

Células fotoelectroquímicas para a separação solar da água e a produção de hidrogénio verde

Sofia Gonçalves¹, João Pedro Freitas¹, Arlete Apolinário^{1*}

¹ Instituto de Física de Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica, Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto, Portugal

* arlete.apolinario@fc.up.pt

1. Introdução

O funcionamento adequado da sociedade nos dias de hoje depende de energia. À medida que a população aumenta, o consumo de energia também cresce devido às necessidades em constante expansão, especialmente devido ao avanço tecnológico do estilo de vida. Os recursos energéticos primários atuais, como o carvão, gás natural e petróleo, estão quase esgotados, estima-se que estes tenham uma duração de 139, 49 e 54 anos, respetivamente. [1, 2] Além disso, os combustíveis fósseis são as principais fontes emissoras de gases de efeito estufa (GEE), causadores do aquecimento global e poluição. [3] O aquecimento global é o causador das alterações climáticas. O aquecimento para além dos 1,5 °C pode levar consequências catastróficas. [4-6]

Neste contexto, é imperativo encontrar soluções a longo prazo e uma delas é o uso de energia proveniente de fontes renováveis, como a solar, eólica, geotérmica, biomassa e hídrica. De todas estas fontes, a energia solar é a que mais se destaca por estar amplamente disponível. Na verdade, a energia solar fornecida em uma hora (432×10^{18} J) é quase suficiente para cobrir a necessidade energética anual (575×10^{18} J). A energia solar pode ser captada e convertida em energia elétrica por meio de uma célula fotovoltaica, ou então pode ser utilizada na produção de combustíveis, como hidrogénio verde, através das células fotoelectroquímicas (PEC). [7]

A obrigatoriedade do uso de energias renováveis impulsionou a investigação para tornar o hidrogénio o combustível "amigo do ambiente". Este combustível pode ser obtido através da separação fotocatalítica da água. A geração de hidrogénio por fotocatalise é livre de poluentes, não produz carbono na combustão e pode produzir alto conteúdo energético usando recursos naturais como água e luz, ambos limpos, abundantes e renováveis. O hidrogénio é agora amplamente reconhecido como a melhor alternativa para enfrentar os problemas de exaustão dos

combustíveis fósseis, poluição e impacto nas mudanças climáticas.

A agenda 2030 da ONU para o Desenvolvimento Sustentável [8] inclui uma estratégia para fornecer energia de baixo custo e ecológica. O "Green Deal" da Comissão Europeia tem como objetivo uma Europa neutra em termos climáticos até 2050, com uma estratégia específica para o hidrogénio [9]. Adicionalmente, a Estratégia Nacional para o Hidrogénio (EN-H2) estabelece metas para atingir neutralidade na emissão de carbono até 2050 [10].

2. Hidrogénio

O gás hidrogénio foi observado pela primeira vez em 1520 por Theophrastus von Hohenheim, quando este documentou um gás que ascendia através da dissolução de metais em ácido sulfúrico.

Historicamente, o hidrogénio tem sido utilizado em variadas aplicações: como o Zepelim transatlântico Hindenburg; a bomba de hidrogénio; veículos movidos a hidrogénio com motor de combustão interna usando hidrogénio como combustível ("motor Erren"); e células de combustível usadas em missões espaciais. Atualmente, o hidrogénio é usado principalmente em processos industriais, como a síntese de ureia através da amônia para produção de fertilizantes e refinamento de petróleo [11]. Recentemente, veículos movidos com células de combustível alimentadas por hidrogénio têm recebido atenção, juntamente com os combustíveis sintéticos (e-fuels), produzidos pela combinação de hidrogénio, CO₂ e eletricidade [12]. O hidrogénio passou a receber grande atenção na indústria de energia, devido à viabilidade de produção, armazenamento e geração de energia elétrica sem emissão de GEE. No entanto, a utilização de hidrogénio como fonte de energia também tem as suas contrapartidas. Por ser o menor e mais leve elemento da Terra, o armazenamento e o transporte podem representar um desafio, pois a densidade de volume é extremamente baixa. Assim sendo, o hidrogénio tem de ser comprimido ou liquefeito. Transportar

