO_4 para evolução fotocatalítica do O_2 e na pirolise de papel sulfite para formação de uma camada condutora pela grafitação do papel [14].

5.2 Quantificação elementar

A compreensão do ambiente químico na região de superfície e de interface em um contato de FTO/Zr-hematita/FeNiO_x foram analisadas por mapas espectrais do sinal de EDS e EELS para os elementos Fe, Sn, O, Zr e Ni. A figura 5.1 apresenta a caracterização elementar da região de contato do substrato do FTO com a hematita já com Ni e Zr adicionados. A figura 5.1.a) mostra a imagem STEM-HAADF da região do contato, no qual a hematita formou uma espessura de aproximadamente 100 nm, com uma característica porosa com espaçamento de tamanho médio de 25 nm. É possível observar três regiões de contato entre os grãos de hematita com o substrato FTO, aumentando a área de contato com eletrólito, melhorando sua eficiência catalítica [6,22,23]. O retângulo verde na figura 5.1.a) indica a área no qual foi realizada a medida simultânea de EELS e EDS, com um *spot size* de 0,7 nm. A janela em amarelo corresponde a região selecionada para a correção do deslocamento durante a medida. As figuras 5.1.b-f) apresentam os mapas de intensidade dos elementos Sn, Fe, O, Ni, e Zr respectivamente, adquiridos pelas medidas SI da figura 5.1.a). Estes mapas foram obtidos por meio da média do sinal dos mapas de EELS e mapas de EDS de cada elemento para cada pixel da imagem. O contraste de intensidade nos mapas das figuras 5.1.b-d) mostram que as regiões de borda e de interface possuem um sinal mais fraco de intensidade para Sn e Fe, indicando serem regiões de menor concentração do elemento e/ou de espessuras mais finas. Além disso, há oxigênio por todas as regiões que contêm o material.

A Figura 5.1.e) mostra a formação irregular da camada NiFeO_x com nanopartículas maiores que 2,0 nm ao longo das superfícies dos grãos de Zr-hematita perto da interface com o substrato FTO, embora não diretamente na interface ou diretamente no substrato (elipse azul). Isso indica que a solução precursora de NiFeO_x permeou os poros do fotoanodo, mas nenhuma nova interface FTO/NiFeO_x foi formada, corroborando as hipóteses postuladas anteriormente [1,24,25].

A Figura 5.1.f) exhibe uma distribuição irregular de Zr⁴⁺, com algumas nanopartículas maiores que 2,0 nm. O Zr⁴⁺ estava presente não apenas nas superfícies livres dos grãos de Zr-hematita, mas também na interface FTO/Zr-hematita (elipse azul) e dentro dos limites dos grãos de Zr-hematita. Isto sugere uma segregação de átomos de

Zr^{4+} durante a formação da camada de Zr-hematita. A segregação observada de Zr^{4+} nas bordas dos grãos de Zr-hematita provavelmente limitou seu crescimento em comparação com a hematita pura e poderia potencialmente aumentar as áreas de contato, aumentando assim a adesão da Zr-hematita ao FTO (veja figura 2.4 do capítulo II). Embora a Figura 5.1.f) mostre o Zr^{4+} elementar, uma camada superficial de um dióxido de Zr provavelmente se formou na Zr-hematita.

Três áreas distintas são distinguidas com base nos mapas de Sn e Fe (Figura 5.1.b-c), respectivamente): uma área com sinal Sn (verde, Figura 5.1.g), uma com sinal de Fe (vermelho, Figura 5.1.g) e um área onde os sinais de Fe e Sn se sobrepõem (amarelo, Figura 5.1.g). A região amarela com uma largura aproximada de $\sim 10,5$ nm não pode ser interpretada diretamente como a interface entre o FTO e a hematita Zr, dada a informação volumétrica (a sobreposição de dois grãos, por exemplo). Além dos mapas elementares, o EELS fornece informações de estado eletrônico auxiliando na análise de regiões com átomos de Fe e Sn sobrepostos ou ainda mudança no ambiente químico na superfície.

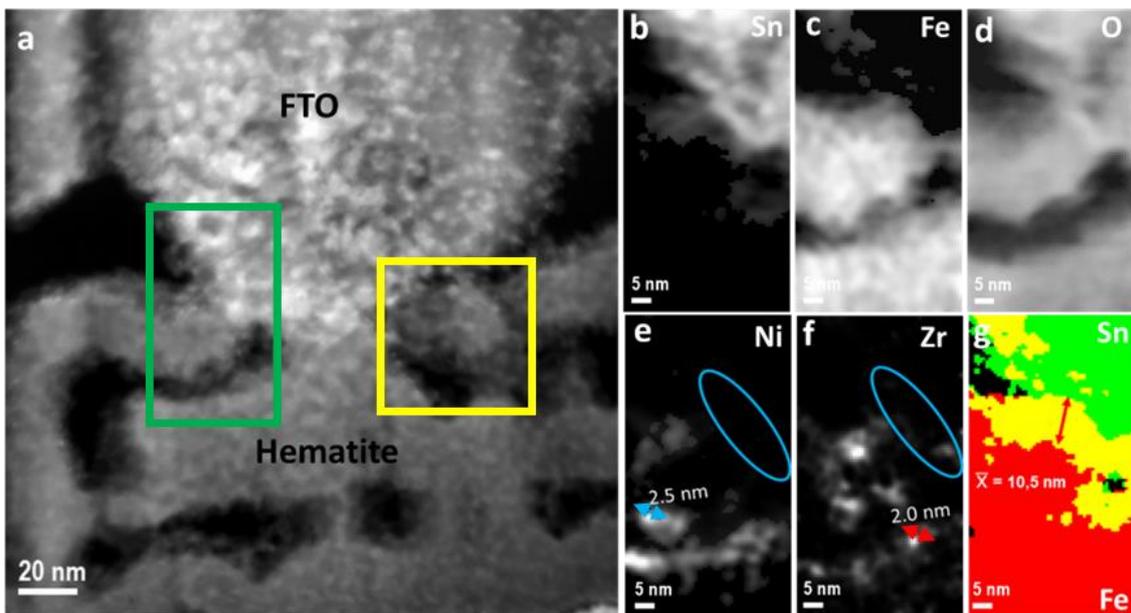


Figura 5.1: a) Imagem STEM-HAADF da região de um contato FTO/Zr-hematita. O destaque amarelo corresponde a janela do controle do *drift* da medida. O destaque em verde demarca a região da medida do SI. De b) -f) mapas da média do sinal EELS e EDS para os elementos Sn, Fe, O, Ni e Zr respectivamente. Em e) seta azul indica nanoparticulas de Ni segregada com tamanho próximo a 2,5 nm. Em f) a seta vermelha indica segregação de Zr com tamanho próximo

a 2 nm. Foi traçado uma elipse azul na região de interface em e) e f). Em g) a sobreposição dos mapas binários Sn (verde), Fe (vermelho) e Sn + Fe (amarelo) com região de sobreposição de aproximadamente 10,5 nm.

Para melhor visualização, a Figura 5.2 apresenta a sobreposição dos mapas de Ni e Zr sobre o mapa com o sinal do Fe da Zr-hematita. Na Figura 5.2.a) temos a camada de Ni sobre a Zr-hematita facilmente observada nas regiões de superfície livre (superfície que não faz contato com outros grãos) do grão da Zr-hematita. Por se tratar de um grão tão próximo ao FTO, vemos que a porosidade da hematita foi suficiente para que a solução FeNiO_x permeasse em meio aos poros até esta região, indicando a maximização de cobertura da camada de co-catálisador. Outro ponto importante é que o Ni não foi depositado na superfície do FTO, conforme o desejado para este dispositivo. A inclusão de Zr (camada em amarelo) na hematita (camada em vermelho) é identificada mais facilmente na Figura 5.2.b). O Zr é encontrado nas regiões superficiais da hematita e na interface com o FTO.

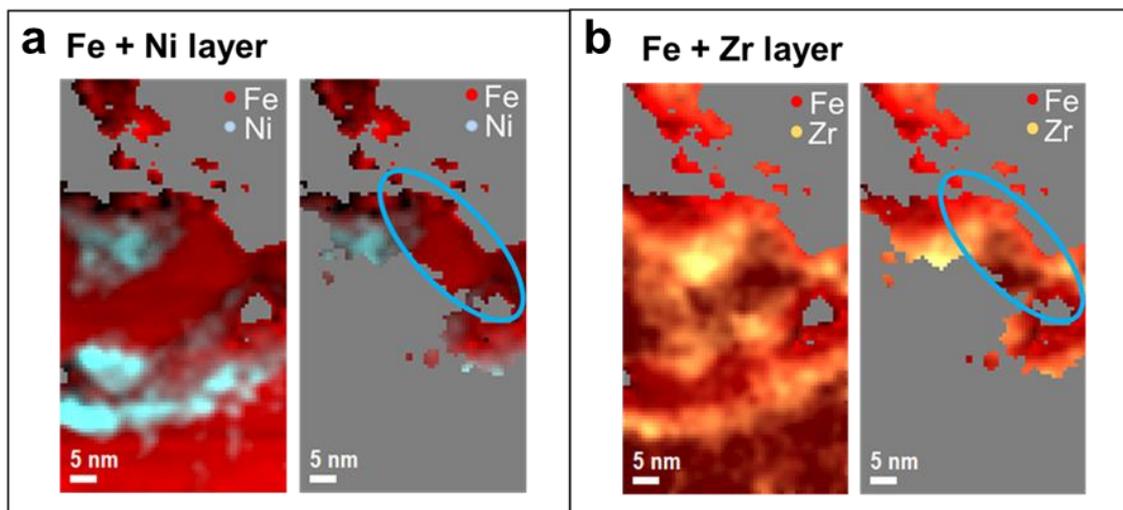


Figura 5.2: a) Sobreposição do mapa do Fe (vermelho) com Ni (azul cyan), ao lado mapa apenas da região de interface. b) Sobreposição dos mapas de Fe (vermelho) e Zr (amarelo) para toda região do Zr-hematita e ao lado o mapa apenas para a região da interface.

Os resultados apresentados aqui mostram o potencial da medida simultânea de EELS e EDS no modo STEM para identificação elementar, em nanoescala e seccionado

pixel a pixel, a presença de cada elemento presente na amostra resolvidos no espaço. Para uma interface ser resolvida no espaço é preciso no mínimo três pixels (material A, interface, material B), limitando-se ao tamanho de cada pixel (por exemplo neste trabalho o pixel foi de 0,7 nm). Esta técnica foi utilizada para identificação de diferentes elementos incorporados em interfaces/superfícies de sistemas nanoestruturados [19,20].

5.3 Mapeamento em energia

Neste tópico serão apresentados resultados referentes aos picos característicos de EELS (em energia) do Sn (picos M) do oxigênio (picos K) e Fe (picos L), assim com resultados do delta em energia (subtração em energia entre dois picos de análise, por exemplo, L_3-L_2 do Fe) e pelo cálculo da razão de intensidade entre dois picos característicos (por exemplo, L_2/L_3). Estes picos estão ilustrados na figura 5.3.a) para o Sn, 5.3.b) para o Fe e 5.3.c) para o oxigênio. Estes espectros servem como demonstração de como foi elaborado o cálculo para cada pixel do SI para elaboração dos mapas.

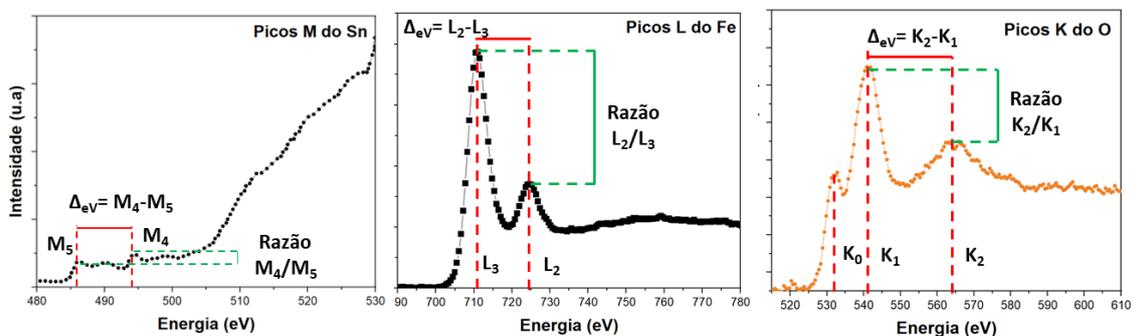


Figura 5.3: Espectros EELS com os picos característicos com indicação do cálculo do delta em energia e a razão da intensidade entre picos: a) Picos M do Sn, b) Picos K do oxigênio e e, c) picos L do Fe.

Para melhor compreender a região de sobreposição da hematita sobre o FTO, analisamos em detalhes o sinal EELS das três regiões descritas na figura 5.1.g), observando em detalhes o imageamento da variação em energia. A figura 5.4.a) apresenta

o mapa binário (em verde) da região correspondente ao sinal do Sn (sem sobreposição de sinal do Fe), em verde cada pixel que possui sinal de Sn, em preto cada pixel que não havia sinal de Sn. A figura 5.4.b) mostra o mapa da variação em energia referente ao pico M_4 do Sn, ao passo que a figura 5.4.c) apresenta o mapa da variação em energia dos picos do Sn ($M_4 - M_5$). A relação de sinal de intensidade dos picos M_4 e M_5 do Sn são apresentados na figura 5.4.d) com o mapa da razão do sinal entre os picos (M_4/M_5). O sinal em energia do pico K_2 do oxigênio é apresentado no mapa da figura 5.4.e). O delta em energia dos picos ($K_2 - K_1$) é apresentado na figura 5.4.f) e o sinal da razão de intensidade dos picos K_2/K_1 na figura 5.4.g).

