

Obtenção de H₂ por eletrólise da água assistida por fotoânodo de heterojunção n-CuWO₄|WO₃ irradiado por luz policromática

Mariana D. Santos¹, Luzia R. Santos¹, Antonio Gabriel R. Costa¹, Gabriel S. Sales², João F. Cruz Filho², Bruna R. S. Ibiapina³, Paulo Sérgio R. Menezes², Aline E. B. Lima^{1,4}, Geraldo E. Luz Jr^{1*}

1 PPGQ-GERATEC-DQ, Universidade Estadual do Piauí – UESPI, 64002-150, Teresina, Piauí, Brasil.

2 PPGQ-DQ, Universidade Federal do Piauí – UFPI, 64049-550, Teresina, Piauí, Brasil.

3 PPGQuim-DQF, Universidade Federal do Pernambuco – UFPE, 50740-560, Recife, Pernambuco, Brasil.

4 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins, campus Araguaína, 77950-000, Tocantins, Brasil.

*E-mail: geraldoeduardo@ccn.uespi.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Semicondutores de trióxido de tungstênio (WO₃) e tungstato de cobre (CuWO₄) foram sintetizados pelos métodos *in situ* e hidrotermal, e suportados em substrato condutor transparente (óxido de estanho dopado com flúor – FTO) visando a formação de heterojunções para serem utilizadas na geração de H₂ sob irradiação policromática. Os materiais puros e as heterojunções foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), confirmando a formação das fases monoclinica (WO₃) e triclinica (CuWO₄). A densidade de fotocorrente, obtida a partir da técnica de voltametria de varredura linear (LSV), indicou valores 22,03, 287,75, 102,29 e 462,40 µA cm⁻² (1,23 V vs. RHE) para os filmes FTO|CuWO₄, FTO|WO₃, FTO|WO₃|CuWO₄ e FTO|CuWO₄|WO₃, respectivamente. Dessa forma, caracterizações fotoeletroquímicas indicaram maior fotocorrente e melhor transporte de carga para a heterojunção FTO|CuWO₄|WO₃ quando comparada a heterojunção inversa. Com isso, a atividade photocatalítica da heterojunção FTO| CuWO₄|WO₃ para optimizar as condições de Water Splitting foi investigada, quantificando uma taxa de 700 ppm de H₂ em 60 min através do sensor MQ-8 integrado ao Arduino.

Palavras-chave: Semicondutores, heterojunções CuWO₄/WO₃, Sensor MQ-8, Arduino, Produção de H₂.

ABSTRACT - Tungsten trioxide (WO₃) and copper tungstate (CuWO₄) semiconductors were synthesized using the *in situ* and hydrothermal methods, and supported on a transparent conductive substrate (fluorine-doped tin oxide - FTO) to form heterojunctions to be used in the generation of H₂ under polychromatic irradiation. The pure materials and heterojunctions were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), confirming the formation of monoclinic (WO₃) and triclinic (CuWO₄) phases. The photocurrent density, obtained using the linear sweep voltammetry (LSV) technique, indicated values of 22.03, 287.75, 102.29 and 462.40 µA cm⁻² (1.23 V vs. RHE) for the FTO|CuWO₄, FTO|WO₃, FTO|WO₃|CuWO₄ and FTO|CuWO₄|WO₃ films, respectively. Thus, photoelectrochemical characterizations indicated a higher photocurrent and better charge transport for the FTO|CuWO₄|WO₃ heterojunction when compared to the inverse heterojunction. As a result, the photocatalytic activity of the FTO| CuWO₄|WO₃ heterojunction to optimize the Water Splitting conditions was investigated, quantifying a rate of 700 ppm of H₂ in 60 min using the MQ-8 sensor integrated with Arduino.

Keywords: Semiconductors, CuWO₄/WO₃ heterojunction, MQ-8 sensor, Arduino, H₂ production.