hidrogénio no estado gasoso implica que este seja comprimido a pressões entre 200 bar e 800 bar para ter uma energia por volume comparável com outros combustíveis. O hidrogénio também pode ser transportado no estado líquido e para isso tem de sofrer o processo de liquefação que oferece maior energia por volume. Neste processo o hidrogénio tem de ser arrefecido a uma temperatura criogénica de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. No entanto, este processo consome cerca de 30 % da energia do hidrogénio e é muito dispendioso. Isto torna difícil, por exemplo, armazenar hidrogénio suficiente num veículo para que este possa percorrer a mesma distância que um veículo movido a gasolina. Outra solução para o problema do transporte consiste em criar híbridos de hidrogénio com outros compostos.

3. Produção de Hidrogénio

Atualmente, cerca de 95 % do hidrogénio produzido deriva de combustíveis fósseis (o chamado hidrogénio cinza, ver Figura 1), principalmente por reforma a vapor do metano ou gaseificação de carvão, contribuindo para uma estimativa de 21,9 toneladas métricas de emissões de GEE [13]. Com o objetivo de reduzir as emissões de carbono, esses métodos podem ser combinados com dispositivos de captura e armazenamento de carbono para diminuir as emissões de CO_2 (hidrogénio azul, Figura 1). No entanto, o hidrogénio cinza e azul continuam a depender de recursos finitos, que estão altamente expostos às flutuações dos preços dos combustíveis fósseis e dependentes dos altos preços dos dispositivos de captura e armazenamento de carbono. O hidrogénio turquesa e verde são as únicas abordagens com zero emissões de GEE. O hidrogénio turquesa (Figura 1) é produzido pela pirólise (ou decomposição) do metano. Ao contrário da reforma a vapor do metano, a pirólise consiste na decomposição térmica do metano em hidrogénio e carbono sólido. O hidrogénio pode então ser armazenado ou transportado para gerar eletricidade, enquanto o carbono sólido integra o mercado existente, proporcionando um lucro adicional. No entanto, as altas temperaturas ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18] e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14]) necessárias para realizar a reação de decomposição, associado aos custos elevados, deixa lugar para melhorias significativas em relação a esta técnica.

Côr	Hidrogénio Cinzento	Hidrogénio Azul	Hidrogénio Turquesa	Hidrogénio Verde
Processo	- Reforma a Vapor - Gaseificação	- Reforma a Vapor - Gaseificação com captura de carbono (85-95%)	- Pirólise	- Eletrólise
Fonte	Metano Carvão	Metano Carvão	Metano	Electricidade Renovável

Figura 1 - Principais cores do hidrogénio.

Finalmente, o hidrogénio verde (Figura 1) é proveniente do processo da eletrólise da água. A água, que representa 71% da superfície da Terra, é composta por dois átomos de hidrogénio ligados a um átomo de oxigénio, tornando-a a molécula mais adequada para extrair hidrogénio. Na reação de eletrólise da água são produzidos hidrogénio e oxigénio completamente sustentáveis. A

energia precisa ser fornecida para separar as moléculas de água, tornando esta uma reação endotérmica. Portanto, um potencial proveniente de fontes renováveis (por exemplo, eólica, solar, etc.) deve ser fornecido para que a reação ocorra. A separação da água geralmente é realizada por eletrolisadores usando energia de fontes renováveis, como painéis fotovoltaicos (PV) (essa estratégia é chamada de PV-E). Além da energia que é necessária fornecer, os módulos PV-E empregam um grande número de materiais e espaço com longos cabos de ligação para conectar os painéis fotovoltaicos aos eletrolisadores.