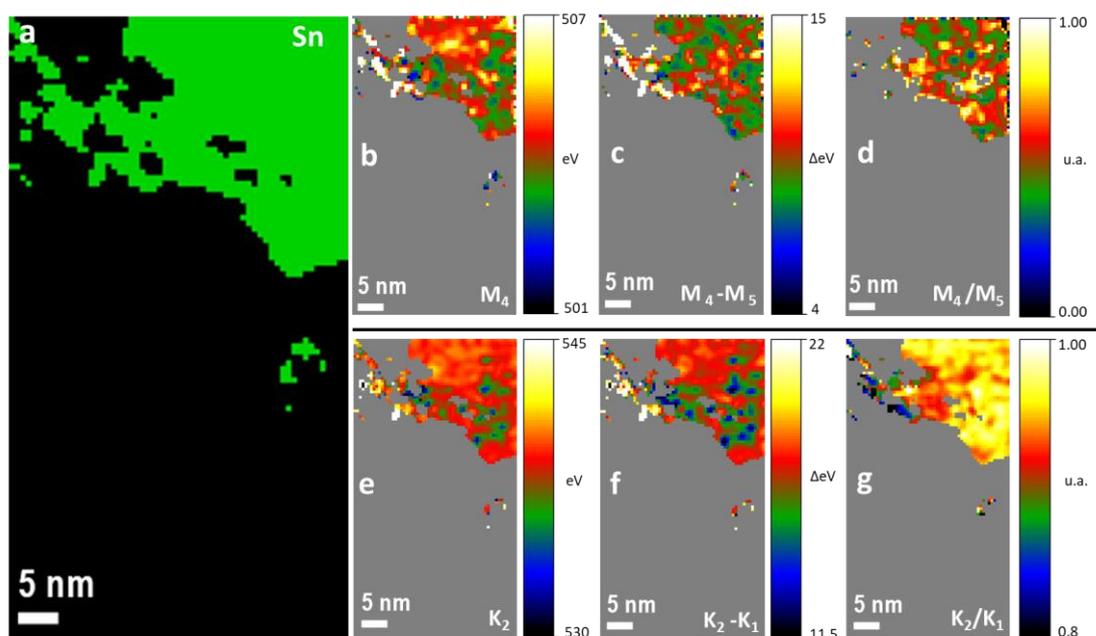


Figura 5.4: a) Mapa binário da região do sinal do Sn. b) Mapa da variação em energia do pico M_4 do Sn. Em c) Delta em energia dos picos M_4-M_5 do Sn. D) Mapa da divisão do sinal em intensidade dos picos M_4/M_5 . Em e) mapa de energia para o pico K_2 do oxigênio. F) delta em energia para os picos K_2-K_1 . Em g) Mapa da divisão do sinal em intensidade dos picos K_2/K_1 .

O pico de energia Sn M_4 na figura 5.4.b) varia entre 501 e 507 eV. O delta em energia da figura 5.4.c) varia entre 4 e 15 eV. A relação de intensidade na figura 5.4.d) ficou entre 0 e 1,0. É observado na figura 5.4.b) uma redução de energia de 505,5 eV (cor vermelha) para 504 eV (cor verde), este resultado pode ser associado a uma redução de

espessura entre a região mais espessa (cor vermelha) e a região mais fina (cor verde), a variação de contraste também pode ser vista na figura 5.1.b). Igualmente, isto pode ser interpretado como uma variação do estado eletrônico na superfície do FTO. A diminuição do valor da energia do Sn (M_4) indica estado de menor energia do material [18]. A figura 5.4.c) apresenta resultado e análise semelhante aos da figura 5.4.b). No entanto, a figura 5.4.d) apresenta um resultado bastante ruidoso. Os picos do Sn M_4 e M_5 tem baixa intensidade e na faixa de energia destes picos os espectros apresentam um SRN baixo, o que pode explicar o resultado do mapa apresentado na figura 5.4.d). É importante destacar que nas regiões em branco nos mapas das figuras 5.4.b) e 5.4.c) a energia do Sn aumentou, comportamento contrário percebido nas demais regiões mais finas do substrato, descrito acima. Estas regiões de maior energia podem estar associadas a uma possível formação de uma camada muito fina ($\sim 2\text{nm}$) de óxido de Sn e Fe com baixo teor de Fe (10% ou menos).

O pico de energia do O- K_2 no mapa da figura 5.4.e) varia entre 530 e 545 eV, e o delta de energia da figura 5.4.f) varia de 11,5 a 22 eV. A razão da intensidade na figura 5.4.g) varia de 0,8 a 1 em direção a região próxima da sobreposição do FTO com a hematita. Foi observado na figura 5.4.e) uma redução da energia média de 552 eV (região cor vermelha) para 548 eV (cor verde), este resultado pode ser associado a uma redução de espessura da região espessa (cor vermelha) para região fina (cor verde), concordando com a figura 5.4.b). O pico de energia do O- K_2 decaiu em direção ao estado de redução do O. A figura 5.4.f) apresenta resultado semelhante a análise da figura 5.4.e). A figura 5.4.g) (razão intensidade) apresenta resultado sem correlação com as figuras 5.4.e) (energia) e 5.4.f) (energia). Portanto, as análises da razão de intensidade para o Sn quanto para os picos do oxigênio correspondentes em nosso experimento não se mostraram um bom parâmetro para obtenção de informações do estado eletrônico para o Sn.

Novamente, foi identificado regiões de maior energia (regiões na cor branca) nas figuras 5.4.e) e 5.4.f) que são as mesmas regiões observadas nas figuras 5.4.b) e 5.4.c). Os resultados apresentados e as análises feitas nas figuras 5.4.e) e 5.4.f) (picos EELS do O) concordam com o estudo das figuras 5.4.b) e 5.4.c) (picos EELS do Sn).

O espectro médio da região verde da figura 5.4.a), ilustrado na figura 5.5 pelo espectro azul, representa um espectro de mistura entre dois estados eletrônicos diferentes para Sn e O. As regiões mais espessas do FTO correspondem ao espectro característico do SnO₂ (a camada superficial no qual o estado de oxidação do Sn varia, não interfere no espectro), enquanto isso, as regiões mais finas correspondem a uma mistura de SnO e SnO₂. Nossas análises foram comparadas com os resultados de EELS do SnO₂ e SnO reportados por Egerton [26,27]. É observado que o gráfico experimental (azul) tem os picos K₀ e K₁ do oxigênio convoluídos, o que dificulta uma análise usando estes dois picos.

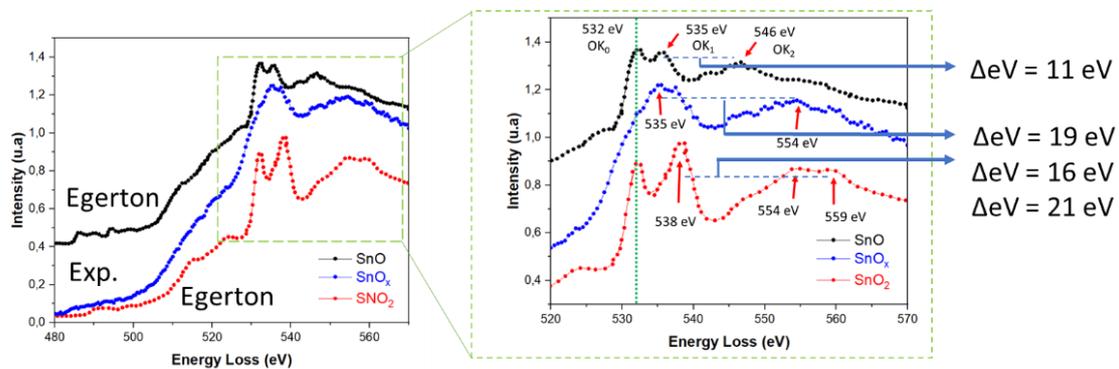


Figura 5.5: Espectro EELS para o SnO (preto) e SnO₂ (vermelho) adaptado do resultado reportado por Moreno [26]. Adaptado com permissão *Copyright (2023) American Physical Society*. Em azul o espectro do somatório do sinal experimental para o Sn. *Inset* com zoom da região do espectro referente aos picos K do oxigênio (de 532 a 559 eV).

A segunda região específica de análise apresentada na figura 5.6.a) corresponde à região onde o sinal do Fe não está sobreposto ao sinal do Sn. Na figura 5.6.b) a variação de energia do pico L₃ do Fe, na figura 5.6.c) o mapa do delta em energia entre os picos L₂ e L₃. A razão da intensidade dos picos L₂/L₃ é apresentada na figura 5.6.d). A variação de energia do oxigênio é apresentada nas figuras 5.6.e) com o mapa de energia do pico K₂, figura 5.6.f) o delta em energia dos picos K₂ - K₁ e na figura 5.6.g) a razão em intensidade dos picos K₂/K₁.

O pico de energia do Fe L_3 da figura 5.6.b) diminui de 712 eV para 709,5 eV em sentido as bordas do grão de hematita. A energia na figura 5.6.c) aumenta o delta de 11,5 eV para 13,5 eV no mesmo sentido em direção as bordas. A razão da intensidade na figura 5.6.d) aumenta de 0,3 (centro do grão) para 0,75 (bordas do grão). Foi observado que na figura 5.6.b) uma redução na região com energia média de 711,5 eV (cor vermelha) para 710,5 eV (região de cor verde) em direção as bordas do grão. Este resultado está associado a uma variação do estado eletrônico na superfície dos grãos de hematita. A variação do pico de energia do L_3 do Fe em direção de menor energia corresponde a fenômenos de redução do Fe [28–30]. Apesar da variação da escala de cor da figura 5.6.d) ser oposta ao da figura 5.6.b), a figura 5.6.d) apresenta uma análise semelhante ao da figura 5.6.b). Em geral ambos os mapas indicam um comportamento de redução eletrônica de Fe^{3+} para Fe^{2+} nas bordas dos grãos, conforme será mostrado posteriormente.

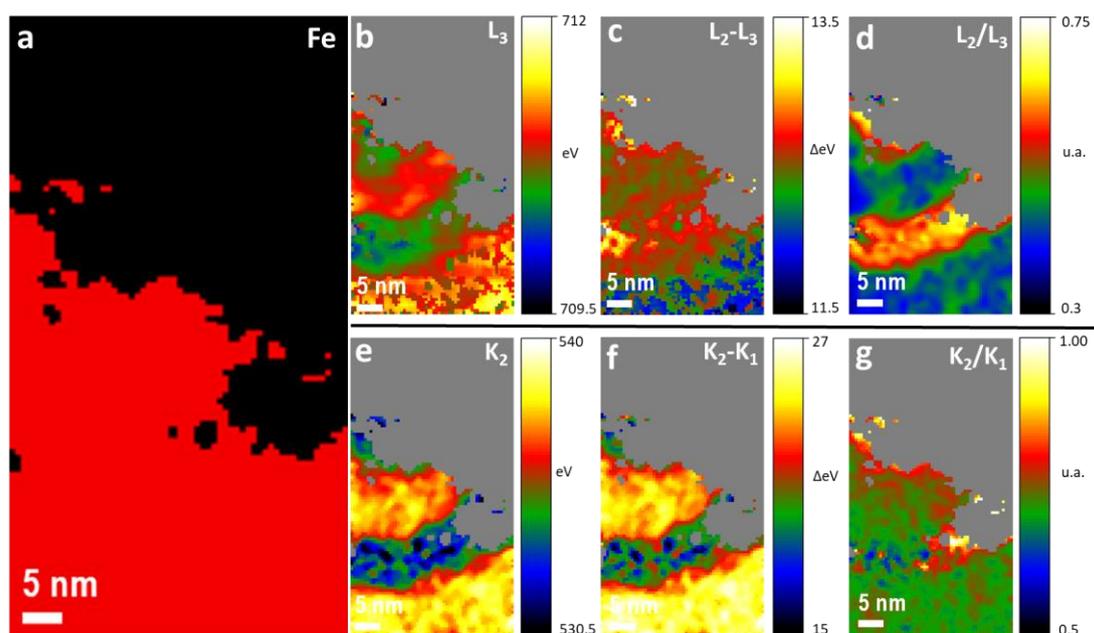


Figura 5.6: a) Mapa binário da região do sinal do Fe. b) Mapa da variação em energia do pico L_3 do Fe. Em c) Delta em energia dos picos L_2-L_3 do Fe. D) Mapa da divisão do sinal em intensidade dos picos L_2/L_3 . Em e) mapa de energia para o pico K_2 do oxigênio. F) delta em energia para os picos K_2-K_1 . Em g) Mapa da divisão do sinal em intensidade dos picos K_2/K_1 .

A energia do pico K_2 do oxigênio da figura 5.6.e) diminui de 540 eV para 530,5 eV em direção as bordas do grão. O delta em energia na figura 5.6.f) diminui de 27 eV

(centro do grão) para 15 eV (bordas do grão). A razão do sinal de intensidade apresentado na figura 5.6.g) aumenta de 0,5 para 1 na direção da região de sobreposição das camadas de hematita com o substrato FTO. Foi observado que na figura 5.6.e) há uma mudança para menor energia nas bordas, de 536 eV (amarelo/vermelho) para 532 eV (verde/azul). A variação em sentido de menor energia do pico O- K_2 corrobora com a indicação de uma redução eletrônica da hematita [29,31]. As figuras 5.6.f) delta em energia dos picos do Fe e 5.6.g) razão do sinal de intensidade dos picos K do oxigênio apresentam resultado similar ao da figura 5.6.e) da variação em energia do pico K_2 . As análises da razão em intensidade para o sinal dos picos do Fe e para o O correspondentes a região da hematita demonstram ser um bom parâmetro para interpretação da mudança de estado eletrônico da região, ao contrário do que foi observado para a análise da região do Sn do FTO na figura 4.4, que devido a convolução dos picos K do oxigênio e dos picos M do Sn, impossibilitam esta abordagem de maneira confiável.