Introdução

O crescimento populacional e industrial elevou a demanda energética global (1). O hidrogênio surge como combustível alternativo, destacando-se por sua alta densidade energética e potencial para reduzir emissões de

CO₂ (2). Atualmente, a reforma a vapor de gás natural predomina na produção de hidrogênio, mas gera emissões significativas. Em resposta, busca-se o hidrogênio verde, alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) (3-5).

A divisão da água por energia renovável, especialmente via processos fotoeletroquímicos (PEC), destaca-se pela

conversão eficiente da energia solar em H₂ e O₂. Catalisadores semicondutores adequados são essenciais para viabilizar as reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER) (6-9). O TiO₂, embora amplamente estudado, é limitado à luz UV, exigindo novas abordagens para ampliar a absorção no visível (10).

A construção de heterojunções é uma estratégia eficiente para melhorar a separação de cargas e a atividade photocatalítica (11). Nesse contexto, CuWO₄ e WO₃ apresentam propriedades complementares, favorecendo a formação de heteroestruturas eficientes. Este trabalho propõe a síntese de heterojunções CuWO₄|WO₃ em substrato FTO, otimizadas para aprimorar propriedades ópticas e fotoeletroquímicas, visando à produção de hidrogênio sob luz solar simulada e natural.

Experimental

Preparo do filme de FTO/CuWO₄

A síntese de CuWO₄ foi realizada através dos métodos de co-precipitação e hidrotermal (12), da qual iniciou-se com a co-precipitação química, na proporção de 1:1 (2×10^{-3} mol), utilizando 0,488 g de nitrato de cobre tri-hidratado [Cu(NO₃)₂.3H₂O], e 0,666 g tungstato de sódio di-hidratado (Na₂WO₄.2H₂O) dissolvidos em dois tubos falcon contendo 50 mL de água deionizada e misturados em um becker de 250 mL, para a formação de um precipitado de CuWO₄ amorfó. Em seguida, o precipitado foi colocado em banho de ultrassom por 10 min e permaneceu em repouso por 48 horas, e logo após foi centrifugado e lavado por 10 ciclos de 10 min com água deionizada para a remoção dos íons NO₃⁻ e Na⁺. A suspensão foi dissolvida em 30 mL de água deionizada e colocada em recipiente de teflon em uma autoclave de aço inox. Este sistema foi mantido na estufa a 200 °C por 8 h. Após arrefecimento, a suspensão foi concentrada em rotaevaporador para o preparo dos filmes. O filme foi preparado pelo método *drop-casting* adicionando-se 40 µL da suspensão de CuWO₄ em um substrato condutor, revestido com óxido de estanho dopado com flúor – FTO, delimitado em uma área de 1,0 cm² com fita poliamida, previamente limpo. O filme de CuWO₄ foi seco em temperatura ambiente e, posteriormente, tratado termicamente a 500 °C por 30 minutos, aquecido à uma taxa de 10 °C min⁻¹.

Preparo do filme de FTO/WO₃

Para o preparo do filme de WO₃ utilizou-se o método hidrotermal (13), onde dissolveu-se 0,231 g de tungstato de sódio di-hidratado (Na₂WO₄:2H₂O) em 30 mL de água deionizada em um becker sob agitação constante à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, 10 mL de HCl 3 M, seguido pela adição de 0,200 g de oxalato de amônio ((NH₄)₂C₂O₄) e 8 mL de água deionizada para completar o volume da solução, a mesma

permaneceu sob agitação durante 30 minutos. Após a agitação, a solução foi transferida para o recipiente de teflon com a tampa contendo os vidros-FTO limpos já fixados, o recipiente foi colocado em uma autoclave de aço inoxidável e permaneceu na estufa por 12 horas à 120 °C. Após resfriamento, os filmes foram lavados e tratado termicamente à 500 °C por 60 minutos, com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

Preparo dos filmes de heterojunções FTO/CuWO₄|WO₃

Para a configuração de heterojunção FTO|CuWO₄|WO₃ o filme de CuWO₄ previamente preparado foi fixado na tampa do recipiente teflon e colocado junto com a solução de preparo dos filmes de WO₃ em uma autoclave de aço inoxidável, e permaneceu na estufa por 12 horas à 120 °C. Já configuração inversa (FTO|WO₃|CuWO₄) foi preparada para efeito de comparação, onde 40 µL da suspensão de CuWO₄ foi depositada, por *drop-casting*, sobre o filme de WO₃ previamente preparado. Após a secagem da suspensão sobre FTO, os filmes foram calcinados a 500 °C por 30 minutos, a uma taxa de 2 °C min⁻¹.