Uma tecnologia alternativa e muito promissora para gerar o hidrogenio verde é a célula fotoeletroquímica (PEC, do inglês, *Photoelectrochemical*). As células PEC permitem a produção local de hidrogénio verde pela separação da água através da luz directa do sol, sem necessidade de recorrer a um elemento externo (PV), tratando-se de um único dispositivo. [15]

4. Células Fotoeletroquímicas

As células PEC foram inicialmente introduzidas em 1972 por Fujishima e Honda [16], e desde então têm estado em constante desenvolvimento, principalmente nos últimos anos, onde a nanotecnologia tem permitido melhorias substanciais na sua eficiência. Uma célula PEC, como está representada na Figura 2 consiste em um semiconductor (o eletrodo de trabalho) e um contraeletrodo metálico, ambos imersos num electrólito à base de água.

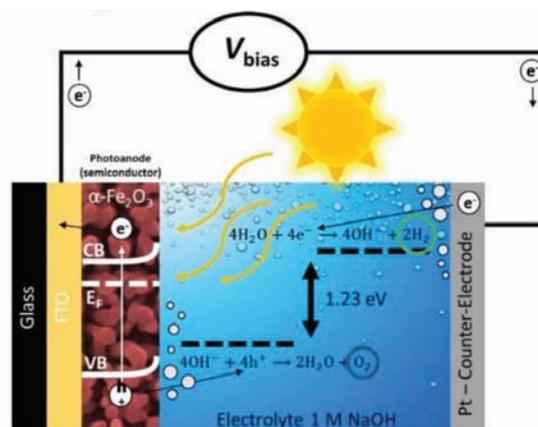


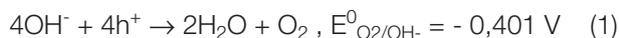
Figura 2 - Esquema de uma célula PEC para separação solar da água. [Adaptado de [17]].

Aquando da incidência de radiação solar com energia maior do que a largura de banda do semiconductor há a geração de pares eletrão-lacuna ($e^- - h^+$) que irão participar nas reações de separação da água. Os eletrões percorrem o semiconductor e são recolhidos por um substrato condutor (óxido de estanho dopado com flúor – FTO) e direcionados, através de um circuito externo, ao contra-eletrólito (usualmente de platina), onde participarão da reação de redução para a reação de evolução do hidrogénio, HER (do inglês, Hydrogen Evolution Reaction). Por outro lado, as lacunas movem-se para a interface semiconductor/electrólito para participar na reação de oxidação da reação de evolução de oxigénio, OER (do inglês, *Oxygen Evolution Reaction*). As

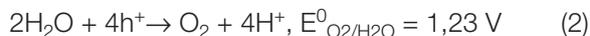
reações eletroquímicas em cada um dos elétrodos são as seguintes:

- elétrodo de trabalho (onde ocorre a oxidação):

- Meio alcalino:

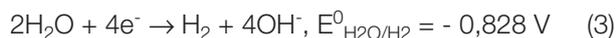


- Meio ácido:

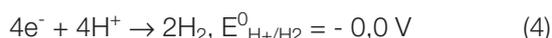


- contraelectrodo (onde ocorre a redução):

- Meio básico:



- Meio ácido:



A partir destas equações observa-se que, em condições padrão, a eletrólise da água não é espontânea, sendo necessário um potencial mínimo de 1,23 V a 25 °C para que a reação ocorra. A necessidade de um potencial adicional representa uma das desvantagens das células PEC, pois ainda mostram alguma dependência energética para realizar a eletrólise da água, como visto anteriormente. Outros desafios destas células estão associados às diversas limitações de algumas propriedades físicas dos semicondutores, como baixa condutividade, grandes larguras de banda, baixa mobilidade dos portadores de carga, e altas taxas de recombinação, entre outras. Estas desvantagens levam a uma baixa eficiência das células PEC. Adicionalmente, a falta de estabilidade a longo prazo, perdas ópticas, limitações de transporte de massa e escalabilidade das células, são também limitações que podem ser superadas com estratégias específicas aplicadas aos materiais.