A figura 5.7 apresenta o espectro de EELS da região central do grão de hematita comparado ao espectro da região de borda do mesmo grão de hematita. No centro do grão, o sinal característico do espectro de EELS da hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é evidenciado. O espectro da borda do grão corresponde ao sinal característico da fase FeO, no qual a intensidade do pré-pico (nomeado de K_0) é zero [29–31].

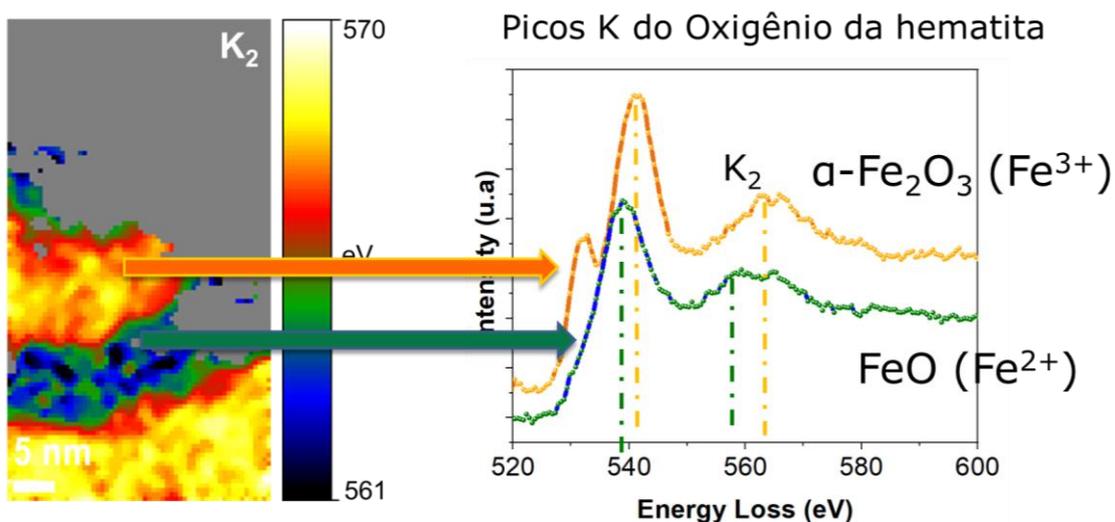


Figura 5.7: Espectros dos picos K do oxigênio para os grãos de hematita indicando a variação do estado eletrônico da hematita, indo de Fe^{3+} do espectro do centro do grão (indicado pela seta laranja no mapa) para Fe^{2+} na região de borda/superfície (indicada pela seta verde).

O resultado da figura 5.7 revela que há uma redução do estado eletrônico da hematita e ela é relacionada com a perda de oxigênio nas regiões superficiais da hematita. No entanto, é importante mencionar que a presença de Ni^{2+} e Zr^{4+} nas bordas dos grãos de hematita são regiões próximas em que foi identificada essa variação de redução em energia do Fe e do O, ver figura 5.2.

A terceira região específica de análise corresponde a área onde o sinal do Fe está sobreposto ao sinal do Sn, como mostrado na figura 5.8.a). Na figura 5.8.b) temos o mapa da variação em energia do pico L_3 do Fe. A figura 5.8.c) é apresentado o mapa do delta em energia entre os picos $L_2 - L_3$ do Fe, figura 5.8.d) a razão de sinal em termos de intensidade dos picos L_2/L_3 . Na figura 5.8.e) o mapa em energia do pico O- K_2 , figura 5.8.f) delta em energia dos picos $K_2 - K_1$ e na figura 5.8.g) a razão do sinal de intensidade dos picos K_2/K_1 para o oxigênio. A análise dos picos EELS para o Sn nesta região não foi considerada como resultado devido a sua relação de SNR muito baixa, impossibilitando qualquer interpretação.

Podemos constatar que o pico L_3 do Fe da figura 5.8.b) desloca-se para menor energia de 710,5 eV para 708,5 eV, a variação do delta em energia da figura 5.8.c) aumenta de 12 e 14 eV, com a razão de intensidade entre 0,3 para 1 na figura 5.8.c). Todas as observações descritas ocorrem em sentido do grão da hematita para o substrato de FTO. Identificamos uma redução da energia de 710 eV (região cor vermelha) para 709 eV (região de cor verde) em direção ao substrato FTO (região do contato). Mais uma vez, este resultado pode ser associado a uma variação do estado eletrônico na superfície dos grãos do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (veja a redução de intensidade de sinal do Fe na figura 5.1.c). A diminuição de energia do pico do Fe (L_3) vai em direção do estado de menor energia, consequentemente de redução do Fe. Contudo, foi observado que a redução de energia muda consideravelmente na região final do grão de hematita sobreposto ao substrato do FTO, esta condição ocorre em uma pequena área de região de interface com aproximadamente 2,5 nm, indicada pela seta no destaque da figura 5.8.d). Apesar da variação de cores dos mapas das figuras 5.8.c) e 5.8.d) serem o oposto da vista na figura 5.8.b), estes mapas apresentam resultado semelhantes, todas indicam que na borda mais próxima ao substrato ocorre uma grande variação do comportamento do sinal analisado

(energia, delta de energia e intensidade de sinal). Comparando a figura 5.8.d) com a figura 5.7.d), a pequena região de interface mostra um valor mais alto para o sinal da razão de intensidade. O valor mais alto para a figura 5.7.d) está em 0,75 enquanto na figura 5.8.d) é 1. Além disso, a figura 5.8.d) tem uma região na parte superior do mapa onde a razão da intensidade está com mesmo valor observado na interface (regiões na cor branca), indicando possuir a mesma composição da região da interface e provavelmente com a mesma espessura (~2,5 nm). A região na parte superior do mapa (área na cor branca da figura 5.8.d) apresenta mesma variação do delta em energia (figura 5.8.c) que na região de interface. Deste modo, considerando as diferenças descritas acima sobre a região de interface, estes fatos sugerem uma possível formação de uma camada com espessura de ~2,5 nm de um óxido misto de SnFeO_x com teor de Sn (cerca de 45%) [32] que pode ser formada durante o tratamento térmico no crescimento das primeiras camadas sobre o substrato do FTO.

O pico de energia O-K₂ do mapa da figura 5.8.e) diminui de 538 eV para 530 eV no sentido da hematita para o FTO. A variação do delta em energia da figura 5.8.f) cai de 24 eV para 17 eV, e a razão do sinal de intensidade da figura 5.8.g) aumenta de 0,7 para 1 na direção da hematita para o substrato. Os resultados do sinal EELS para os picos K do oxigênio concordam com as análises dos picos do sinal EELS para o Fe descritos acima. O estado de oxidação do Fe nas figuras 5.8.d) e 5.8.f) muda de um estado de oxidação mais alto para um estado mais baixo na direção do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para o SnO_2 , indicando que o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ está ficando pobre em oxigênio. Este comportamento é ainda maior na interface (~2,5nm) identificada acima, que o oxigênio está compartilhado com o(s) átomo(s) de Sn. Portanto, a verdadeira interface do FTO/hematita apresenta apenas 2,5 nm de tamanho, onde uma nova mistura de óxido SnFeO_x é formado. O restante é a região em que ocorre o fenômeno de transição descrita no referencial teórico, onde ocorre algumas variações de propriedades específicas sem alterar a fase do material.

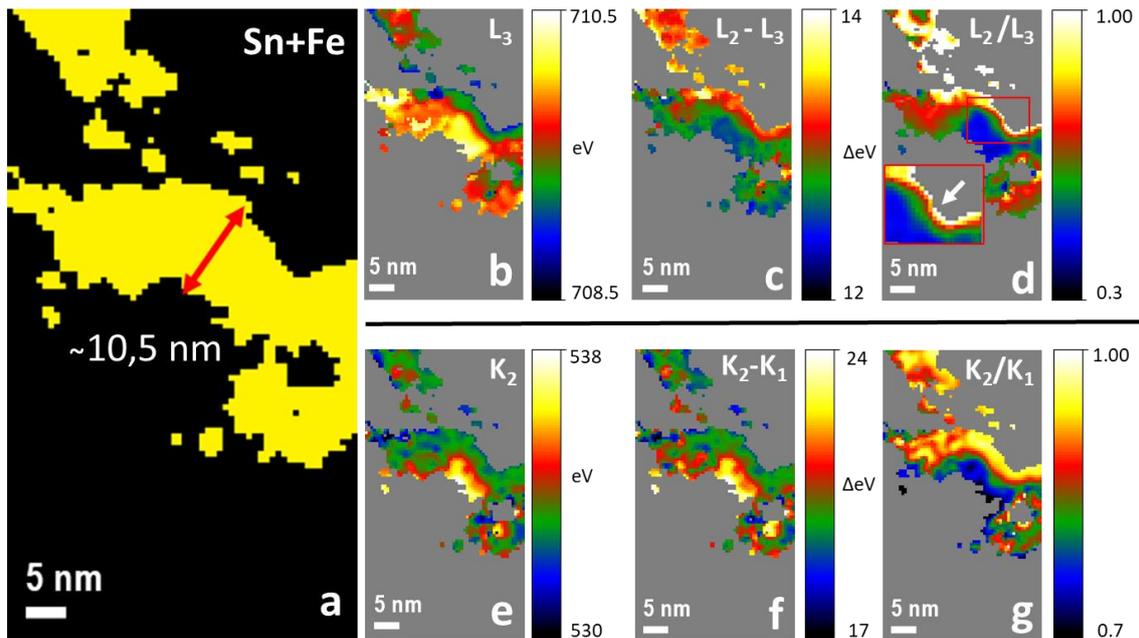


Figura 5.8: a) Mapa binário da região de sobreposição do sinal de Sn e Fe, com espessura de 10,5 nm. b) Mapa da variação em energia do pico L_3 do Fe. Em c) Delta em energia dos picos L_2-L_3 do Fe. D) Mapa da divisão do sinal em intensidade dos picos L_2/L_3 , destaque da região de interface de 2,5 nm. Em e) mapa de energia para o pico K_2 do oxigênio. F) delta em energia para os picos K_2-K_1 . Em g) Mapa da divisão do sinal em intensidade dos picos K_2/K_1 .

5.4 Correlação química da interface do FTO com a Zr-hematita trigonal e hexagonal e suas superfícies

Após obter os resultados que representam uma diferença no acúmulo de tensionamento em diferentes facetas de Zr-hematita de um mesmo contato, procuramos responder se há uma diferença na introdução de Zr^{4+} com a faceta de interface que faz contato entre os grãos de Zr-hematita com o FTO. Para isso, usamos da mesma metodologia de caracterização espectral usando mapeamento EELS e EDS simultaneamente, para investigar a região de interface do contato da Figura 4.10 do capítulo IV.

Devido ao tempo de medida, foi necessário realizar duas medidas para controle do deslocamento, a primeira, apresentada na Figura 5.9, corresponde a interface de contato entre o grão de Zr-hematita no eixo de zona [122] com o FTO no eixo de zona [010]. A segunda medida corresponde ao outro lado do contato, onde a interface é formada pelo grão de Zr-hematita no eixo de zona [001] e o FTO no eixo [110], a análise desta interface é apresentada na Figura 5.10.

A Figura 5.9.a) apresenta a imagem STEM-HAADF da região analisada entre o contato de FTO com a Zr-hematita. As regiões de correção do *drift* e a da medida da imagem espectral são destacadas pelas janelas em amarelo e verde, respectivamente. O sinal do Sn, Fe e O são apresentados nas Figuras 5.9.b-d). O sinal de Ni mostra a segregação no entorno do grão de Zr-hematita, como mostra a Figura 5.9.e). O sinal do Zr da Figura 5.9.f), está concentrado na superfície do FTO, inclusive na interface de contato com Zr-hematita. Ainda, é possível observar um sinal de menor intensidade dentro do grão de Zr-hematita. A Figura 5.9.g) corresponde as regiões separadas por cores ao qual são estudadas as medidas em energia, identificadas como verde a região de sinal de Sn, vermelho para a região de Fe e amarelo a região em que há sinal de Fe e Sn sobrepostos, assim como mostrado na figura 5.1.g).