Caracterizações

Foram realizadas caracterização estrutural (DRX), óptica (UV-vis e PL), morfológica (MEV) e medidas fotoeletroquímicas através das análises de voltametria de varredura linear (LSV), cronoamperometria (CA) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Os potenciais registrados utilizando um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência Ag/AgCl ajustado para o potencial em Eletrodo Reversível de Hidrogênio (Reversible Hydrogen Electrode, RHE).

Avaliação photocatalítica no processo de Water Splitting

Os testes photocatalíticos foram conduzidos em um sistema fechado composto por dois compartimentos interligados por uma membrana semipermeável. No compartimento esquerdo, estava posicionado o fotoânodo (FTO|CuWO₄|WO₃) e foi utilizado um volume de 25 mL de Na₂SO₄ a 0,1 mol L⁻¹, suficiente para cobrir a área do filme. Já no compartimento direito, encontrava-se o fotocátodo (fio de Pt), foi utilizado 25 mL de HCl a 0,5 mol L⁻¹, suficiente para cobrir a área do metal e manter o contato elétrico.

Para efeito de comparação, a célula foi montada em três configurações distintas: (i) com aplicação de um potencial externo de 0,7 V sem irradiação por meio de medidas de cronoamperometria; (ii) sem aplicação de potencial externo, na condição de corrente zero, utilizando valores de Potencial de Circuito Aberto (OCP – sem medição do fluxo de elétrons) e no escuro para avaliar exclusivamente o efeito da luz; e (iii) com aplicação de um potencial externo de 0,7 V e com irradiação.

Resultados e Discussão

Caracterização estrutural

A estrutura cristalina e a pureza da fase dos materiais sintetizados foram analisadas por meio de dados de difração de raios X. A Figura 1 mostra os padrões de DRX obtidos dos fotocatalisadores CuWO₄, WO₃ e heterojunções. O padrão de FTO|CuWO₄ confirma a formação de material altamente cristalino com picos nítidos, todos os picos estão de acordo com o cartão cristalográfico ISCD nº 16009 (14). O padrão de difração da amostra FTO|WO₃, correspondem perfeitamente ao padrão cristalino da fase monoclinica do WO₃, referente ao grupo espacial P1 21/n 1, apresentando os planos de acordo com ICSD nº 17003 (15).

A partir dos difratogramas das heterojunções, evidencia-se a presença dos picos de difração associados de ambos os semicondutores para o filme FTO|WO₃|CuWO₄. Nesta amostra, a intensidade atribuída aos sinais de CuWO₄ permaneceram em comparação à amostra pura. Isto se deve, inicialmente, devido o CuWO₄ ser depositado sobre o vidro-FTO, com sua área coberta por WO₃. Portanto, mesmo com a camada de CuWO₄ depositada sobre o filme FTO|WO₃, os sinais característicos de CuWO₄ permanecem em evidência, juntamente com os sinais de WO₃ como esperado.

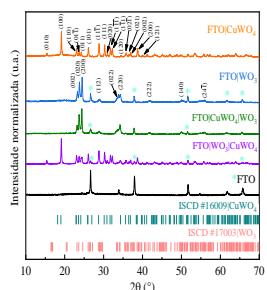


Figura 1. Padrões de DRX para os filmes FTO|CuWO₄, FTO|WO₃, FTO|CuWO₄|WO₃ e FTO|WO₃|CuWO₄

Em comparação, a amostra FTO|CuWO₄|WO₃ mostrou uma redução total na intensidade de pico de CuWO₄, e isto pode estar associado ao método de síntese utilizado, uma vez que, durante a formação do WO₃ sobre o filme FTO|CuWO₄, o filme fica imerso na solução para o material ser distribuído uniformemente entre o CuWO₄ e não somente em sua superfície. Desta forma, conclui-se que WO₃ recobre totalmente o CuWO₄, visto que a espessura do filme é menor que 10 Å, sendo impossível observar picos do vidro-FTO em comparação à amostra pura de WO₃.