5. Requisitos dos materiais para fotoanodos sustentáveis

O fotoanodo tem muita influência no desempenho das células PEC e por isso devem possuir algumas propriedades específicas, segundo o que está representado na Figura 3.



Figura 3 - Propriedades para um fotoanodo sustentável e eficiente.

Assim sendo, os fotoanodos devem ser semicondutores, devem ter uma largura de banda que inclua os potenciais de HER e OER, ou seja, um valor mínimo de 1.23 V mais a energia de ativação necessária para a reação iniciar (baixos sobrepotenciais cinéticos), como representado na Figura 4. Uma largura de banda ideal é independente de um potencial externo, contribuindo para um célula mais eficiente. Os fotoanodos devem possuir uma forte absorção de luz visível, uma vez que a luz visível tem a melhor disponibilidade/relação energética de toda a luz solar. Estabilidade química, baixo custo, não toxicidade e escalabilidade representam requisitos adicionais para as células PEC entrarem adequadamente no mercado de energia. Outro fator a considerar é o método de síntese dos materiais do fotoanodo. Esses métodos de síntese devem ser igualmente eficientes, simples e escaláveis para não comprometer o baixo custo dos materiais. Encontrar um único material que cumpra todos os requisitos é extremamente difícil, por isso é o objetivo da investigação neste momento. Entretanto, os materiais já conhecidos e estudados são adaptados de forma a que se consiga obter o melhor desempenho possível. Na Figura 4 estão representados diversos materiais utilizados como fotoanodos, é também possível observar que estes estão divididos em duas categorias, os óxidos e os não óxidos.

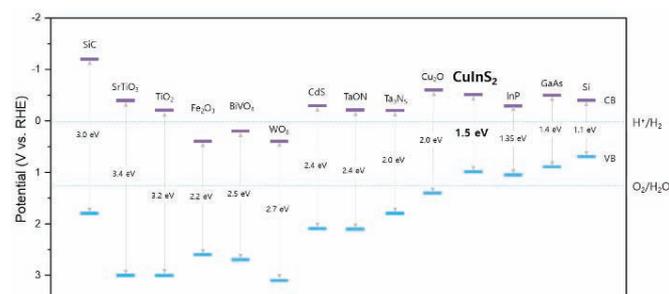


Figura 4 - Posição da largura de banda de vários semicondutores. Os potenciais de redox de HER e OER também estão representados. [Adaptado de [18]].

Os semicondutores de óxidos, nomeadamente a hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [19, 20], o trióxido de tungstênio (WO_3) [21] e o dióxido de titânio (TiO_2) [22] têm vindo a ser alvo de extensos estudos devido à sua abundância, não-toxicidade e escalabilidade. Avanços no desempenho desses semicondutores foram feitos, com o surgimento de um grande número de métodos e estratégias. No entanto, apesar dos sucessos alcançados até o momento, ainda não existe um único sistema capaz de oferecer todos os requisitos, como alta eficiência solar para hidrogénio (STH, do inglês, *Solar to Hydrogen*), acessibilidade e escalabilidade, e estabilidade a longo prazo.