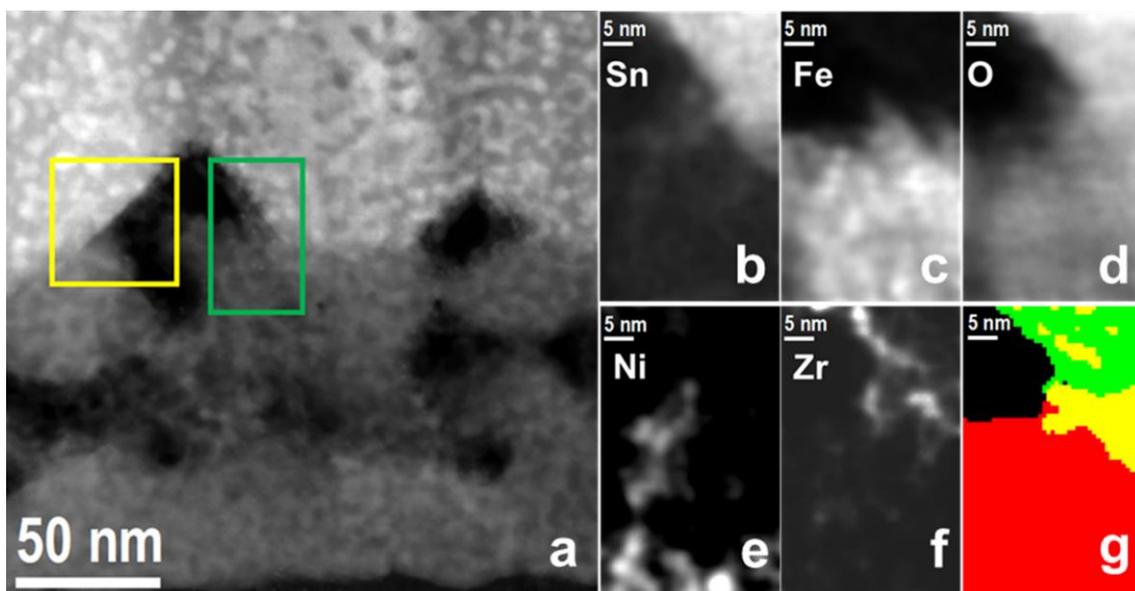


Figura 5.9: a) Imagem STEM-HAADF da região de um contato FTO/Zr-hematita. O destaque amarelo corresponde a janela do controle do *drift* da medida. O destaque em verde demarca a região da medida do SI. De b) -f) mapas da média do sinal EELS e EDS para os elementos Sn,

Fe, O, Ni e Zr respectivamente. Em g) a sobreposição dos mapas binários Sn (verde), Fe (vermelho) e Sn + Fe (amarelo) com região de sobreposição de aproximadamente 10,5 nm.

A segunda região de análise apresentada na Figura 5.10 apresenta uma mudança significativa na incorporação do Zr. A região de análise é identificada pela janela verde da Figura 5.10.a), a qual também apresenta a região usada para a correção do deslocamento (janela em amarelo). As Figuras 5.10.b-d) apresentam sinal de Sn, Fe e O. A Figura 5.10.e) mostra que o Ni se encontra depositado na superfície livre do grão de Zr-hematita, assim como o observado no outro lado do contato, da Figura 5.10.e). O sinal do Zr da Figura 5.10.f) revela que houve segregação na interface entre o FTO e o grão de Zr-hematita, assim como no entorno da superfície do fotoanodo. Neste caso, ao contrário do observado no mapa do Zr da Figura 5.10.f), o centro do grão do Zr-hematita parece estar sem incorporação de Zr.

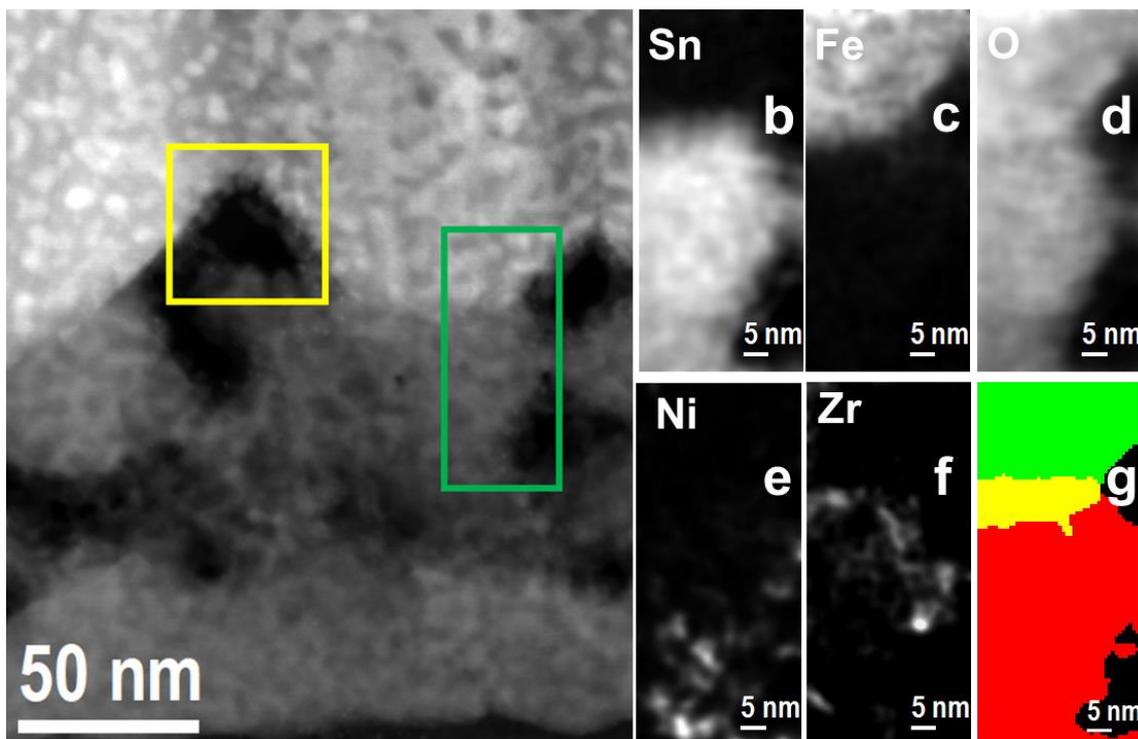


Figura 5.10: a) Imagem STEM-HAADF da região de um contato FTO/Zr-hematita. O destaque amarelo corresponde a janela do controle do *drift* da medida. O destaque em verde demarca a região da medida do SI. De b) -f) mapas da média do sinal EELS e EDS para os elementos Sn, Fe, O, Ni e Zr respectivamente. Em g) a sobreposição dos mapas binários Sn (verde), Fe (vermelho) e Sn + Fe (amarelo) com região de sobreposição de aproximadamente 10,5 nm.

Como os mapas elementares são elaborados apenas pela intensidade de sinal característico para cada elemento, foi elaborado um estudo do mapeamento do sinal de concentração atômica (at. %) de Ni e do Zr para ambos os lados do contato FTO/Zr-hematita. Este resultado pode ser visualizado na Figura 5.11. A imagem de referência STEM-HAADF é a Figura 5.11.a), no qual são indicados as regiões de análise (janelas em verde) e os mapas da concentração atômica nas interfaces entre o substrato FTO e a Zr-hematita. A Figura 5.11.b) apresenta o mapa da concentração atômica do Zr no grão de Zr-hematita (região só do Zr-hematita, ilustrado em vermelho na figura 5.9.g) do lado esquerdo. A escala varia entre 0% (preto) e 3,5% (branco). Nota-se que o mapa praticamente está na coloração azul, indicando que houve uma incorporação média de 0,6 at. % de Zr, que pode ter difundido no grão no eixo de zona trigonal [122] durante o tratamento térmico (Para sugerir que o Zr estivesse segregado na superfície de todo grão, deveríamos observar um comportamento similar ao sinal de Ni, visto que o Ni eletrodepositado recobre as superfícies dos grãos de Zr-hematita). Um aumento da concentração é observado em uma pequena borda da superfície livre da Zr-hematita, com média aproximadamente de 1 at. % (em verde). A concentração do Ni também foi mensurada, como mostra a Figura 5.11.c). Para a concentração do Ni temos a escala variando de 0 (preto) a 13 at. % (branco). Vemos que houve segregação de Ni nas regiões de superfície livre da Zr-hematita, com segregação de aglomerados com concentração aproximada de 10 at. % de Ni.

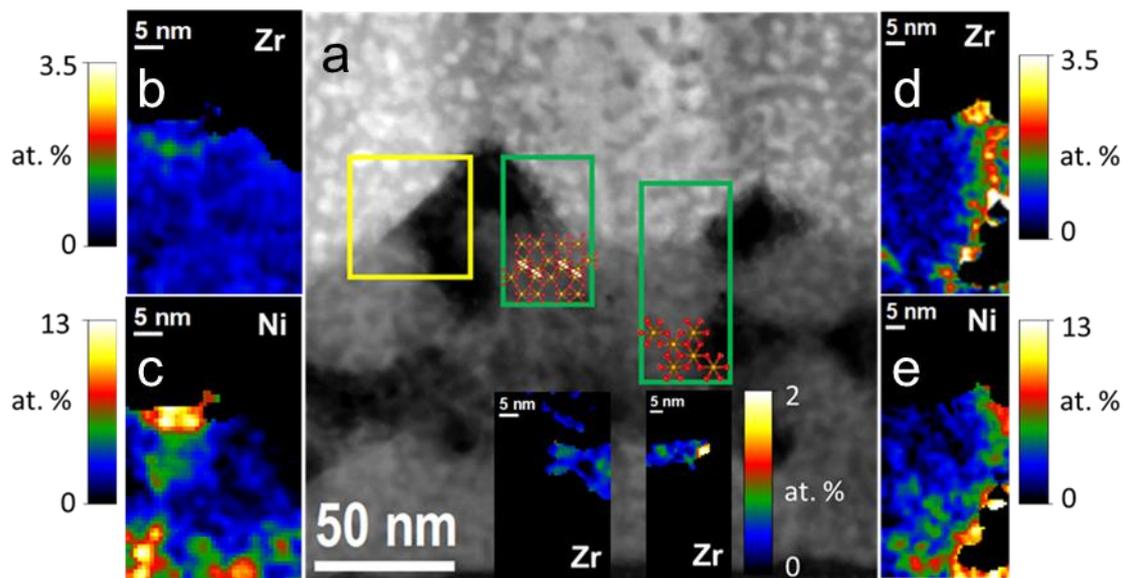


Figura 5.11: a) Imagem STEM-HAADF da região de um contato FTO/Zr-hematita. O destaque do controle do *drift* (em amarelo), das regiões das medidas dos SI (em verde, com desenho da hematita de acordo com a orientação do grão) e os mapas da concentração atômica (at. %) de Zr nas interfaces. b) mapa da concentração at. % do grão de Zr-hematita no eixo trigonal [122]. c) o sinal do Ni para o mesmo grão Zr-hematita. d) mapa da concentração at. % do grão de Zr-hematita no eixo hexagonal [001]. e) sinal do Ni para o mesmo grão Zr-hematita.

A concentração de Zr no grão no eixo de zona hexagonal [001] de Zr-hematita é apresentado na Figura 5.11.d), revela claramente uma segregação de Zr na superfície da Zr-hematita, com formação de aglomerados com concentração aproximada de 2,5 at. %, visivelmente diferente da distribuição de Zr do outro lado do contato, representado pela figura 5.11.b). O sinal de Ni por outro lado, apresentou mesmo comportamento observado no grão da Figura 5.11.c), com formação de clusters de aproximadamente 10 at. % no entorno das superfícies livres da Zr-hematita, conforme apresenta Figura 5.11.e). Esta diferença entre incorporação do Ni e Zr está diretamente ligada pela cinética envolvida para cada caso, o Zr é adicionado na solução e cristalizado via tratamento térmico, enquanto o Ni é posteriormente depositado via eletrodeposição sobre o grão de Zr-hematita já formado.

O resultado apresentado sobre a concentração atômica da Figura 5.11 quando correlacionado com a caracterização estrutural do mesmo contato, reportado na Figura

4.10 do capítulo IV, abre a discussão sobre a importância da energia de superfície do grão de Zr-hematita e no que isso implica nas condições químicas do dispositivo. A relação das faces de um material e seu potencial de fotoeletrocatalise vem tomando atenção de grupos da área [33–35].

Para as facetas do FTO, temos que a faceta (110) do FTO possui menor energia de superfície que a faceta (100) [36–39], significando que a faceta (110) é mais estável, considerada com maior atividade fotoeletroquímica [36]. Mesuda et al. diz que a reatividade da superfície está associada a sua energia e a estabilidade da superfície, assim, facetas com maior energia de superfície, como é o caso da faceta (010), são mais reativas [35]. Para a hematita, um estudo recente reportado pela *Nature Communications* revela o potencial de hidrólise da hematita de acordo com as facetas expostas do óxido [40]. A faceta (001) é mais estável que as demais facetas da estrutura [40,41], logo, o contato analisado segue a ordem de interface de contato entre facetas de menor energia ao lado do contato entre duas facetas de maior energia de superfície, veja o esquema da Figura 5.12.

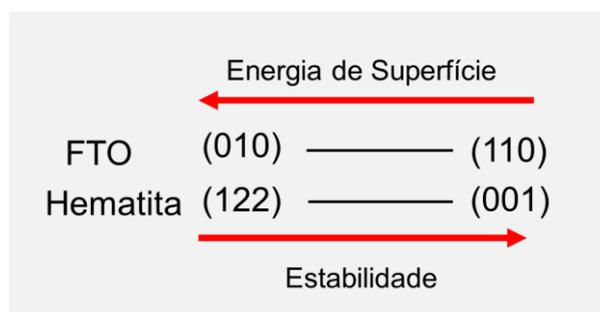


Figura 5.12: Esquema da variação de energia de superfície e da estabilidade das facetas nas interfaces do contato da Figura 5.11.

A Figura 5.12 indica que a formação do contato entre FTO e Zr-hematita foi entre as facetas com menor energia do FTO [110] e [001] da Zr-hematita e entre as facetas com maior energia, [010] do FTO com [122] da Zr-hematita da medida experimental (Figura 4.10, no cap. IV). Após esta análise da diferença de energia de superfície e estabilidade entre as facetas de contato e combinado com o estudo da concentração de Zr nos grãos de

Zr-hematita, podemos questionar se há uma relação de energia de superfície da Zr-hematita com a segregação de Zr em alguns grãos mais estáveis (menor energia de superfície) e de sua difusão em grãos de facetas mais instáveis (maior energia de superfície). Para metais, é mencionado na literatura caso de carbonetos de liga que nucleiam (segregam) nas facetas com menor energia [42]. O que parece estar acontecendo em nosso sistema de hematita com segregação de Zr. O texto ainda diz que isto ocorre porque as bordas em facetas com maior energia estão se movendo rápido demais para que ocorra a segregação. Logo, superfícies com maior energia são mais favoráveis a difusão de íons quando submetidas a um processo termodinâmico.