Análises por MEV

A imagem apresentada na Figura 2a revelou um aglomerado de partículas que se assemelha bastante ao

padrão esperado para cristais com estrutura triclinica do CuWO₄ (12,16), apresentando tamanhos irregulares de $55,56 \pm 13,22$ nm. Quanto à Figura 2b, referente ao FTO|WO₃|CuWO₄, observou-se que o CuWO₄ recobre a superfície do WO₃, tornando-o invisível na imagem. Essa cobertura é resultado do método de deposição utilizado (*drop-casting*), observa-se que as nanopartículas CuWO₄ estão bem aderidas à superfície das placas de WO₃. O tamanho médio das partículas aumentou para $62,51 \pm 15,73$ nm. Conforme os resultados de DRX e fotoeletroquímicos, a presença simultânea de ambas as estruturas, verifica-se que o WO₃ atua como facilitador no transporte de elétrons oriundos do CuWO₄ para o substrato condutor e, consequentemente, para o circuito externo (17).

Na Figura 2c, referente ao filme FTO|WO₃, observou-se uma morfologia em forma de placas crescidas perpendicularmente ao substrato condutor (13). O tamanho médio dessas placas, estimado a partir da contagem de 60 partículas, é de $786,49 \pm 245,64$ nm, com uma razão de aspecto de $4,26 \pm 1,38$. Já a Figura 2d, a morfologia em placas permanece semelhante à observada na Figura 2c. A superfície das placas WO₃ puro é mais lisa, enquanto a superfície das placas com nanopartículas de CuWO₄ é mais áspera. Pode-se concluir que as nanopartículas de WO₃ depositadas formam ilhas na superfície de CuWO₄, o que aumentam o tamanho médio das partículas para $801,76 \pm 260,16$ nm e a razão de aspecto para $4,71 \pm 1,88$. Esse aumento da área superficial do material favorece um melhor contato interfacial entre o eletrodo e o eletrólito, promovendo uma maior eficiência na transferência de cargas (18,19).

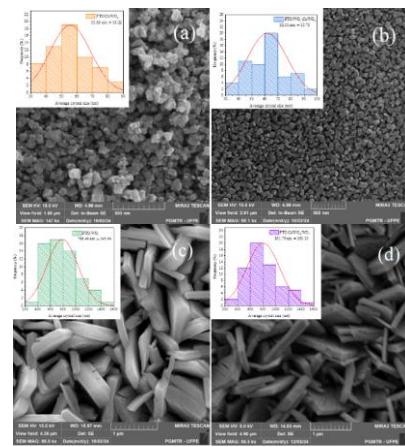


Figura 2. Imagem MEV-FEG da superfície dos filmes (a) FTO|CuWO₄, (b) FTO|WO₃|CuWO₄, (c) FTO|WO₃ e (d) FTO|CuWO₄|WO₃.

Caracterização óptica

A caracterização óptica foi realizada para todas as amostras por espectroscopia UV-vis em modo de absorbância e os resultados são mostrados na Figura 3. Os

resultados obtidos, conforme a Figura 3a, revelou que o filme FTO|CuWO₄ apresenta uma ampla faixa de absorção na região do visível (400 ~ 550 nm) e que as amostras FTO|WO₃, FTO|CuWO₄|WO₃ e FTO|WO₃|CuWO₄ apresentam absorção de luz na região ultravioleta (350 ~ 400 nm) e parcialmente na região visível (400 ~ 450 nm), ou seja, estão correlacionados com os valores encontrados de energia de band gap (E_{bg}) (20). A Figura 3b apresenta o band gap óptico, assumindo transição indireta para os filmes FTO|CuWO₄ e FTO|WO₃; obtidos por meio da utilização da função Wood-Tauc (21), usada para estimar a E_{bg} de semicondutores suportados em forma de filme. Foram obtidos os valores de E_{bg} de 2,28 eV para CuWO₄ e 2,73 eV para o WO₃, que estão condizentes com os valores relatados na literatura (22-24).