6. Estratégias para melhorar as células fotoelectroquímicas

Várias estratégias foram desenvolvidas para superar os pontos fracos dos semicondutores usados como fotoanodos. Dentre eles, a nanoestruturação, dopagem, heterojunções e modificações da superfície/interface têm sido os mais amplamente abordados. Os fotoanodos nanoestruturados proporcionam uma maior eficiência na recolha de cargas e também aumentam a área de con-

tacto fotoanodo/eletrolito. Além disso, o acoplamento de diferentes materiais semicondutores em camadas, as chamadas heterojunções, aumenta a separação de carga dos pares elétron-lacuna. Normalmente, as lacunas foto-geradas na camada interna movem-se para a banda de valência da camada externa, enquanto os electrões gerados na camada externa caem para a banda de condução da camada interna, facilitando a recolha de electrões pelo substrato condutor FTO. A dopagem de semicondutores intrínsecos com outros elementos tem sido amplamente utilizada para promover a transferência de carga, aumenta o número de electrões livres, no caso de dopagem tipo n, ou lacunas, no caso de dopagem tipo p. Finalmente, as modificações de superfície/interface, como a passivação da superfície, reduzem a recombinação dos pares elétron-lacuna melhorando a recolha de electrões pelo substrato. Enquanto que os co-catalisadores à superfície aumentam a cinética de oxidação da água reduzindo a recombinação dos pares elétron-lacuna no semicondutor.

7. Nanoestruturação

A nanoestruturação vem dar resposta a muitas das desvantagens e limitações apresentadas pelos semicondutores utilizados. Vantagens como por exemplo, o aumento do coeficiente de absorção da luz, diminuição das taxas de recombinação $e^- - h^+$, aumento da área superficial. A nanoestruturação também melhora a recolha de carga, permitindo caminhos mais imediatos e mais curtos para os electrões alcançarem o substrato condutor e para as lacunas alcançarem a interface fotoanodo/eletrolito.

A síntese de diferentes morfologias é obtida através de abordagens “bottom-up” ou “top-down”, compostas pelas mais variadas técnicas de síntese, como por exemplo: anodização [23], abordagens eletroquímicas [24, 25], deposição química de vapor (CVD, do inglês, *Chemical Vapor Deposition*) [26], pirólise por spray [27, 28] e o método hidrotérmico [29-31]. A Figura 5 apresenta inúmeras morfologias desenvolvidas para explorar as vantagens da nanoestruturação. Entre eles, nanofios [20, 24, 29, 31], nanotubos [23, 32, 33], estrutura semelhante a couve-flor [26, 30], nanoplaquetas [25, 34] e nanopartículas [27, 28, 32]. No entanto, da mesma forma que procuramos materiais abundantes, não tóxicos e de baixo custo para agirem como fotoanodos, os seus métodos de fabricação devem ser igualmente sustentáveis.

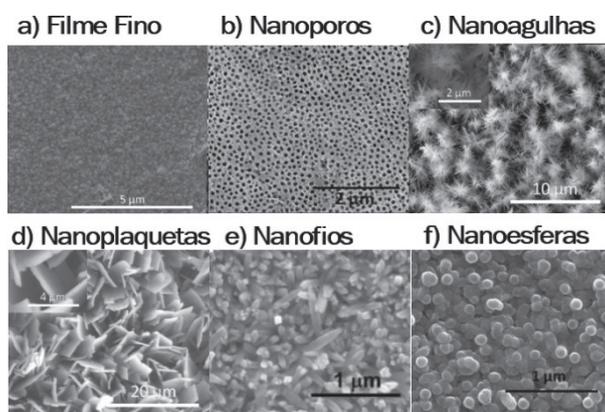


Figura 5 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do inglês, Scanning Electron Microscopy) de várias nanoestruturas. [a]-d) Adaptado de [35]; e) e f) Adaptado de [36]].