5.5 Correlação do estado eletrônico usando mapeamento em energia

A correlação da orientação do grão Zr-hematita com a variação do estado eletrônico do Sn, O e Fe foram estudadas usando mapeamento EELS. Aqui, seguimos a mesma metodologia de análise em energia do contato estudado no item 4.3 deste capítulo. Usamos a imagem espectral para elaborar mapas do deslocamento *da* energia (eV), do delta em energia entre dois picos de uma mesma banda eletrônica (ΔeV) e da razão da intensidade entre dois picos (contagens). Estas medidas foram usadas para comparar a mesma região em duas áreas diferentes de um mesmo contato, conforme apresentado na imagem STEM-HAADF na figura 5.11.a), ao qual cada análise possui a mesmo tamanho de pixel (0,7 nm), tanto na medida do lado esquerdo quanto a do lado direito. Lembrando que cada lado possui grãos de Zr-hematita em diferentes orientações (lado direito Zr-hematita [001] no eixo hexagonal e lado esquerdo Zr-hematita [122] no eixo trigonal), assim como cada lado do substrato FTO possui orientação diferente entre o lado direito [110] e esquerdo [010].

A primeira região analisada foi a do substrato FTO próximo a interface com a Zr-hematita. A figura 5.13 apresenta a variação do estado eletrônico do Sn e do oxigênio nesta região do FTO. Na figura 5.13.a) apresentamos os mapas da variação em energia para o pico M_4 do Sn em ambos os lados medidos. A escala para estes mapas varia entre 498 e 499.5 eV. Neste primeiro resultado, vemos que houve uma diferença na variação

do pico M_4 entre o contato da esquerda e o contato da direita. A faceta da esquerda, apresenta uma variação no M_4 em sentido de menor energia, 498.6 eV (em verde) para 498,2 eV (em azul) na direção da interface com a Zr-hematita. A faceta da direita, representa ser uma região de Sn mais estável eletronicamente, pois quase toda região de análise está com energia de 499 eV (vermelho). A variação do delta em energia M_4 - M_5 do Sn, representada na figura 4.13b possui intervalo de 5 a 8 eV. O delta em energia do lado esquerdo está em média com 6 eV (predominantemente verde) enquanto o lado direito está com delta de 7 eV em média.

A razão da intensidade entre os picos M_4/M_5 da figura 5.13 revelaram que há uma variação da razão entre o centro dos grãos e as bordas, com maior destaque (em amarelo) na borda do lado esquerdo do FTO.

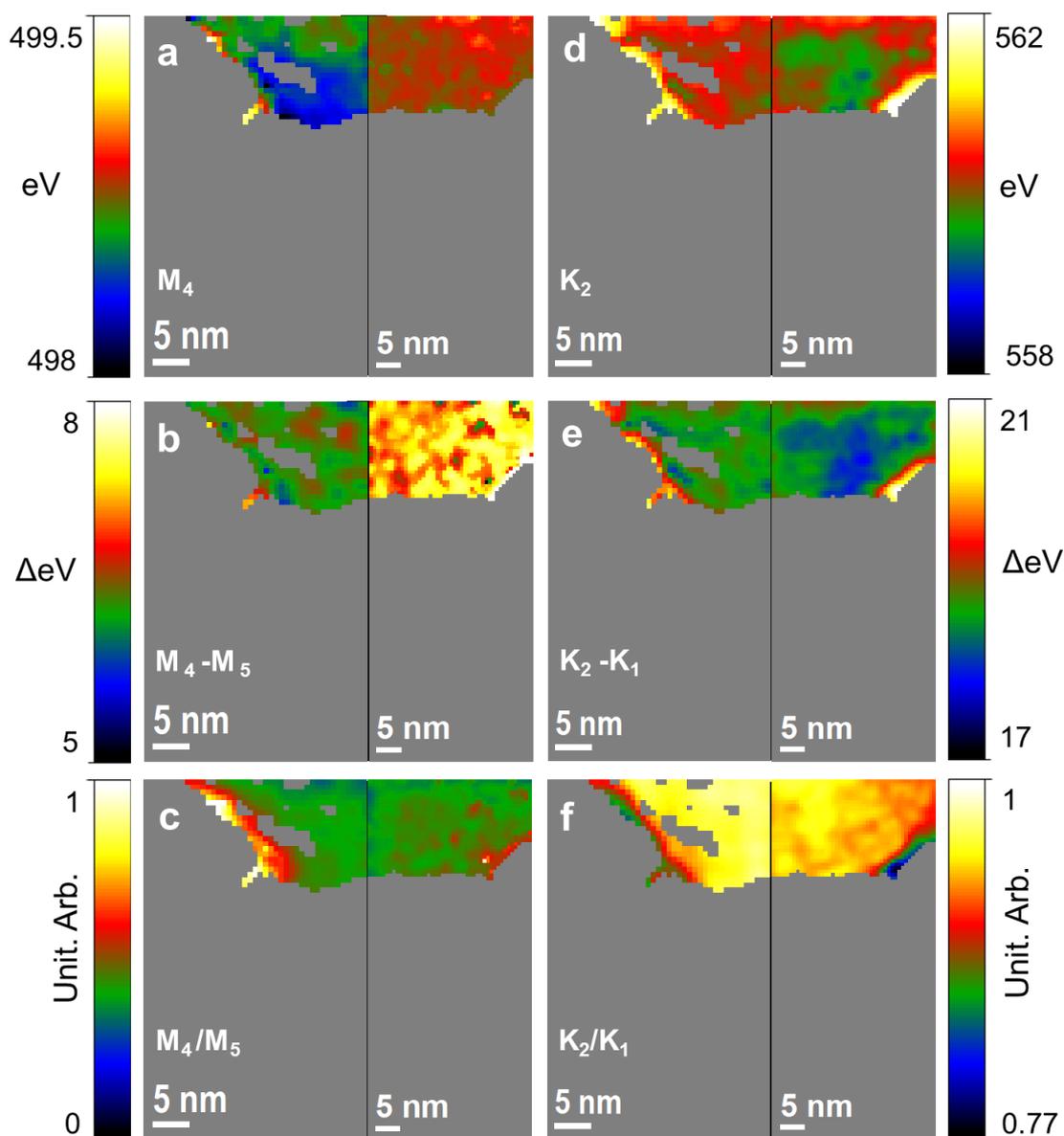


Figura 5.13: Caracterização do estado eletrônico do Sn e O para o lado esquerdo e lado direito do FTO, mostradas na figura 4.11 e 4.12, respectivamente. a) Mapa da variação em energia do pico M_4 do Sn. b) Mapa da diferença em energia dos picos M_4-M_5 do Sn. c) Mapa da razão em intensidade dos picos M_4/M_5 . Em d) mapa de energia para o pico K_2 do oxigênio. e) Mapa da diferença em energia para os picos K_2-K_1 do O. Em f) Mapa da razão em intensidade dos picos K_2/K_1 .

Analisando o estado eletrônico do oxigênio na região do FTO, a figura 5.13.d) mostra que a variação de energia do pico K_2 do O, com escala de 558 a 562 eV. Para o lado esquerdo apresenta uma mudança de energia do centro do grão, com 560 eV (em vermelho) e 561 eV na região de borda do FTO, em uma faixa de 2,1 nm. No FTO do

lado direito, K_2 apresentou uma variação maior dentro do grão, no centro, a energia está em 559 eV (em verde), logo uma região em tons de vermelho (560 eV) e na região de borda, uma região de 2,1 nm com energia de 561 e 562 eV (amarelo e branco). Este resultado mostra que a energia do O aumenta do centro em direção a borda da faceta do FTO, em ambos os lados.

Na figura 5.13.e) temos o mapa da diferença entre K_2-K_1 do O, com escala de 17 a 21 eV. Na esquerda o FTO apresenta delta em energia de 18,7 eV (verde) no centro com um aumento de energia em direção a borda, com delta de 19,5 eV (laranja). A direita, temos um FTO com variação de energia similar ao observado na Figura 5.13.d), há uma variação de menor delta no centro em azul (18 eV) e aumenta em direção a borda, até a região em amarelo (20 eV). A intensidade da razão dos picos K_2 e K_1 na figura 5.13.f) mostra que o sinal de intensidade entre os dois lados do FTO são próximo de 0,96 (amarelo), com diminuição da razão de intensidade em direção as bordas do FTO, com 0,9 (verde) no lado esquerdo e 0,85 (azul) no lado direito.

Os resultados apresentados na figura 5.13 indicam que há uma diferença de estabilidade eletrônica entre os dois lados do FTO, tendo o lado direito quase sem variação do sinal do Sn quando comparado ao lado esquerdo que parece sofrer alguma alteração que influencia o estado eletrônico do Sn, como por exemplo a perda de Sn ou a difusão de algum elemento para dentro do FTO. O estado eletrônico do oxigênio mostrou um comportamento similar dos grãos de possuir um maior estado eletrônico nas bordas do FTO, o contato da direita apresentou uma leve diminuição em sentido de menor oxidação na região central do grão, talvez ocasionada por perda de O.

A segunda região de análise compreende a uma sobreposição do sinal de Sn e Fe. A figura 5.14 apresenta os resultados do estado eletrônico do Fe e oxigênio nesta região. Como mencionado no tópico 5.3, a caracterização em energia para esta região é direcionada aos sinais da borda L do Fe e K do O, dada a dificuldade de análise devido a razão sinal ruído da borda M do Sn.

A figura 5.14.a) apresenta os resultados obtidos da variação em energia do pico L_3 do Fe. A escala varia de 707 a 711 eV. Vemos que enquanto a região interfacial do

lado esquerdo possui uma variação que vai de 707 a (preto) a 710 eV (amarelo), o lado direito apresenta variação de 708 (azul) a 709,5 eV (laranja).

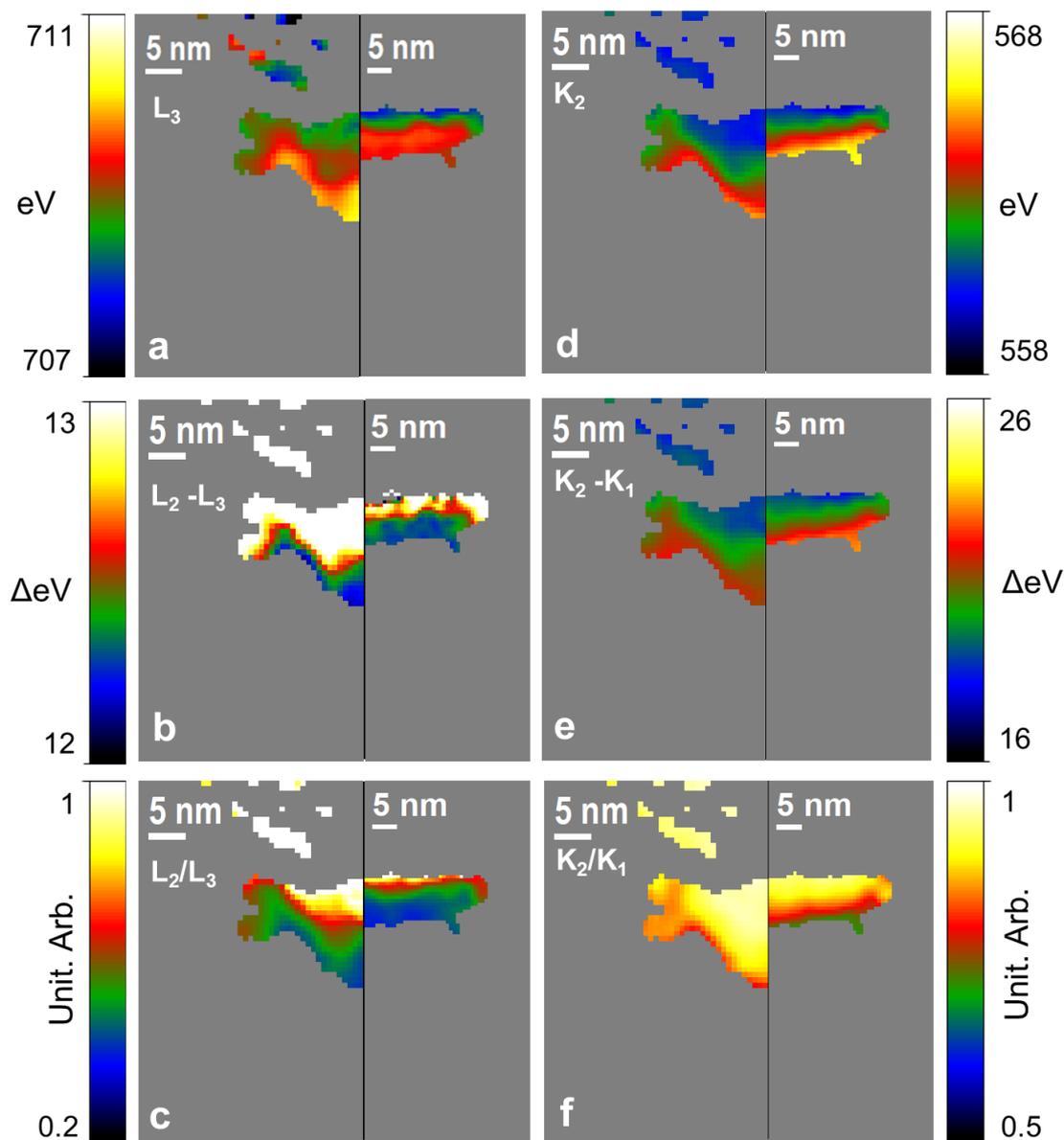


Figura 5.14: Caracterização do estado eletrônico do Fe e O para a região interfacial do contato do lado esquerdo e lado direito. a) Mapa da variação em energia do pico L_3 do Fe. Em b) Delta em energia dos picos L_2-L_3 do Fe. c) Mapa da razão em intensidade dos picos L_2/L_3 . d) Mapa de energia para o pico K_2 do oxigênio. e) Delta em energia para os picos K_2-K_1 do O. Em f) Mapa da razão em intensidade dos picos K_2/K_1 .