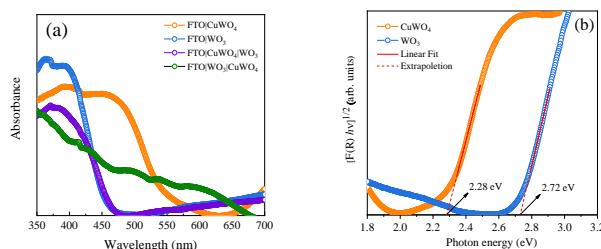


Figura 3. (a) Curvas de absorbância UV-Vis para os filmes FTO|CuWO₄, FTO|WO₃, FTO|CuWO₄|WO₃ e FTO|WO₃|CuWO₄, (b) estimativa da energia de band gap.

Caracterizações Fotoeletroquímicas

A Figura 4a mostra curvas de LSV com chopper (interrupção de luz) realizadas com taxa de varredura de 2 mV s⁻¹ para todos os filmes. A densidade de fotocorrente para os filmes FTO|CuWO₄, FTO|WO₃, FTO|WO₃|CuWO₄ e FTO|CuWO₄|WO₃ atingiu 22,03, 287,75, 102,29 e 462,40 μA cm⁻² a 1.23 V vs. RHE, respectivamente. Observou-se que todas as amostras apresentaram boa densidade de fotocorrente devido os materiais serem fotoativos na maior parte do espectro na região do visível (25,26).

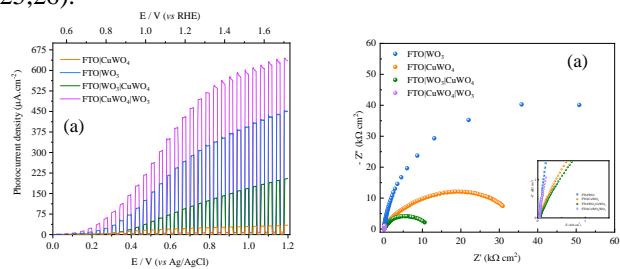


Figura 4. (a) Curvas de Voltametria de Varredura Linear sob iluminação com interrupção de luz (2 mVs⁻¹) e (b) gráficos de Nyquist sob iluminação para filmes puros e heterojunções.

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) permite avaliar a resistência dos materiais à transferência de cargas na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Conforme a Figura 4b, o

FTO|CuWO₄ apresentou baixa resistência a transferência de carga, um menor arco capacitivo, quando comparado ao FTO|WO₃. Isoladamente, tanto o CuWO₄ quanto o WO₃ possuem limitações em suas aplicações photocatalíticas (27, 28). A combinação das propriedades desses dois óxidos na heterojunção pode aprimorar o efeito photocatalítico do fotoanodo (29), assim a incorporação do WO₃ ao CuWO₄ para formar a heterojunção FTO|CuWO₄|WO₃ reduziu significativamente a resistência do filme FTO|CuWO₄. Semelhantemente, ao acoplar o CuWO₄ ao WO₃ para formar a heterojunção FTO|WO₃|CuWO₄, observou-se uma diminuição na impedância (quando comparado ao FTO|WO₃) e, consequentemente, um decréscimo na resistência, ou seja, os valores das heterojunções foram inferiores aos dos óxidos puros. Esses achados indicam que o filme FTO|CuWO₄|WO₃ se mostra como o mais promissor para aplicações na fotoeletrocatalise da água devido sua menor resistência a transferência de cargas.