8. Conclusão

Um dos grandes desafios do século XXI é resolver/acompanhar o problema do contínuo aumento da procura de energia. Assim sendo, a produção de hidrogénio utilizando as células PEC para realizar a reação de separação da água emergiu como uma solução bastante atrativa e de longo prazo como resposta a este problema. No entanto, esta nova tecnologia ainda tem algumas restrições. Ainda é necessário que seja fornecido um potencial extra para ultrapassar as limitações da cinética da reação e iniciar as reações químicas desejadas. Assim como, também é necessário que os materiais e técnicas de fabricação utilizadas sejam de baixo custo e sustentáveis. Uma vez que, um dos objetivos das células PEC é serem dispositivos independentes que contrabalançam o desempenho, a complexidade e o custo. Para tal é necessário que certos objetivos tecnológicos e económicos sejam alcançados para tornar esta tecnologia viável, como por exemplo: uma eficiência STH de, no mínimo, 10 % e que o dispositivo tenha uma vida útil de cerca de 10 anos. Um dos modos de melhorar a eficiência STH do dispositivo é aprimorando o semicondutor. Para tal existem várias estratégias onde a nanoestruturação do semicondutor se destaca como uma importante solução para aumentar a eficiência do fotoanodo.

9. Avanços e trabalho futuro

No Instituto de Física de Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica (IFIMUP), parte da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, fabricam-se nanomateriais avançados para serem utilizados como fotoanodos nas células PEC. Os fotoanodos fabricados têm por base semicondutores como o Fe_2O_3 , WO_3 e TiO_2 . No IFIMUP utilizam-se técnicas como a anodização electroquímica de metais para obter nanotubos, o método hidrotérmico para produzir nanofios e nanoplaquetas, e técnicas de deposição de filmes finos para produzir heterojunções e camadas de passivação. Na Figura 6 estão presentes algumas da nanoestruturas fabricadas neste laboratório de investigação. De forma complementar, também se juntam co-catalistas aos diversos tipos de fotoanodos descritos. Estes co-catalistas são fabricados utilizando métodos como a esfoliação, electrodeposição e hidrotérmico.

Atualmente está em progresso o projeto H2FlexiPEC's, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). Este projecto tem como estratégia tornar esta tecnologia mais barata, eficiente e escalável para fins industriais. Fotoanodos inovadores irão ser desenvolvidos baseados em diversos nanomateriais com várias geometrias, disposições e arquiteturas. Adicionalmente, nanopartículas plasmónicas serão incorporadas nestes fotoanodos para atuarem estrategicamente como concentradores de luz. Para além dos tradicionais substratos rígidos utilizados nestas células, irão ser aplicados substratos flexíveis. O objectivo é obter um fotoanodo flexível que possa ser fabricado através de processos de impressão em larga escala, o que re-

duz significativamente os custos de produção. Outra importante vantagem destas células flexíveis é também a nível de design e versatilidade.

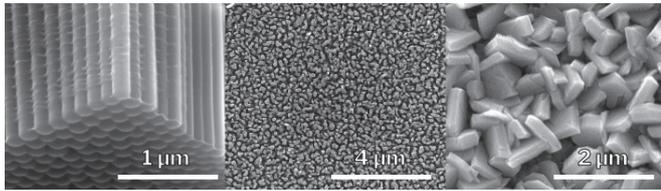


Figura 6 - a) Nanotubos, b) nanofios e c) nanoplaquetas fabricadas no IFIMUP.