A figura 5.14.b) mostra a variação entre os picos L_2 - L_3 do Fe com escala de 12 a 13 eV. A região do lado esquerdo apresenta maior área com delta de 13 eV (branco). O lado direito do FTO, a região com delta 13 eV é menor, concentrada em uma pequena região da parte superior da interface, com a diminuição do delta em direção ao grão de Zr-hematita. A razão entre os picos L_2/L_3 apresentados na figura 5.14.c) mostra a mudança com escala de intensidade de 0 a 1. Essa região fica mais limitada na interface do lado direito, onde a região com razão de 1 (branco) fica em uma área de aproximadamente 2 nm de espessura.

O estado eletrônico do O, representado pelas figuras 5.14.d) e 5.14.e) mostram que a energia da borda K_2 do O e o delta K_2 - K_1 diminuem em direção do grão de Zr-hematita para o FTO. A razão da intensidade K_2/K_1 na figura 5.14.f) mostra que o valor aumenta na direção da Zr-hematita para o FTO. Aqui, estes resultados não parecem ser significativos, pois o O na Zr-hematita possui maior energia do que o O no FTO, logo era esperado essa variação do estado eletrônico. Veja a energia do O nos espectros das figuras 5.5 e 5.7 deste capítulo.

Completando o estudo sobre o estado eletrônico, analisamos a região do grão da Zr-hematita, ilustrado na figura 5.15. Aqui também são analisados a variação do estado eletrônico de Fe e O. Na figura 5.15.a) a energia da borda L_3 do Fe varia entre 707 e 711 eV. No lado esquerdo vemos uma variação no sentido de diminuição da energia do centro da Zr-hematita 710,5 eV (em amarelo) para 709 eV nas regiões superficiais do grão. O lado direito vemos que a energia é uniforme no centro do grão em 710 eV (em vermelho) e próximo as regiões de superfície uma diminuição na energia para 709 eV (em verde). A figura 5.15.b), com escala do delta em energia de 12 a 13eV, apresenta uma variação maior (13 eV) nas áreas superficiais, mais especificamente, nas regiões em que foi detectado o sinal de Ni segregado (figura 5.11.c), esta observação é representada no lado direito quanto no grão do lado esquerdo.

Para a razão da intensidade, vemos uma leve diferença entre o lado esquerdo e o grão do lado direito. Novamente, o grão do lado direito parece ter uma distribuição mais regular do sinal, sendo predominantemente 0,3 no centro e 0,5 nas bordas do grão. Por

outro lado, o grão do lado esquerdo não apresenta tal uniformidade, o sinal no interior varia entre 0,3 e 0,5 e com as bordas mais definidas em 0,5.

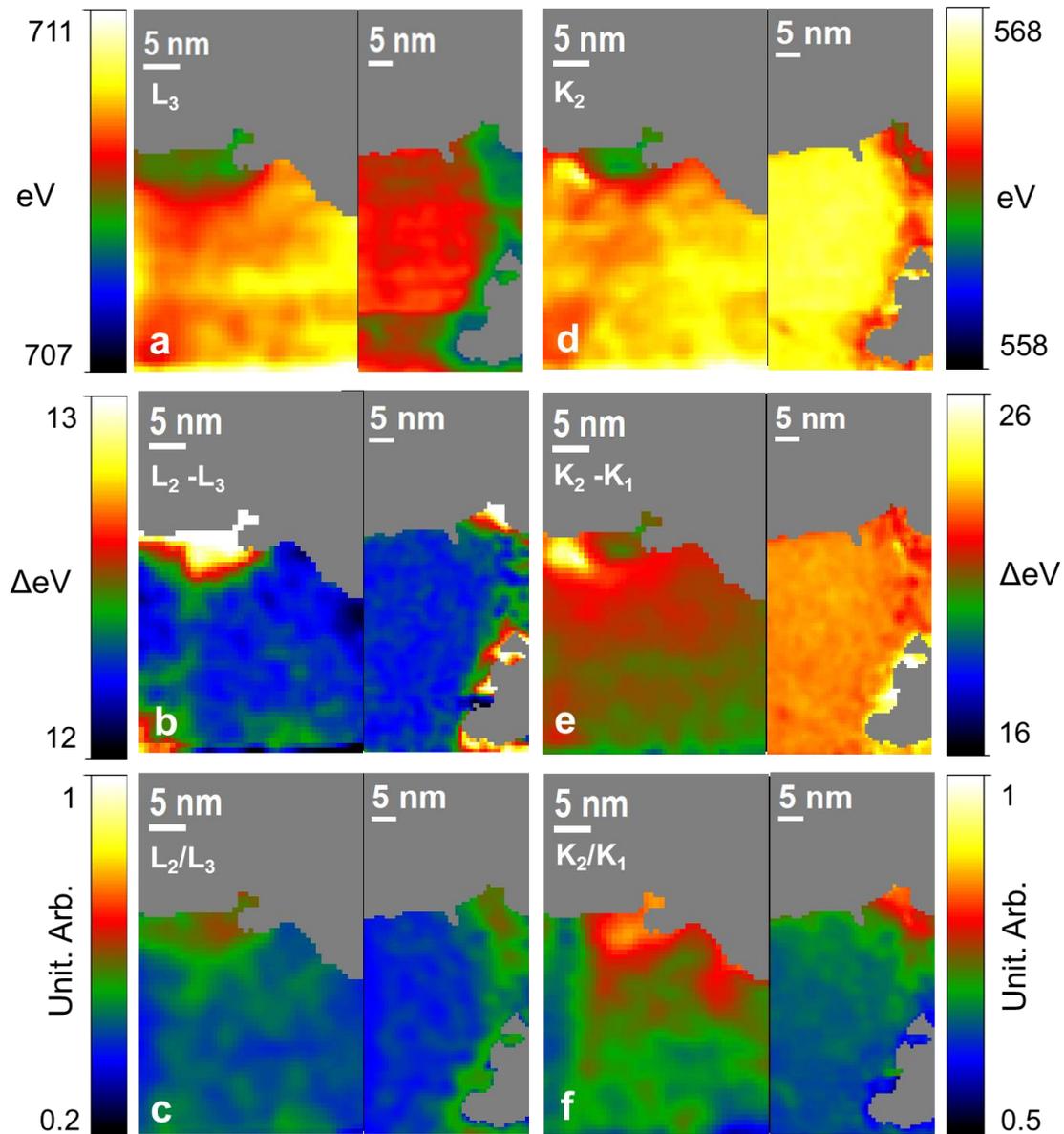


Figura 5.15 Caracterização eletrônica do Fe e O para a região dos grãos Zr-hematita do lado esquerdo e lado direito. a) Mapa da variação em energia do pico L_3 do Fe. Em b) Delta em energia dos picos L_2-L_3 do Fe. c) Mapa da razão em intensidade dos picos L_2/L_3 . Em d) mapa de energia para o pico K_2 do oxigênio. e) Delta em energia para os picos K_2-K_1 do O. Em f) Mapa da razão em intensidade dos picos K_2/K_1 .

Analisando o estado eletrônico do O na figura 5.15.d) percebe-se que o pico de K_2 varia de 566 (em amarelo) a 565 eV (em vermelho) no centro do grão do lado esquerdo e

em suas bordas a energia cai para 563 eV (em verde). O lado direito mantém a uniformidade da energia no centro do grão, com 567 eV (em amarelo) e uma diminuição da energia em direção as bordas do grão de Zr-hematita, com energia de 564 eV. O delta em energia apresentado na figura 5.15.e) mostra para o grão do lado esquerdo que há uma pequena região com o delta entre K_2-K_1 com 25 eV (em amarelo), podendo esta região ser da formação de algum aglomerado de Ni ou Zr. No centro do grão, a variação do sinal oscila entre a cor verde (20 eV) na região inferior do grão e um leve aumento para vermelho (22 eV) em direção a interface e superfície do grão. No lado direito, a variação do delta é baixa quando comparado ao esquerdo. A diferença entre os picos no centro do grão é predominantemente de 23 eV (em laranja), com aumento de energia para 24 eV (vermelho) na parte superior da superfície e uma energia de 26 eV (branco) na parte da superfície inferior do grão. A figura 5.15.f revela pelo sinal da intensidade que o grão da esquerda parece ser mais afetado pelas condições de interface do que o lado direito. O sinal do lado esquerdo varia de 0,6 eV (azul) até 0,8 (vermelho) nas proximidades da interface. Por outro lado, o grão da direita possui uma variação de 0,4 a 0,8 sem apresentar uma variação em direção a região de interface, apenas em direção a um lado específico da superfície do grão.

Em geral, os resultados apresentados aqui mostram que pode haver uma relação entre o estado eletrônico dos grãos, com a orientação dos grãos. Além disso, a discussão da estabilidade e da energia de superfície corrobora com os resultados de energia que evidenciam a maior estabilidade do contado da direita ((001) hexagonal), que para quase todas as análises apresentaram maior estabilidade eletrônica no centro do grão, com uma variação restrita na interface e na superfície. No entanto, o grão do lado esquerdo representa claramente um grão que sofreu alteração eletrônica no centro do grão, indicando que pode ter ocorrido difusão de algum elemento (Zr^{4+} ou Sn^{4+}) para dentro do grão durante o processo de síntese.

Contudo, segregando ou difundindo para dentro do grão, uma combinação entre dopagem (difusão) e segregação na superfície pode ser uma boa alternativa para melhorar a eficiência do dispositivo, visto que a dopagem diminui a recombinação de carga e a segregação controla o tamanho do grão e o “trapeamento” de carga na superfície [19].

Referências

- [1] K.C. Bedin, B. Mouriño, I. Rodríguez-Gutiérrez, J.B.S. Junior, G.T. dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, L. Vayssieres, F.L. Souza, Solution chemistry back-contact FTO/hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 1247–1257. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63973-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63973-6).
- [2] G.T. Dos Santos, K.C. Bedin, T.E.R. Fiuza, I. Rodríguez-Gutiérrez, P.F.P. Fichtner, F.L. Souza, J. Bettini, Nanostructured FTO/Zr-hematite interfaces for solar water-splitting applications, *Appl. Surf. Sci.* (2023) 158867. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158867>.
- [3] W. Tan, Y. Liang, Y. Xu, M. Wang, Structural-controlled formation of nano-particle hematite and their removal performance for heavy metal ions: A review, *Chemosphere.* 306 (2022) 135540. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135540>.
- [4] Y. Du, B. Li, G. Xu, L. Wang, Recent advances in interface engineering strategy for highly-efficient electrocatalytic water splitting, *InfoMat.* 5 (2023) 1–33. <https://doi.org/10.1002/inf2.12377>.
- [5] Y.C. Chen, Y.C. Chang, A. Gloter, P.K. Hsu, J.M. Song, S.Y. Chen, Synergetic effect of interface and surface on photocatalytic performance of TiO₂@ hollow CeO₂ core-shell nanostructures, *Appl. Surf. Sci.* 566 (2021) 150602. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150602>.
- [6] K.C. Bedin, B. Mouriño, I. Rodriguez-Gutierrez, J.B. Souza Junior, G.T. Dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, L. Vayssieres, F.L. Souza, Solution chemistry back-contact FTO_Hematite interface engineering for efficient photocatalytic water oxidation, *Chinese J. Catal.* 35 (2021) 108–119. <https://doi.org/10.1016/S1872>.
- [7] Z. Xue, M. Yan, Y. Zhang, J. Xu, X. Gao, Y. Wu, Understanding the injection process of hydrogen on Pt₁-TiO₂ surface for photocatalytic hydrogen evolution, *Appl. Catal. B Environ.* 325 (2023) 122303. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122303>.
- [8] Y. Zhang, S. Yun, J. Dang, C. Dang, G. Yang, Y. Wang, Z. Liu, Y. Deng, Defect engineering via ternary nonmetal doping boosts the catalytic activity of ZIF-derived carbon-based metal-free catalysts for photovoltaics and water splitting, *Mater. Today Phys.* 27 (2022) 100785.