Para determinar o tempo de recombinação, os dados de fotocorrente em função do tempo dos materiais foram obtidos por meio de curvas de cronoamperometria (CA) em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. O eletrodo foi polarizado em potencial 1.23 V vs. RHE em condições de escuro-claro, com a interrupção de luz a cada 300 segundos. Como observado na Figura 5a, na ausência de luz os valores de fotocorrente são quase nulos. Quando expostos à luz policromática, todas as amostras apresentaram picos de fotocorrente anódica, atribuídos à injeção de elétrons na BC dos semicondutores. A densidade de fotocorrente registrada para as amostras está de acordo com os resultados das curvas de LSV, ilustradas na Figura 4a.

Com a inclinação do gráfico ln(R) versus tempo, Figura 5b, foi possível relacionar o mecanismo de transporte de elétrons com o tempo de recombinação de carga nos filmes. A partir da redução exponencial na fotocorrente foi possível calcular o tempo de vida de recombinação para os filmes de FTO|CuWO₄, FTO|WO₃ e heterojunções. Como visto na Figura 5b, os valores do tempo de recombinação para os filmes FTO|CuWO₄, FTO|WO₃, FTO|WO₃|CuWO₄ e FTO|CuWO₄|WO₃ foram 55, 76, 75 e 74 s, respectivamente.

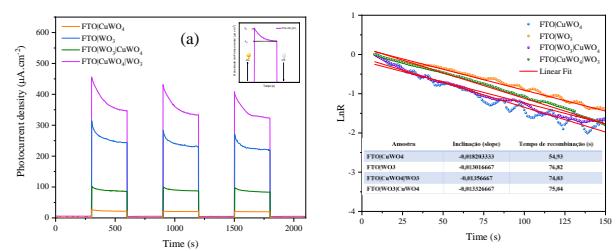


Figura 5. (a) Curvas de CA com luz cortada de 300 s ligada/desligada a 1.23 V vs. RHE (inserção: ampliação da curva de fotocorrente transitória) e (b) gráfico ln(R) versus tempo para

filmes FTO|CuWO₄, FTO|WO₃, FTO|WO₃|CuWO₄ e FTO|CuWO₄|WO₃.

O espectro de emissão PL fornece informação sobre o grau de organização estrutural em curto e médio alcance, ou seja, presença ou não de defeitos; caso o material apresente defeitos em sua estrutura, podem surgir níveis de energia intermediários entre a BV e BC (30).

Como mostrado na Figura 6, o espectro de PL exibiu picos de emissão forte e amplo na faixa de 450 a 550 nm para o filme FTO|CuWO₄ e uma faixa de 425 a 450 nm para filmes FTO|WO₃, FTO|WO₃|CuWO₄ e FTO|CuWO₄|WO₃. Os tungstatos geralmente decompeem em azul (~460 nm), verde (~532 nm), e vermelho (~780 nm) (31). Os picos observados cerca de 435 nm podem ser atribuídos à presença de vacâncias de oxigênio no material. E o pico em cerca de 500 nm pode ser atribuído a presença de octaedros de WO₃ que apresentam deficiência de oxigênio (32, 33).

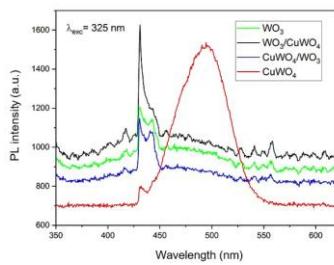


Figura 6. Espectro de fotoluminescência para filmes FTO|CuWO₄, FTO|WO₃, FTO|WO₃|CuWO₄ e FTO|CuWO₄|WO₃