Referências

- [1] Rosado, H.R.a.M.R.a.P. *Energy*. 2022 [cited 2023 12/07/2023]; Available from: <https://ourworldindata.org/energy>.
- [2] McGlade, C. and P. Ekins, *The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 °C*. *Nature*, 2015. 517(7533): p. 187-190.
- [3] Höök, M. and X. Tang, *Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review*. *Energy Policy*, 2013. 52: p. 797-809.
- [4] Hoegh-Guldberg, O., et al., *The human imperative of stabilizing global climate change at 1.5°C*. *Science*, 2019. 365.
- [5] Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.), *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. 2019, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- [6] Rebecca Lindsey, L.D. *Climate Change: Global Temperature*. 2023 [cited 2023 12/07/2023]; Available from: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature>.
- [7] Nadeem, M.A., et al., *An Overview of the Photocatalytic Water Splitting over Suspended Particles*. *Catalysts*, 2021. 11(1): p. 60.
- [8] *CLIMATE AMBITION ACCELERATOR*. [cited 2023 09/07/2023]; Available from: <https://globalcompact.pt/index.php/pt/take-action/climate-ambition-accelerator>.
- [9] *A European Green Deal*. [cited 2023 09/07/2023]; Available from: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en.
- [10] *Estratégia Nacional para o Hidrogénio (EN-H2)*. [cited 2023 09/07/2023]; Available from: <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-transversais/relacoes-internacionais/politica-energetica/estrategia-nacional-para-o-hidrogenio-en-h2/>.
- [11] *Hydrogen in history*. [cited 2023 09/07/2023]; Available from: <https://www.theworldofhydrogen.com/gasunie/history>.
- [12] Kranenburg, K., et al., *E-FUELS: TOWARDS A MORE SUSTAINABLE FUTURE FOR TRUCK TRANSPORT, SHIPPING AND AVIATION*. 2022.
- [13] Rapier, R. *LIFE CYCLE EMISSIONS OF HYDROGEN*. 2020 [cited 2023 09/07/2023]; Available from: <https://4thgeneration.energy/life-cycles-emissions-of-hydrogen/>.
- [14] *Climate Protection with Carbon Management*. 2021 [cited 2023 09/07/2023]; Available from: <https://report.basf.com/2020/en/managements-report/responsibility-along-the-value-chain/environmental-protection-health-and-safety/carbon-management.html>.
- [15] Jong, W.A.d., *PEC versus PV-E A Future Potential Comparison*, in *Faculty of Geoscience*. 2018, Utrecht University p. 57.
- [16] Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. *Nature*, 1972. 238(5358): p. 37-38.
- [17] Freitas, J.P.F., *Nanostructured Oxide Semiconductors for Photoelectrochemical Cells*. 2022, Universidade do Porto.
- [18] Yoon, N., et al., *Recent Advances in CuInS₂-Based Photocathodes for Photoelectrochemical H₂ Evolution*. *Nanomaterials*, 2023. 13(8): p. 1361.
- [19] Najaf, Z., et al., *Recent trends in development of hematite (α-Fe₂O₃) as an efficient photoanode for enhancement of photoelectrochemical hydrogen production by solar water splitting*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021. 46(45): p. 23334-23357.
- [20] Quitério, P., et al., *Photoelectrochemical Water Splitting: Thermal Annealing Challenges on Hematite Nanowires*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020. 124(24): p. 12897-12911.
- [21] Zhu, T., et al., *Effects of electrodeposition synthesis parameters on the photoactivity of nanostructured tungsten trioxide thin films: Optimisation study using response surface methodology*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016. 61: p. 196-204.
- [22] Li, H., et al., *Templated synthesis of TiO₂ nanotube macrostructures and their photocatalytic properties*. *Nano Research*, 2015. 8(3): p. 900-906.
- [23] Mohapatra, S.K., et al., *Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin α-Fe₂O₃ Nanotube Arrays*. *Chemistry of Materials*, 2009. 21(14): p. 3048-3055.
- [24] Mao, A., G.Y. Han, and J.H. Park, *Synthesis and photoelectrochemical cell properties of vertically grown α-Fe₂O₃ nanorod arrays on a gold nanorod substrate*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. 20(11): p. 2247-2250.
- [25] Liu, T., et al., *Investigation of hematite nanorod-nanoflake morphological transformation and the application of ultrathin nanoflakes for electrochemical devices*. *Nano Energy*, 2015. 12: p. 169-177.
- [26] Tilley, D., et al., *Light-Induced Water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis*. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2010. 49: p. 6405-8.
- [27] Duret, A. and M. Grätzel, *Visible Light-Induced Water Oxidation on Mesoscopic α-Fe₂O₃ Films Made by Ultrasonic Spray Pyrolysis*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(36): p. 17184-17191.