- <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100785>.
- [9] S. Yuan, M. Xia, Z. Liu, K. Wang, L. Xiang, G. Huang, J. Zhang, N. Li, Dual synergistic effects between Co and Mo₂C in Co/Mo₂C heterostructure for electrocatalytic overall water splitting, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 132697. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132697>.
- [10] G. Lole, V. Roddatis, U. Ross, M. Risch, T. Meyer, L. Rump, J. Geppert, G. Wartner, P. Blöchl, C. Jooss, Dynamic observation of manganese adatom mobility at perovskite oxide catalyst interfaces with water, *Commun. Mater.* 1 (2020). <https://doi.org/10.1038/s43246-020-00070-6>.
- [11] Y. Liang, M. Wang, J. Xiong, J. Hou, X. Wang, W. Tan, Al-substitution-induced defect sites enhance adsorption of Pb²⁺ on hematite, *Environ. Sci. Nano.* 6 (2019) 1323–1331. <https://doi.org/10.1039/c8en01221k>.
- [12] M. Zhou, Y. Zeng, Y. Liu, Y. Sun, F. Lu, X. Zhang, R. Cao, Y. Xue, X. Zeng, Y. Wu, Ni-Mo based metal/oxide heterostructured nanosheets with largely exposed interfacial atoms for overall water-splitting, *Appl. Surf. Sci.* 597 (2022) 153597. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153597>.
- [13] A.M. Huerta-Flores, F. Ruiz-Zepeda, C. Eyovge, J.P. Winczewski, M. Vandichel, M. Gaberšček, N.D. Boscher, H.J.G.E. Gardeniers, L.M. Torres-Martínez, A. Susarrey-Arce, Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Splitting on Ta₂O₅/SrZrO Heterostructures Decorated with CuxO/RuO₂Cocatalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14 (2022) 31767–31781. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c02520>.
- [14] M. V. de Lima Tinoco, L.R. Fujii, C.Y.N. Nicoliche, G.F. Giordano, J.A. Barbosa, J.F. da Rocha, G.T. dos Santos, J. Bettini, M. Santhiago, M. Strauss, R.S. Lima, Scalable and green formation of graphitic nanolayers produces highly conductive pyrolyzed paper toward sensitive electrochemical sensors, *Nanoscale.* (2023). <https://doi.org/10.1039/d2nr07080d>.
- [15] K. Miyazawa, T. Nagai, K. Kimoto, M. Yoshitake, Y. Tanaka, Cross-sectional structural characterization of the surface of exfoliated HOPG using HRTEM-EELS, *Surf. Interface Anal.* 53 (2021) 84–89. <https://doi.org/10.1002/sia.6875>.
- [16] Y. Li, X. Zhang, Z. Zheng, CeO₂ Functionalized Cobalt Layered Double Hydroxide for Efficient Catalytic Oxygen-Evolving Reaction, *Small.* 18 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1002/smll.202107594>.
- [17] K. Ito, Y. Harada, H. Yoshikawa, S. Tanuma, Chemical identification of lithium compounds by reflection electron energy loss spectroscopy, *J. Electron Spectros.*

- Relat. Phenomena. 257 (2022) 147206.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2022.147206>.
- [18] R.F. Egerton, Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9583-4>.
- [19] F.A. Pires, G.T. dos Santos, J. Bettini, C.A.R. Costa, R. V Gonçalves, R.H.R. Castro, F.L. Souza, Selective placement of modifiers on hematite thin films for solar water splitting, *Sustain. Energy Fuels*. (2023). <https://doi.org/10.1039/D3SE00998J>.
- [20] B.R. Lima, I. Rodriguez-Gutierrez, N.C. Verissimo, Â. Albuquerque, G.T. Santos, J. Bettini, F.L. Souza, Unraveling the impact of tetravalent and pentavalent ions on the charge dynamics of hematite photoelectrodes for solar water splitting, *Mater. Today Chem.* 34 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101784>.
- [21] L.M. Daminelli, I. Rodr, F.A. Pires, G.T. Santos, J. Bettini, F.L. Souza, Self-Diffusion versus Intentional Doping: Beneficial and Damaging Impact on Hematite Photoanode Interfaces, (2023). <https://doi.org/10.1021/acsami.3c10516>.
- [22] S.M. Collins, S. Fernandez-Garcia, J.J. Calvino, P.A. Midgley, Sub-nanometer surface chemistry and orbital hybridization in lanthanum-doped ceria nanocatalysts revealed by 3D electron microscopy, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05671-9>.
- [23] P.S. Shinde, G.H. Go, W.J. Lee, Facile growth of hierarchical hematite (α -Fe₂O₃) nanopetals on FTO by pulse reverse electrodeposition for photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10469–10471. <https://doi.org/10.1039/c2jm31254a>.
- [24] J. Kang, K.Y. Yoon, J.E. Lee, J. Park, S. Chaule, J.H. Jang, Meso-pore generating P doping for efficient photoelectrochemical water splitting, *Nano Energy*. 107 (2023) 108090. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.108090>.
- [25] A.L.M. Freitas, D.N.F. Muche, E.R. Leite, F.L. Souza, Interface engineering of nanoceramic hematite photoelectrode for solar energy conversion, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 6833–6846. <https://doi.org/10.1111/jace.17390>.
- [26] M.S. Moreno, R.F. Egerton, P.A. Midgley, Differentiation of tin oxides using electron energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 69 (2004) 233304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.233304>.
- [27] M.S. Moreno, R.F. Egerton, J.J. Rehr, P.A. Midgley, Electronic structure of tin oxides by electron energy loss spectroscopy and real-space multiple scattering

- calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 035103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035103>.
- [28] A.L.M. Freitas, A. Tofanello, F.L. Souza, Y. Li, Insights on Thickness-Dependent Charge Transfer Efficiency Modulated by Ultrasonic Treatment in Hematite Photoanodes, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 9981–9989. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11397>.
- [29] J. Jasinski, K.E. Pinkerton, I.M. Kennedy, V.J. Leppert, Surface oxidation state of combustion-synthesized γ -Fe₂O₃ nanoparticles determined by electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope, *Sensors Actuators, B Chem.* 109 (2005) 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.013>.
- [30] C. Wang, D.R. Baer, J.E. Amonette, M.H. Engelhard, J. Antony, Y. Qiang, Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8824–8832. <https://doi.org/10.1021/ja900353f>.
- [31] D.K. Mann, J. Xu, N.E. Mordvinova, V. Yannello, Y. Ziouani, N. González-Ballesteros, J.P.S. Sousa, O.I. Lebedev, Y. V. Kolen'ko, M. Shatruk, Electrocatalytic water oxidation over AlFe₂B₂, *Chem. Sci.* 10 (2019) 2796–2804. <https://doi.org/10.1039/c8sc04106g>.
- [32] X. Wang, Y. Xie, Preparation and characterization of SnO₂-based composite metal oxides: active and thermally stable catalysts for CH₄ oxidation, *Catal. Letters.* 75 (2001) 73–80. <https://doi.org/10.1023/A:1016693601203>.
- [33] J.T. Mefford, A.R. Akbashev, M. Kang, C.L. Bentley, W.E. Gent, H.D. Deng, D.H. Alsem, Y.S. Yu, N.J. Salmon, D.A. Shapiro, P.R. Unwin, W.C. Chueh, Correlative operando microscopy of oxygen evolution electrocatalysts, *Nature.* 593 (2021) 67–73. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03454-x>.
- [34] M. Li, K.H. Ye, W. Qiu, Y. Wang, H. Ren, Heterogeneity between and within Single Hematite Nanorods as Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 144 (2022) 5247–5252. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c00506>.
- [35] Y. Masuda, Facet controlled growth mechanism of SnO₂ (101) nanosheet assembled film via cold crystallization, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90939-4>.
- [36] J.H. Mulheran, P A; Harding, The stability of SnO₂ surfaces, 39 (1992) 39–43.
- [37] A. Beltrán, J. Andrés, E. Longo, E.R. Leite, Thermodynamic argument about SnO₂ nanoribbon growth, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 635–637.

<https://doi.org/10.1063/1.1594837>.

- [38] L. Vayssieres, M. Graetzel, Highly ordered SnO₂ nanorod arrays from controlled aqueous growth, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 3666–3670. <https://doi.org/10.1002/anie.200454000>.
- [39] A.F. Gouveia, C.M. Aldao, M.A. Ponce, E.R. Leite, E. Longo, J. Andr, *Applied Surface Science The hinge morphology of SnO₂ as multifunctional semiconductor : What we can learn from simulations , theory , and experiments*, 622 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156904>.
- [40] X. Jin, D. Wu, C. Liu, S. Huang, Z. Zhou, H. Wu, X. Chen, M. Huang, S. Zhou, C. Gu, Facet effect of hematite on the hydrolysis of phthalate esters under ambient humidity conditions, *Nat. Commun.* 13 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33950-1>.
- [41] M. Zong, D. Song, X. Zhang, X. Huang, X. Lu, K.M. Rosso, Facet-Dependent Photodegradation of Methylene Blue by Hematite Nanoplates in Visible Light, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 677–688. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05592>.
- [42] D.A.. PORTER, K.E.E.M.Y. SHERIF, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Third, 2009.

6 – Conclusões

Foram realizadas investigações detalhadas de microscopia eletrônica de transmissão para caracterizar as regiões superficiais e de interface entre a hematita como uma camada fotoativa e o substrato condutor transparente de FTO, usados na produção de hidrogênio via separação de moléculas de água através de processos PEC.

Os resultados do trabalho mostram como a incorporação de elementos como o Zr afeta as características da região de interface do ponto de vista estrutural, químico e de estado eletrônico. Isto permite discutir novas perspectivas explorando a incorporação de elementos que atuem como surfactantes e dopantes. A utilização de imagens HRTEM em conjunto com o GPA nos permitiu medir e quantificar a tensão elástica residual, o que revelou um acúmulo significativo de tensão residual na interface FTO/Zr-hematita. Esse acúmulo foi concentrado em 7 nm, divergindo das expectativas baseadas no banco de dados CIF, mesmo com a adição de Zr. Este resultado nos leva a crer que é possível controlar o tensionamento de interfaces heterogêneas pela incorporação de outros elementos de mistura na região.

A formação de NiFeO_x , adicionado após a cristalização da hematita, foi identificado exclusivamente na superfície exposta dos grãos de Zr-hematita, permanecendo não detectado no substrato. Consequentemente, mostramos que o NiFeO_x fotoeletrodepositado permeia os nanoporos até próximo ao substrato condutor, induzindo a passivação da superfície na hematita e minimizando a recombinação de carga devido ao estresse da superfície, conforme sugerido em outros trabalhos.

A análise do estado eletrônico de átomos de Sn e Fe na região de interface revelou uma região de formação de interface que apresenta uma solução sólida mista de SnFeO_x com 2,5 nm de espessura (aproximadamente 5% de Fe) entre o substrato de FTO e a Zr-hematita. Consequentemente, qualquer projeto que introduza átomos na interface deve levar em conta essa solução sólida. As regiões mais finas do substrato apresentaram mudanças de estado eletrônico em Sn e O, indicando uma transição de Sn^{4+} para Sn^{2+} , no entanto, a camada formada na interface possui Sn^{4+} , podendo ser uma barreira da cinética de migração de íons entre FTO e Zr-hematita. Além disso, a superfície dos grãos de Zr-

hematita apresentou uma redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} , inclusive na região de interface com o FTO. As mudanças medidas nos estados eletrônicos de ambos os materiais sugerem a formação de uma camada superficial fina resultante da perda de oxigênio no sistema, que pode ser atribuída ao tratamento térmico em um ambiente de N_2 . Os resultados do contato com grãos em diferentes orientações participando de uma mesma região de interface mostraram que o tensionamento pode variar de acordo com os planos de contato na interface, e que diferença é correlacionada pela compatibilidade das distâncias interplanares entre as duas estruturas (Zr-hematita e FTO) e pela energia de superfície das faces que fazem contato.

Em geral, este estudo revela como a introdução de elementos do tipo surfactante podem influenciar o desenvolvimento da microestrutura durante a formação da hematita, fornecendo, assim, diretrizes para futuras investigações sobre a melhoria da eficiência da PEC. Cabe mencionar que aqui ressaltamos a importância dos recursos disponíveis em microscopia MET no apoio a responder questões fundamentais de formação de interfaces/superfícies em nanoescala, não só em dispositivos aplicados em fotoeletrolise mas todos sistemas nanotecnológicos. Espera-se que os resultados desta tese sirvam como apoio a grupos que tenham interesse de usar informações sobre desajuste, tensionamento de rede, formação de defeitos, energia de superfícies, identificação de posição de elementos, mudança de estado eletrônico para elaborar cada vez mais sistemas mais eficientes.

Os resultados aqui apresentados e a metodologia elaborada para caracterizar estes tipos de sistemas heterogêneos resultaram em algumas publicações e distinções honrosas:

1. **SANTOS, G.T.**; BEDIN, K.C; FIUZA, T.E.R.; RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, I.; FICHTNER, P.F.P.; SOUZA, F.L.; BETTINI, J. Nanostructured FTO/Zr-Hematite Interfaces for Solar Water Splitting Applications, **Applied Surface Science**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158867>
2. BEDIN, K. C.; MOURINO, B.; RODRIGUEZ-GUTIÉRREZ, I.; **SANTOS, G.T.**; BETTINI, J.; COSTA, C. A. R.; VAYSSIERES, L.; SOUZA, F. L. Solution chemistry back-contact FTO/Hematite interface engineering for efficient

- photocatalytic water oxidation. **CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS**, v. 43, p. 1247-1257, 2021. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63973-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63973-6)
3. PIRES, FABIO; **TRINDADE DOS SANTOS, GABRIEL**; BETTINI, JEFFERSON; COSTA, CARLOS; VITALINO GONÇALVES, RENATO; CASTRO, RICARDO; SOUZA, FLÁVIO LEANDRO. Selective placement of modifiers on hematite thin films for solar water splitting. **Sustainable Energy & Fuels**, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3SE00998J>
 4. BRENDA R. LIMA; INGRID RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ; **GABRIEL T. SANTOS**; JEFFERSON BETTINI; FLAVIO L. SOUZA. Unravelling the impact of tetravalent and pentavalent ions on the charge dynamics of hematite photoelectrodes for solar water splitting. **Materials Today Chemistry**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101784>
 5. LARA DAMINELLI; INGRID RODRIGUEZ-GUTIÉRREZ.; **GABRIEL T. SANTOS**; JEFFERSON BETTINI; FLAVIO L. SOUZA. Self-diffusion versus intentional doping: beneficial and damaging impact on hematite photoanode interfaces. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c10516>
 6. TINOCO, M. V. L; FUJII, L. R; NICOLICHE, C. Y. N; GIORDANO, G. F; BARBOSA, J. A; ROCHA, J. F; **SANTOS, G.T**; BETTINI, J; SANTHIAGO, M; STRAUSS, M ; LIMA, R. S . Scalable and green formation of graphitic nanolayers produces highly conductive pyrolyzed paper toward sensitive electrochemical sensors. **Nanoscale**, p. 6201-6214, 2023. <http://dx.doi.org/10.1039/d2nr07080d>
 7. PALHARIM, PRISCILA HASSE; CAIRA, MARIA CLARA D. AMARO; DE ARAÚJO GUSMÃO, CAROLINA; RAMOS, BRUNO ; **DOS SANTOS, GABRIEL TRINDADE** ; RODRIGUES JR., ORLANDO ; TEIXEIRA, ANTONIO CARLOS SILVA COSTA . Effect of temperature and time on the hydrothermal synthesis of WO₃-AgCl photocatalysts regarding photocatalytic activity. **CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH & DESIGN**, v. 188, p. 935-953, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.045>
 8. *Niqab Khan, Ariadne Koche, Higor A. Centurion, Lucas G. Rabelo, Jefferson Bettini, **Gabriel T. Santos**, Flávio L. Souza, Renato V. Gonçalves, Sherdil Khan.* Triggering synergy between p-type sputter deposited FeMnO_x and W doped BiVO₄ for enhanced oxygen evolution. **ACS Applied Energy Materials**, 2023. (Under Review)

Distinções honrosas

1. Janeiro de 2023 – **Prêmio Jovem Pesquisador** da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise – SBMM
2. Junho de 2023 – **Early Career Scholar Award**, International Union of Microbeam Analysis Societies 8 – IUMAS8, Banff – AB Canadá.
3. Capa da revista - **Sustainable Energy & Fuels**, 2023.
<https://doi.org/10.1039/D3SE00998J>

Resumos publicados em congressos

DOS SANTOS, GABRIEL T.; BEDIN, K. C. ; FIUZA, T. E. R. ; RODRIGUEZ- ; FICHTNER, P. F. P. ; SOUZA, F. L. ; BETTINI, JEFFERSON . STRUCTURAL, CHEMISTRY, AND ELECTRONIC STATE OF THE INTERFACES OF TRANSPARENT CONDUCTING OXIDE AND HEMATITE APPLIED IN PHOTOELECTROCATALYSIS. **International Union of Microbeam Analysis societies – IUMAS8**. Banff, AB Canadá. 2023.

DOS SANTOS, GABRIEL T.; BEDIN, K. C. ; FIUZA, T. E. R. ; RODRIGUEZ- ; FICHTNER, P. F. P. ; SOUZA, F. L. ; BETTINI, JEFFERSON. Structural, Chemistry, and Electronic State of the Interfaces of Transparent Conducting Oxide and Hematite Applied in Photoelectrocatalysis. **Brazilian- Materials Research Society – B-MRS**. Maceió-Al, Brazil. 2023.

TINOCO, M. V. L. ; FUJII, L. R. ; NICOLICHE, C. Y. N. ; GIORDANO, G. F. ; BARBOSA, J. A. ; ROCHA, J. F. ; **DOS SANTOS, GABRIEL T.** ; BETTINI, J ; SANTHIAGO, M. ; STRAUSS, M. ; LIMA, R. S. . Scalable and green formation of graphitic nanolayers produces highly conductive pyrolyzed paper toward sensitive electrochemical sensors. **Brazilian- Materials Research Society – B-MRS** Maceió-Al, Brazil. 2023.

Anexo I

Caracterização Estrutural, Química e de Estado Eletrônico de Interfaces/Superfícies de Fotoanodos Aplicados a *Water-splitting*

Gabriel Trindade dos Santos

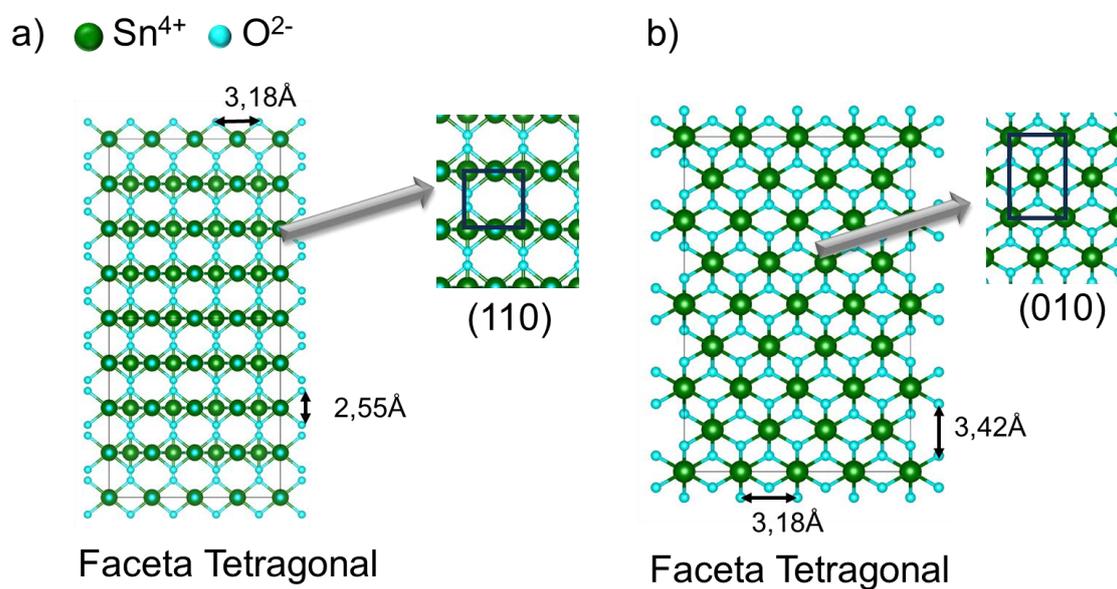


Figura 1: Cassiterita (CIF-ICSD90611) com as facetas tetragonais a) (110) e em b) (010), criada no Vesta software.

Simulação de imagens HRTEM com o software JEMS.

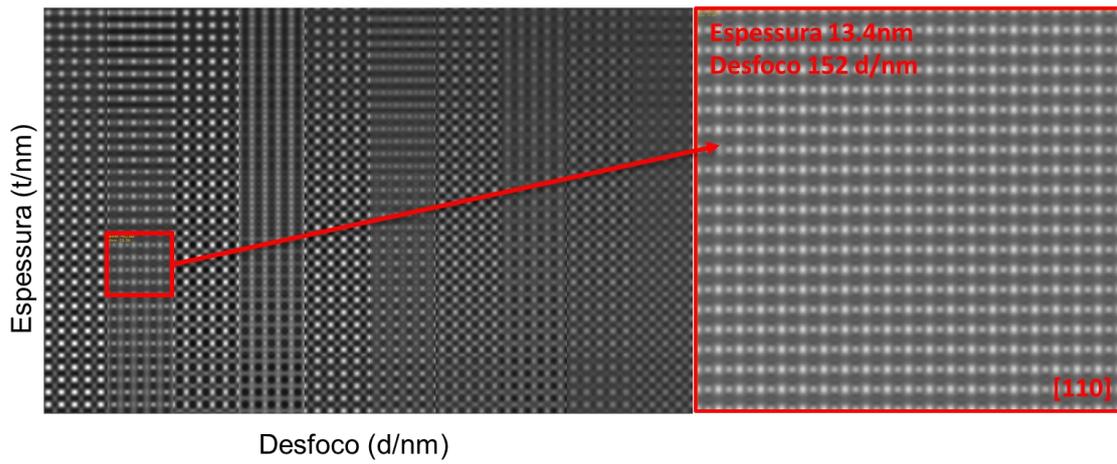


Figura 1: Simulação SnO_2 – eixo $[110]$. Espessura pelo foco.

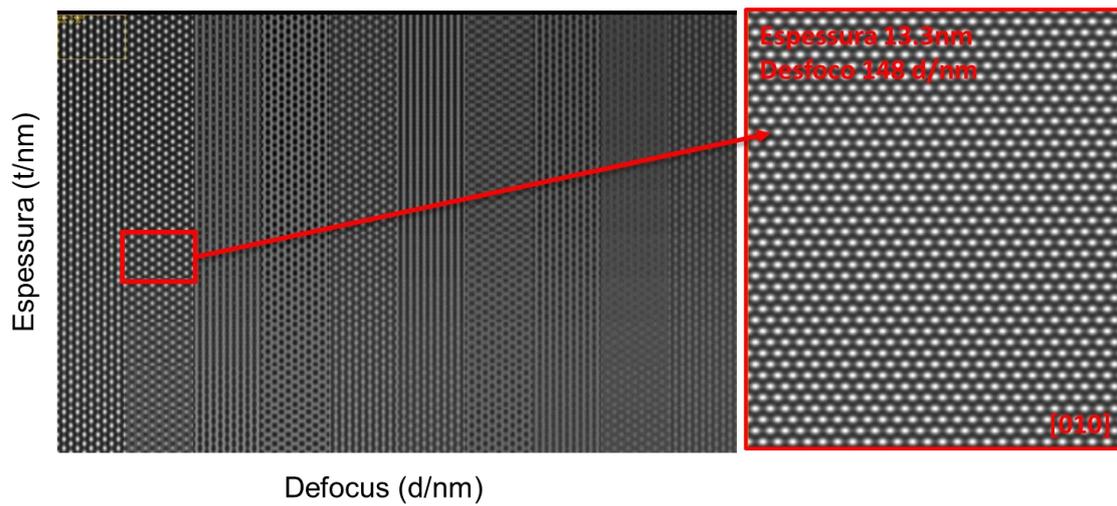


Figura 2: Simulação SnO_2 – eixo $[010]$. Espessura pelo foco.

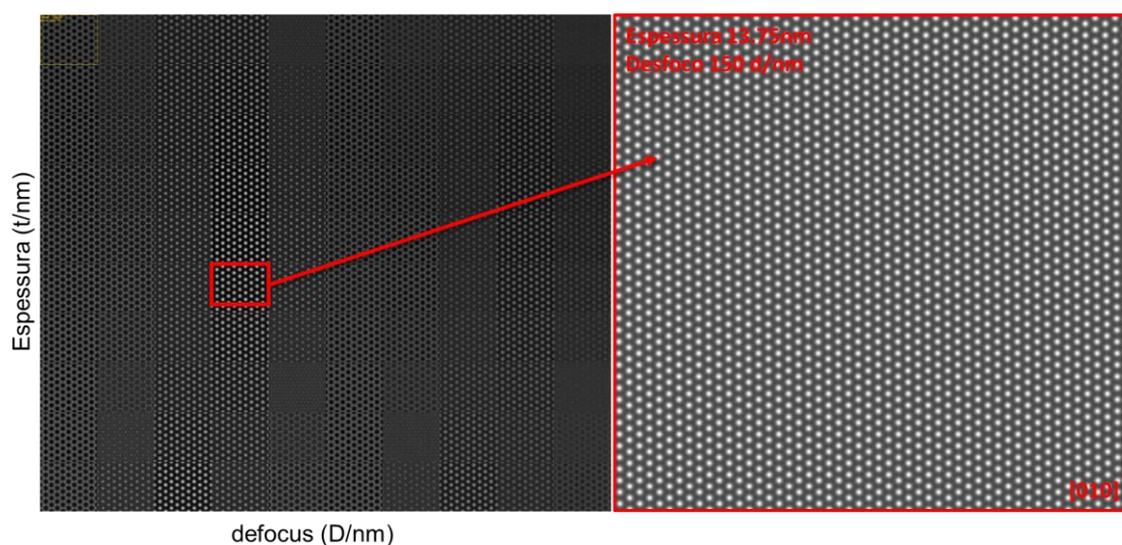


Figura 3: Simulação hematita – Hexagonal [001]. Espessura pelo foco.

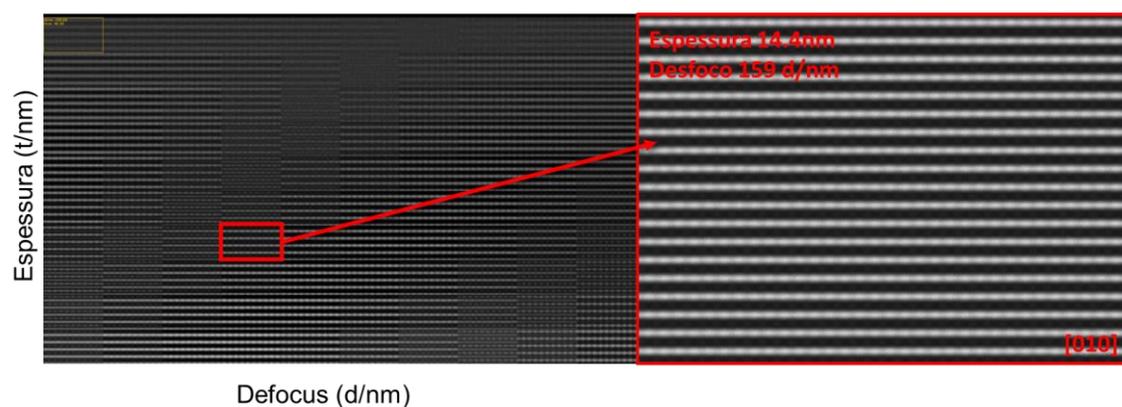


Figura 4: Simulação hematita trigonal [122]. Espessura pelo foco.

Tabela 1: Valores obtidos pelas imagens simuladas correspondentes ao resultados experimentais.

Grão	Eixo de zona [UVW]	Espessura (nm)	Desfoco (d/nm)
FTO-01 (SnO ₂)	[110]	13,8	152
FTO-02 (SnO ₂)	[010]	13,3	148
Zr-hematita-01 (Fe ₂ O ₃)	[001]	13,75	150
Zr-hematita-02 (Fe ₂ O ₃)	[122]	14,4	159
	média	13,81	152,25