As posições da banda de valéncia (BV) e da banda de condução (BC) dos semicondutores CuWO₄ e WO₃ podem ser estimadas usando os dados de E_{bg} e E_{fb} . Em semicondutores do tipo n, o E_{fb} está relacionado ao potencial de Fermi e à posição da borda da BC (15,22). Os valores de E_{fb} pela intercepção do eixo x, seguindo o modelo de Butler-Gartner, foram de 0,72 e 0,89 V vs RHE para os filmes FTO|CuWO₄ e FTO|WO₃, respectivamente. Após serem convertidos para a escala de vácuo (29), o potencial de borda da BC (E_{bc}) foi estimado em -5,22 eV e -5,39 eV para FTO|CuWO₄ e FTO|WO₃, respectivamente. Além disso, considerando a E_{bg} calculada por absorbância (Figura 3b) o potencial de borda da BV foi estimado em -7,5 eV e -8,11 eV (CuWO₄ e WO₃, respectivamente). Desta forma, com os níveis relativos das bordas de energia do CuWO₄ e WO₃, é possível sugerir um mecanismo de transferência de carga para ambas as heterojunções.

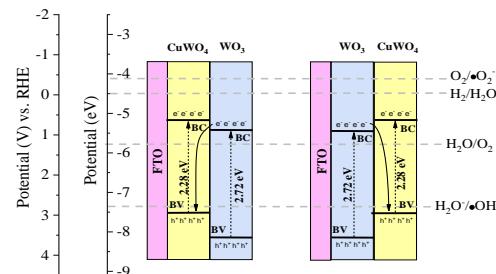


Figura 7. Diagrama proposto para o processo de separação e transporte de cargas para heterojunções

Avaliação no processo de Water Splitting

Para avaliar o processo de *Water Splitting* foi utilizado uma célula de dois compartimentos interligada por uma membrana semipermeável. Com esta configuração de célula, após a irradiação de luz os pares elétron-lacuna são gerados. Os elétrons fluem pelo circuito externo até o photocátodo (fio de Pt no HCl), onde reduzem H⁺ em H₂, e as lacunas ficam no fotoânodo (FTO|CuWO₄|WO₃ no compartimento com Na₂SO₄), onde oxidam H₂O em O₂ (34-36). Para detecção do gás hidrogênio (H₂), utilizou-se o sensor MQ-8 integrado com um Arduino Uno. Vale ressaltar, que o sensor MQ-8 também pode detectar outros gases em menor sensibilidade, como o CO, LPG e álcool (37).

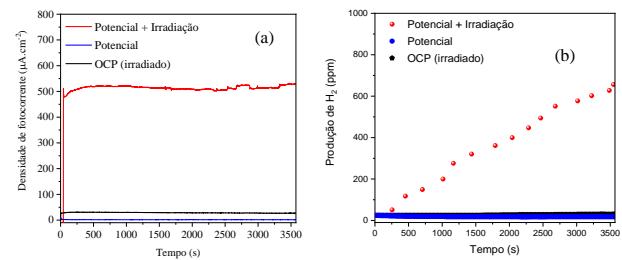


Figura 8. (a) Curvas de CA vs. Ag/AgCl e (b) gráfico de produção de H₂ para filme FTO|CuWO₄|WO₃.

A Figura 8a apresenta as medidas de cronoamperometria com valores de 1, 30, 520 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para as configurações de célula (i) com aplicação de potencial 0,7 V e sem irradiação, (ii) utilizando valor de OCP e no escuro, e (iii) com aplicação de potencial 1,23 V vs. RHE e com irradiação, respectivamente. Simultaneamente, foram realizados os testes photocatalíticos de *Water Splitting* com o filme FTO|CuWO₄|WO₃ como fotoânodo para geração de H₂. Conforme a Figura 8b, foi necessário a aplicação de um potencial externo de 1,23 V e da irradiação policromática para a geração de H₂, quantificando uma taxa de 700 ppm de H₂ em 60 min através do sensor MQ-8 integrado ao Arduino.

Conclusões

A heterojunção FTO|CuWO₄|WO₃ apresentou os melhores resultados fotoeletroquímicos do estudo, com maior eficiência no transporte de carga e densidade de fotocorrente, menor resistência à transferência de carga, além de uma excelente fotoestabilidade. Obtida por coprecipitação e síntese hidrotermal, essa estrutura mostrou desempenho superior ao CuWO₄ puro e à heterojunção inversa, favorecendo a oxidação da água e destacando-se como um fotoânodo promissor para a produção de hidrogênio.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES pelo auxílio financeiro e à FAPEPI pela bolsa de estudos.

Referências

1. Wang, Z. et. al . Materials Today Physics. **2020**, *15*, 100279.
2. Salahshoor, S. Afzal, S. Int J Hydrogen Energy. **2022**.
3. Kumar, R. et. al. Int J Hydrogen Energy. **2022**, *47*, 34831–34855.
4. Hassan, Q. et. al. Int J Hydrogen Energy. **2023**, *8*, 17383–17408.
5. Resende, S. et al. **2020**, *45*, 2797–2809.
6. Renssen, S. V. Nat Clim Chang. **2020**, *10*, 799–801.
7. A. Krishnan et. al. Chinese Journal of Catalysis. **2025**, *68*, 103–154.
8. Raizada, P. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering. **2020**, *8*.
9. Mehmood R.A. et. al. Fuel. **2025**, 387.
10. A. Fujishima, K. Honda. Nature **1972**, *238*, 37–8.
11. Lima, A. E. B. et al. Journal Of Solid State Electrochemistry. **2022**, *26*, 997–1011.
12. Lima, A. E. B. et al. Electrochimica Acta. **2017**, *256*, 139–145.
13. Barbosa, M. L. et al. Nano-Structures & Nano-Objects. **2023**, *35*, 100993.
14. Lima, R. B. et al. Catalysis Today. **2025**, *443*, 114958.
15. Ramos, C. M. V. P. et al. Surfaces And Interfaces. **2025**, *56*, 105656.
16. Koedsiri, Y. et al. Materials Sciencein Semiconductor Processing. **2024**, *177*, P. 108385.
17. Rodríguez-Pérez, M. et al. Electrochimica Acta. **2017**, *258*, 900–908
18. Bharagav, U. et al. International Journal Of Hydrogen Energy, **2022**, *47*, 40391-40406.
19. Zhan, F. et al. International Journal Of Hydrogen Energy. **2015**, *40*, 6512-6520.
20. Chen, X. et al. Acs Nano, **2011**, *5*, 4245-5280.
21. Tauc, J. Materials Research Bulletin. **1968**, *3*, 37-46.
22. Ding, W.; Wu, X.; Lu, Q. Materials Letters. **2019**, *253*, 323-326.
23. Ali, H. et al. Catalysts. **2021**, *11*, 293.
24. Costa, M. J. S. et al. Ionics. **2018**.
25. Rodríguez-Gutierrez, I. et al. Electrochimica Acta. **2019**, *308*, 317-327.
26. Li, J.; et al. International Journal Of Hydrogen Energy. **2024**, *61*, 967–974.
27. Amano, F.; Koga, S. Journal Of Electroanalytical Chemistry. **2022**, *921*, 116685.
28. Yang, B.; Wang, D.; Chen, S.; Sun, X.; Yu, B. Journal Of Power Sources. **2023**, *571*, 233062.
29. Costa, G.S. et al. J Inorg Organomet Polym Mater. **30**, **2020**, 2851.
30. Yin, H., et al. Materials Science In Semiconductor Processing. **2020**, *105*, 104688.
31. Cavalcante, L. S. et al. Cryst Eng Comm. **14**, **2012**, 853–868.
32. Quinzeiro, S. F. L. et al. Ceramics International. **2024**, *50*, 34927-34942.
33. Rajkumar, S. et al. Progress In Organic Coatings. **2022**, *164*.
34. CHANG, L. et al. Surfaces and Interfaces. **2022**, *31*.
35. NIU, Q. et al. Journal of Colloid and Interface Science. **2023**, *643*, 102–114.
36. Assis, M. et al. Crystal Growth & Design. **2021**, *21*, 1093–1102.
37. HANWEI ELECTRONICS. Technical Data MQ-8 gas sensor. **2025**.