- [28] Nyarige, J.S., T.P.J. Krüger, and M. Diale, *Structural and optical properties of hematite and L-arginine/hematite nanostructures prepared by thermal spray pyrolysis*. *Surfaces and Interfaces*, 2020. 18: p. 100394.
- [29] Vayssieres, L., et al., *Controlled Aqueous Chemical Growth of Oriented Three-Dimensional Crystalline Nanorod Arrays: Application to Iron(III) Oxides*. *Chemistry of Materials*, 2001. 13(2): p. 233-235.
- [30] Tsege, E.L., et al., *Cu-doped flower-like hematite nanostructures for efficient water splitting applications*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016. 98: p. 283-289.
- [31] Wang, M., et al., *Morphology regulation and surface modification of hematite nanorods by aging in phosphate solutions for efficient PEC water splitting*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. 41(15): p. 6211-6219.
- [32] Ahmed, M.G., et al., *A Facile Surface Passivation of Hematite Photoanodes with TiO₂ Overlayers for Efficient Solar Water Splitting*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. 7(43): p. 24053-24062.
- [33] Quitério, P., et al., *The role of mild and hard anodization regimes of iron oxide nanotubes in the photoelectrochemical performance*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022. 926: p. 116903.
- [34] Apolinário, A., et al., *Multilayered WO₃ Nanoplatelets for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting: The Role of the Annealing Ramp*. *ACS Applied Energy Materials*, 2019. 2(2): p. 1040-1050.
- [35] Apolinário, A., *Nanostructured Photoanodes for Solar Cells*. 2015, Universidade do Porto.
- [36] Quitério, P., *Environmentally friendly photoanodes for solar water splitting*. 2020, Universidade do Porto.



Sofia Gonçalves, é mestre em Engenharia Física pela Universidade do Porto (2021). Durante a sua tese de mestrado estudou materiais com expansão térmica negativa e a customização da expansão térmica através da redução do tamanho do material. Desde 2022 Sofia é aluna de doutoramento do programa doutoral MAP-Fis, durante o qual obteve um bolsa Marie Curie para fazer investigação na Universidad Técnica Federico Santa María, Chile. Atualmente trabalha no tópico de fabricação de fotoanodos para células fotoeletroquímicas para a produção de hidrogénio verde, utilizando estratégias como a nanoestruturação e implementação de co-catalizadores para aumentar a eficiência destes fotoanodos. É membro da equipa do projeto H2FlexiPEC's.



João Pedro Freitas, tornou-se mestre em Engenharia Física depois de se ter licenciado em Física Tecnológica, na Faculdade de Ciências e na Faculdade Engenharia da Universidade do Porto (FCUP/FEUP). Durante a sua tese de Mestrado, desenvolveu fotoanodos para células fotoeletroquímicas com vista à produção de hidrogénio verde através da separação solar da água, integrando o projeto H2INNOVATE.



Arlete Apolinário, é doutorada em Física, atualmente investigadora no IFIMUP- Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP). É especialista em física de materiais (nanomateriais) e engenharia, com foco principal semicondutores nanoestruturados para células solares de 3^a geração, células fotoeletroquímicas para foto-separação da água e geração de hidrogénio verde. Após concluir o doutoramento em Física em 2015, recebeu, em 2016, o prémio de melhor tese de doutoramento da FCUP. Em 2016, participou no projeto europeu de ampliação de células fotoeletroquímicas para produção de hidrogénio (PECDEMO) na FEUP, liderado pelos principais especialistas mundiais. Foi nomeada como membro do comité responsável pela decoração da FCUP, com o título "Membro Honorário da Ordem da Instrução Pública", atribuído pelo Presidente Português, Professor Marcelo Rebelo de Sousa. Tem vários trabalhos publicados na síntese e caracterização de nano(materiais) e participou em sete projetos europeus. Atualmente, é a Investigadora Principal do projeto recentemente financiado H2FlexiPEC's, financiado pela FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia).