

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ÉDER JOSÉ DO CARMO

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOELETRODOS BASEADOS EM FILMES FINOS
BVO PARA UTILIZAÇÃO EM DISPOSITIVOS NA CONVERSÃO DE ENERGIA**

**UBERLÂNDIA-MG
2020**

ÉDER JOSÉ DO CARMO

DESENVOLVIMENTO DE FOTOELETRODOS BASEADOS EM FILMES FINOS
BVO PARA UTILIZAÇÃO EM DISPOSITIVOS NA CONVERSÃO DE ENERGIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Aluno: Éder José do Carmo

Orientador: Prof. Dr. José de los Santos Guerra

Coorientador: Dr. Wayler Silva dos Santos

UBERLÂNDIA-MG

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C287d Carmo, Éder José do, 1991-
2020 Desenvolvimento de fotoeletrodos baseados em filmes finos BVO para utilização em dispositivos na conversão de energia [recurso eletrônico] / Éder José do Carmo. - 2020.

Orientador: José de los Santos Guerra.

Coorientador: Wayler Silva dos Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.3626>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. I. Santos Guerra, José de los, 1972-, (Orient.). II. Santos, Wayler Silva dos, 1980-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpqfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	Vinte e sete de março de 2020.	Hora de início:	10:00	Hora de encerramento:	12:40
Matrícula do Discente:	11812FIS002				
Nome do Discente:	Éder José do Carmo				
Título do Trabalho:	<i>Desenvolvimento de fotoeletrodos baseados em filmes finos BVO para utilização em dispositivos para conversão de energia</i>				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Síntese e desenvolvimento de materiais avançados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Síntese e investigação das propriedades físicas de filmes finos e cerâmica ferroelétricas nano-estruturadas (FAPEMIG)				

Reuniu-se por meio de Vídeo conferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Viviane Pilla - INFIS/UFU; Elton Carvalho de Lima - UFT e José de los Santos Guerra - INFIS/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr. José de los Santos Guerra, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **José de los Santos Guerra, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/03/2020, às 13:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ELTON CARVALHO DE LIMA, Usuário Externo**, em 27/03/2020, às 15:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Viviane Pilla, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/03/2020, às 17:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1968992** e o código CRC **E03612D5**.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. José de los Santos Guerra pelo apoio e incentivo prestados que foram de fundamental importância para o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço também ao meu coorientador Dr. Wayler Silva dos Santos pela dedicação e apoio em todas as etapas no trabalho diário que a pesquisa exigiu.

Agradecimentos ao Prof. Dr. Antônio Otávio e seu aluno Lucas Nascimento por permitirem e auxiliarem na utilização de equipamentos do laboratório de química da Universidade Federal de Uberlândia.

Agradeço aos técnicos do laboratório multiusuário da Universidade Federal de Uberlândia; Flaysner Magayver pelas medidas de espectroscopia eletrônica de varredura e Guilherme de Lima pelas medidas de espectroscopia Raman.

Agradecimentos à Carla que sempre esteve ao meu lado mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradecimento a minha família por sempre acreditar em meus sonhos.

Agradeço a toda equipe do grupo de ferroelétricos e materiais multifuncionais pelo apoio, auxílio e pelo companherismo.

Agradeço à agência de fomento CAPES que prestou o auxílio financeiro o que tornou toda essa pesquisa possível.

Agradeço ao pessoal da limpeza e segurança que trabalham nos bastidores, mas também possui fundamental importância para a manutenção do ambiente.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu
aperfeiçoamento e ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por
toda humanidade”.
(CURIE, 1921)

RESUMO

Uma célula fotoeletroquímica (PEC) é um dispositivo capaz de oxidar matéria orgânica de resíduos industriais, armazenar energia solar em ligações químicas na forma de H_2 , bem como também gerar eletricidade de maneira limpa. Portanto, o uso desse sistema se torna altamente atraente como um potencial substituto para os combustíveis fósseis. No entanto, a eficiência da PEC é grandemente determinada pela fase cristalina do material envolvido, fator este que afeta diretamente as propriedades físico-químicas e, portanto, a viabilidade de aplicação. O objetivo do presente trabalho foi investigar a influência do pH da solução de deposição para filmes finos à base de óxido de bismuto-vanádio (BVO). Um fotocatalisador foi preparado por um método alternativo e, conseqüentemente, depositado no substrato de óxido de estanho e índio (ITO) pela técnica de deposição *spin-coating* utilizando três soluções que foram denominadas como M e A (com $pH \approx 2$), e B (com $pH \approx 8$). As propriedades microestruturais, analisadas por microscopia eletrônica de varredura, revelaram a formação de ilhas nanoporosas com morfologia esponjosa. A partir das propriedades estruturais, investigadas por difração de raios-X e espectroscopia Raman, foram confirmadas as fases cristalinas, ligações químicas atômicas e sua posição espacial na estrutura cristalina. Por outro lado, a energia de *bandgap* das fases cristalinas, obtida por espectroscopia de refletância difusa, mostrou valores entre 2,4 e 2,9 eV, significando que os filmes podem ser excitados por luz visível. O desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos foi avaliado sob irradiação de luz, observando-se maior fotoatividade para o fotoeletrodo B, principalmente na região anódica, obtendo uma densidade de fotocorrente de $+74,6 \mu A \cdot cm^{-2}$ a $1,23 V_{ERH}$, cerca de 20 vezes maior em comparação aos eletrodos M e A. Esses resultados revelam propriedades fotoeletroquímicas promissoras para a heteroestrutura formada no eletrodo B, e sua aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos para produção de energia renovável.

Palavras chave: Célula fotoeletroquímica, pH, filmes finos, heteroestruturas.

ABSTRACT

A photoelectrochemical cell (PEC) is a device capable of oxidizing organic matter from industrial waste, solar energy storage in chemical bonds in the form of H₂, as well as generating electricity in a clean manner. Therefore, the use of this system becomes highly attractive as a potential substitute for fossil fuels. However, the efficiency of a PEC is largely determined by the crystalline phase of the involved material, which directly affects the photochemical properties and, therefore the capability for applications. The objective of the present work is to investigate the influence of deposition solution pH on thin films based on bismuth-vanadate-oxide (BVO). A photocatalyst was prepared by an alternative method and therefore deposited on the indium tin oxide (ITO) substrate by the spin-coating deposition technique, using three solutions defined as: M and A (with pH \approx 2) and B (with pH \approx 8). The microstructural properties, analyzed by scanning electron microscopy, revealed the formation of nanoporous islands with spongy morphology. From the structural properties, investigated by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, the crystalline phases, atomic chemical bonds and their spatial position in the crystal structure were confirmed. On the other hand, the *bandgap* energy of the crystalline phases, obtained by diffuse reflectance spectroscopy, was found to be between 2.4 and 2.9 eV, meaning that the films can be excited under visible light. The photoelectrochemical performance of the electrodes was evaluated under light irradiation, showing higher photoactivity for the B photoelectrode, mainly in the anodic region, obtaining a photocurrent density of $+74.6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ at $1.23 V_{\text{ERH}}$, about 20 times larger compared to the M and A electrodes. These results reveal promising photoelectrochemical properties for the heterostructure formed on the B electrode, and their potential application in photoelectrochemical devices for renewable energy production.

Keywords: Photoelectrochemical cell, pH, thin films, heterostructures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa das áreas irradiadas. Fonte: Global Solar Atlas – GSA (2018)	13
Figura 2. PEC com semicondutores tipo-n e -p.....	16
Figura 3. DRX do TiO ₂ .Fonte: Mishra (2007).	19
Figura 4. MET-AR (A e B) e MET (C) do TiO ₂ /CuO. Fonte: Li (2015).	21
Figura 5. Topografia AFM e distribuição de poros para amostras (a) W, (b) Ti ₂ , (c) Ti ₁ e (d) Ti. Fonte: Enesca (2011).....	22
Figura 6. Curvas I-V durante iluminação. Fonte: Enesca (2011).....	23
Figura 7. DRX do nanocompósito TiO ₂ /WO ₃ . Fotografia MEV do compósito TiO ₂ /WO ₃ . Fonte: LIU (2011).	24
Figura 8. Espectros de absorbância UV-vis para (a) TiO ₂ puro, (b) WO ₃ puro e (c) compósito TiO ₂ /WO ₃ . Fonte: LIU (2011).	25
Figura 9. Imagem de fotoelétrons induzida por raios-X. Fonte: LIU (2011).....	26
Figura 10. Gráficos de Tauc para potências de n correspondentes a indiretos (eixo esquerdo, em verde) e direto (eixo direito, em azul). Fonte: COOPER (2015).	27
Figura 11. DRX dos filmes de BiVO ₄ calcinadas em (A) 573 K, (B) 623 K, (C) 673 K e (D) 723 K por 2 h, e o padrão (s-m). Fonte: JIA (2012).....	28
Figura 12. DRX do BiVO ₄ . Fonte: Wang (2018).	29
Figura 13. Imagens de MEV do BiVO ₄ . Fonte: Wang (2018).	29
Figura 14. Fotocorrente gerada. Fonte: Oliveira (2018).	31
Figura 15. Espectroscopia eletrônica de transmissão (a-c) e EDS (d). Fonte: Kosar (2019).....	32
Figura 16. Espectro Raman do BiVO ₄ . Fonte: Liang (2019).....	33
Figura 17. ERD de BiVO ₄ , Cu ₂ O e Cu ₂ O/BiVO ₄ Fonte: Bai (2018).	35
Figura 18. Voltametria. Fonte: dos Santos (2016).....	36
Figura 19. Tauc Plot com band gap direto para BiVO ₄ . Fonte: Hong (2011).....	38
Figura 20. Estrutura cristalina do tipo BVO. Fonte: Kumada (2011).....	39
Figura 21. Medida de condutividade iônica. Fonte: Kuang (2012).	40
Figura 22. Vista do plano (010) da estrutura Bi ₄₆ P ₈ O ₈₉ . Fonte: Darriet (2005).	41
Figura 23. Rede de Bravais. Fonte: Rezende (2004).	44
Figura 24. Estrutura de bandas.	45
Figura 25. Representação da posição do Nível de Fermi (E _f) para isolantes (a), semicondutores (b) e condutores (c).	46

Figura 26. Representação esquemática da transição eletrônica direta de um elétron.	47
Figura 27. Representação geométrica de um espalhamento.	50
Figura 28. Diagrama para exibição do espalhamento da onda incidente. Fonte: Napolitano (2007).	52
Figura 29. Representação da lei de Bragg.	53
Figura 30. Representação dos componentes do MEV. Fonte: Maliska (2004).	55
Figura 31. Mecanismos de espalhamento. Fonte: Sala (1996).	58
Figura 32. Fluxo da luz através do material.	59
Figura 33. Circuito do tipo de Randles (a) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa (b). Adaptado de Carvalho et al. (2006).	62
Figura 34. (a) Gel obtido e (b) Fotocatalisador, pós forno.	64
Figura 35. Filmes depositados sobre os substratos de ITO.	65
Figura 36. (a) Difratoograma das amostras e (b) imagem ampliada.	68
Figura 37. Estrutura BVO1 do filme M.	70
Figura 38. Estrutura BVO1 (a,b) e (c,d) BVO2 do filme B.	71
Figura 39. Estrutura BVO1 para o filme A.	71
Figura 40. Espectros Raman das amostras B, M e A.	72
Figura 41. Imagens MEV obtida dos eletrodos: M (a,d); A (b,e); B (c,f).	75
Figura 42. (a) transmitância, (b) refletância, (c) absorbância.	76
Figura 43. Energia de <i>Bandgap</i>	77
Figura 44. (a) Medidas de voltametria e (b) Eficiência HC–STH.	78
Figura 45. Medidas de impedância, (a) escuro (b) luz.	79
Figura 46. Circuito equivalente.	80
Figura 47. Mott-Schottky (a) 100Hz (b) 1000 Hz.	82
Figura 48. Diagrama das bandas de energia potencial para os fotoeletrodos.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de etanol anidro e hidratado (m ³).....	14
Tabela 2 - Geração elétrica por fonte no Brasil (GWh).	15
Tabela 3 – Características das redes de Bravais.	43
Tabela 4 - Dados cristalográficos dos filmes.	69
Tabela 5 - Modos vibracionais.....	73
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos ajustados pelo circuito equivalente.	80

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força atômica
BVO	Bismuth-vanadate-oxide
DDP	Diferença de potencial
DRX	Difração de raios-X
EIE	Espectroscopia de Impedância eletroquímica
ERD	Espectroscopia por refletância difusa
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
FEM	Força eletromotriz
FTO	Fluorine doped tin oxide
GWh	Gigawatts hora
HC-STH	Half cell efficiency in solar to hydrogen
ITO	Indium oxide doped with tin
LED	Light Emitter Diode
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEC	Photoelectrochemical cell
PVC	Photovoltaic cell
SC	Semicondutor
STH	Solar to Hydrogen
UV-VIS	Ultra violeta-visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS	17
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
CAPÍTULO 3: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	43
3.1 ESTRUTURA CRISTALINA	43
3.2 SEMICONDUTORES	45
3.2.1 TEORIA DE BANDAS	45
3.2.2 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS	47
3.2.3 ELÉTRONS E BURACOS	48
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES	49
3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	49
3.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	54
3.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	56
3.3.4 ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA	59
3.3.5 ANÁLISE MOTT-SHOTTKY	60
3.3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	61
CAPÍTULO 4: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	63
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1.1 MÉTODO PECHINI	63
4.1.2 MATERIAL UTILIZADO	64

4.1.3	PREPARO DO FOTOCATALISADOR	64
4.1.4	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PH	64
4.1.5	CONFECÇÃO DOS FILMES	65
4.2	DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO	66
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO		68
5.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	68
5.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	68
5.1.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	72
5.2	PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS	75
5.2.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	75
5.3	PROPRIEDADES ÓTICAS	76
5.3.1	TRANSMITÂNCIA, REFLETÂNCIA E ABSORBÂNCIA	76
5.3.2	DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE <i>BANDGAP</i>	77
5.4	PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS	78
5.4.1	DESEMPENHO FOTOELETROQUÍMICO	78
5.4.2	CINÉTICA DE TRANSFERÊNCIA E RECOMBINAÇÃO DE CARGAS	79
5.4.3	MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGAS	81
5.4.4	ENERGIAS DAS BANDAS DE CONDUÇÃO E VALÊNCIA	83
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES		85
REFERÊNCIAS		86
ANEXOS		94

PRODUÇÃO CIENTÍFICA _____	98
PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS _____	98
DEPÓSITO DE PATENTE _____	99
ARTIGOS SUBMETIDOS E EM PREPARAÇÃO PARA SUBMISSÃO _____	99

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

Durante a década de 70, sobretudo após a conferência das Nações Unidas em Estocolmo, houve uma importante intensificação nas pesquisas sobre os profundos impactos da insustentabilidade da atividade humana quanto aos parâmetros ambientais e elas perduram até os dias atuais. Essas discussões se concentraram principalmente acerca do aumento das emissões de gases causadores do efeito estufa, como por exemplo, o dióxido de carbono, o que resultou na criação de instituições designadas a lidar com ações ligadas à eficiência energética e estratégias de redução na utilização de combustíveis fósseis, como estabelecido no Protocolo de Kyoto (GRUBB; VROLIJK; BRACK, 2018; TSURUDA; MENDES; VITOR; SILVEIRA, 2017). No entanto, nos dias atuais, a queima de combustíveis fósseis para geração de energia libera anualmente 22×10^{19} toneladas de CO_2 na atmosfera, intimamente associado ao aquecimento global, o qual é atribuído ao aumento na média da temperatura nas últimas décadas (EHHALT; PRATHER; DENTENER; DERWENT *et al.*, 2001). Por outro lado, é habitual encontrar publicações que dissertem sobre o fim do petróleo e o quanto esse cenário impactará na matriz energética da sociedade e é claro no modo de vida do homem (DE CARVALHO, 2010).

Além disso, países menos desenvolvidos já vivenciam essa calamitosa realidade. De forma sucinta, a revista EXAME em uma publicação de 2016 abordara esse tema. A matéria relata que cerca de 1,2 bilhões de pessoas ainda vivem em isolamento energético e mostra uma lista dos 10 países que vivem essa realidade, estando à maioria localizada na África (VANESSA, 2016). Dessa maneira, a comunidade científica tem procurado por fontes energéticas sucessoras que não impactem significativamente o meio ambiente no qual vivemos e que possam ser acessíveis às camadas mais carentes da sociedade. Para isso, já foram desenvolvidas alternativas, como por exemplo, a energia solar, eólica, nuclear, termoelétrica, hidrelétrica, entre outras, que já atendem uma parcela considerável da sociedade. Nesse contexto, a energia solar tem ocupado lugar de destaque nas pesquisas e, sobretudo na sua utilização. Tal recurso possui como “força motriz” a conversão dos raios de luz provenientes do sol em eletricidade, sem a necessidade de emissão de CO_2 . Para fortalecer essa narrativa, existem dados que mostram que

uma usina solar de 100 MWp consegue gerar energia elétrica para abastecer uma população de 20 mil casas, e isso evitaria uma emissão de aproximadamente 175 mil toneladas de CO₂, caso fosse utilizado à queima de combustíveis fósseis em seu lugar (PINTO, 2018).

Continuando a abordagem sobre energia solar, a Figura 1 apresenta dados de sua irradiação em todo planeta (GLOBAL, 2018). Essa figura é o resultado da somatória de 22 anos de coleta e análise de dados via satélite, e está disponível com livre acesso na Global Solar Atlas –GSA. Neste contexto, um ponto interessante é o potencial de irradiação que o continente africano possui que, se utilizado para geração de energia elétrica, pode representar uma alternativa para a matriz energética, o que causaria uma mudança na publicação da revista Exame mencionada anteriormente. Além disso, é compreensível dizer que o Brasil possui um potencial altamente atrativo para o emprego de sistemas que utilizem a energia solar para a geração direta (ou indireta) em eletricidade. Entretanto, o território brasileiro em 2016 apresentou cerca de 10 mil sistemas fotovoltaicos instalados, enquanto que, na Alemanha já se tinha 1,4 milhões, mesmo apresentando um potencial de irradiação inferior e menor território. Para resolver tal empasse, o Ministério de Minas e Energia juntamente com a Associação Brasileira de Energia Solar elaboraram propostas que visaram aumentar a utilização desses sistemas (CAMILO, 2018)

Além do mais, é válido mencionar que, se tratando de Brasil, existe o prognóstico da *Bloomberg New Energy Finance (BNEF)* em 2016 de que em 25 anos a presença das fontes eólicas e solar deve ultrapassar a hidrelétrica. Atualmente, 64% da energia elétrica produzida no país são provenientes de hidrelétricas, enquanto que 6% advêm da eólica e solar. Nesse sentido, em 2040 a estimativa é de que a hidrelétrica seja responsável por 29% da matriz energética nacional e a eólica e solar passarão a ser de 43%. Estima-se ainda que em 2040 o setor de energia eólica e solar atrairá cerca de US\$ 237 bilhões (ÁGUA, 2016).

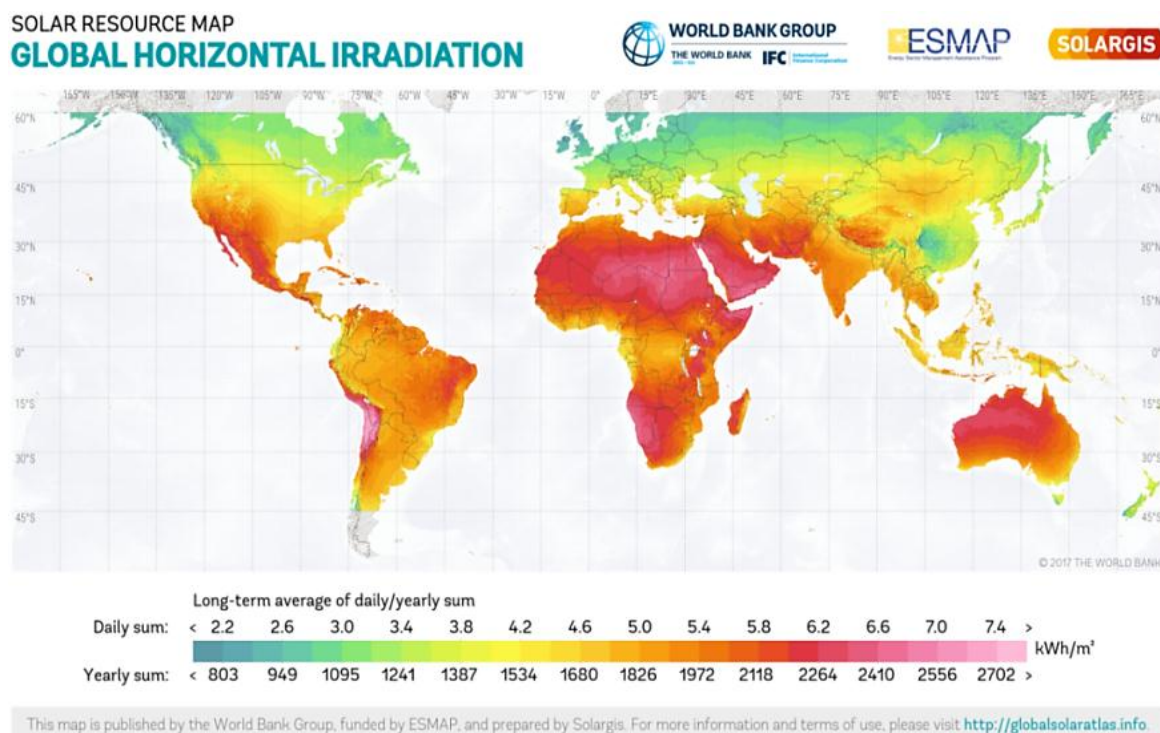


Figura 1. Mapa das áreas irradiadas. Fonte: Global Solar Atlas – GSA (2018)

Outro fator de grande interesse energético é a reutilização de biomassas oriundas dos dejetos industriais de usinas, como por exemplo, a vinhaça da cana-de-açúcar. Dessa forma, as biomassas são resíduos provenientes do processo de produção de biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel. Porém, para a produção de 80 litros de etanol, a indústria sucroalcooleira utiliza cerca de uma tonelada de cana-de-açúcar, gerando um excedente de 1040 litros de vinhaça como subproduto (GONÇALVES, 2012). Portanto, para cada litro de etanol produzido da cana de açúcar existe um total de 13 litros de vinhaça sendo produzida como subproduto. A Tabela a seguir mostra um levantamento de 2015 a 2017 da produção de etanol (em m³) do Brasil.

Tabela 1 - Produção de etanol anidro e hidratado (m³).

Meses	Anos		
	2015	2016	2017
Janeiro	403.193	507.251	307.011
Fevereiro	325.640	340.279	261.737
Março	510.606	915.574	648.130
Abril	1.853.282	2.775.815	1.720.458
Maio	3.056.215	3.270.914	2.859.676
Junho	3.708.795	3.217.867	3.500.942
Julho	3.670.779	4.134.067	4.423.554
Agosto	4.615.080	3.873.167	3.915.093
Setembro	3.808.490	3.688.087	4.362.713
Outubro	3.932.008	3.083.381	3.452.856
Novembro	2.464.809	2.027.167	2.191.853
Dezembro	1.650.976	860.679	949.120
Total do ano	29.999.873	28.694.247	28.593.142

Fonte: Agência Nacional do petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2019).

Percebe-se então que existe uma enorme produção de vinhaça como subproduto do etanol, sendo que para cada métrico cúbico de volume representa um total de 1000 litros. Entretanto, quando descartado de forma irregular em rios e nascentes fluviais acaba por constituir uma significativa fonte de poluição. No entanto, este subproduto pode ser utilizado como fertilizante para o solo, ou como ração animal por conter alto teor proteico e, além disso, ser utilizado para produção de energia elétrica. A Tabela 2 mostra um levantamento das fontes energéticas do Brasil e sua respectiva participação na matriz energética, em gigawatts hora (GWh), dos anos de 2015 a 2017.

Tabela 2 - Geração elétrica por fonte no Brasil (GWh).

Fonte energética	2015	2016	2017	Δ% (2017/2016)	Part. % 2017
Biomassa	47.394	49.236	49.385	0,3	8,4
Carvão	18.856	17.001	16.257	-4,4	2,8
Eólica	21.626	33.489	42.373	26,5	7,2
Gás Natural	79.490	56.485	65.593	16,1	11,2
Hidrelétrica	359.743	380.911	370.906	-2,6	63,1
Nuclear	14.734	15.864	15.739	-0,8	2,7
Outras	13.728	13.809	14.976	8,5	2,5
Petróleo	25.697	12.103	12.733	5,2	2,2
Total do ano	581.228	578.898	587.962	1,6	100,0

Fonte: Balanço energético Nacional (2018).

Na Tabela 2, no item que referencia 'outras' está inclusa a energia solar, que ainda possui uma participação pequena. Por outro lado, a biomassa, ao qual é incluída a lenha, bagaço da cana e lixo, ocupa uma melhor posição como é descrito. Entretanto, para a utilização desse recurso é necessário o emprego de células fotoeletroquímicas que são capazes de oxidar matéria orgânica dos dejetos industriais e armazenar a energia solar em ligações químicas na forma de combustível H_2 e/ou gerar eletricidade (MINGGU; DAUD; KASSIM, 2010).

Desde que Fujishima e Honda descobriram a separação fotoeletroquímica da água com eletrodos de TiO_2 do tipo-n em 1972, houve uma grande atenção para fotoeletrolise da água (BOLTON, 1996; FUJISHIMA; HONDA, 1972; KHAN; AL-SHAHRY; INGLER, 2002; KIM; CHOI; JANG, 2018). Por conseguinte, a separação fotoeletroquímica da água é uma reação livre de carbono que reduz a água para hidrogênio no fotocátodo e oxida a água para oxigênio no fotoanodo. Essa separação ocorre em duas etapas, sendo a primeira a geração de elétrons e prótons (hidrogênio ionizado) devido à oxidação ($2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$) que atuam na produção de hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) (OLIVEIRA; RODRIGUEZ; ANDRADE; DE SOUZA *et al.*, 2018). Nesse contexto, para minimizar o impacto ambiental causado pelos resíduos industriais e emissão CO_2 , bem como produzir energia de forma sustentável e com baixo custo, foi proposto nesse trabalho o emprego de células

fotoeletroquímicas (PEC's) e células fotovoltaicas (PVC's). De forma geral, uma PEC pode ser constituída por um fotoeletrodo como semicondutor (SC) tipo-n ou tipo-p em paralelo com um material metálico como é ilustrado na Figura 2.

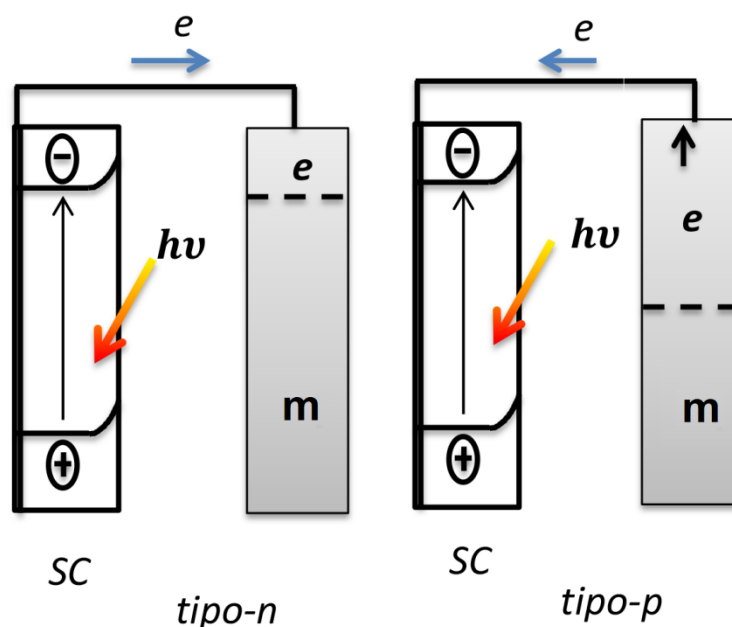


Figura 2. PEC com semicondutores tipo-n e -p.

Portanto, cria-se uma solução alternativa e muito atrativa, que é a reciclagem dos dejetos industriais. Contudo, a eficiência de uma PEC é diretamente atribuída à cinética de reação que ocorre nos fotoanodos e fotocátodos presentes nesse tipo de sistema. Por isso, para atingir uma maior eficiência é necessário que seja aplicada uma diferença de potencial externa, com a finalidade de se aumentar o tempo de recombinação do elétron (e^-) com o buraco (h^+) fotogerados. Desta forma, o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos processos empregados na construção das PEC's e PVC's se torna um desafio muito abordado no meio científico (SANTOS, 2017).

Considerando os aspectos abordados anteriormente, este trabalho teve como objetivo principal sintetizar e desenvolver materiais multifuncionais baseados em BVO (*bismuth-vanadate-oxide*) para aplicações em dispositivos fotoeletroquímicos para a conversão de energia. Para isso, os materiais foram obtidos por uma rota química de Pechini modificada. Portanto, foram avaliados os parâmetros como pH e concentração na obtenção da solução precursora empregada na deposição dos filmes. Como etapa seguinte, foram realizadas caracterizações de difração de raios-

X (DRX), espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia UV-Vis com a finalidade de se investigar as propriedades estruturais, microestruturais, morfológicas e óticas. Testes eletroquímicos foram também realizados para avaliar a cinética de transferência de cargas, bem como a eficiência para conversão de energia dos fotoeletrodos confeccionados.

A presente dissertação está organizada em sete capítulos. O primeiro refere-se a uma breve introdução e objetivos do trabalho. O segundo capítulo traz uma revisão bibliográfica dos principais trabalhos da literatura que forneceram algum tipo de apoio. Já o terceiro capítulo é referente a uma revisão sucinta dos principais aspectos teóricos empregados para análise dos dados. O quarto referente ao procedimento experimental, o qual fornece informações sobre o material utilizado e a fabricação dos fotoeletrodos de interesse. O quinto capítulo aborda os resultados e discussão provenientes das caracterizações realizadas. O quinto capítulo é referente às conclusões do trabalho desenvolvido. O sexto traz consigo as conclusões obtidas durante toda a trajetória do trabalho. E o sétimo capítulo é utilizado para alocação das referências bibliográficas utilizadas nesta dissertação.

1.1 Objetivos

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram propostos os seguintes objetivos:

Objetivo principal:

- Sintetizar e desenvolver filmes finos híbridos por uma rota química (Pechini-modificado);

Objetivos específicos:

- Aperfeiçoar os parâmetros de síntese (temperatura, método de deposição e pH) para obtenção de materiais de alta qualidade;

- Analisar propriedades físico-químicas, tais como estruturais, microestruturais, morfológicas e eletroquímicas em função de sua composição em função ou do pH;
- Avaliar possibilidades de aplicações dos materiais obtidos em dispositivos fotoeletroquímicos para conversão e armazenamento de energia.

Capítulo 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, será abordada uma revisão bibliográfica com o suporte de alguns trabalhos que auxiliaram como material de apoio para o desenvolvimento do presente trabalho. Neste sentido, a conversão e armazenamento da energia solar em ligações químicas se tornou tema central em diversas pesquisas sobre energias renováveis ao longo dos últimos anos (NOCERA, 2012). Portanto, a primeira etapa foi buscar na literatura trabalhos que viessem a acrescentar de forma direta no objetivo proposto e indiretamente como apoio para elucidar com maior profundidade a natureza dos materiais e fenômenos envolvidos nos processos de interesse.

Uma grande parcela dos trabalhos encontrados na literatura faz menção à utilização dos dióxidos de titânio (TiO_2). Pode-se citar como exemplo o trabalho realizado pelos cientistas Mishra e colaboradores (MISHRA; SHUKLA; SRIVASTAVA, 2007), o qual relata a utilização de nanoestruturas de TiO_2 para clivagem da água. Para tal, os eletrodos foram preparados através da técnica sol-gel envolvendo uma etapa de tratamento térmico adequado. As análises de DRX (Figura 3) revelaram que o TiO_2 se apresentou na forma tetragonal, enquanto que o Ti presente no substrato foi da forma hexagonal.

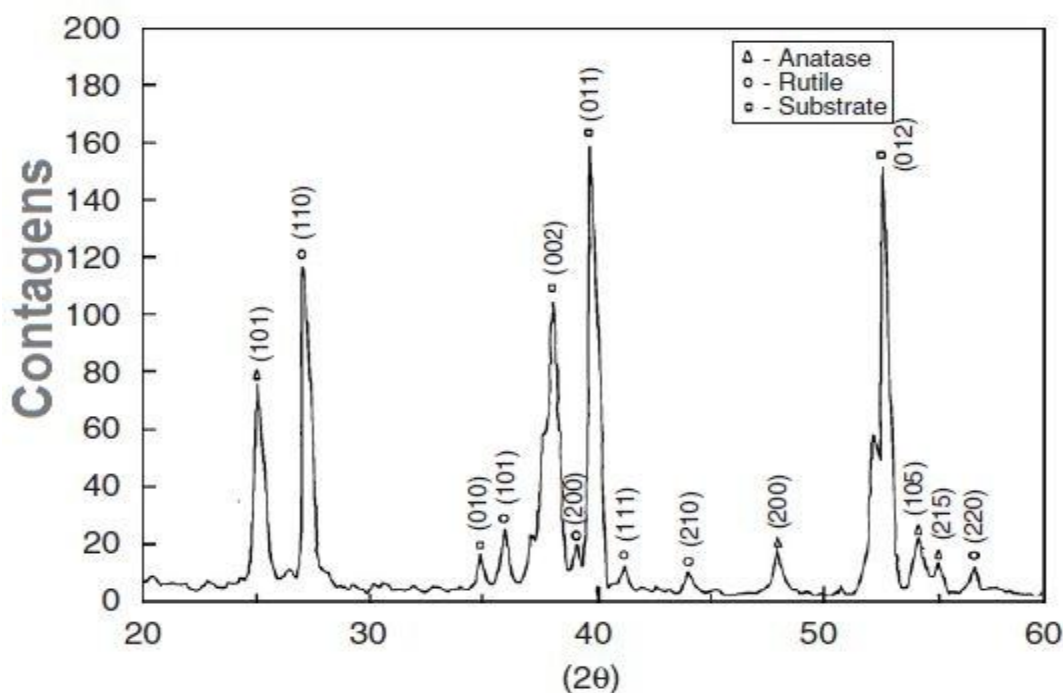


Figura 3. DRX do TiO_2 . Fonte: Mishra (2007).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelaram detalhes microestruturais do filme, como a formação de uma rede mesoporosa formada pelos nanocristais de TiO_2 com diferentes tamanhos nanométricos. Ademais, quando a área do eletrodo foi de $1,85 \text{ cm}^2$, a resposta fotoeletroquímica mostrou uma densidade de fotocorrente de $1,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $-0,40 \text{ V vs. SCE}$, e quando a área do eletrodo foi dobrada, a densidade de fotocorrente diminuiu. Nesse sentido, os pesquisadores aprofundaram nas análises para se encontrar a melhor relação entre área do eletrodo e fotocorrente, chegando a um resultado de $2,69 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ utilizando uma área iluminada de $0,40 \text{ cm}^2$. Além disso, as análises de fotocorrente também foram realizadas de modo a se coletar a quantidade de hidrogênio e oxigênio gerados. Com isso, eles observaram que, quando o eletrodo de trabalho da PEC teve uma área irradiada de $1,6 \text{ cm}^2$ e a modular (fracionado em 4 eletrodos com $0,4 \text{ cm}^2$ de área cada um) obtiveram valores de taxa de produção de hidrogênio de $6,721 \text{ h}^{-1}\text{m}^{-2}$ e $10,351 \text{ h}^{-1}\text{m}^{-2}$ respectivamente. Portanto, os pesquisadores mostraram que a produção de hidrogênio pode ser melhorada empregando PECs modulares. Eles atribuem a melhoria no desempenho para PECs modulares devido à menor quantidade de defeitos, uma vez que os portadores de carga fotogerados possuem menor taxa de recombinação quando comparados aos de áreas maiores (MISHRA; SHUKLA; SRIVASTAVA, 2007). Assim, tal trabalho mostrou que a área do fotoeletrodo deve ser também um parâmetro importante a ser considerado. Nesse sentido, houve preocupações quanto à dimensão do substrato de modo a se avaliar o melhor desempenho para as análises.

Outros trabalhos, como o realizado por Li e colaboradores (LI; QU; HE; HUMAYUN *et al.*, 2015) avaliaram a utilização do TiO_2 na forma de compósito, mais especificamente o TiO_2/CuO , através de um processo de calcinação em altas temperaturas. As análises de DRX mostraram através dos picos de difração que, dependendo da porcentagem de TiO_2 , o composto tem a possibilidade de ser formado. As imagens fornecidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura foram capazes de mostrar que existiu a formação de uma superfície rugosa nas placas em que o TiO_2 estava presente. Com as imagens da microscopia eletrônica de transmissão, os autores do trabalho observaram que o CuO estava na forma de placas. Já com as imagens de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 4) foram observados, através das franjas, os índices de Miller e

consequentemente as informações cristalinas de interesse, como as distâncias interplanares.

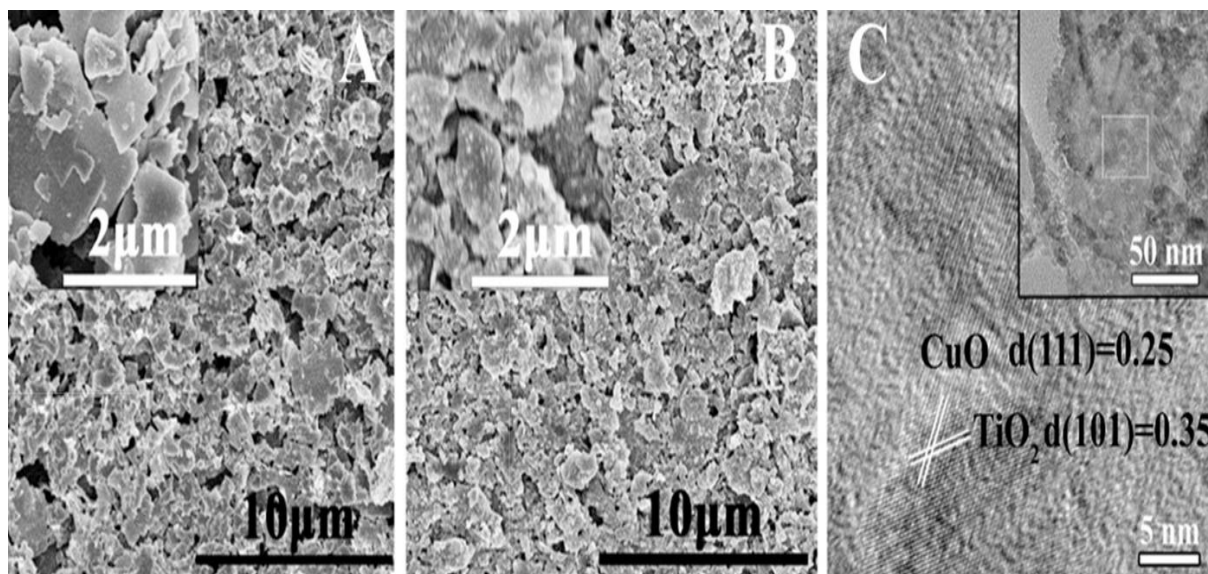


Figura 4. MET-AR (A e B) e MET (C) do TiO_2/CuO . Fonte: Li (2015).

As análises da fotocorrente gerada mostraram um valor de $0,64 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para a nanoplaca com maior porcentagem de TiO_2 . Nesse sentido, os autores relatam que com esses resultados existiu uma intensa interação entre os materiais, permitindo que os elétrons do TiO_2 migrem para o CuO , uma vez que o nível de Fermi é menor. Por outro lado, se a quantidade de TiO_2 aumenta, a densidade de fotocorrente diminui, e isso é atribuído à dificuldade resultante na absorção da luz (LI; QU; HE; HUMAYUN *et al.*, 2015). Com isso, os autores mostraram que a quantidade de material também interfere na absorção da luz e elucidaram sobre os mecanismos de transporte de carga no fotoeletrodo. No entanto, com a eficiência para absorção de luz solar próxima a 5%, o que é atribuído ao seu largo *bandgap* (3-3,2 eV), o TiO_2 possui restrições para aplicação direta em dispositivos fotovoltaicos ou fotoeletroquímicos. Esta limitação acabou exigindo estratégias diferentes para seu emprego, como por exemplo, a sua utilização em paralelo com vários semicondutores (KHAN; AKIKUSA, 1999; KIM; CHOI; JANG, 2018; SONG; CHA; LEE; JEONG *et al.*, 2017; SONG; KIM; LEE; CHO *et al.*, 2018; ZOU; YE; SAYAMA; ARAKAWA, 2001).

Em outro reporte, Enesca (ENESCA, 2011) avaliou em seu trabalho a relação entre o TiO_2 e o WO_3 nas propriedades optoeletrônicas e fotocatalíticas. Com poucos detalhes do método de produção, o autor relata a obtenção de filmes mistos de WO_3 ,

TiO₂ e TiO₂-WO₃ depositados sobre substratos de ITO (*Indium tin oxide*). As análises de difração de raios-X, mostraram a formação de WO₃ com estrutura monoclinica para a amostra com tungstênio e uma mistura de TiO₂ (rutilo) para a amostra com titânio. Com as informações obtidas por análise de microscopia de força atômica (Figura 5), as amostras apresentaram morfologia porosa com tamanho médio de grão em torno de 200 nm o que favorece processos de interface, como fotocatalise.

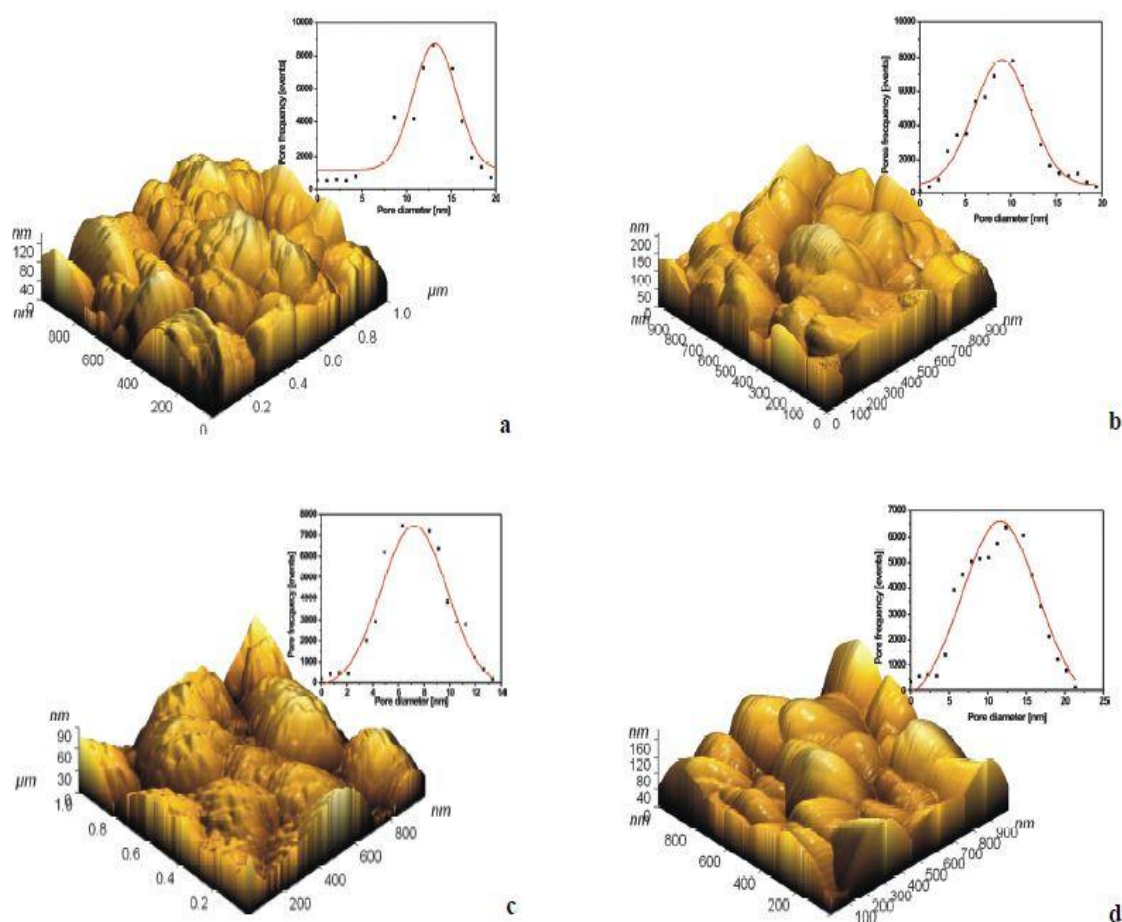


Figura 5. Topografia AFM e distribuição de poros para amostras (a) W, (b) Ti₂, (c) Ti₁ e (d) Ti. Fonte: Enesca (2011).

O autor ainda relata que o WO₃ é comumente comentado como um semicondutor com potenciais de banda de valência e condução com comportamento um pouco mais catódico que os do TiO₂. Nesse sentido, ocorre a associação desses dois materiais com intervalos de bandas comparáveis, e com bandas de valência e condução adequadamente dispostas para que ocorra a transferência dos elétrons entre eles.

No entanto, os melhores resultados de fotocorrente foram obtidos para as amostras de monocamadas de W e Ti, em comparação com a heteroestrutura (Figura 6).

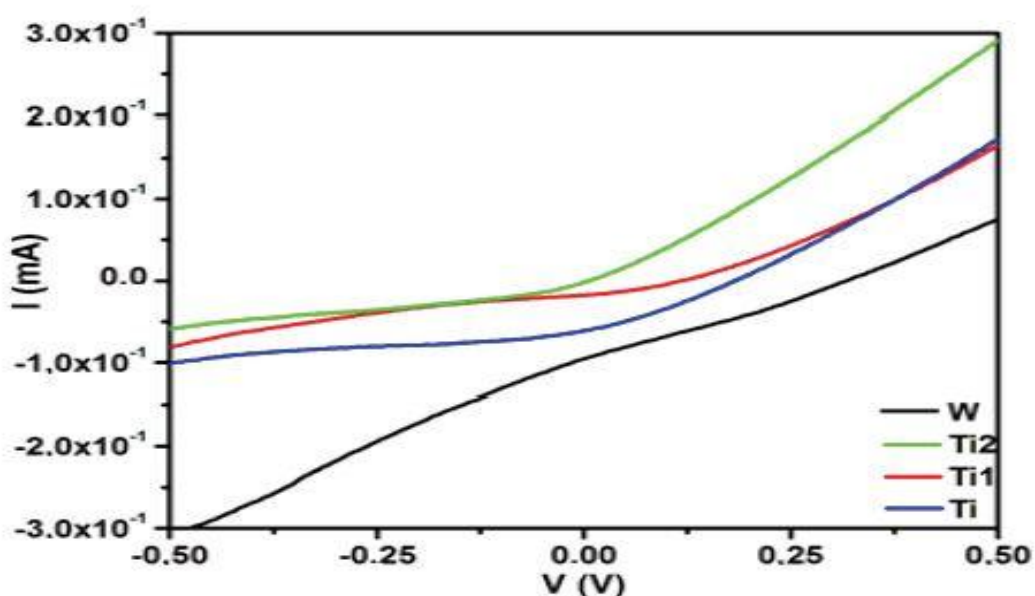


Figura 6. Curvas I-V durante iluminação. Fonte: Enesca (2011).

O autor atribui tal resultado a processos concorrentes, os quais ocorrem nos monocamadas e que não interferem na cinética de reação (ENESCA, 2011). Esses resultados mostram a necessidade de investigações detalhadas sobre os processos de transporte eletrônico.

Utilizando o mesmo material, Liu e colaboradores (LIU; XIE; LI; CHEN *et al.*, 2011) utilizaram o TiO_2/WO_3 na forma de nanocompósito. A construção do dispositivo foi realizada por uma técnica de serigrafia. As análises de difração de raios-X (Figura 7) mostraram que houve a formação de WO_3 (monoclínico) e TiO_2 (anatase).

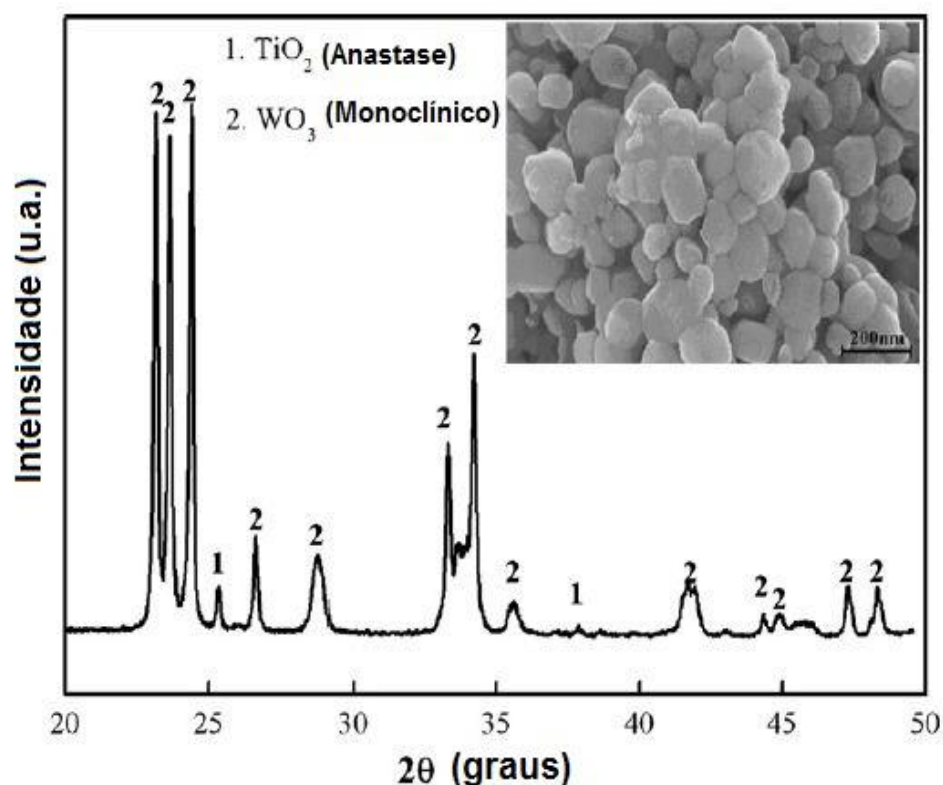


Figura 7. DRX do nanocompósito TiO₂/WO₃. Fotografia MEV do compósito TiO₂/WO₃.
Fonte: LIU (2011).

Com a imagem da microscopia eletrônica de varredura (mostrada no canto superior direito da Figura 7), percebeu-se a formação de estruturas de tamanho nanométrico, com bordas arredondadas dispersas no filme. Os espectros de absorção ótica (Figura 8) mostraram que o TiO₂ e WO₃ possuem bandas de absorção em 380 e 470 nm, enquanto que o compósito TiO₂/WO₃ mostrou um desvio para 490 nm. Além disso, a energia de *bandgap* para o compósito TiO₂/WO₃ foi estimada em 2,55 eV. Os testes de degradação da acetona em solução pela PEC com o TiO₂/WO₃ mostraram estabilidade na concentração da acetona na ausência de iluminação; entretanto, quando a luz foi ligada a concentração diminuiu (LIU; XIE; LI; CHEN *et al.*, 2011).

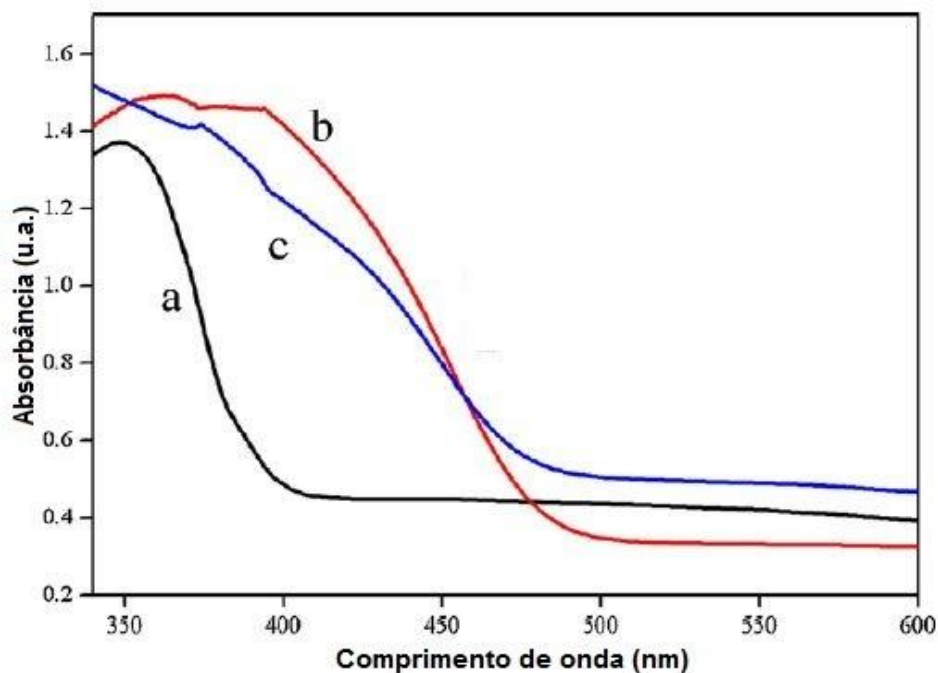


Figura 8. Espectros de absorvância UV-vis para (a) TiO₂ puro, (b) WO₃ puro e (c) composto TiO₂/WO₃. Fonte: LIU (2011).

Lu e colaboradores (LU; ZHAO; LI; QUAN *et al.*, 2008) relataram melhorias consideráveis quando o TiO₂ é dopado com boro. Para fabricação do material de interesse, nanotubos de TiO₂ dopados com boro foram fabricados através da técnica de anodização potenciotástica de titânio em ambiente com eletrólito aquoso contendo íons de fluoreto e fluoroborato de sódio. As análises de espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (Figura 9), mostraram que os átomos de boro foram incorporados com sucesso na matriz de TiO₂, resultando assim em uma ligação Ti-B-O. Através do espectro de absorção de UV-vis, foram observados maior absorção da luz no espectro visível e desvios para o infravermelho nas amostras dopadas com boro, sugerindo a existência de uma fase rutilica. Além disso, com o auxílio desses dados, também foi encontrado o valor da energia de *bandgap* de 3,10 eV para TiO₂ dopado, por meio da função Kubelka-Munk.

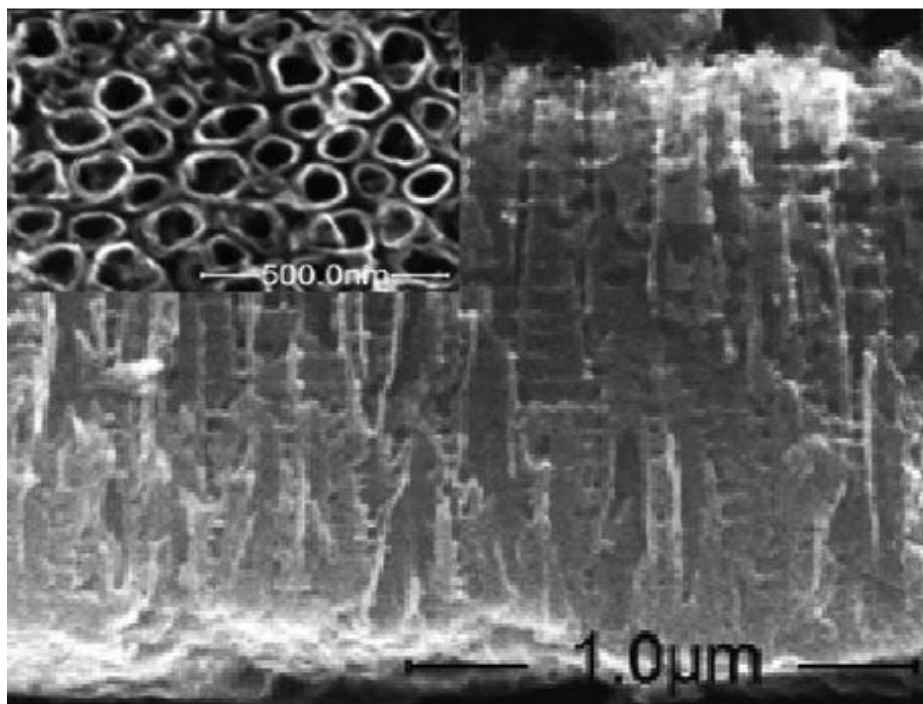


Figura 9. Imagem de fotoeletrons induzida por raios-X. Fonte: LIU (2011).

Os testes fotoeletroquímicos mostraram que o TiO_2 dopado obteve fotoatividade de cerca de 1,27 vezes maior que o sistema puro (sem dopagem). Por outro lado, a porcentagem do dopante também exerceu significativa influência na atividade fotoeletroquímica devido à inserção portadores de carga fotogerada (LU; ZHAO; LI; QUAN *et al.*, 2008).

Outros materiais também foram (e ainda são) bastante investigados, como por exemplo, os baseados em óxido vanadato de bismuto, ou também conhecidos pelas siglas BVO. Nesse sentido, Cooper e colaboradores (COOPER; GUL; TOMA; CHEN *et al.*, 2015) relataram as propriedades que tornam possível a utilização do metavanadato de bismuto em sua fase monoclinica para fotocélulas. Para construção do fotoeletrodo, $m\text{-BiVO}_4$ foi depositado em substrato vítreo de FTO (*fluorine-doped tin oxide*) pela técnica de vaporização química. Através das caracterizações foi observado que o material (Figura 10) apresenta um *bandgap* de 2,4-2,5 eV e o mínimo valor do potencial aplicado em torno de 0,1-0,3 V vs. ERH, para que a máxima densidade de corrente fotogerada ocorra ($\sim 7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), entre outras propriedades (COOPER; GUL; TOMA; CHEN *et al.*, 2015).

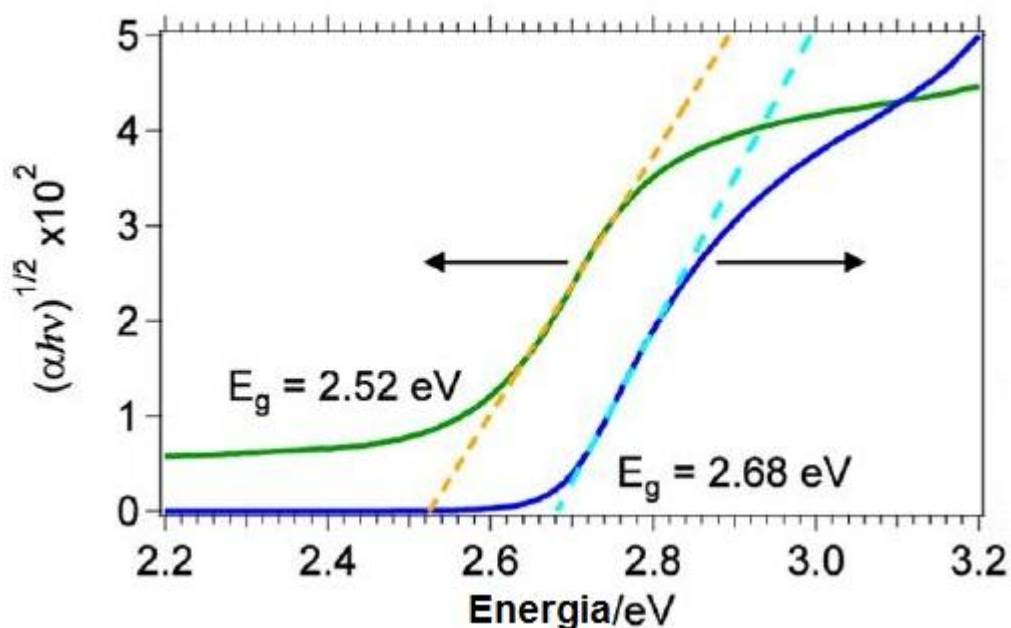


Figura 10. Gráficos de Tauc para potências de n correspondentes a indiretos (eixo esquerdo, em verde) e direto (eixo direito, em azul). Fonte: COOPER (2015).

Além disso, estudos foram realizados para materiais BVO depositados em substratos de FTO dopados, como por exemplo, o realizado pelos pesquisadores Jia, Iwashina e Kudo (JIA; IWASHINA; KUDO, 2012) por um processo de calcinação a altas temperaturas. Um cocatalisador de óxido de cobalto foi adicionado ao fotoeletrodo através de um método de impregnação em altas temperaturas. Os autores analisaram o fotoeletrodo produzido sobre diferentes condições de temperatura durante o processo de calcinação. Sendo assim, o fotoeletrodo que apresentou os melhores resultados foi aquele contendo o filme calcinado em temperaturas entre 673–723 K (Figura 11). Esse aumento é devido à melhoria da densidade do filme, observada através das imagens da microscopia eletrônica de varredura e também a pureza e cristalinidade da fase monoclinica do BiVO_4 .

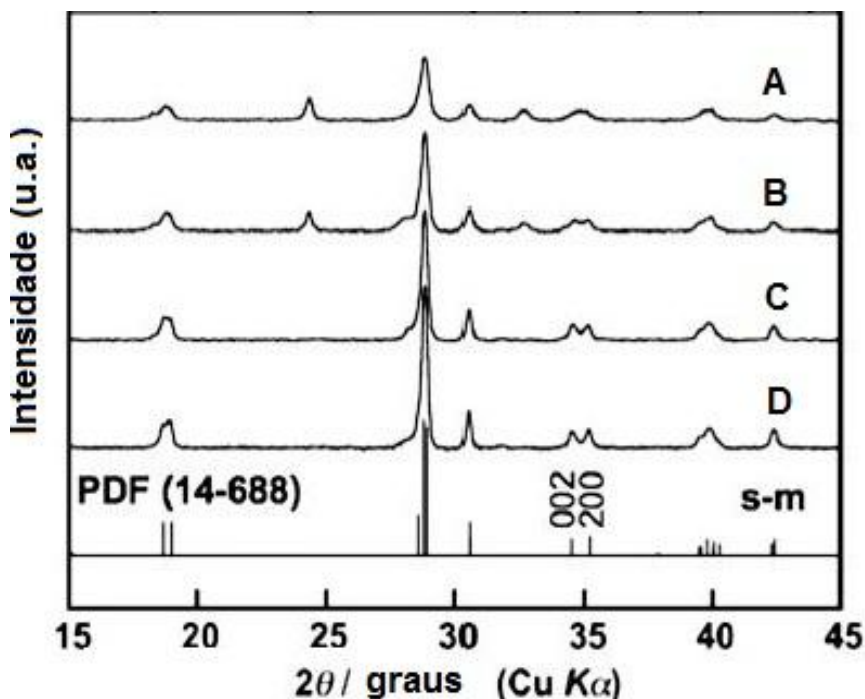


Figura 11. DRX dos filmes de BiVO_4 calcinadas em (A) 573 K, (B) 623 K, (C) 673 K e (D) 723 K por 2 h, e o padrão (s-m). Fonte: JIA (2012).

Outro resultado interessante que os autores reportaram foi o aumento da fotocorrente quando a espessura do filme é aumentada, devido ao aumento do número de camadas do material fotossensível (JIA; IWASHINA; KUDO, 2012). Esse trabalho serviu de parâmetro para elaboração das etapas experimentais relacionadas à síntese da solução precursora e calcinação dos fotoeletrodos desta dissertação. É importante ressaltar que tal material é descrito com baixo custo, grande abundância terrestre e boa estabilidade (ABDI; HAN; SMETS; ZEMAN *et al.*, 2013; BORNOZ; ABDI; TILLEY; DAM *et al.*, 2014; PRÉVOT; SIVULA, 2013), motivos estes que incitaram ao interesse para aplicação de materiais à base de BVO em dispositivos fotoeletroquímicos para o desenvolvimento do presente trabalho.

Wang e colaboradores (WANG; CHEN; BAI; YUN *et al.*, 2018) utilizaram um processo de eletrodeposição alternativo para se confeccionar filmes precursores de óxido de bismuto, que puderam ser convertidos em filmes de BiVO_4 . A fim de alcançar o objetivo proposto, a equipe desenvolveu um novo processo de eletrodeposição para produção de filmes precursores de bismuto nos substratos de FTO em uma célula de três eletrodos contendo a solução desejada. Assim, o parâmetro de investigação foi à variação do tempo de deposição dos filmes de interesse. Os padrões de DRX, mostrados na Figura 12, revelam que houve a

formação do BiVO_4 apenas em sua fase monoclinica, e não indicou a presença de impurezas. Outro ponto de interesse é o pico de alta intensidade localizado em $2\theta = 28,9^\circ$ (Figura 12) no difratograma, indicando que o vanadato de bismuto cresceu preferencialmente na direção [121].

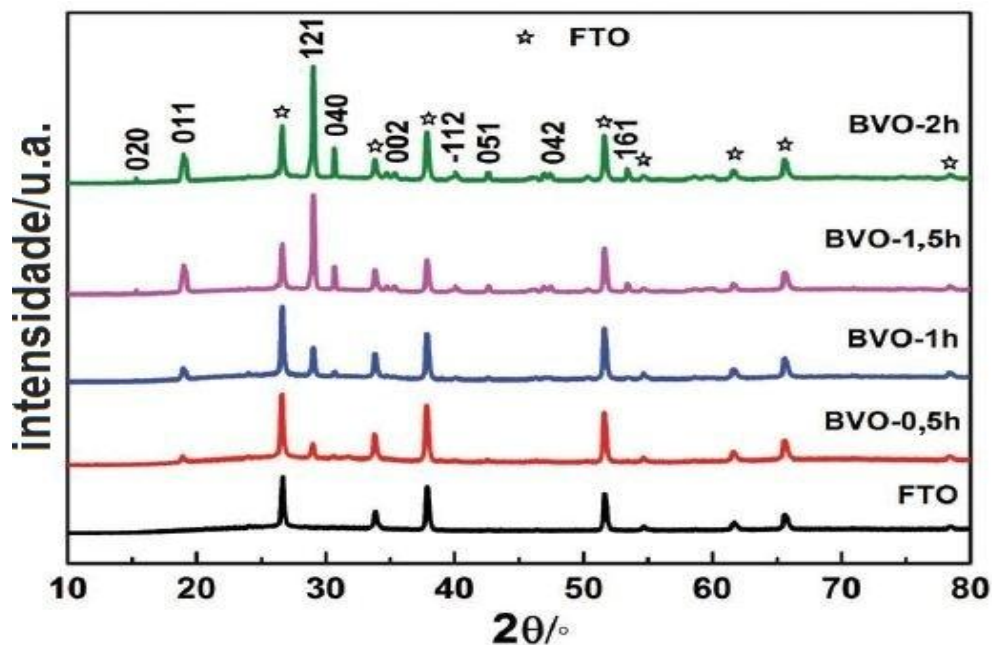


Figura 12. DRX do BiVO_4 . Fonte: Wang (2018).

As imagens de MEV (Figura 13) mostraram que o material foi formado com a morfologia granular que varia no intervalo de 200-500 nm dependendo do filme.

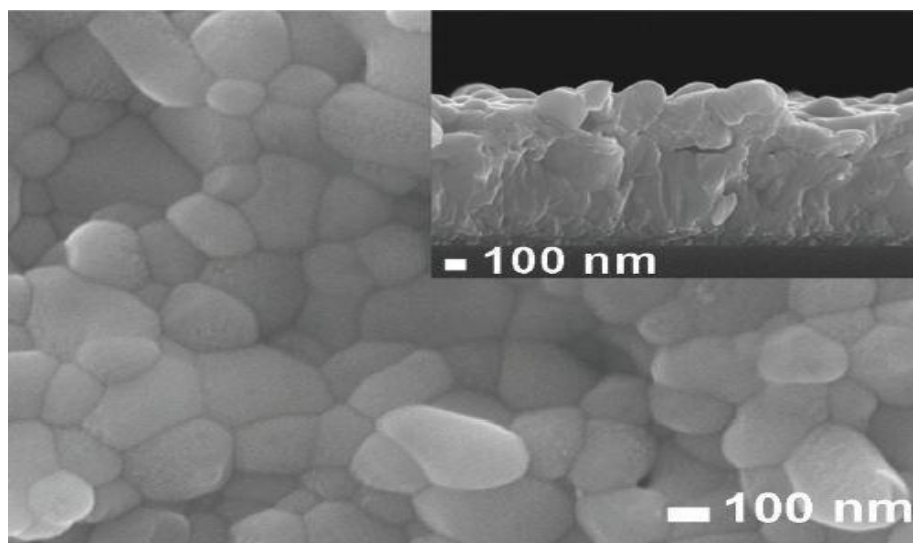


Figura 13. Imagens de MEV do BiVO_4 . Fonte: Wang (2018).

Com as análises de absorção, os filmes mostraram uma absorção no intervalo de 300 a 520 nm de comprimento de onda da luz incidente e uma energia de *bandgap* de 2,4 eV. Como resultado de densidade fotocorrente, com o emprego de FeOOH/NiOOH como cocatalisador, obtiveram o valor de 5,87 mA cm⁻² a 1,23 V vs. ERH para o filme que foi depositado por 1,5 horas, mostrando assim uma queda na eficiência de 6,5% se comparada com o material primário (WANG; CHEN; BAI; YUN *et al.*, 2018).

Ainda no campo dos materiais de BVO dopados, Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA; RODRIGUEZ; ANDRADE; DE SOUZA *et al.*, 2018) produziram eletrodos com filmes baseados em vanadato de bismuto dopado com tungstênio fotoanódico acoplado a hastes de V₂O₅. Para preparação dos fotoeletrodos, foi utilizada a técnica de gotejamento da suspensão alcoólica sobre o FTO para diferentes configurações. As composições constam com seus materiais puros, misturados na forma compósita (nomeada MJ3 pelos autores) e em camadas alternadas. Para confirmar a formação das heterojunções W-BiVO₄/V₂O₅ foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Ademais, com o auxílio da técnica *selected area electron diffraction pattern* (SAED), a equipe confirmou a formação de BiVO₄ (monoclínico) e V₂O₅ (ortorrômbico). Além disso, as imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão forneceram detalhes morfológicos dos filmes, como por exemplo, o filme da forma compósita apresentou esferas irregulares de BiVO₄ anexadas ao V₂O₅. As análises óticas revelaram energias de *bandgap* de 2,56 eV para V₂O₅ e 2,07 eV para o W-BiVO₄, bem como um aumento da absorção da luz na região do visível do espectro para as heterojunções quando comparadas aos semicondutores individuais. Com os resultados obtidos pela aquisição de dados Mott-Schottky, a equipe observou um comportamento de semicondutores com condutividade do tipo-n para ambos os materiais e potencial de banda plana de 0,15 e 0,94 V_{ERH} para W-BiVO₄ e V₂O₅, respectivamente. Assim, os elétrons fotogerados da banda de condução do material de menor potencial de banda plana tenderam a migrar para o de maior, ou seja, de W-BiVO₄ para V₂O₅. As informações obtidas via oxidação fotoeletroquímica (Figura 14) da água mostraram que, em separado, as fases apresentaram os piores valores de densidade de fotocorrente, enquanto que o melhor resultado foi observado para o fotoeletrodo contendo o filme compósito (7,79 ± 1,1 mA cm⁻² a 1,23 V_{ERH}). A equipe atribui tal

resultado ao acoplamento existente entre os materiais serem mais numeroso quando os mesmos estão dispersos na forma de compósito. Uma vez que o acoplamento é responsável diretamente na absorção da luz e separação dos elétrons e buracos (OLIVEIRA; RODRIGUEZ; ANDRADE; DE SOUZA *et al.*, 2018).

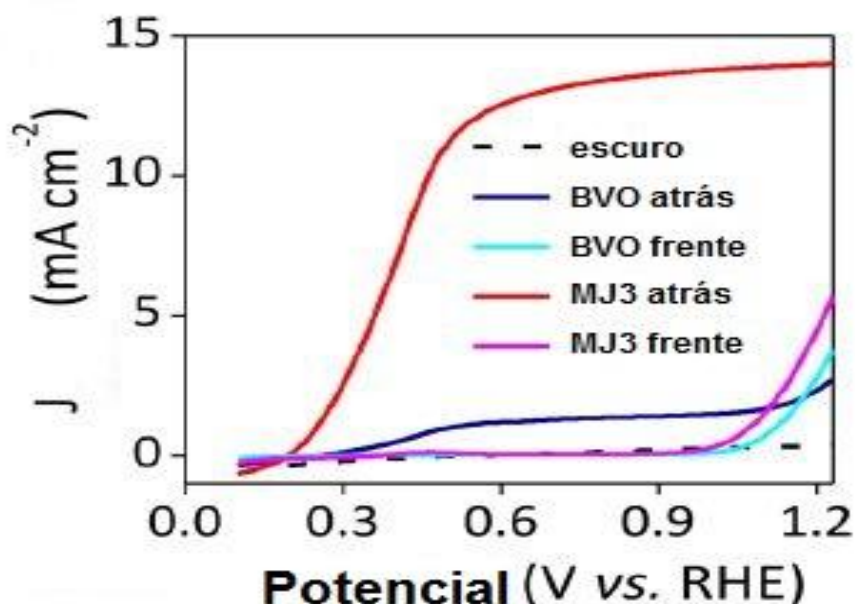


Figura 14. Fotocorrente gerada. Fonte: Oliveira (2018).

Esse trabalho foi de grande interesse por mostrar que os parâmetros de construção do fotoeletrodo também devem ser levados em consideração. No entanto, Kosar e colaboradores (KOSAR; PIHOSH; BEKAREVICH; MITSUISHI *et al.*, 2019) investigaram a utilização de nanohastes de $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ na conversão fotocatalítica da energia solar em hidrogênio combustível. Nesse sentido, a preparação dos fotoanodos $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4 + \text{Co-Pi}$ foi realizada através da pulverização à vácuo de três camadas empilhadas de ITO/Pt/ITO em substrato de sílica fundida com parâmetros específicos de atmosfera e pressão. Em seguida, as nanohastes de WO_3 com diferentes comprimentos foram depositadas também por pulverização e tratados termicamente por *annealing* sobre altas temperaturas. Os dados da difração de raios-X confirmaram a formação da estrutura do tipo *core-shell* com a estrutura $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ em fase monoclinica. As análises de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia indicaram que as nanohastes continham bismuto, vanádio e cobalto, indicando uma deposição bem-sucedida e pode ser observada através da Figura 15. Ao final, para se avaliar a eficiência do dispositivo na eficiência para conversão da energia solar em hidrogênio (STH), os pesquisadores utilizaram um

espelho dicróico para obter um dispositivo em sonda fotovoltaico/fotoeletroquímico baseado na fotocélula $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e na fotocélula híbrida MAPbI_3 . Com isso, eles alcançaram uma eficiência STH de 7,7% (KOSAR; PIHOSH; BEKAREVICH; MITSUISHI *et al.*, 2019).

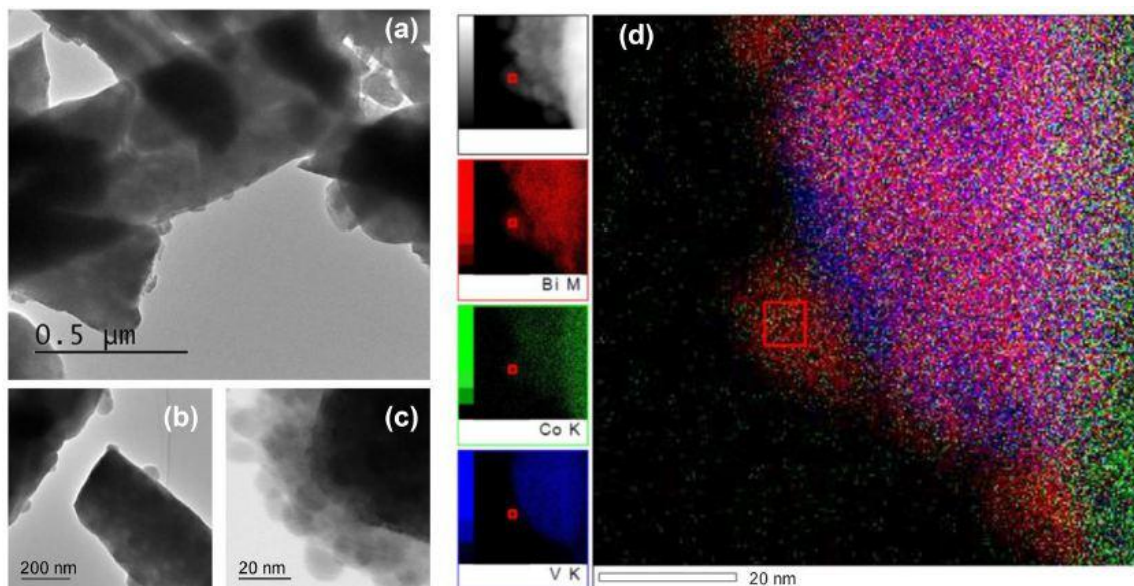


Figura 15. Espectroscopia eletrônica de transmissão (a-c) e EDS (d). Fonte: Kosar (2019).

Por outro lado, o trabalho realizado por Liang e colaboradores (LIANG; TSUBOTA; MOOIJ; VAN DE KROL, 2011), tiveram como objetivo a análise da eficiência STH do BiVO_4 . A construção do fotoeletrodo foi realizada em duas etapas, sendo a primeira o processo de dissolução do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ com solução de H_2O /ácido acético; separadamente, o VO foi adicionado em etanol e finalmente as duas soluções foram misturadas. Já a segunda etapa, se deu através da pulverização a altas temperaturas da solução precursora no substrato de FTO com uma superfície de SnO_2 . As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que houve a formação de uma bicamada estrutural com grandes grãos de 500 nm, e com muitos espaços vazios entre eles. A análise composicional da energia de dispersão de raios-X, mostrou uma diferença significativa entre as concentrações do Bi e V na camada inferior. A difração de raios-X revelou que a estrutura do material foi formada unicamente pelo material BiVO_4 (monoclínico). Com as informações da espectroscopia Raman (Figura 16), foi observado que o pico mais intenso estava deslocado a 826 cm^{-1} , sendo atribuído ao alongamento antissimétrico e o pico deslocado a 717 cm^{-1} é conferido ao tetraedro simétrico de VO_4 . Já os picos a 325

cm^{-1} e 366 cm^{-1} pertencem aos modos de flexão do tetraedro VO_4 . Os demais picos que apareceram em 129 cm^{-1} e 211 cm^{-1} são atribuídos à vibração da própria rede cristalina, enunciadas de modos externos.

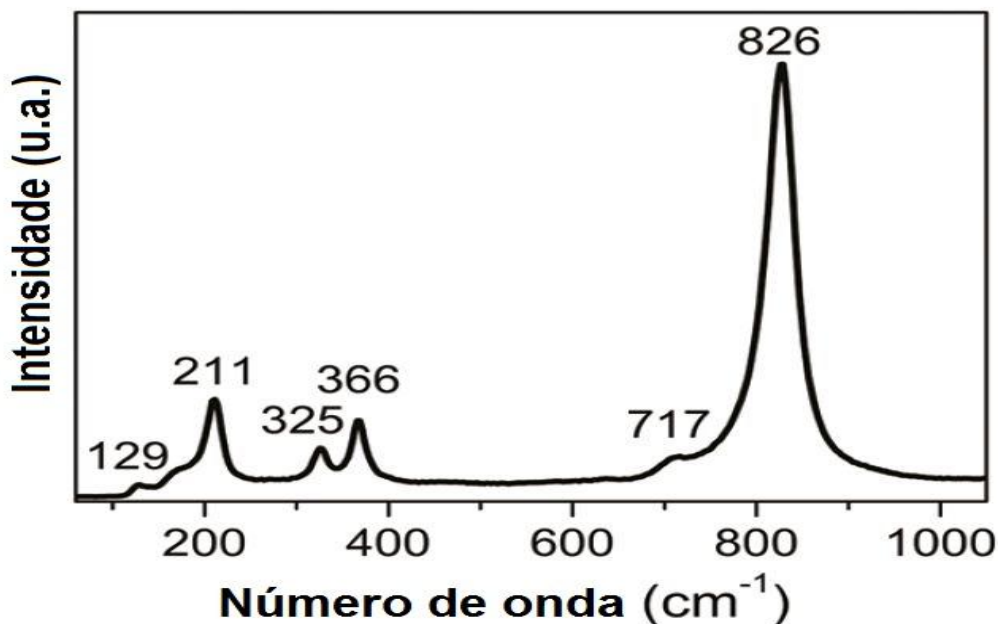


Figura 16. Espectro Raman do BiVO_4 . Fonte: Liang (2019).

Com as análises de absorção ótica, o material mostrou elevada absorbância na região de 520 nm de comprimento de onda e uma energia *bandgap* de 2,4 eV. A densidade de fotocorrente da melhor amostra mostrou resultado de $1,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1,23 V_{\text{ERH}}$. Além disso, o valor da eficiência na conversão de energia solar para hidrogênio (STH) foi de 1,7%. No entanto, o BiVO_4 possui um STH original de 9,2% (LIANG; TSUBOTA; MOOIJ; VAN DE KROL, 2011). A equipe ainda fez testes com o material dopado com tungstênio, mas não alcançaram resultados satisfatórios. Entretanto, esses trabalhos levantaram questões importantes na utilização do filme como fotocátodo para produção de uma densidade de fotocorrente negativa para geração de hidrogênio além de trazer informações importantes sobre a natureza dos materiais de BVO.

Outras pesquisas visaram estudar o efeito da deposição de camadas sobre o filme, como por exemplo, o trabalho realizado pelos pesquisadores Eisenberg, Ahn e Bard (EISENBERG; AHN; BARD, 2014), onde avaliaram a eletrodeposição de dióxido de titânio amorfo (a-TiO_2) sobre o filme ($\text{W:BiVO}_4/\text{F:SnO}_2$). Para isso, o filme de W-BiVO_4 foi preparado através da técnica injeção de sais em uma fina lâmina revestida com FTO e tratada termicamente a altas temperaturas. Investigações da

equipe sugerem que o *n*-W:BiVO₄ não oxida na ausência de iluminação, então as espécies de Ti³⁺ oxidam sozinhas, o que favorece o crescimento do filme nessa região. Análises prévias por difração de raios-X mostraram que na ausência do tratamento térmico (*annealing*), o filme permanece amorfo. A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) revelaram que houve uma energia de ligação de 458,9 eV para o estado Ti 2p_{3/2}, o que prontamente é atribuído ao Ti (IV) no TiO₂. As análises fotoeletroquímicas para o fotoeletrodo W:BiVO₄/F:SnO₂ mostraram um aumento de cinco vezes maior para a densidade de fotocorrente e na eficiência da oxidação da água se comparados com o BiVO₄. Os autores atribuem tal efeito ao aumento no tempo de recombinação do par elétron/buraco fotogerado, proporcionado pela adição da camada de TiO₂ que resultou na criação de um campo elétrico interno. Além disso, outro ponto relevante foi à confirmação de que a PEC possui maior eficiência quando o dispositivo é iluminado por trás. Isso é devido à distância que existe entre o substrato e a região onde o par elétron/buraco são gerados é menor do que a superfície do filme o que possibilita a rápida coleta do elétron pelo substrato antes que ocorra a recombinação (EISENBERG; AHN; BARD, 2014). Portanto, esse trabalho mostrou parâmetros muito importantes a serem utilizados na etapa das caracterizações eletroquímicas da dissertação.

Ainda no campo das heterojunções, a pesquisa desenvolvida por Bai e colaboradores (BAI; LIU; CUI; LUO *et al.*, 2018), chama atenção por utilizar BiVO₄ juntamente com Cu₂O para aperfeiçoamento na clivagem da molécula de água. Como preparação dos fotoeletrodos um filme de bismuto foi primeiramente eletrodepositado em um sistema de células de quartzo com três eletrodos na estação, um de trabalho, o segundo de referência e o terceiro como contra-eletrodo, sendo eles FTO, Ag/AgCl e platina, respectivamente. A difração de raios-X deu informações suficientes para que se concluísse que BiVO₄ (monoclínico) fora formado e que outras fases como V₂O₅ e Bi₂O₃ não estavam presentes. Além disso, os resultados ainda forneceram informações sobre a formação da fase do Cu₂O (cúbico) e nenhuma outra fase de CuO e Cu foi formada. Nesse sentido, o DRX forneceu informações que indicam a formação da heteroestrutura Cu₂O/BiVO₄, indicando assim a formação da junção p-n em sua interface. As análises de espectroscopia eletrônica de transmissão e varredura mostraram uma morfologia irregular e partículas de diferentes tamanhos (200-300 nm) depositadas sobre o FTO. Com as análises de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia os

autores mostraram os mapas elementares dos fotoeletrodos, e com o auxílio do MEV revelaram que as partículas de BiVO_4 são completamente encapsuladas pelas de Cu_2O . A análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X foi possível obter informações sobre os estados químicos da heteroestrutura. Nesse sentido, a amostra apresenta picos Bi 4f, V 2p e O 1s. Os espectros obtidos do Bi 4f mostram uma energia de ligação de Bi 4f7/2 de 158,7 eV e Bi 4f5/2 de 164,05 eV para o BiVO_4 primitivo, enquanto que para a heteroestrutura $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ as energias de ligação são ligeiramente diferentes, sendo de 159 eV para Bi 4f7/2 e 164,25 eV para o Bi 4f5/2. Já o pico V 2p pode ser ajustado com valores de 523,9 eV e 516,6 eV, que são atribuídos aos sinais V 2p1/2 e V 3p3/2, respectivamente. O espectro O 1s do $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ exibiu um novo pico de 531,1 eV aparece em comparação ao BiVO_4 primitivo, o qual é causado pela inserção das espécies em forma de óxido do Cu_2O . Já os picos que apareceram em 529,6 eV e 531,1 eV são atribuídos ao oxigênio das redes $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ e Cu_2O estruturadas em camadas, respectivamente, indicando assim que houve uma forte interação entre as fases cristalinas observadas. As análises de refletância difusa UV-visível (Figura 17), mostra uma faixa de absorção maior na heteroestrutura do que nos materiais em sua forma primitiva individual.

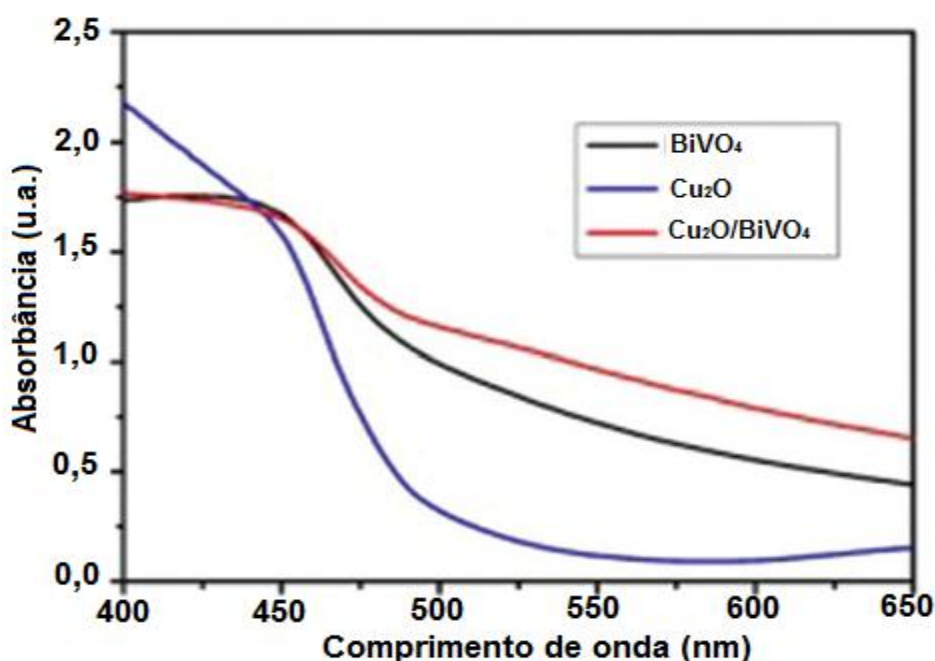


Figura 17. ERD de BiVO_4 , Cu_2O e $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ Fonte: Bai (2018).

Os autores, apoiados em dados da literatura, relatam que as transições eletrônicas são diretas para o BiVO_4 na estrutura de bandas. Com as caracterizações fotoeletroquímicas, a equipe evidenciou que a heterojunção

$\text{BiVO}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ produziu um aumento na densidade de corrente foto gerada em cerca de dez vezes em comparação com o BiVO_4 puro, devido ao campo elétrico interno formado na heterojunção p-n, culminando na melhoria da eficiência para separação das cargas foto geradas (BAI; LIU; CUI; LUO *et al.*, 2018).

Outro trabalho de grande interesse sobre materiais baseados em BVO foi o realizado por dos Santos e colaboradores (DOS SANTOS; RODRIGUEZ; AFONSO; MESQUITA *et al.*, 2016), que trata da utilização de heterojunções para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos. Os resultados oriundos da análise dos picos do difratograma, obtidos pela técnica de difração de raios-X sobre os fotoeletrodos confirmou a presença das fases de BVO desejadas em sua forma monoclinica e ortorrômbica. As imagens fornecidas pela análise de microscopia eletrônica de varredura mostraram uma morfologia de fibras altamente porosas, típicas para estes materiais. Com as análises de espectroscopia de refletância difusa mostraram que os filmes absorvem em uma ampla faixa, desde o espectro do visível até o ultravioleta próximo com *bandgaps* em torno de 2,50 eV para os fotoeletrodos. As análises fotoeletroquímicas (Figura 18), mostraram os valores entre $0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1,23 \text{ V}_{\text{ERH}}$ para os fotoeletrodos puros e dopados com W respectivamente.

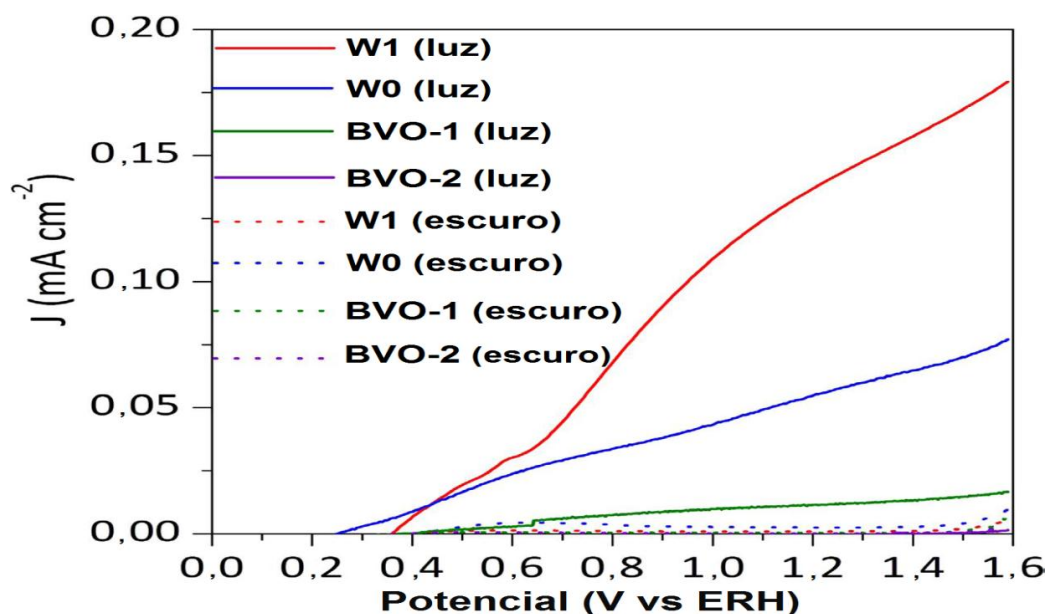


Figura 18. Voltametria. Fonte: dos Santos (2016).

Esse aumento da fotocorrente é atribuído pelos autores à substituição do vanádio pelo tungstênio como dopante, eliminando as armadilhas e prolongando a

vida útil dos elétrons fotogerados. As análises de Mott-Schottky foram utilizadas para se obter maiores informações sobre a cinética de reação. Com isso, os autores encontraram inclinações positivas nas retas em todas as frequências estudadas, o que corresponde a regiões de depleção comuns nos semicondutores do tipo-n. Além disso, existiu risco uma região em que a inclinação da reta foi negativa, indicando assim uma região de inversão de polaridade, na qual os buracos se tornam maioria na interface. Outro importante resultado deste trabalho foi a verificação da formação de uma camada de inversão de buracos induzida por uma fase intermediária na interface com BiVO_4 de tipo-n, resultando em uma heterojunção virtual p-n elevando a densidade de corrente fotogerada em até 1,8 vezes comparadas com o material convencional (DOS SANTOS; RODRIGUEZ; AFONSO; MESQUITA *et al.*, 2016).

Para materiais de BVOs dopados com tungstênio, Hong e colaboradores (HONG; LEE; JANG; LEE, 2011) publicaram uma pesquisa realizada sobre a heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$. A construção dos fotoeletrodos de interesse se deu através da técnica *polymer-assisted*. Nesse trabalho, os fotoeletrodos construídos foram organizados em três diferentes grupos, sendo um com BiVO_4 e outro com WO_3 e o último construído na presença dos dois materiais com diferente número de camadas intercaladas entre eles. Todas as camadas possuíam a mesma espessura e cada uma delas fora depositada ao se repetir todo o processo de deposição. O difratograma, coletado através da técnica de difração de raios-X, mostrou que os picos do WO_3 a $23,3^\circ$, $23,8^\circ$ e $24,6^\circ$ são atribuídos aos planos (002), (020) e (200) respectivamente, confirmando assim sua fase monoclinica. Contudo, o BiVO_4 é relatado na literatura sofre uma mudança da fase de tetragonal para monoclinica para um regime de temperaturas de 400-500 °C. Além disso, a fase monoclinica é descrita como a mais fotoativa do que as demais por ser a única a possuir boa atividade fotocatalítica. Assim, o DRX forneceu dados suficientes para dizer que as fases foram satisfatoriamente formadas. Com as análises de espectroscopia de refletância difusa, constatou-se que o WO_3 começou a absorver em 475 nm, enquanto que o BiVO_4 começou a absorver 520 nm, em correspondência com *gap* de energia. Já para os filmes compostos pelos dois materiais, o aumento das camadas de BiVO_4 proporcionou que as bordas de absorção da banda deslocassem para maiores comprimentos de onda. Com isso, constatou-se que a faixa de absorção do WO_3 é aprimorada com o acréscimo de camadas de BiVO_4 . As imagens de microscopia de eletrônica de varredura forneceram detalhes da morfologia dos

fotoeletródos. Assim, o fotoeletrodo de WO_3 exibiu uma morfologia porosa com pequenos tamanhos de grão (~ 100 nm). Nesse sentido, os autores relatam que o pequeno tamanho do grão e porosidade são vantajosos para o aumento da fotoatividade, por conta do maior número de locais de reação na superfície e da menor distância que os buracos fotogerados precisam percorrer para alcançar as interfaces eletrólito/eletrodo e finalmente reagir com a água. O filme no qual existe uma única camada de BiVO_4 sobre quatro camadas de WO_3 , também apresentou uma alta porosidade com pequenos tamanhos de partícula (~ 100 nm). No entanto, as imagens mostraram que o BiVO_4 mostra tamanhos de grãos maiores que a dos demais filmes. Além disso, os espaçamentos que apareceram entre os grãos são provenientes da queima da polietilenoimina. As análises fotoeletroquímicas, mostraram valores de fotocorrente para WO_3 de $1,65 \text{ mA cm}^{-2}$ a $1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. O composto em que possui uma única camada de BiVO_4 com quatro camadas de WO_3 , apresentou os melhores valores de fotocorrente, sendo de $2,78 \text{ mA cm}^{-2}$ a $1,2 \text{ V}$. Os demais filmes mostraram decréscimo nos valores de fotocorrente com o aumento de camadas de BiVO_4 . Ademais, com as análises de *Tauc plot* (Figura 19) foi possível encontrar um *bandgap* óptico de $2,77 \text{ eV}$ para WO_3 e $2,51 \text{ eV}$ para o BiVO_4 .

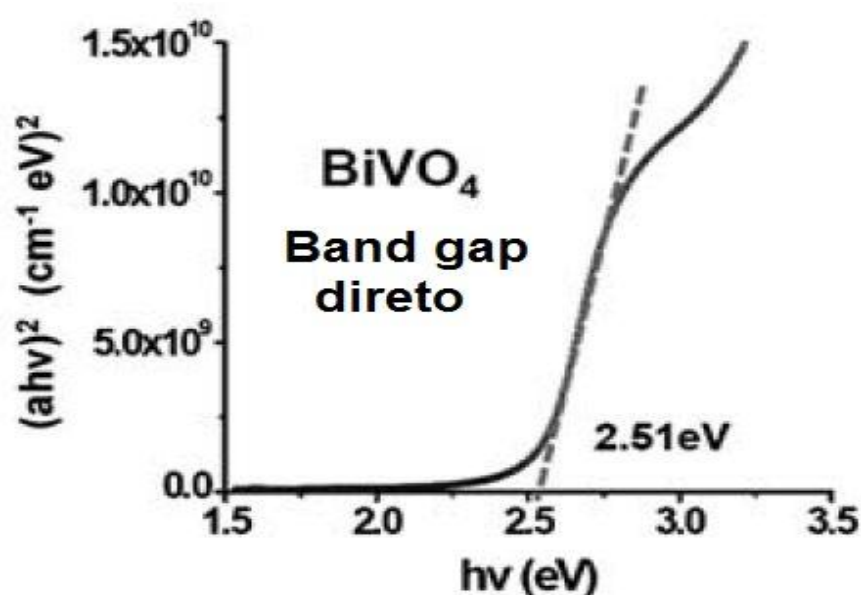


Figura 19. Tauc Plot com band gap direto para BiVO_4 . Fonte: Hong (2011).

Com os dados do *bandgap*, constataram que os elétrons foto gerados no BiVO_4 se movem para a banda de condução do WO_3 , devido a diferença de potencial entre eles, e na sequência os elétrons são coletados pelo FTO (HONG; LEE; JANG; LEE, 2011). Portanto, o trabalho mostrou que a combinação de dois semicondutores é uma boa estratégia para melhorar as características de transporte de carga e absorção de luz. No entanto, algumas estruturas BVO são pouco estudadas pela literatura, mas possuem grande potencial, como por exemplo, a $\text{Bi}_{3.33}(\text{VO}_4)_2\text{O}_2$ relatada por Kumada e colaboradores (KUMADA; TAKEI; HARAMOTO; YONESAKI *et al.*, 2011). Para a construção do fotoeletrodo, sem muitos detalhes, a equipe preparou os monocristais do material de interesse utilizando a reação hidrotermal. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os monocristais se formaram na forma de placas. A difração de raios-X revelou que o material foi formado na fase triclinica, com parâmetros de rede $a = 7,114(1) \text{ \AA}$, $b = 7,844(2) \text{ \AA}$, $c = 9,372(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 106,090(7)^\circ$, $\beta = 94,468(7)^\circ$ e $\gamma = 112,506(8)^\circ$. Os dados da estrutura cristalina exibiram duas camadas de metal, que são empilhadas de forma alternada ao longo do eixo b (Figura 20). Também foi possível encontrar o número de coordenação, e com isso constataram que para os átomos de Bi foi 8, exceto para o Bi(4) que foi 6. Além disso, foi encontrada a distância interatômica média de $2,39 \text{ \AA}$ entre o bismuto e oxigênio.

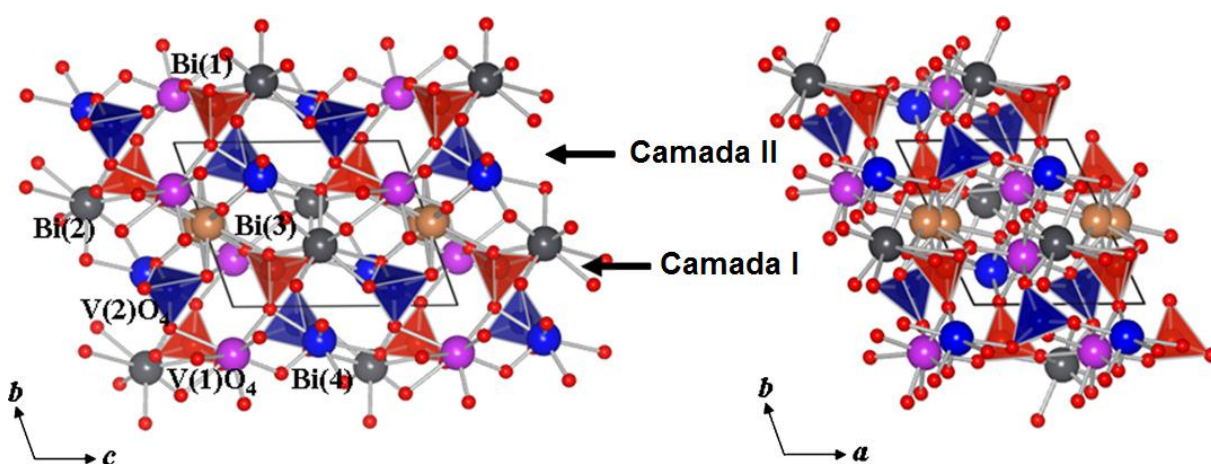


Figura 20. Estrutura cristalina do tipo BVO. Fonte: Kumada (2011).

A medição realizada por TG-DTA do composto não mostrou perda de peso atômico, e o pico endotérmico entre $938 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ representa o ponto de fusão característico da amostra. Os autores relatam que a fórmula química do

$\text{Bi}_{3,33}(\text{VO}_4)_2\text{O}_2$ pode ser representada pela $\text{Bi}_5\text{V}_3\text{O}_{15}$, que é a mesma do $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ do tipo *Aurivillius*, entretanto, não foram observadas transformações de fase sob altas temperaturas. O espectro de absorção forneceu um valor de 2,36 eV de *gap* ótico, correspondendo com o BiVO_4 monoclinico. No entanto, a atividade para a decomposição fotocatalítica do fenol sob irradiação de luz visível do $\text{Bi}_{3,33}(\text{VO}_4)_2\text{O}_2$ foi menor que o do BiVO_4 monoclinico. Os autores concluíram que, devido a menor área superficial de $\text{Bi}_{3,33}(\text{VO}_4)_2\text{O}_2$, induziu a uma menor atividade fotocatalítica em relação a BiVO_4 (KUMADA; TAKEI; HARAMOTO; YONESAKI *et al.*, 2011).

Outras estruturas de BVO como $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ foi estudada por Kuang e colaboradores (KUANG; PAYNE; FARRELL; JOHNSON *et al.*, 2012), preparadas por uma reação em estado sólido submetida em regime de altas temperaturas. Os resultados de DRX forneceram dados suficientes para observar que a principal diferença entre as fases α e β (características desse sistema), sendo relacionada à distribuição dos cátions na rede. As medidas de impedância e condutância iônica (Figura 21) mostraram que para altas temperaturas ($\sim 600\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$), a condutividade total de $\beta\text{-Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ sofre uma variação entre $0,01$ e $0,1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

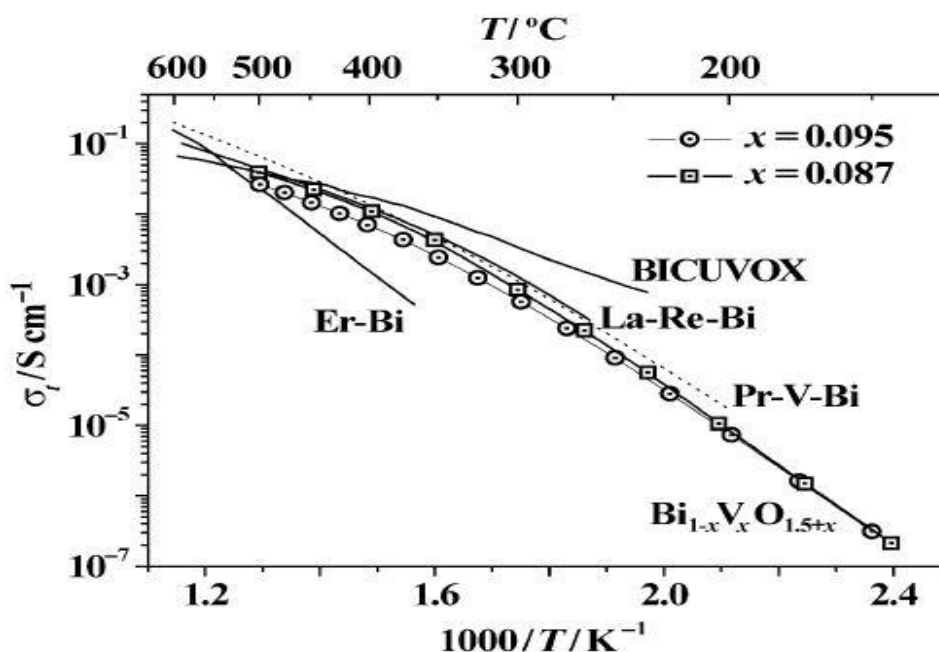


Figura 21. Medida de condutividade iônica. Fonte: Kuang (2012).

Através da estrutura cristalina, mostrou que ocorre uma troca de O^{2-} entre dois poliedros de VO_x através de uma sequência de saltos dentro da sub-rede entre bismuto e oxigênio, que ocorre através de vacâncias nos grupos OBi^{3+} , o tetraedro

OBi^{4+} e vacâncias octaédricas Bi^{6+} , que são comumente encontradas nos materiais relacionados com $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (KUANG; PAYNE; FARRELL; JOHNSON *et al.*, 2012).

Em outros estudos, os pesquisadores Darriet, Launay e Zúñiga (DARRIET; LAUNAY; ZÚÑIGA, 2005) realizaram a síntese e caracterização de uma estrutura BVO do tipo fluorita $\text{Bi}_{46}\text{M}_8\text{O}_{89}$. A confecção do material de interesse se deu através da técnica padrão de cerâmicas. Através das devidas caracterizações, o $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ exibiu picos relacionados à estrutura monoclinica C-centrada com parâmetros de rede $a = 20,0100(4) \text{ \AA}$, $b = 11,6445(4) \text{ \AA}$, $c = 20,4136(4) \text{ \AA}$, e $\beta = 107,27(3)^\circ$. No entanto, a regra de extinção sugere que o grupo espacial seja $\text{P}2_1/\text{c}$, caso os picos com menor intensidade sejam desconsiderados, os possíveis grupos podem ser $\text{C}2/\text{c}$ (centro-isométrico) ou $\text{C}c$ (não-centrossimétrico). Os picos mais intensos de reflexão são correspondentes a uma subcélula de fluorita. Contudo, a estrutura final se cristalizou na simetria monoclinica e possui uma estrutura do tipo fluorita com $3 \times 3 \times 3$ subcélulas. Do ponto de vista estrutural, alguns locais do oxigênio estão parcialmente ocupados, o que pode explicar as propriedades de condução iônica. Para isso, a equipe percebeu através dos dados coletados que dizem respeito aos locais $\text{Ox}1$, $\text{Ox}2$ e $\text{Ox}3$, anteriormente parcialmente ocupados. Este resultado, pode ser melhor observado pela Figura 22, onde os pontos em preto são referentes ao oxigênio.

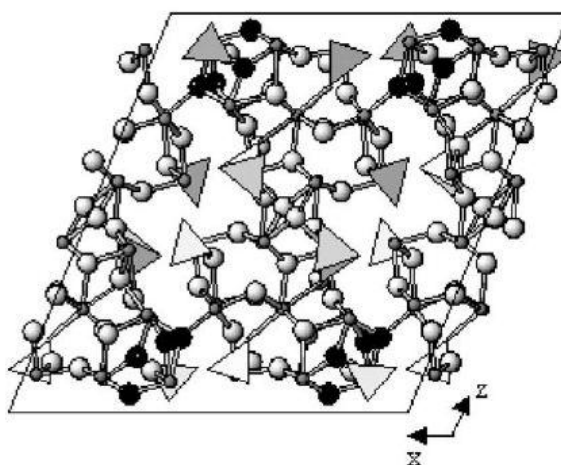


Figura 22. Vista do plano (010) da estrutura $\text{Bi}_{46}\text{P}_8\text{O}_{89}$. Fonte: Darriet (2005).

Através da redução da rede de Bravais para o grupo espacial primitivo $\text{P}2_1/\text{c}$ constatou-se que deveria ter resultado em seis posições ocupadas. No entanto, apareceram apenas 4 ocupadas e, além disso, $\text{O}43$ totalmente ocupada. Com esses

dados, os autores presumiram que a condutividade iônica do $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ é assumida através dos locais O44, O45, O46 que se encontraram parcialmente ocupadas (DARRIET; LAUNAY; ZÚÑIGA, 2005).

Por outro lado, os cientistas Tayyebit, Soltani e Lee (TAYYEBIT; SOLTANI; LEE, 2019), focaram no estudo sobre o efeito do pH em estruturas de BVO durante as análises da atividade fotocatalítica. A construção dos fotoeletrodos se deu em duas etapas, sendo a primeira a preparação do fotocatalisador e a segunda deposição nos substratos através do processo de *spin-coating* sobre os substratos de FTO seguidos por um processo de calcinação sob altas temperaturas. A caracterização de DRX mostrou que o BiVO_4 fora formado em sua fase monoclinica com picos característicos em 35° , 47° , 59° e 77° . Além disso, o pico que aparece em $2\theta = 15^\circ$ é atribuído ao plano (020) na estrutura monoclinica do c-BVO. Estes resultados indicam que o c-BVO com fase monoclinica pode ser preparado de forma seletiva. As imagens MEV realizadas antes e após a calcinação mostraram que a morfologia do c-BVO modificou da forma de folhas para nanopartículas aglomeradas. Através da espectroscopia Raman, os materiais BVO e c-BVO exibiram bandas em torno de 210, 324, 366, 710 e 826 cm^{-1} , indicando vibrações comuns ao vanadato de bismuto. No entanto, existiram diferenças nos deslocamentos Raman nas regiões em 825 cm^{-1} do BVO com o c-BVO, sugerindo que os modos longos de vibração V-O diferem de acordo com o catalisador. As análises de XPS sobre a amostra de c-BVO mostraram dois picos a 158,25 eV e 163,58 eV atribuídos ao Bi^{3+} , enquanto os outros dois picos em 160,05 eV e 165,5 eV é da banda Bi^{5+} . As análises de fotocorrente foram realizadas em condições eletrolíticas com três pH diferentes, sendo eles ácido, neutro e básico. De acordo com o que foi observado, a fotocorrente gerada foi maior para a solução eletrolítica com o pH = 9,5, seguido pela que continha pH = 6,5 e por último pH = 2,5 sob potencial de 1,4 V vs. Ag/AgCl. Por outro lado, quando o potencial excede o valor de 1,4 V, os melhores resultados de fotocorrente são observados para o ambiente eletrolítico ácido (TAYYEBIT; SOLTANI; LEE, 2019). No entanto, neste trabalho não foi relatado tal influência sobre a formação das fases cristalinas durante o processo de deposição dos filmes, o que levantou grande interesse como objeto de pesquisa da presente dissertação. Esse trabalho serviu de suporte para as discussões dos resultados observados.

Capítulo 3: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O propósito desta seção é elucidar de forma sucinta alguns conceitos fundamentais empregados e itens correlacionados utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

3.1 Estrutura cristalina

Um cristal dito perfeito é aquele que possui um arranjo regular e periódico de átomos (ou íons) simples, composto através da translação repetitiva de uma célula unitária. Nesse sentido, tais materiais são amplamente utilizados pela indústria na fabricação de diversos dispositivos eletrônicos (REZENDE, 2004). A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto. Portanto, a rede cristalina é constituída de pontos obtidos pela translação repetitiva dos pontos da célula unitária, definida por três vetores unitários \vec{a} , \vec{b} , e \vec{c} . Essa estrutura elementar é comumente enunciada na literatura como célula unitária, as quais se ligam formando assim simetrias específicas (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996). Existem na natureza 14 tipos de redes (ver Figura 23), batizadas como rede de Bravais, em homenagem ao físico Auguste Bravais por ter sido o primeiro em demonstrar sua existência no ano de 1848 (REZENDE, 2004). A tabela abaixo descreve as características de cada rede.

Tabela 3 – Características das redes de Bravais.

Rede Cristalina	Eixos (distância entre os átomos da rede)	Ângulos entre os eixos
Cúbica	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma (\neq 90^\circ)$

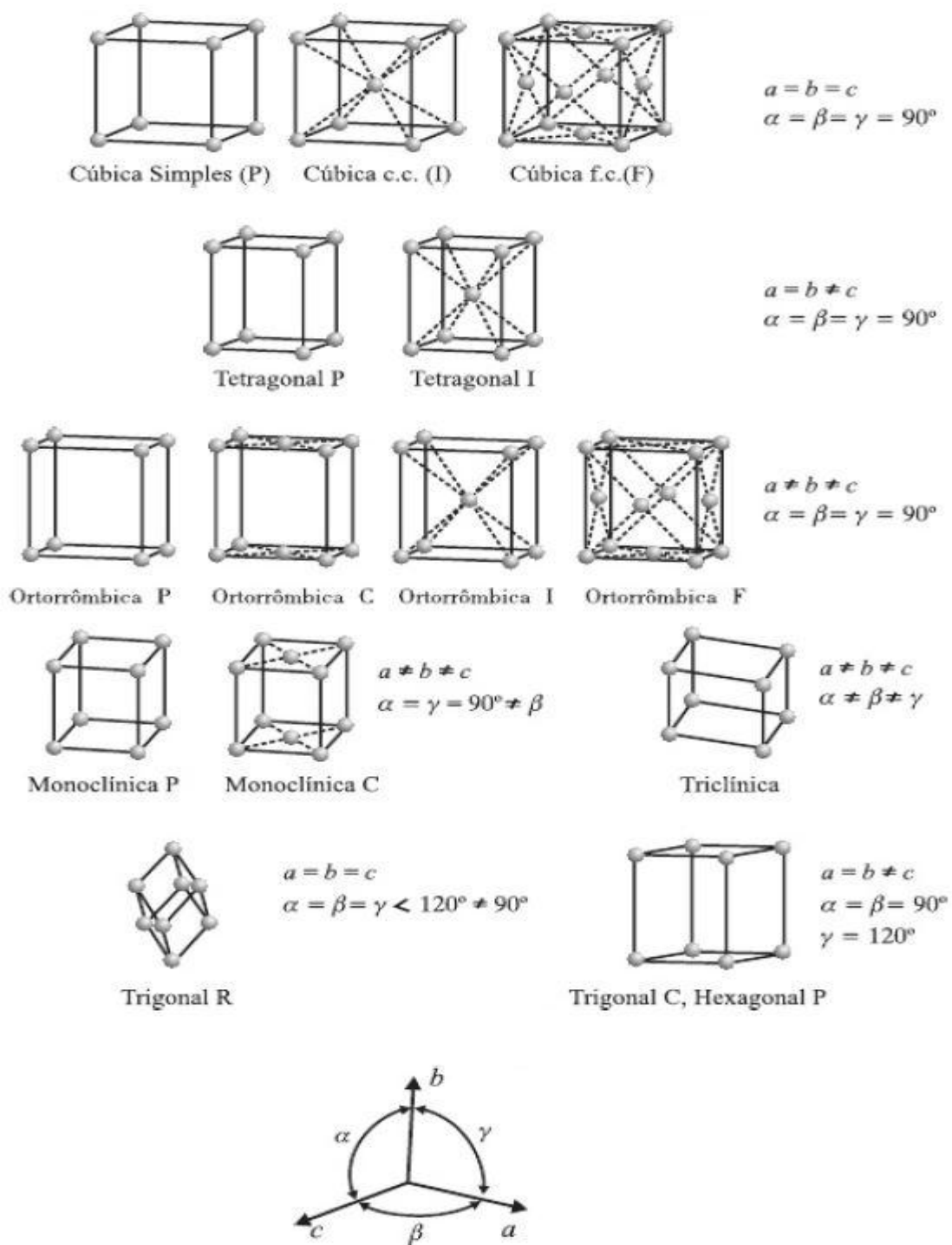


Figura 23. Rede de Bravais. Fonte: Rezende (2004).

3.2 Semicondutores

3.2.1 Teoria de Bandas

Do ponto de vista fenomenológico da teoria de bandas, através da combinação linear de dois orbitais atômicos é originado um orbital molecular ligante e outro antiligante. Portanto, à medida que mais átomos são adicionados ao sistema, mais orbitais moleculares são formados pela interferência que acontece nas funções de onda de seus orbitais atômicos, o que resulta na formação de um conjunto de orbitais não-degenerados com uma baixa diferença de energia entre níveis sucessivos, formando o que é chamado de banda. Este fenômeno é representado pela Figura 24.



Figura 24. Estrutura de bandas.

Assim, cada banda pode ser classificada em concordância com o tipo de orbital atômico que é construída (*s*, *p*, *d*, e *f*). Além disso, acaba existindo um espaço vazio entre essas bandas que é comumente chamado de banda proibida (*Band Gap*), em outras palavras, essa banda é definida entre o mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência. Sua existência é atribuída à largura das bandas consecutivas e à separação energética dos tipos de orbitais envolvidos na formação de cada uma. E através de seu tamanho é atribuído à característica de isolante, semicondutor e condutor ao material como é representado na Figura 25. Para os semicondutores, o *Band Gap* possui um tamanho menor que 2 eV. Além

disso, ele possui a banda de valência totalmente ocupada e de condução desocupada. Nesse sentido, a tal dita ocupação dos orbitais em bandas é regida pela distribuição de Fermi-Dirac, com a restrição de dois elétrons por nível:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/kT}} \quad \text{equação 1}$$

onde $f(E)$ é a probabilidade de um estado com energia “E” estar ocupado após o equilíbrio termodinâmico, T é a temperatura, μ representa o potencial químico e k representa a constante de Boltzmann (REZENDE, 2004) . Nesse sentido, a situação a qual a energia é igual ao potencial químico ($E=\mu$), a probabilidade atinge 50% de ocupação é chamado de nível de Fermi (E_f). O nível de Fermi não corresponde a um nível real, mas pode ser localizado no meio da banda proibida, como é representado pela Figura 25. Além disso, ele pode ser usado como um parâmetro muito importante que separa a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), como é representado pela figura a baixo. Nesse sentido os portadores de carga são o elétron na banda de condução e seu “buraco” na banda de valência (BACCARO; GUTZ, 2018; REZENDE, 2004).

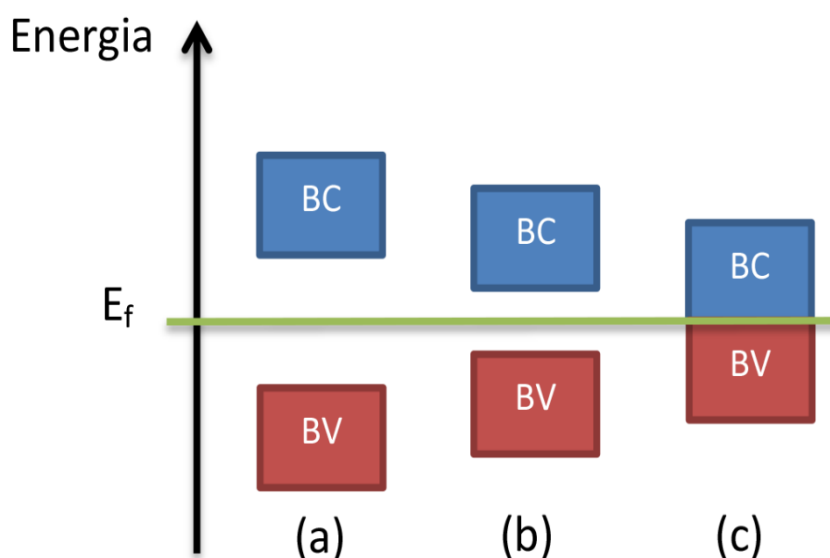


Figura 25. Representação da posição do Nível de Fermi (E_f) para isolantes (a), semicondutores (b) e condutores (c).

3.2.2 Transições eletrônicas

Um material semiconductor além, de possuir um *Band Gap* intermediário ao isolante e condutor também, possui a banda de condução vazia e a banda de valência ocupada. Nesse sentido, a condutividade pode ser aumentada através de uma perturbação do sistema, como por exemplo, a absorção de fótons com energia semelhante ao *Band Gap* do material, o que resulta na promoção dos elétrons da banda de valência para a de condução. Gerando assim, o par elétron/buraco ou *éxciton*, que interage via força de Coulomb. Como é representado pela Figura 26.

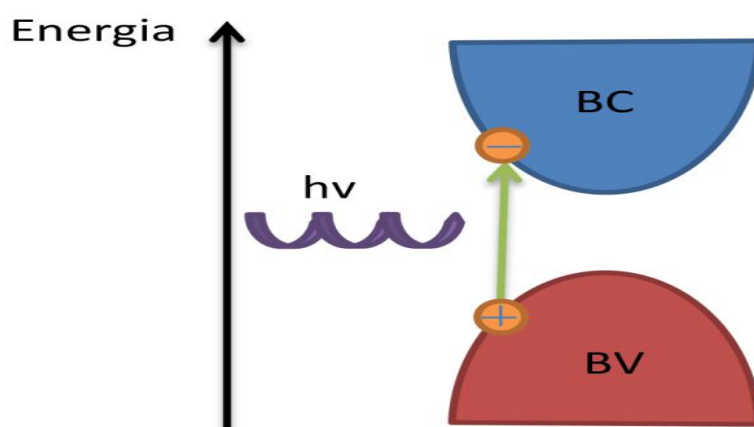


Figura 26. Representação esquemática da transição eletrônica direta de um elétron.

Contudo, o termo buraco dito anteriormente é uma nomenclatura dada a um estado vazio (ausência de elétron) com momentum $-\frac{h}{2\pi} \times k$, enquanto que o elétron possui o mesmo valor diferindo apenas no sinal que é positivo. Os processos de transição devem ser realizados em situações em que exista a conservação de momento no sistema e o vetor de onda k da banda de condução deve coincidir com o da banda de valência. Essa situação é comumente conhecida como transição de *Band Gap* direto. Por outro lado, a transição de *Band Gap* indireto é aquele que ocorre quando não existe coincidência no vetor de onda k . Na situação de *Band Gap* indireto, o processo de fotoexcitação depende também da interação do elétron com um fônon, o que culmina na redução da probabilidade de ocorrência do fenômeno. Conseqüentemente gerando menos ganhos que os observados nas transições diretas. Quando o éxciton fotogerado atinge o estado fundamental de energia, qualquer relaxação adicional que ocorra no sistema será feita por meio da

recombinação do par elétron/buraco resultando assim no retorno do elétron para a banda de valência. O processo de criação e recombinação não é estático e acontece simultaneamente em todo material. (BACCARO; GUTZ, 2018; REZENDE, 2004).

3.2.3 Elétrons e buracos

Na presença de um campo elétrico, as bandas de condução e valência de um semiconductor tendem a ficar parcialmente preenchidas e contribuindo assim para a condução de corrente elétrica. Nesse sentido, os elétrons presentes na banda de condução sentem uma força Coulombiana ($-e\vec{E}$). Como os elétrons estão todos agrupados em torno do mínimo da banda de condução, todos tendem a possuir a mesma massa efetiva que é dada pela equação 2:

$$m_e = \frac{h^2}{(2\pi)^2} \frac{1}{(\partial^2 E / \partial k^2)_{k=k_{mc}}} \quad \text{equação 2}$$

onde k_{mc} corresponde ao mínimo da banda de condução, h é a constante de Planck e E a energia (REZENDE, 2004). Com a curvatura da banda da banda de condução para cima, a massa efetiva dos elétrons que estão situados é positiva, de modo que eles possuem uma aceleração no sentido contrário ao campo elétrico aplicado. Já os elétrons que estão localizados na banda de valência, especialmente os próximos ao topo da banda possui massa efetiva negativa, por conta da curvatura da função $E(k)$.

3.3 Técnicas de caracterizações

3.3.1 Difração de raios-X

O raio-X, descoberto por Wilhelm Conrad Rontgen em 1895, é um tipo de radiação de caráter eletromagnético que possui frequências superiores a 10^{18} Hz. É muito utilizado na medicina para visualizações ósseas dentro da radiografia e também pela cristalografia para elucidação estruturais dos materiais. O fenômeno de difração de raios-X for cristais foi descoberto experimentalmente pelo físico Alemão Max Von Laue em 1915, rendendo-lhe um prêmio Nobel de física (ROBOTTI, 2013). Com isso, Max Von Laue verificou que o fenômeno de espalhamento de raios-X poderia ser descrito na forma de difração por uma rede montada tridimensionalmente. Para tal compreensão, a construção matemática é exibida de forma resumida e comentada nos próximos parágrafos.

Quando um feixe de raios-X atinge algum material de interesse, os elétrons presentes são forçados a oscilar devido ao campo elétrico que compõem a radiação eletromagnética incidente. Isso faz com que esses elétrons se tornem uma nova fonte espalhadora em todas as direções. Nesse sentido, se a radiação espalhada apresentar o mesmo comprimento de onda (λ) que a incidente, é dito que o espalhamento é elástico. Além disso, se o comprimento da onda dos raios-X é da mesma ordem que as distâncias interatômicas que constituem a matéria, ocorrerá o fenômeno de difração. Tal difração é explicada pelo princípio de Huygens-Fresnel, o que diz que *“todos os pontos de uma frente de onda de luz podem ser considerados fontes puntiformes que produzem ondas secundárias”* (CULLITY, 1978). Nesse sentido, se a disposição atômica do material obedecer algum padrão regular, o efeito combinado das ondas difratadas, sendo eles máximos ou mínimos, obedecerá a um padrão também regular. Podemos fazer uma construção geométrica de uma rede, composta por dois átomos através da Figura 27. Onde são mostrados dois átomos a_1 posicionado na origem O e a_2 na posição P ambos atuando como centros espalhadores e o vetor \vec{S}_0 representa a direção do feixe incidente enquanto que \vec{S} do feixe espelhado.

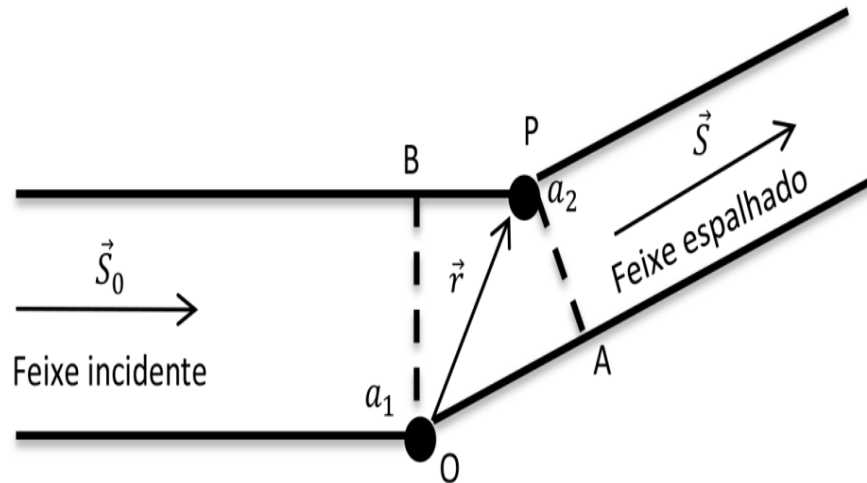


Figura 27. Representação geométrica de um espalhamento.

Nesse sentido, a diferença de caminho óptico existente entre os dois caminhos das ondas espalhadas na Figura 27 é dado pela relação $\delta = \overline{OA} - \overline{BP} = \vec{r} \cdot (\vec{S}' - \vec{S}_0)$. Considerando que a radiação eletromagnética incidente é composta por único comprimento de onda, a diferença de fase entre essas duas ondas pode ser escrita como:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = 2\pi \vec{r} \frac{(\vec{S}' - \vec{S}_0)}{\lambda} \equiv 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}' \quad \text{equação 3}$$

Para que as duas ondas espalhadas estejam em fase é necessário que a diferença de caminho óptico seja zero ou um número inteiro de comprimento de onda, ou seja, $\vec{r} \cdot \vec{S}' \equiv \text{inteiro ou zero}$ (NAPOLITANO; CAMARGO; MASCARENHAS; VENCATO *et al.*, 2007). Além disso, a amplitude do feixe espalhado pelos átomos depende intimamente da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ dos espalhadores a_1 e a_2 representados pela Figura 27. Esse espalhamento pode ser expresso através de uma função espalhamento, a qual será atribuída como $F(\vec{S}')$. Nesse sentido, essa função é capaz de fornecer o fator espalhamento atômico, que comumente é representado pela letra f . E suas características que mais chamam a atenção são (i) dependência inversa com $(\sin \theta)/\lambda$, onde o ângulo θ é a metade do intervalo angular definido através vetores \vec{S}' e \vec{S}_0 ; (ii) todos os elétrons presentes no átomo espalham em fase para o ângulo θ igual à zero, pois não existe diferença de caminho óptico; (iii)

dependência com a temperatura, de modo que quanto maior for o movimento térmico dos átomos, maior será o raio médio, o que acentuará o decaimento com $(\sin \theta)/\lambda$; (iv) em considerações que o átomo seja pontual, todos seus elétrons estarão conseqüentemente no mesmo ponto, não existindo assim diferença de caminho ótico entre as ondas espalhadas por cada elétron. Portanto, através desses detalhes e da Figura 27, é possível encontrar que o espalhamento de radiação por um átomo (a_j) em relação à origem da célula unitária pode ser expressa por: $\vec{f}_j = f_j \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{S}^j)$. Dessa forma, ao se fazer o mesmo procedimento para todos os N átomos presentes no cristal é necessário aplicar uma somatória sobre \vec{f}_j , encontrando assim o $F(\vec{S}^j)$ (NAPOLITANO; CAMARGO; MASCARENHAS; VENCATO *et al.*, 2007).

$$F(\vec{S}^j) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{S}^j) \quad \text{equação 4}$$

Com auxílio do que já foi discutido (seção 3.1 Estrutura cristalina) juntamente com o que se encontra na literatura, podemos caracterizar diversas famílias de planos reticulares, através de três números inteiros (hkl), conhecidos como índices de Miller e também por suas distâncias interplanares d_{hkl} . Com isso, é possível construir o espaço recíproco através dos parâmetros: $|a^*| = \frac{1}{a_{100}}$, $|b^*| = \frac{1}{a_{010}}$, $|c^*| = \frac{1}{a_{001}}$. E de forma vetorial da seguinte forma:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}; \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}; \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad \text{equação 5}$$

onde V representa o volume da célula unitária e é dado por $V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$ (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996; NAPOLITANO; CAMARGO; MASCARENHAS; VENCATO *et al.*, 2007). Dessa forma, a quantidade $\vec{r}_j \cdot \vec{S}^j$ da equação 4 representa o produto escalar entre o vetor posição para cada átomo $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$ com o vetor do espaço recíproco $\vec{S}^j = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$, onde as relações x_j , y_j e z_j representam as coordenadas fracionárias para um átomo j da célula unitária

(KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996; STOUT; JENSEN, 1989). Através disso, os índices de Miller, comentados anteriormente, podem trazer informações quanto ao conjunto de planos paralelos reticulares, sobre um plano reticular de uma família específica, uma face paralela de interesse do cristal e a direção perpendicular a esse plano que é coincidente com o vetor espalhamento \vec{S}' . E é demonstrado através da Figura 28.

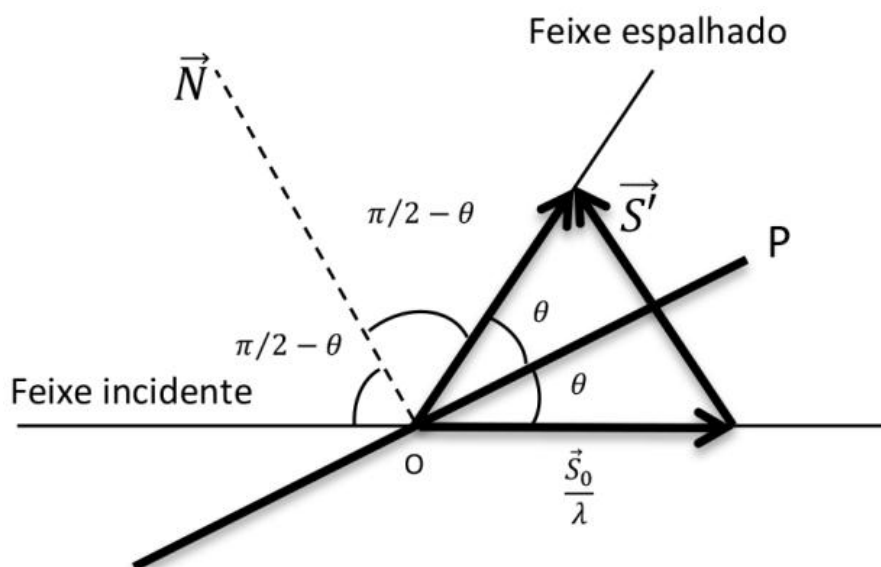


Figura 28. Diagrama para exibição do espalhamento da onda incidente. Fonte: Napolitano (2007).

Como já exibido pela Figura 28, o vetor espalhamento $\vec{S}' = (\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$ é perpendicular ao plano reticular (P), o qual faz um ângulo θ com o feixe incidente e espalhado. Além disso, coincide com a direção \overline{ON} bi-secciona o ângulo entre \vec{S} e \vec{S}_0 e o ângulo entre a direção de visualização e o feixe incidente é 2θ , podemos então escrever o módulo do vetor espalhamento como:

$$S' = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \quad \text{equação 6}$$

Com o auxílio da equação 3 e da equação 6, Max Von Laue verificou quais das direções eram possíveis para a detecção da difração. Assim, o máximo de difração será possível para apenas algumas direções, chegando à seguinte relação, que são conhecidas como equações de Laue:

$$\vec{S}' \cdot \vec{a} = h$$

$$\vec{S}' \cdot \vec{b} = k$$

$$\vec{S}' \cdot \vec{c} = l$$

equação 7

De maneira a exemplificar fisicamente a equação 7, podemos considerar a relação $\vec{S}' \cdot \vec{a} = h$, é a extremidade do vetor recíproco \vec{S}' e está restrito a um conjunto de planos no espaço recíproco que por sua vez são perpendiculares à direção \vec{a} e que são equidistantes em h/a . Feita a discussão sobre o vetor \vec{S}' , podemos agora correlacioná-lo com a lei de Bragg, via construção geométrica, conforme pode ser visualizado pela Figura 29 (BRAGG; BRAGG, 1949).

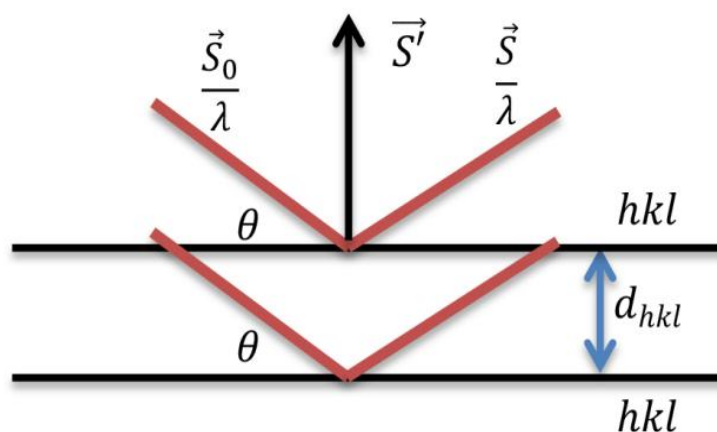


Figura 29. Representação da lei de Bragg.

Como pode ser visto pela figura acima, o vetor recíproco \vec{S}' é perpendicular ao plano difrator hkl . Além disso, seu módulo é igual ao inverso da distância entre os planos hkl (d_{hkl}). Assim, a equação 6, pode ser reescrita na forma da lei de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = m\lambda$$

equação 8

Com isso, nota-se que para a condição de interferência construtiva (máximo) em um feixe espalhado pelas duas camadas formadas pelos planos reticulares hkl a diferença de caminho ótico seja um múltiplo inteiro (m) do comprimento de onda do feixe incidente (λ). Portanto, se o valor de λ for fixo, o que normalmente acontece nos equipamentos para difração de raios-X, existirá um número limitado de direções com interferência construtiva. Assim, com as informações obtidas pela equação 8 e

é possível encontrar as informações cristalográficas e correlaciona-las com os dados disponíveis na literatura (NAPOLITANO; CAMARGO; MASCARENHAS; VENCATO *et al.*, 2007).

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura, ou MEV por suas siglas, teve sua concepção no ano de 1935 com o trabalho realizado por M. Knoll. Em seguida, o primeiro equipamento para tal análise foi construído utilizando um detector de elétrons secundários no ano de 1942 nos laboratórios RCA (GOLDSTEIN; NEWBURY; MICHAEL; RITCHIE *et al.*, 2017). Desde então, tanto técnica e equipamentos sofreram profundas mudanças de modo a fornecerem imagens de alta resolução de estruturas em escalas manométricas (MALISKA, 2004). O equipamento consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica, composta por um canhão de elétrons, um sistema para redução do diâmetro do feixe (demagnificação), uma unidade de varredura, câmara da amostra, sistema de detectores e sistema para visualização da imagem (Figura 30).

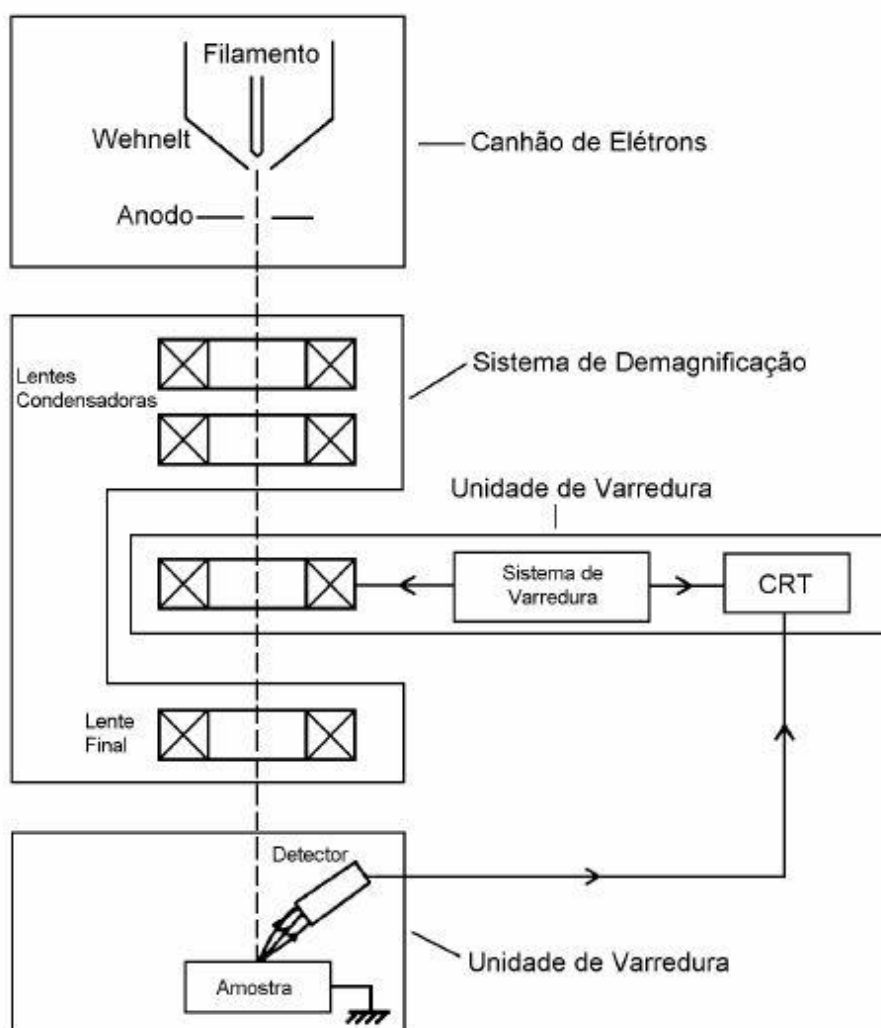


Figura 30. Representação dos componentes do MEV. Fonte: Maliska (2004).

Assim, o canhão de elétrons é utilizado para geração do feixe, através do efeito termoiônico aplicado em seu filamento. Para isso, diversos tipos de materiais podem ser empregados como cátodo no filamento, sendo o de tungstênio o mais comum. A utilização do tungstênio se torna adequada devido à possibilidade de produzir um feixe eletrônico com alta densidade de corrente em uma temperatura bem abaixo do ponto de fusão. Envolvendo o filamento há o cilindro de Wehnelt (Figura 30), que possui a finalidade de focar o feixe de elétrons para dentro do canhão e controlar a quantidade de elétrons emitidos. Posteriormente esse feixe de elétrons é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas em seu caminho. Nesse sentido, os elétrons podem ser focados através da ação de campos eletrostáticos ou magnéticos a depender da construção do equipamento. Ao final o feixe se torna focado em pequenos diâmetros para uma determinada região da amostra. Assim, esses elétrons e fótons secundários são coletados por detectores

adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Assim, o MEV possibilita uma investigação na superfície da amostra com uma magnificação da ordem de centenas de milhares de vezes. Nesse sentido, as imagens geradas são capazes de fornecer informações sobre a morfologia e topografia do material de interesse (MACDONALD; WALDROP, 1971; MALISKA, 2004).

3.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, descoberta por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, permite obter informações estruturais e químicas. Tal análise se baseia na luz monocromática, coerente, colimada de determinada frequência, espalhada ao incidir sobre o material a ser analisado. Nesse sentido, no campo das vibrações moleculares a espectroscopia Raman exerce papel de grande importância (STILES; DIERINGER; SHAH; VAN DUYN, 2008).

A princípio, as vibrações moleculares tomam a forma de um oscilador harmônico e podem ser tratadas quanticamente. Para isso, a função hamiltoniana exerce um importante papel, por representar a energia total do sistema, sendo ela cinética e potencial ($H = T + U$). Adotando assim, o modelo unidimensional e diatômico, por questões de simplicidade, o operador correspondente à quantidade de movimento pode ser escrito como:

$$\vec{p} = \frac{h}{2i\pi} \frac{d}{dx} \quad \text{equação 9}$$

O operador energia cinética (T) pode ser obtido, a partir da equação 10, através de operações que envolvam o operador \vec{p} , escrito anteriormente:

$$T = -\frac{h}{4\pi\mu} \frac{d^2}{dq^2} \quad \text{equação 10}$$

onde q é igual Δr , chamada aqui de coordenada interna que representa a distância entre as duas moléculas, μ representa a massa reduzida do sistema, e h a constante de Planck. Além disso, o operador energia potencial (U) fica escrito como:

$$U = \frac{1}{2}kq^2 \quad \text{equação 11}$$

onde k é a constante de força do sistema massa-mola formado pelas duas moléculas (EISBERG; RESNICK, 1979).

Agora a equação de Schrödinger pode ser escrita da seguinte forma:

$$H\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{4\pi\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2\right)\Psi = E\Psi \quad \text{equação 12}$$

Considerando uma particular e conveniente função de onda para equação 12, da forma de $\Psi(q) = A \exp\left(-\frac{\pi q^2 \sqrt{\mu k}}{\hbar}\right)$. Através disso, é possível encontrar o autovalor (energia) $E = \frac{1}{2}h\nu$, onde ν é o valor da frequência para um oscilador clássico. Esta energia representa a energia do estado fundamental e comumente denominada do ponto zero. Estados mais altos de energia podem ser obtidos ao se multiplicar a função de onda Ψ , proposta anteriormente, pelo polinômio de Hermite (EISBERG; RESNICK, 1979; GRIFFITHS, 2011). Com isso os autovalores correspondentes serão dados por:

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad \text{equação 13}$$

Com isso, para $n = 0$ temos o valor de energia para o estado fundamental. Portanto, a espectroscopia Raman, diferentemente da absorção de radiação, faz uso de transições entre estados de vibração moleculares como os discutidos no parágrafo anterior. Nesse sentido, o efeito Raman está ligado intimamente ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação eletromagnética incidente, o que difere do infravermelho que analisa o momento dipolar intrínseco. Com isso, o vetor do momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências e pode ser escrito na forma $\vec{P} = \beta \vec{E}$. Sendo β a polarizabilidade da molécula e \vec{E} o campo elétrico. Assim, expandindo β numa série em torno da coordenada interna q , definida anteriormente, obtemos (SALA, 1996):

$$\beta = \beta_0 + \frac{d\beta}{dq_0} q + \dots \quad \text{equação 14}$$

Supondo que a coordenada q e o campo elétrico \vec{E} sejam da forma cossenos, da seguinte maneira:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_V t) \quad \text{equação 15}$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

onde ν_V e ν_0 são, respectivamente, a frequência vibracional e a da radiação incidente. Assim, aplicando algumas relações trigonométricas e desconsiderando os termos de mais alta ordem, o momento de dipolo tomara a forma:

$$\vec{P} = \beta_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \frac{d\beta}{dq_0} q_0 \vec{E}_0 \{\cos[2\pi(\nu_0 + \nu_V)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_V)t]\} \quad \text{equação 16}$$

Através da equação 16, constata-se que o primeiro termo é relacionado ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). Já o segundo termo onde aparecem os termos $\nu_0 + \nu_V$ e $\nu_0 - \nu_V$ são relacionados ao espalhamento Stokes e anti-Stokes respectivamente (SALA, 1996). O que pode ser ilustrado, como por exemplo, na Figura 31.

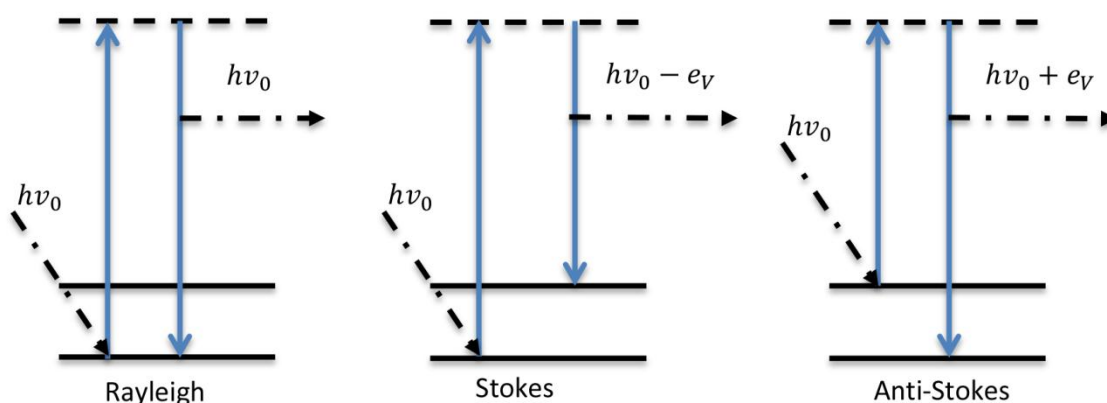


Figura 31. Mecanismos de espalhamento. Fonte: Sala (1996).

No espalhamento Raman Stokes a molécula em seu estado fundamental sofre uma colisão com o fóton incidente de energia $h\nu_0$, passa então para um estado intermediário e na sequência decai para um estado vibracional excitado com uma

diferença de energia e_V comparado ao fundamental. Nesse sentido, o espalhamento Rayleigh é atribuído ao qual a molécula retorna ao estado fundamental e o fóton é espalhado sem alteração de sua frequência. Já o espalhamento Raman Anti-Stokes, acontece quando o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental, e o fóton espalhado aparece com energia acrescida de e_V .

Nas situações em que a radiação incidente tem comprimento de onda dentro da banda de absorção interna da molécula, cujo os autovalores (energia) estão próximos ao nível intermediário (Figura 31) apresentarão uma contribuição mais intensa. Com isso, nas moléculas poliatômicas somente alguns desses modos sofrem esse ganho de intensidade. Tais modos serão aqueles em que a coordenada interna q é consideravelmente diferente no estado eletrônico fundamental e excitado. Este fenômeno é comumente conhecido na literatura como ressonância Raman (SALA, 1996).

3.3.4 Espectroscopia por refletância difusa

A análise de espectroscopia por refletância difusa (ERD) possibilita calcular a refletância do material através da dispersão e absorção da luz com auxílio do modelo matemático de *Kubelka-Munk* e encontrar o valor do *band-gap* através do modelo *Tauc*. De forma geral, o que se faz é tratar a luz como um fluxo que atravessa de forma ascendente ($A(z)$) e descendente ($D(z)$) e uma pequena porção (dz) como são ilustrados na Figura 32.

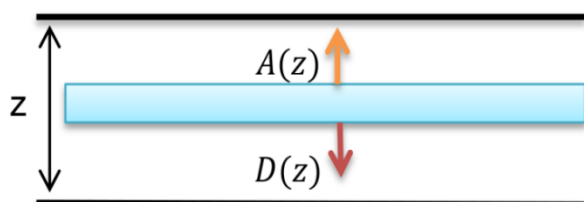


Figura 32. Fluxo da luz através do material.

A partir dessa análise e fazendo uso de modelos matemáticos que usam condições de contorno apropriadas do sistema, o que torna possível encontrar a função *Kubelka-Munk* ($f(R_\infty)$), exibido através da equação 17. Onde α , β e R_∞ são

os coeficientes de absorção, espalhamento e refletância absoluta respectivamente (WELLS, 2015).

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{4R_{\infty}} = \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{equação 17}$$

A refletância absoluta é aquela oferecida por uma amostra padrão que normalmente é coletado em uma análise prévia. Com isso, observa-se que a função de *Kubelka-Munk* é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção e inversamente ao espalhamento do material (WELLS, 2015; YANG; KRUSE, 2004). A equação 18 é conhecida como equação de Tauc pela literatura, e revela a relação que existe entre o coeficiente de absorção ótico e a energia de *band-gap* do material analisado.

$$(\alpha h\nu)^n = \beta(h\nu - E_g) \quad \text{equação 18}$$

onde α é o coeficiente de absorção ótica, $h\nu$ é a energia do fóton, E_g é a energia de gap associada ao material, β é uma constante de proporcionalidade e n é o fator de potência do modo de transição. O fator n , da transição, assume o valor de 2 quando a transição eletrônica é direta e permitida, 2/3 se for direta e proibida, 1/2 se for indireto e permitido e 1/3 se for indireto proibido (BACCARO; GUTZ, 2018; WELLS, 2015).

3.3.5 Análise Mott-Shottky

A análise de Mott-Schottky é realizada ao se mensurar o inverso quadrado da capacitância do eletrodo em função do potencial aplicado (V) através de um potenciostato. Desse modo, seu gráfico traz informações importantes, como por exemplo, a sua inclinação elucida a densidade de dopagem e também a interseção com a abscissa fornece o valor do potencial da banda plana. A capacitância (C) em função do potencial do eletrodo sob a camada de depleção pode ser expressa como:

para semicondutores do tipo n:

$$C^{-2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_D} \left(V - V_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad \text{equação 19}$$

para semicondutores do tipo p:

$$C^{-2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_A} \left(V + V_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad \text{equação 20}$$

onde ε é a constante dielétrica do material, ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo ($8,854 \times 10^{-14} F cm^{-1}$), e é valor da carga elementar ($1,6 \times 10^{-19} C$), N_D é o número da densidade de doadores, N_A é o número da densidade de receptores, V_{FB} é o potencial de banda plana, K é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} m^2 kg s^{-2} K^{-1}$) e T é a temperatura (DANGGUO; DARONG; JIADAO; HAOSHENG, 2010; JIN; YE; WANG; SU *et al.*, 2015; KENNEDY; FRESE, 1978).

3.3.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As reações que ocorrem na interface eletrodo e solução são intimamente relacionadas à cinética de reação, transporte eletrônico e de massa, entre outros, culminando assim em características exclusivas. Dessa forma, a técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica (EIE) permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um grande número de processos internamente correlacionados acontece de forma simultânea. O que acaba tornando assim a EIE de profunda importância para análises das fases cristalinas presentes na PEC (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

Para os modelos na EIE, a resposta eletroquímica da PEC é descrita por equações cinéticas de reações que lavam em consideração as equações de impedância ou convencionalmente por um circuito equivalente com resistor, capacitor juntamente com uma Impedância Z . Onde R representa a relação entre corrente e potencial associado à transferência de carga, e C a capacitância associada com camada elétrica. Usualmente, esses modelos consistem em incluir condições de contorno, próprias do sistema, juntamente com as equações de Nernst-Planck e Poisson (CHANG; PARK, 2010; LASIA, 2002; ORAZEM; TRIBOLLET, 2011). Sendo assim, um exemplo é o circuito de Randles apresentado

pela Figura 33, o qual prediz a corrente Faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface. Sua análise se baseia nas componentes do circuito, com resistor, capacitor e impedância e suas diferentes regiões em companhia de suas respectivas frequências (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

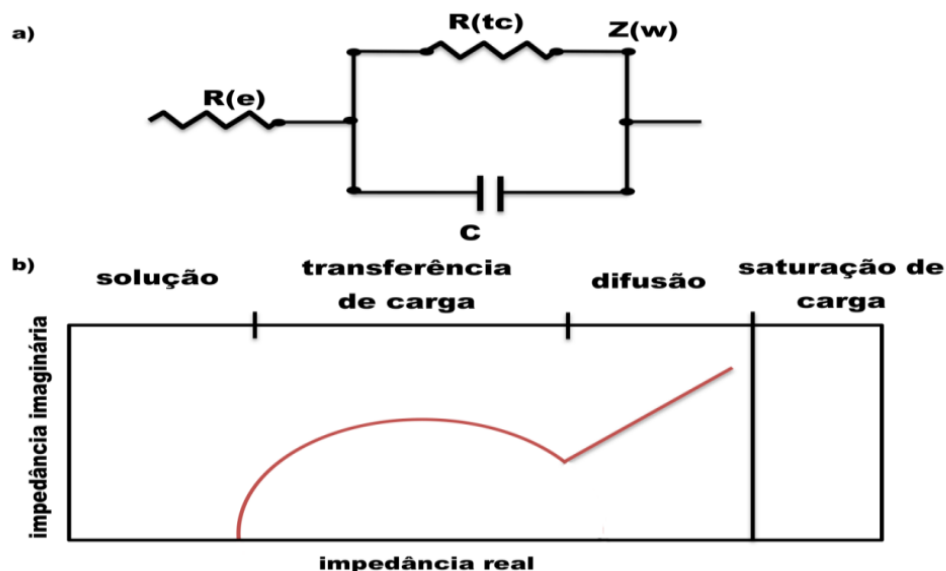


Figura 33. Circuito do tipo de Randles (a) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa (b). Adaptado de Carvalho et al. (2006).

Ao analisar o semicírculo da Figura 33, é possível encontrar o parâmetro $R(tc)$ através da medida do diâmetro, que representa a relação entre corrente e potencial associada com a transferência de carga. Também, no valor máximo do semi-círculo é possível constatar a relaxação característica. Já a impedância de Warburg $Z(w)$ pode ser obtida através do plano de impedância complexa, mais especificamente na região linear com ângulo de fase $\pi/4$. A resposta capacitiva é encontrada ao se analisar a região de baixas frequências com um ângulo de fase $\pi/2$. Bem como, a região de alta frequência está associada à resistência da solução utilizada durante o processo. Para complementar, a região de frequência intermediária está associada à transferência de carga (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

Capítulo 4: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e métodos

4.1.1 Método Pechini

Em 1967, Maggio P. Pechini produziu e patenteou o método que levou seu nome, mas que também é comumente conhecido como método dos precursores poliméricos (PECHINI, 1967). Desde então, esse método tem sido profundamente empregado para produção de uma grande variedade de compostos formados por óxidos complexos. De forma geral, o método se baseia na reação entre um ácido e uma fonte catiônica, por exemplo, os citratos, formando assim um quelato (complexo iônico), sob aquecimento e agitação. Este, conseqüentemente, irá reagir com um polihidróxido para formar um éster, que quando aquecido, se tornam um material polimérico apresentando grande homogeneidade na dispersão dos cátions na estrutura cristalina (PECHINI, 1967; SILVA, 2018). Com isso, observou-se que as principais vantagens no emprego do método Pechini são: a facilidade em preparação das composições, utilização de baixas temperaturas durante a síntese, baixo custo, facilidade na produção de filmes finos e na obtenção de nanopartículas (OLIVEIRA, 2017).

4.1.2 Material utilizado

Por questões de sigilo de patente (Processo nº BR1020190036770, 2019), os materiais utilizados como soluções de partida, bem como os materiais obtidos, serão omitidos nesta dissertação.

4.1.3 Preparo do fotocatalisador

Foram preparadas as soluções com os materiais de interesse, através da rota Pechini modificada (4.1.1), para a produção do gel amarelo mostrado pela Figura 34a. Posteriormente, este gel foi levado para secagem por dois dias em forno, resultando num pó de tonalidade bege, como mostrado pela Figura 34b.

a)



b)



Figura 34. (a) Gel obtido e (b) Fotocatalisador, pós forno.

4.1.4 Avaliação da influência do pH

O objetivo dessa etapa foi avaliar a influência da diluição e do pH da substância precursora na formação das fases cristalinas. Uma vez que a propriedade de absorção ótica tem relação direta com a estrutura cristalina do material (ASHCROFT; MERMIN, 1976; KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996). Nesse sentido, foram preparados três filmes, a partir de soluções de deposição distintas

entre si, e conseqüentemente foram submetidos às caracterizações morfológicas, estruturais, óticas e eletroquímicas.

4.1.5 Confeção dos filmes

Nessa etapa, o fotocatalisador foi adicionado em solução contendo ácido nítrico, denominada de substância M. Em seguida, foram produzidas duas soluções derivadas de M. Sendo a primeira preparada a partir da adição da solução M em ácido nítrico, intitulada de A. Já a segunda rota, fora construída através da mistura da solução A em hidróxido de amônio, intitulada de solução B. Ao final dessa etapa, as soluções M, A e B apresentaram o pH de 2, 2 e 8 respectivamente.

Posteriormente, as três soluções (M, A e B) confeccionadas foram depositadas via técnica de *spin-coating* sobre substratos de ITO, respeitando-se exatamente os mesmos padrões para cada solução. Na sequência, os três filmes resultantes foram levados para a mufla com a configuração de trabalho com uma rotina de trabalho pré estabelecida. Os fotoeletrodos com os filmes depositados e cristalizados estão apresentados na Figura 35.

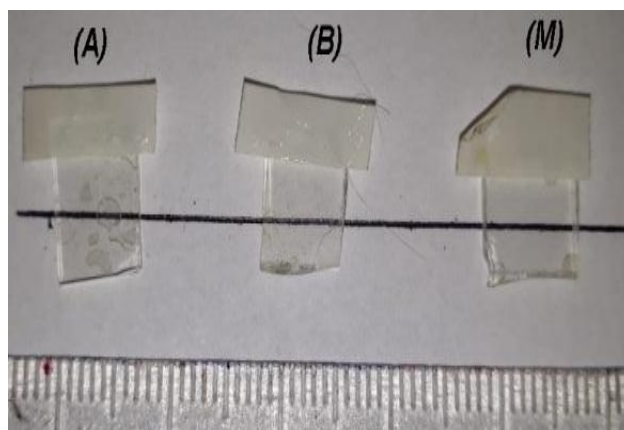


Figura 35. Filmes depositados sobre os substratos de ITO.

Com os filmes depositados e cristalizados, já é possível observar através da Figura 35 que os mesmos são quase transparentes permitindo observar a margem traçada no anteparo. Após a confecção, os filmes foram levados para as suas devidas caracterizações estruturais, morfológicas e óticas, e finalmente encaminhados para os testes eletroquímicos.

4.2 Descrição das técnicas experimentais de caracterização

Neste subitem estão detalhados os equipamentos e parâmetros utilizados para as devidas caracterizações. Os resultados coletados foram organizados em forma de tópicos para cada caracterização realizada.

As morfologias dos filmes foram investigadas através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, usando o equipamento VEGA3 TESCAN operado a 5kV. O equipamento utilizado para o procedimento de difração de raios-X foi o *XRD-6000* produzido pela empresa *SHIMADZU*. Os parâmetros empregados na obtenção do difratograma foram: alvo de cobre (Cu), corrente 30 mA, diferença de potencial de 40 kV no tubo e 2° por minuto cobrindo uma faixa de escaneamento de 10,00° a 60,00°. Para as análises Raman, foi utilizado o equipamento *LabRAM HR Evolution – HORIBA*, e as devidas análises foram realizadas através do *software HORIBA Scientific's LabSpec - (LabSpec 6 Spectroscopy Suite)*.

As análises óticas foram realizadas através do equipamento de refletância difusa da SHIMADZU com o auxílio do *software UVPC* da mesma empresa. Para isso, BaSO₄ foi utilizado como material de referência pois possui 100% de transmissão.

A fim de estudar sobre as propriedades eletroquímicas dos eletrodos M, A e B, algumas técnicas de caracterização foram realizadas, tais como: (i) aquisição de dados Mott-Schottky (aplicando potencial de -0,6 V a +0,65 V vs. Ag/AgCl nas frequências de 100 Hz e 1000 Hz), (ii) espectroscopia de impedância eletroquímica (potencial de 1,23 V vs. ERH, e numa faixa de frequência de 100 kHz–100 MHz), e (iii) voltametria (medida de corrente *versus* potencial aplicado a uma taxa de varredura de 20 mV s⁻¹). Estas caracterizações eletroquímicas foram executadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB Potenciostato-Galvanostato PGSTAT204 equipado com módulo FRA32M), usando uma célula padrão de três eletrodos, sendo um deles o de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 M), um substrato FTO metalizado com platina como contra-eletrodo e um eletrodo de trabalho com área para irradiação de 0,2 cm². Como fonte de luz foi utilizada uma Lâmpada Xe ($\lambda > 450$ nm, 100 mW cm⁻²), e como eletrólito foi utilizada uma solução aquosa de Na₂SO₄ (0,5 M) com pH = 6,6. Finalmente, para a realização dos testes eletroquímicos (sem e com iluminação traseira), os fotoeletrodos construídos foram conectados à célula padrão como um eletrodo de trabalho. Para a devida conversão

da energia potencial obtida Ag/AgCl em ERH (eletrodo reversível de hidrogênio) foi utilizada a seguinte equação:

$$E_{ERH} = E_{Ag/AgCl} + 0,059pH + E_{Ag/AgCl}^{\circ} \quad \text{equação 21}$$

$$E_{Ag/AgCl}^{\circ} (\text{KCl } 3 \text{ M}) = 0,197 \text{ a } 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Para a iluminação da célula padrão foi utilizada uma lâmpada de Xenônio de 300 W ($\lambda \approx 450 \text{ nm}$, 100 mW cm^{-2}). Quando o fotoeletrodo a ser analisado se comporta como um fotoanodo, a eficiência de meia célula em converter a energia solar em hidrogênio (HC-STH) pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$HC - STH = \frac{|J_{luz} - J_{escuro}| \times (V_{O_2/H_2O} - V_{ERH}) \times \eta_F}{P_{luz}} \quad \text{equação 22}$$

E quando o fotoeletrodo se comporta como fotocátodo, podemos utilizar a seguinte equação:

$$HC - STH = \frac{|J_{luz} - J_{escuro}| \times (V_{ERH} - V_{H^+/H_2}) \times \eta_F}{P_{luz}} \quad \text{equação 23}$$

Onde V_{ERH} é o potencial aplicado durante o processo de medida, J_{luz} e J_{escuro} representam a densidade de corrente durante a iluminação e escuro, e respectivamente e η_F é a eficiência Faradaica. P_{luz} é a densidade de potência da luz irradiada, V_{O_2/H_2O} e V_{H^+/H_2} representam os potenciais de equilíbrio da evolução do oxigênio ($+1,23 V_{ERH}$) e evolução do hidrogênio ($0 V_{ERH}$) respectivamente (DOTAN; MATHEWS; HISATOMI; GRÄTZEL *et al.*, 2014; HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014; PEI; XU; YAN; ZOU, 2017).

Capítulo 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades estruturais

5.1.1 Difração de raios-X

O difratograma fornecido pela técnica de difração de raios-X, já refinado com as fases cristalinas, é exibido na Figura 36 para os filmes A, B e M.

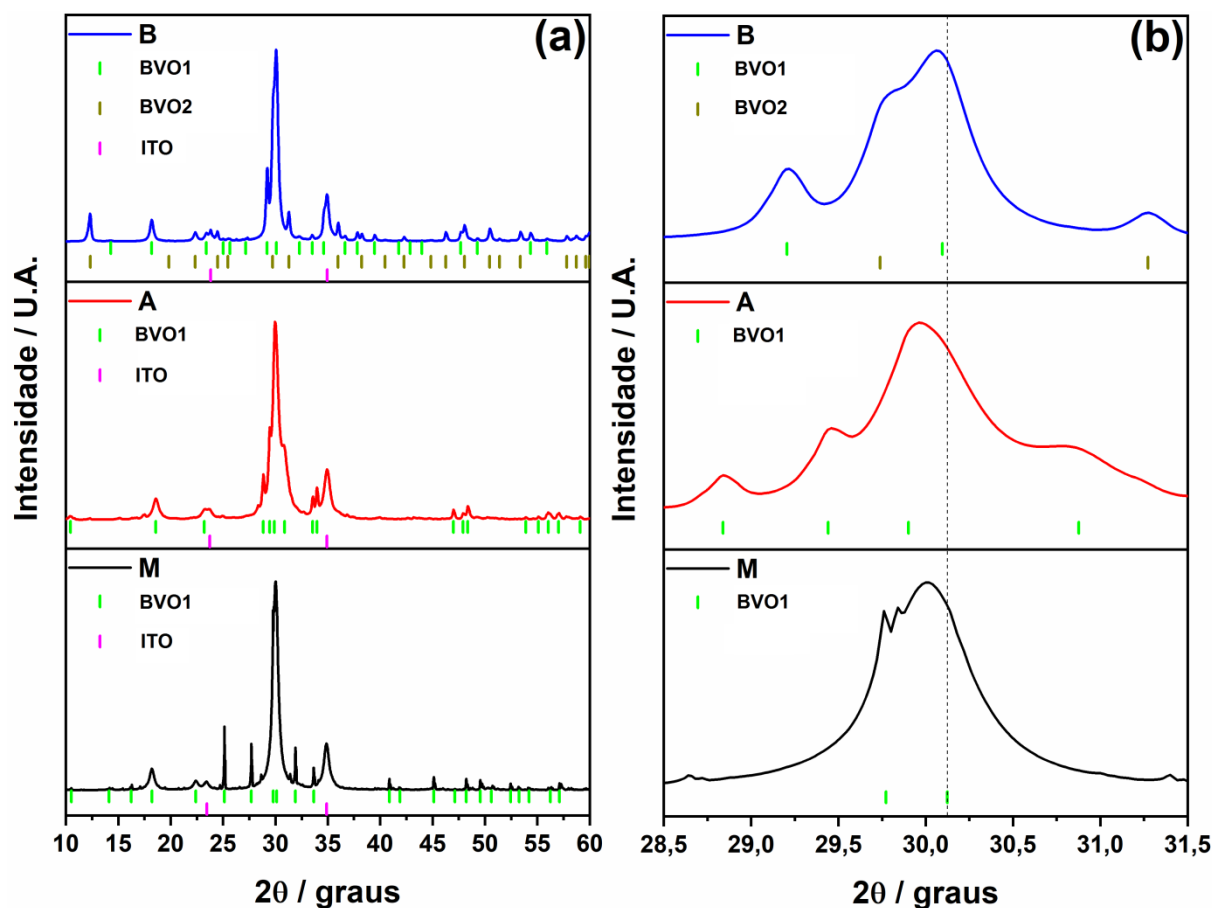


Figura 36. (a) Difratograma das amostras e (b) imagem ampliada.

Através do difratograma coletado com o auxílio do *software Match*, foi possível encontrar as fases cristalinas formadas nos filmes. Além disso, através do processo de refinamento realizado pelo método de Rietveld e auxílio dos resultados dos bancos de dados dos padrões de difração fornecidos pelo portal da CAPES, foi

possível obter os parâmetros cristalográficos estruturais para todas as fases obtidas, os quais estão organizados na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados cristalográficos dos filmes.

Amostra	M	A	B	
Fase	BVO1	BVO1	BVO1	α -BVO2
Grupo espacial	P 1 21/c 1	P 1 21/c 1	P 1 21/c 1	A112
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
a (Å)	20,1582	20,0438	20,1945	17,5233
b (Å)	11,1619	11,6607	11,3306	5,3020
c (Å)	23,6979	20,5146	21,1843	15,2026
α (°)	90,0000	90,0000	90,0000	90,0000
β (°)	112,8478	107,6845	107,3389	90,0000
γ (°)	90,0000	90,0000	90,0000	91,7540
d (g cm ⁻³)	7,734	8,320	8,211	7,86
V (Å ³)	4913,763	4568,185	4627,058	1411,808
D (nm)	58,62	30,90	27,61	37,21
ϵ	$1,10 \times 10^{-3}$	$-1,57 \times 10^{-4}$	$-1,47 \times 10^{-3}$	$-7,34 \times 10^{-4}$
χ^2	1,2070	1,2110		1,2980
R(F ²)	0,9337	0,7998		0,8862
Rp	0,0488	0,0495		0,0507
Rwp	0,0637	0,0662		0,0661

Portanto, os dados obtidos mostraram que houve uma distorção das estruturas cristalinas de BVO1 e BVO2. Uma das complicações encontradas durante o desenvolvimento do trabalho foi à falta de dados disponíveis na literatura que relatam a fase BVO1, mesmo assim foi possível fazer toda a análise necessária com artigos de materiais correlacionados. A Tabela 4 indica que o volume da célula

unitária do BVO1 diminuiu consideravelmente na direção c, resultando na amostra M com maior estrutura dentre as três, na sequência, a amostra A intermediária e finalmente a amostra B a menor. Há indícios que apontam para que as deformações líquidas observadas foram induzidas por um defeito de substituição de íons, originário da substituição isomórfica por íons Bi^{5+} (76 pm), que possuem um raio iônico menor que os íons Bi^{3+} (103 pm). Tal dopagem causa uma tensão negativa para as amostras A e B, devido a uma contração que ocorre na rede cristalina, ao contrário da amostra M onde a tensão é positiva, ou seja, houve uma expansão na estrutura da rede cristalina. Isso leva a um aumento na amostra M e redução das demais, no volume das células unitárias de BVO1 e BVO2 e, nos padrões de DRX estendidos exibidos através da Figura 36b, os desvios de pico de BVO1 para valores próximos de 30° puderam ser observados, confirmando assim a real dopagem pelo íon Bi^{5+} .

Estruturas cristalinas

As estruturas das fases cristalinas foram desenhadas a partir do CIF obtido por meio do refinamento de Rietveld e com o auxílio do software *Mercury 4.13*. A Figura 37 representa a estrutura BVO1 formada no filme M, o qual os índices (a) e (b) são vistas de pontos de vista em ângulos diferentes. Através dessa imagem, percebe-se a formação de uma estrutura monoclinica centrada a qual já era comentada nos dados de difração de raios-X (5.1.1).

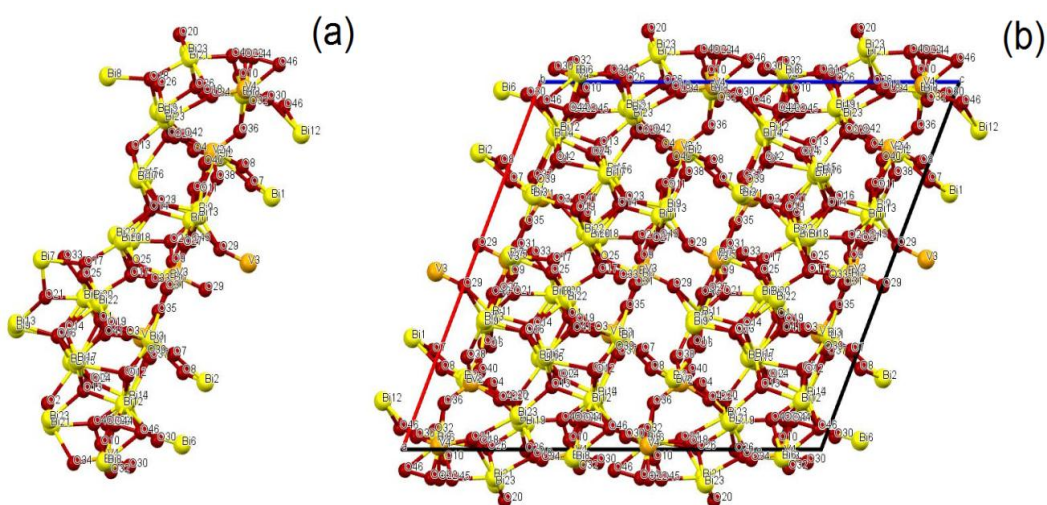


Figura 37. Estrutura BVO1 do filme M.

Já as estruturas formadas no filme B são exibidas através da figura Figura 38. A imagem elucidou a estrutura para as duas fases cristalinas.

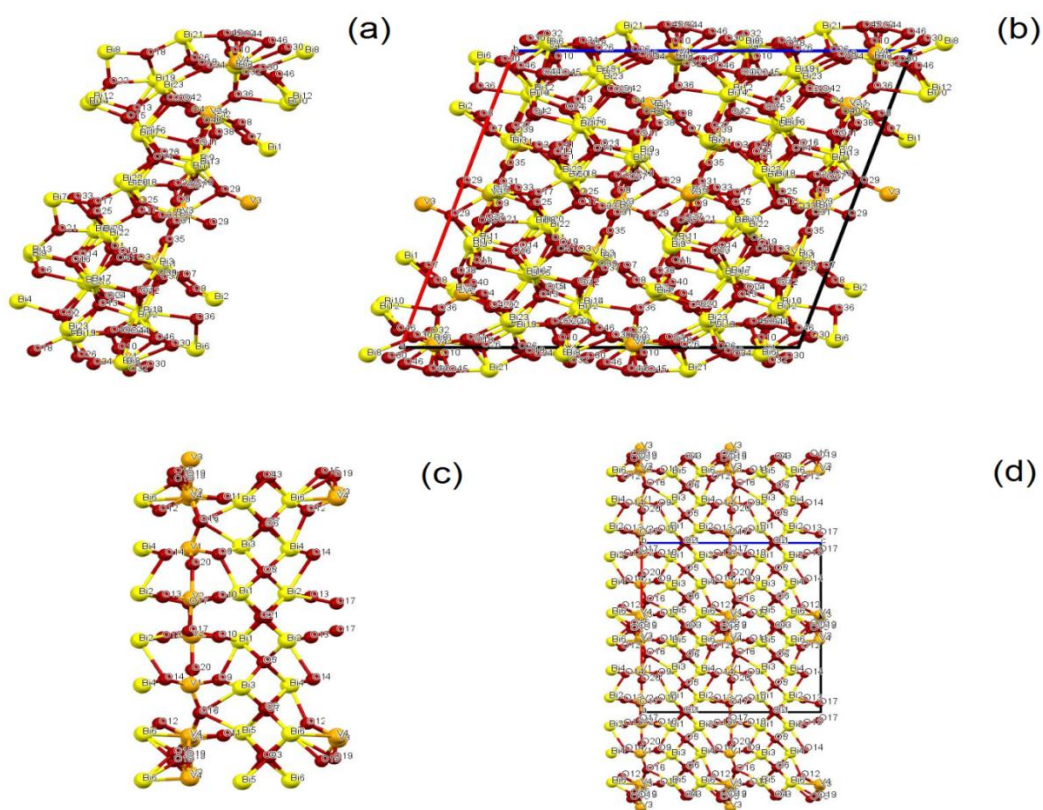


Figura 38. Estrutura BVO1 (a,b) e (c,d) BVO2 do filme B.

Por fim, o mesmo foi realizado para os dados do filme A e o resultado é exibido pela Figura 39.

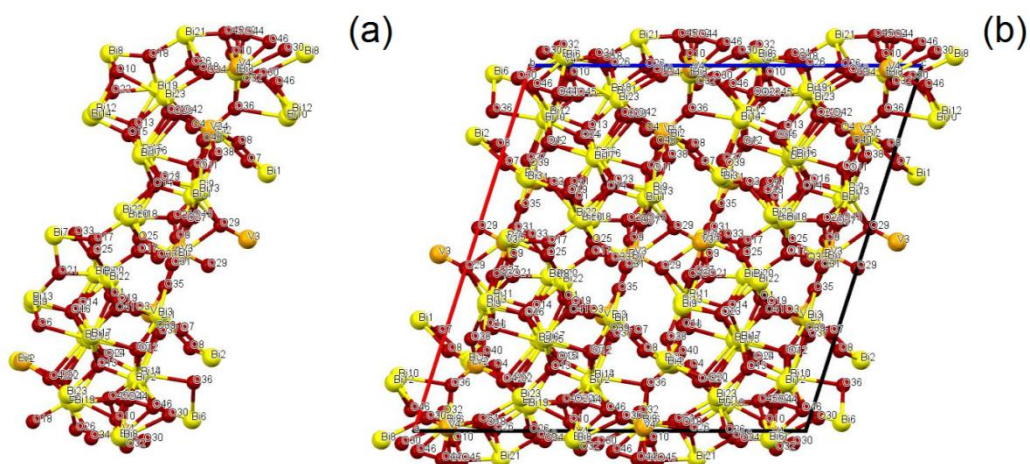


Figura 39. Estrutura BVO1 para o filme A.

5.1.2 Espectroscopia Raman

A fim de trazer informações complementares ao DRX sobre a estrutura cristalina dos materiais presentes nos filmes, foi realizada a espectroscopia Raman, e foram identificados os modos vibracionais de BVO1 (amostras M e A) e BVO1/BVO2 (amostra B). Os dados coletados sofreram um processo de desconvolução gaussiana através do *software* Origin e estão representados na Figura 40.

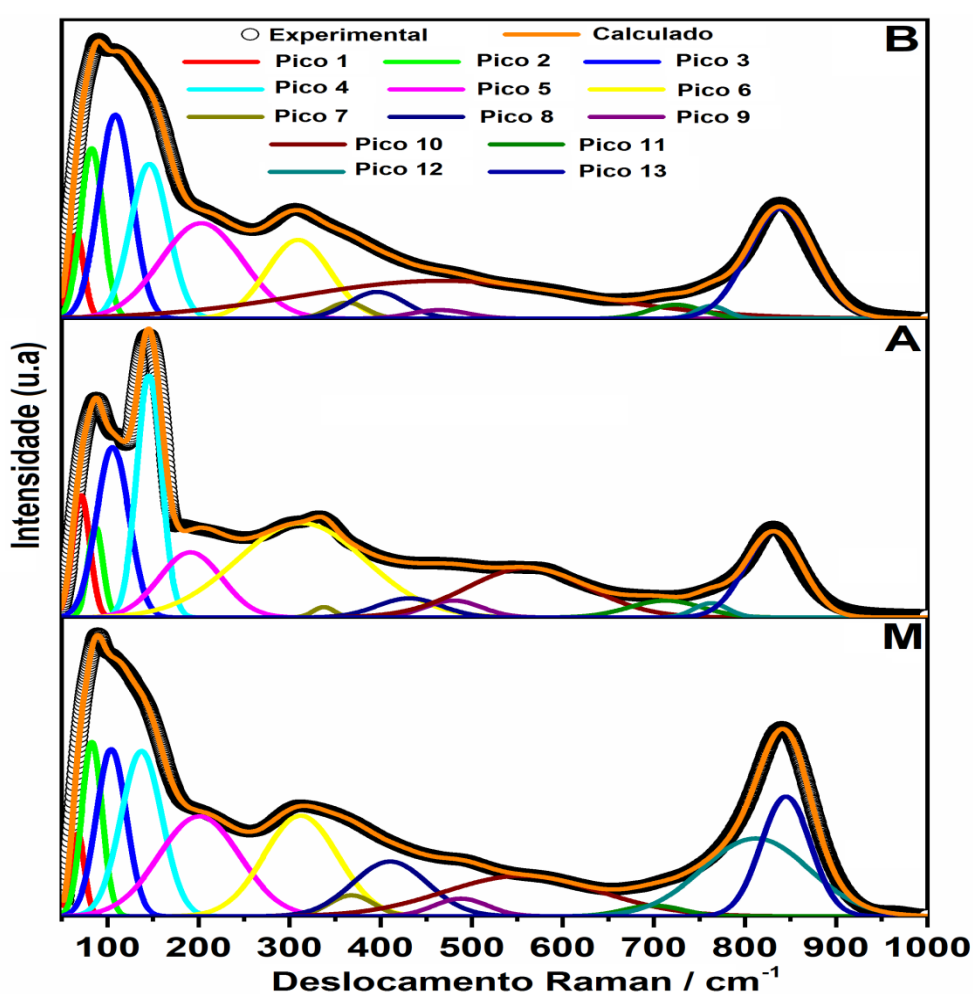


Figura 40. Espectros Raman das amostras B, M e A.

Como já consta na literatura, os picos de Raman atribuídos aos óxidos de metais pesados para compostos com ligações de Bi-O (Bismuto-Oxigênio), podem ser classificados em quatro grupos básicos, denotados como: (i) na região de 30 a 70 cm^{-1} é conhecida como modos Raman de baixo número de onda, (ii) de 70 a 160 cm^{-1} é atribuída às vibrações de íons de metal pesado (Bi), (iii) de 300 a 600 cm^{-1}

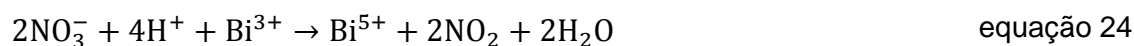
são os modos de ânions em ponte e (iv) modos de ânion sem pontes em níveis de onda mais altos (GARAVELLI; PINTO; MITOLO; BINDI, 2014; KHARLAMOV; ALMEIDA; HEO, 1996; KUMARI; LIN; MA, 2007). Através dessas análises, se demonstra que as ligações Bi (Bismuto) e Bi-O (Bismuto-Oxigênio) estão localizadas no extremo esquerdo da Figura 40. Sendo assim, na região abaixo de 120 cm^{-1} estão as ligações Bi, e na região de 150 cm^{-1} a 300 cm^{-1} são atribuídas às do O (Oxigênio), e intermediariamente estão às ligações Bi-O. Ademais, se encontram as ligações O, V-O (Vanádio-Oxigênio) e no extremo direito as ligações V-O-V (Vanádio-Oxigênio-Vanádio) e V-O (Vanádio-Oxigênio). Além disso, as regiões da espectroscopia Raman da ordem de 800 cm^{-1} são atribuídas pela literatura como às vibrações do tetraedro VO_4 (HARDCASTLE; WACHS, 1991; PANG; FENG; TANG; TAN *et al.*, 1998). Nesse sentido, a fase BVO1 exibe dois picos intensos que são 813 e 796 cm^{-1} . E quando se observa deslocamento nesses picos para regiões menores, como é visto na amostra A, implica que o tetraedro sofreu distorção. Pois houve um aumento nas ligações curtas e um decréscimo nas ligações longas V-O. Com isso, foi construída a Tabela 5, a qual atribui cada pico observado.

Tabela 5 - Modos vibracionais.

Dados	Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7
Deslocamento (cm^{-1})	M	67,3	82,9	104,2	137,4	200,9	312,3	367,7
	A	71,2	87,1	105,9	145,6	191,1	312,8	337,6
	B	65,8	82,8	108,7	146,1	203,3	309,4	363,4
Altura	M	0,25	0,52	0,50	0,50	0,30	0,30	0,06
	A	0,32	0,23	0,44	0,62	0,17	0,24	0,03
	B	0,28	0,57	0,68	0,52	0,32	0,26	0,05
FWHM	M	17,57	26,20	38,61	53,13	104,55	95,21	57,12
	A	22,67	19,48	41,65	32,20	81,12	167,05	27,34
	B	20,13	28,84	43,37	49,38	106,73	82,56	48,72

Modos Vibracionais		Bi-O (OBi ₃)			VO ₄ (v ₂) Simétrico		
Dados	Amostra	Pico 8	Pico 9	Pico 10	Pico 11	Pico 12	Pico 13
Deslocamento (cm ⁻¹)	M	410,4	487,8	555,4	699,3	811,8	844,7
	A	431,4	479,5	561,3	712,5	762,5	831,4
	B	396,1	464,5	467,1	724,2	763,1	839,1
Altura	M	0,16	0,05	0,12	0,03	0,23	0,36
	A	0,05	0,04	0,13	0,04	0,04	0,22
	B	0,09	0,03	0,13	0,05	0,04	0,37
FWHM	M	96,84	68,98	201,54	75,08	138,20	64,16
	A	82,56	72,32	157,00	92,98	43,68	73,06
	B	72,06	73,11	366,44	68,23	40,13	85,38
Modos Vibracionais		VO ₄ (v ₄) antisimétrico	Bi-O (OBi ₄)	VO ₄ (v ₃) antisimétrico	V-O (v ₁) Simétrico		

Através dos dados da Tabela 5, é possível confirmar que a autodopagem do íon Bi⁵⁺ foi induzida com sucesso, por meio das vacâncias de oxigênio intrínsecas. Por outro lado, as vacâncias são produzidas pelo ambiente ácido-oxidativo, causadas pelo agente oxidante HNO₃, de acordo com a equação 24 abaixo:



No entanto, na amostra B, a qual a solução de deposição teve o pH alterado de 2 para 8, devido à inserção do agente redutor NH₄OH. Nesse sentido, os radicais OH⁻ do NH₄OH atuaram na captação do oxigênio, promovendo assim a decomposição de cerca de 80% em massa de BVO1 para BVO2, resultando na heteroestrutura compósita.

5.2 Propriedades microestruturais

5.2.1 Microscopia eletrônica de Varredura

As características superficiais das microestruturas formadas nos filmes (M, A e B) obtidos, foram analisadas por meio das imagens fornecidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, as quais são exibidas através da Figura 41.

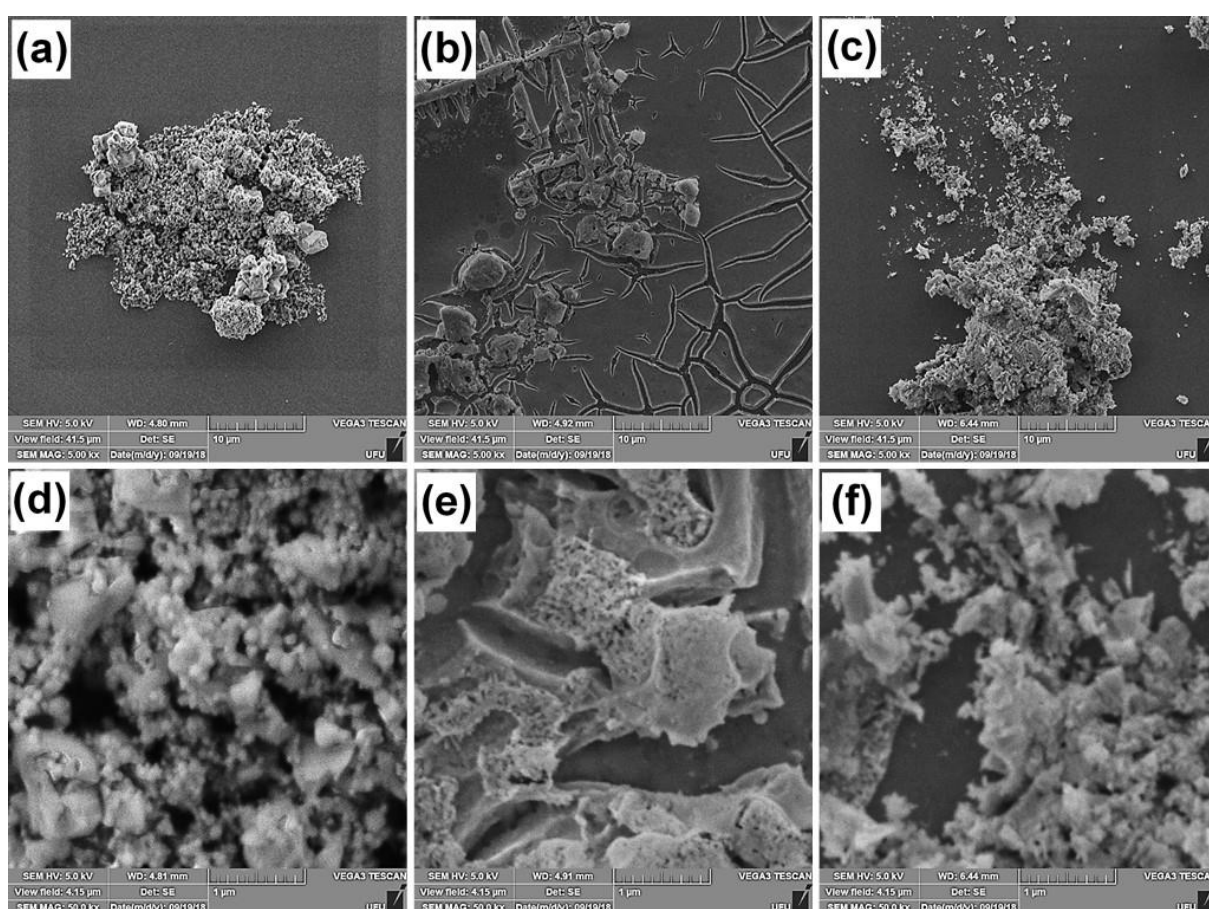


Figura 41. Imagens MEV obtida dos eletrodos: M (a,d); A (b,e); B (c,f).

Portanto, as imagens mostram microestruturas com morfologia altamente esponjosas formadas por partículas de diferentes tamanhos. Entretanto, o filme B se mostrou mais poroso em relação aos demais, o que reduziria consideravelmente sua absorção óptica. Existem mais imagens ampliadas do MEV dos filmes nos (ANEXOS)

5.3 Propriedades óticas

5.3.1 Transmitância, refletância e absorbância

Através da espectroscopia UV-Vis por refletância difusa foram obtidos os espectros de transmitância, refletância e absorbância Kubelka-Munk, como apresentados pela Figura 42.

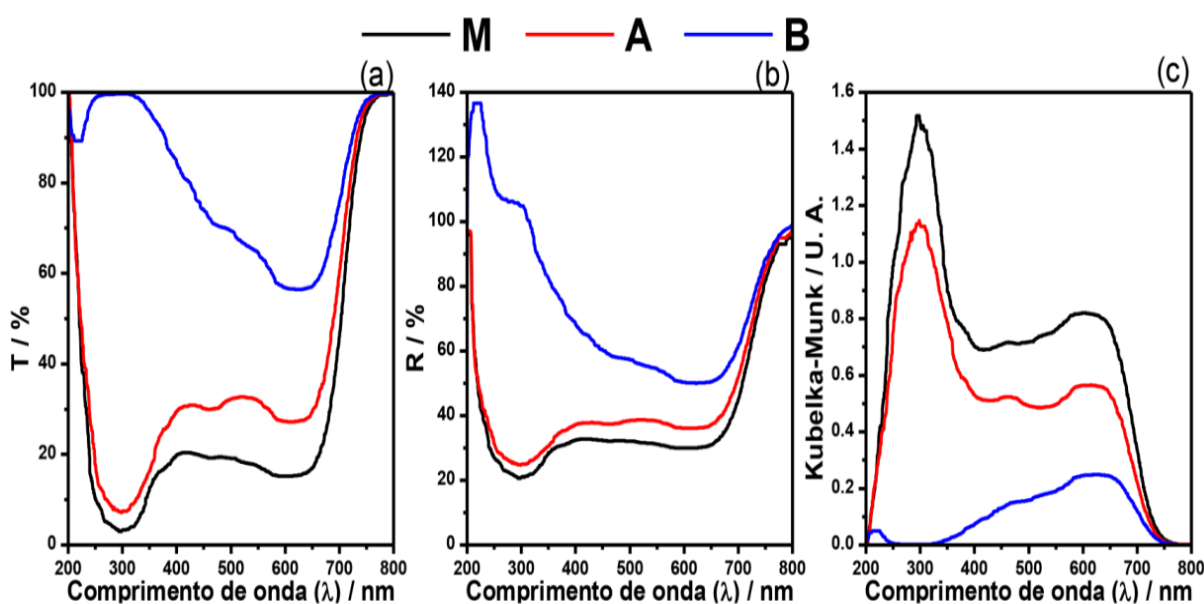


Figura 42. (a) transmitância, (b) refletância, (c) absorbância.

Analisando a Figura 42, é possível constatar que os filmes apresentaram diferentes respostas óticas de transmissão, refletância e absorbância. Em vista disso, o filme B apresentou as maiores intensidades de transmitância e refletância o que ocasionou uma baixa absorção ótica. Este resultado, é corroborado pelas imagens MEV obtidas para o filme B (Figura 41c,f), o qual apresentou uma superfície mais porosa que os demais, potencializando o espalhamento da luz incidente. Além disso, os espectros UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa mostraram que os filmes absorvem radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda, desde a região UV ao visível do espectro ótico.

5.3.2 Determinação da energia de *bandgap*

Através dos dados da análise de espectroscopia de refletância difusa encontrou-se o *bandgap* das fases cristalinas presentes em cada fotoeletrodo e os dados estão organizados em formato Tauc *plot* como é ilustrado pela Figura 43.

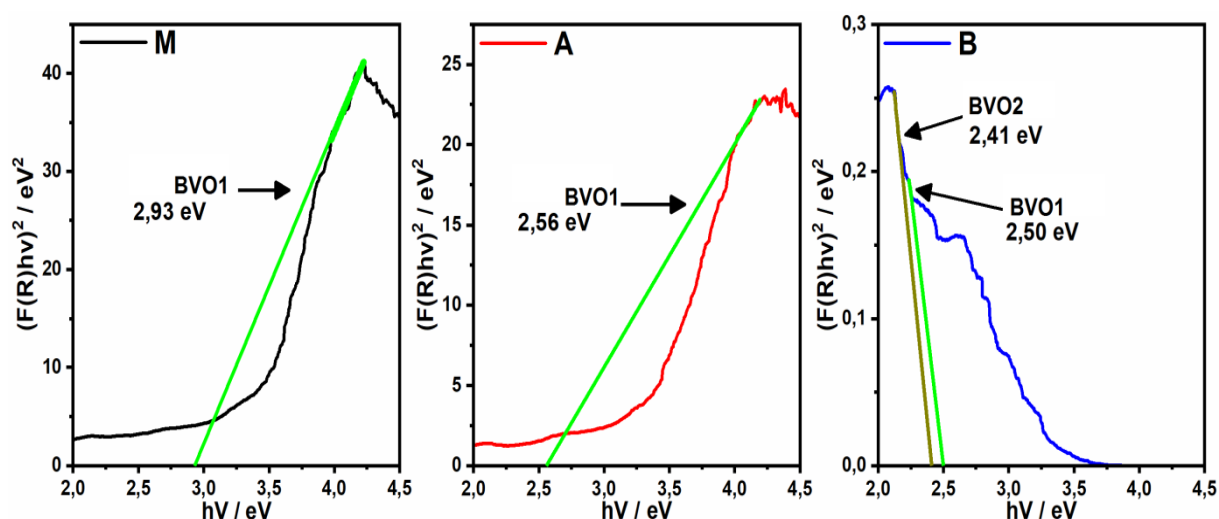


Figura 43. Energia de *Bandgap*.

As energias de *bandgap* direto estimadas para BVO1 nos fotoeletródos M e A foram 2,93 e 2,56 eV, respectivamente. Enquanto que, as energias de *bandgap* estimadas para o BVO1 e BVO2 na heterojunção formada no fotoeletrodo B foram 2,50 e 2,41 eV, respectivamente. Ressalta-se aqui, a queda significativa para o *bandgap* de BVO1 quando em contato íntimo com BVO2. Este resultado indica que a formação da heteroestrutura (filme B) e a autodopagem por Bi^{5+} (filmes A e B) alteram as propriedades óticas e eletrônicas dos fotoeletródos. Tais dados, significam que ambos os componentes dos filmes podem ser excitados por luz visível e produzir espécies reativas para a clivagem da água.

Por meio da análise do *bandgap*, foi possível constatar o que o DRX já elucidava anteriormente. Em outras palavras, confirmou-se a formação de estruturas simples (BVO1) nos filmes M e A, enquanto que no filme B fora formada uma heteroestrutura (BVO1/BVO2).

5.4 Propriedades eletroquímicas

5.4.1 Desempenho fotoeletroquímico

Buscando avaliar o desempenho fotoeletroquímico dos fotoeletrodos, foram realizadas medidas de voltametria na presença e ausência de luz simulada, cujos voltamogramas são mostrados pela Figura 44a, e a eficiência da meia-célula em converter a energia solar em hidrogênio (HC–STH) é descrita na Figura 44b. Com essas análises, constatou-se que, sob a irradiação luminosa, as densidades de fotocorrente anódica e catódica foram respectivamente, +1,4, +4,9 e +74,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (1,23 V vs. ERH) e -29,1, -123,5 e -100,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (0 V vs. ERH) para os fotoeletrodos M, A e B. Esses resultados demonstram que os fotoeletrodos construídos podem promover a clivagem fotoeletroquímica da água, mas com relação a geração de fotocorrente catódica o fotoeletrodo A apresentou o melhor desempenho, e para a geração de fotocorrente anódica o fotoeletrodo B mostrou-se mais eficiente.

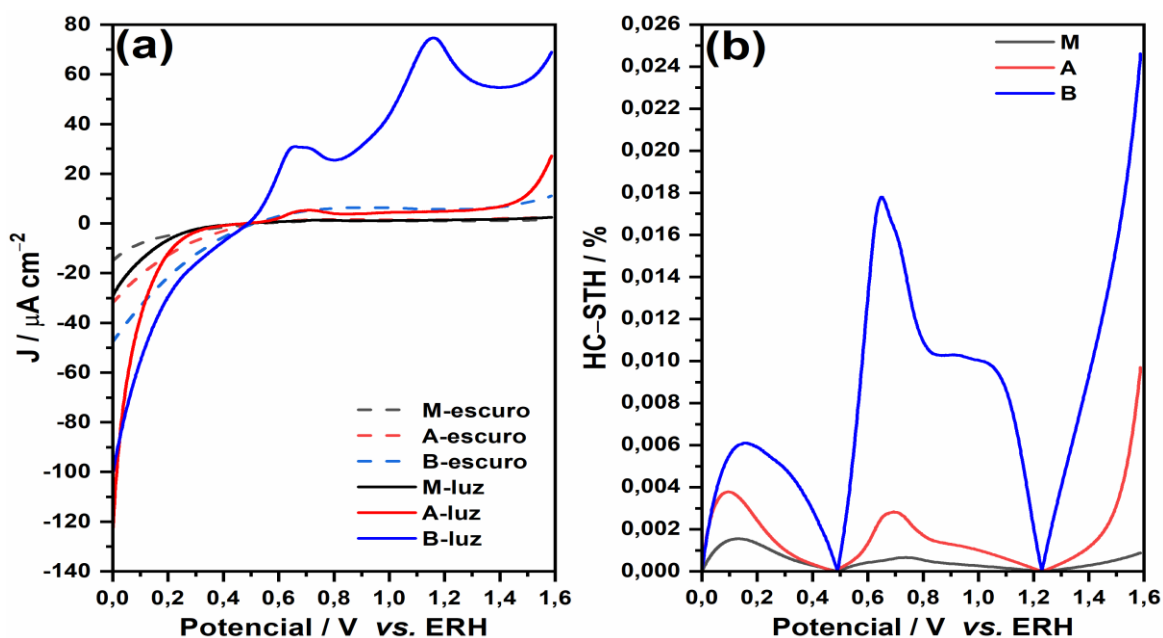


Figura 44. (a) Medidas de voltametria e (b) Eficiência HC–STH.

Notavelmente, o fotoeletrodo B demonstrou fotoatividade tanto para realizar a oxidação (evolução de O_2) como a redução (evolução de H_2) fotoeletroquímica da

água, bem como maior eficiência HC–STH, evidenciando a promissora utilização em dispositivos fotoeletroquímicos que visam o armazenamento/conversão de energia.

5.4.2 Cinética de transferência e recombinação de cargas

A cinética de transferência e recombinação de cargas nos fotoeletrodos foi estudada por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. A Figura 45 exhibe os espectros impedância obtidos para os fotoeletrodos sob as condições de ausência e incidência de luz. No gráfico, os símbolos indicam os dados experimentais e as linhas representam resultados ajustados usando um circuito equivalente, o qual é ilustrado pela Figura 46. Os arcos formados elucidaram quanto a resistência em transferência de cargas entre o eletrólito e eletrodo. Desse modo, arcos maiores mostram também maior resistência nessa transferência. Portanto, o eletrodo M exhibe um comportamento altamente resistivo, enquanto que B mostrou exatamente o oposto.

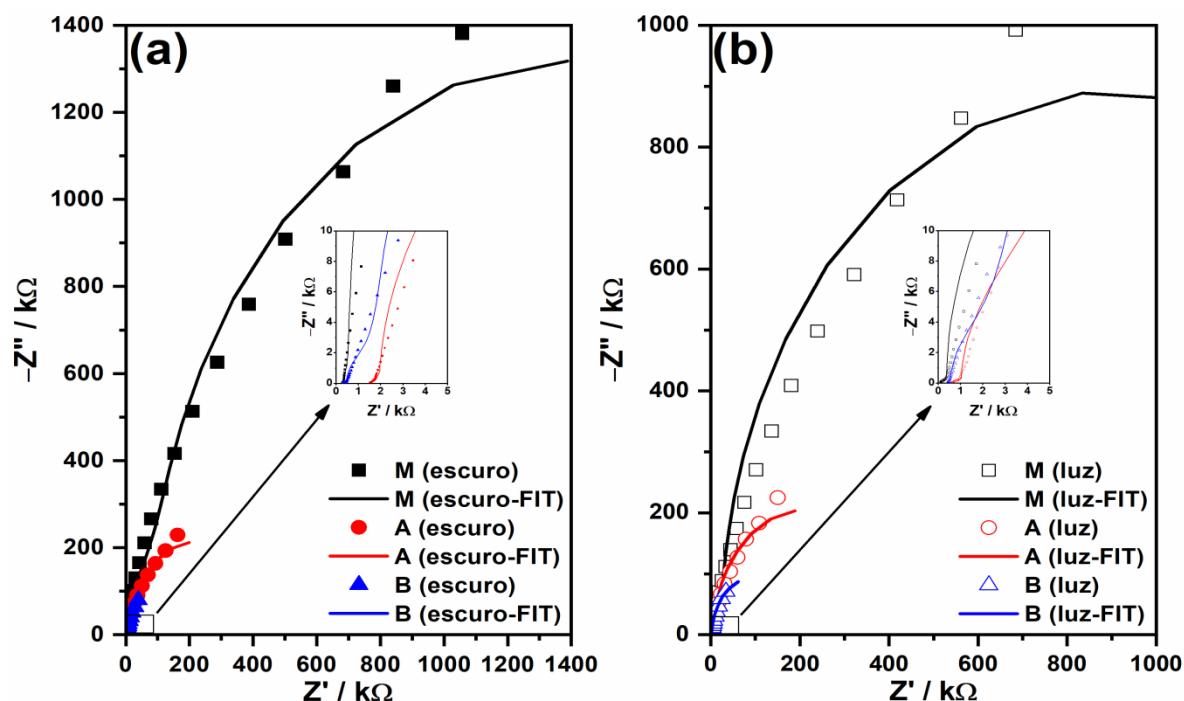


Figura 45. Medidas de impedância, (a) escuro (b) luz.

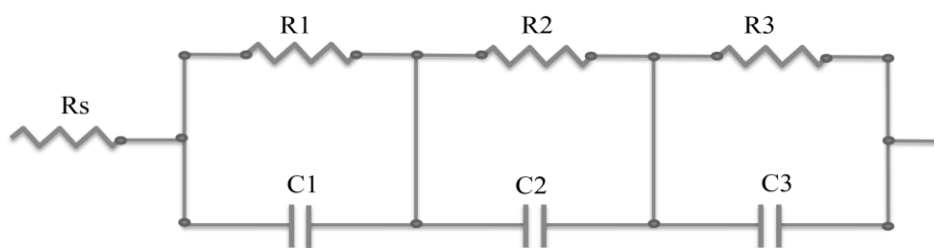


Figura 46. Circuito equivalente

O circuito equivalente descrito na Figura 46 é composto pela R_s que refere-se à resistência do eletrólito e três resistências em paralelo com suas respectivas capacitâncias, as quais são: R_1 a resistência na transferência de cargas entre a interface fotoeletrodo/eletrólito e C_1 a capacitância de Helmholtz; R_2 a resistência à recombinação dos pares elétron/buraco na interface do fotoeletrodo/eletrólito e C_2 a capacitância química; e, por fim, R_3 a resistência à difusão dos eletrólitos e C_3 a capacitância à difusão correspondente. Isto posto, os parâmetros cinéticos ajustados são exibidos pela Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos ajustados pelo circuito equivalente.

Amostra	R_s (kΩ)	R_1 (kΩ)	C_1 (μF)	R_2 (kΩ)	C_2 (μF)	R_3 (kΩ)	C_3 (μF)	τ_2 (ms)
M-escuro	0,32	2628,2	0,62	0,23	1,13	97,38	0,71	0,26
A- escuro	1,58	9,37	6,85	0,39	1,34	425,72	4,22	0,52
B-escuro	0,31	1,31	17,35	0,16	0,42	169,54	14,67	0,07
M-luz	0,14	1785,5	0,74	24,66	0,63	0,23	0,13	15,54
A- luz	0,66	0,37	0,32	5,45	5,86	408,58	4,35	31,94
B- luz	0,40	0,14	4,34	2,37	17,69	187,64	12,54	41,93

Através da Tabela 6, pôde-se calcular o tempo de 'vida' (τ_2) do elétron fotogerado, ou seja, o tempo em que o par elétron/buraco fica disponível para ser coletado e conseqüentemente gerar a corrente elétrica de interesse. Para isso, basta multiplicar a capacitância C_2 pela resistência R_2 . À vista disso, constatou-se que o filme B apresentou um valor de tempo de vida do elétron bastante interessante de

41,93 ms, enquanto o filme M apresentou o resultado menos satisfatório com o valor de 15,54 ms. Através disso foi possível constatar que o par elétron/buraco fotogerado no momento da irradiação sofre maior recombinação para o filme M e menor para o B. Outro ponto que chamou a atenção é que para o filme A, é o tempo de vida do elétron foi duas vezes maior que para o M, alcançando o valor de 31,94 ms.

Excepcionalmente, o processo cinético de transferência das cargas entre o fotoeletrodo B e o eletrólito tem a menor resistência (R_1) tanto no escuro ou sob a luz. Contudo, mesmo na iluminação, apesar da baixa quantidade de elétrons livres na banda de condução devido ao elevado valor para a resistência (R_3) a difusão dos íons eletrolíticos, o aumento da capacitância (C_2) química foi o responsável por elevar o tempo de vida dos elétrons para a heteroestrutura em comparação com os demais fotoeletrodos. Provavelmente o filme contido no fotoeletrodo B tem uma maior área superficial de contato com o eletrólito, possibilitando a separação induzida das cargas fotogeradas e a transferência facilitada de elétrons entre BVO2 e BVO1, permitindo também a transferência desses elétrons para estados menos energéticos da banda de condução da heteroestrutura, resultando em maior estabilização das cargas negativas e menor variação da energia de Fermi, culminando na ampliação do comprimento de difusão (distância média percorrida pelos portadores de carga em movimento no material) dos elétrons e buracos.

5.4.3 Mecanismo de transferência de cargas

Em vista das informações obtidas pela espectroscopia de impedância eletroquímica, sobre como ocorre o processo cinético de transporte de cargas, nesta etapa buscou-se dados complementares acerca dos fatores que alteram a cinética da separação e transferência de cargas. Por isso, investigou-se as características eletrônicas dos materiais usando espectroscopia de impedância eletroquímica (sem iluminação) em conjunto com a equação de Mott–Schottky a fim de avaliar o tipo de condutividade elétrica dos filmes obtidos. O modelo matemático prevê que um gráfico relacionando o inverso do quadrado da capacitância (C_p^{-2}) da camada de carga espacial em função do potencial aplicado seja linear.

Os espectros medidos foram ajustados com o auxílio do software NOVA 2.1.3 e os resultados são exibidos através da Figura 47. Inicialmente verificou-se que os eletrodos M (inclinação positiva da reta) e A (inclinação negativa da reta) apresentaram comportamentos tipo-n e -p respectivamente, tanto a 100 Hz quanto a 1000 Hz de potencial de perturbação do sistema. Portanto, o eletrodo M pode atuar como fotocátodo para produção de hidrogênio enquanto que A como fotoanodo para a produção de oxigênio.

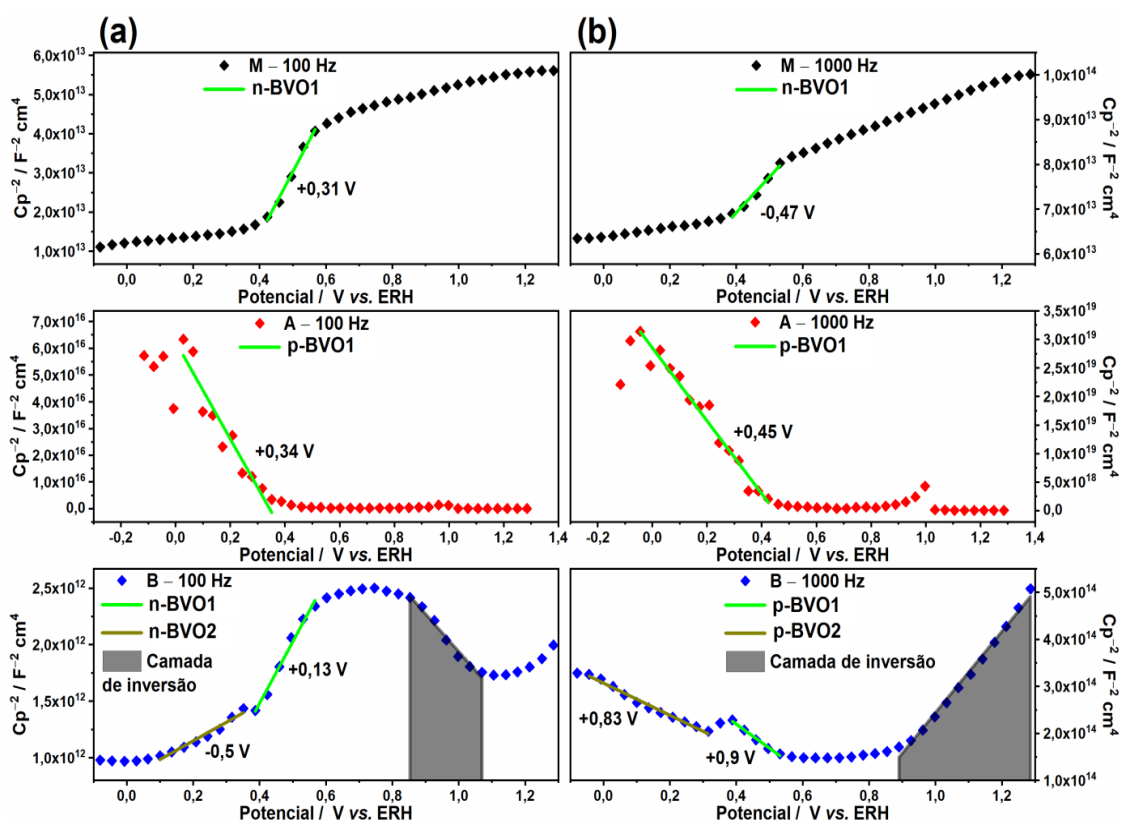


Figura 47. Mott-Schottky (a) 100Hz (b) 1000 Hz.

Por outro lado, o eletrodo B apresentou um comportamento condutivo do tipo-n (inclinação positiva da reta a 100 Hz) e tipo-p (inclinação negativa da reta a 1000 Hz). Além disso, em regimes onde se era aplicada certa quantidade de potencial, fora verificada uma região onde ocorre uma inversão de polaridade, como é identificada pela região sombreada pela cor cinza após 0,8 V vs. ERH. Isto confirma a formação de uma virtual junção p-n devido à formação de uma camada de inversão carregada positivamente a 100 Hz e carregada negativamente a 1000 Hz. Este dado revela que na camada de inversão, a heterojunção BVO1/BVO2 pode atuar como um fotoanodo ou fotocátodo.

Como o fenômeno da camada de inversão não foi detectado nos filmes M e A contendo somente BVO1, em consequência disso o processo pode estar ocorrendo na interface da heterojunção BVO1/BVO2 formada no filme do fotoeletrodo B, facilitando a separação e o transporte das cargas foto geradas. Portanto, como resultado, ocorre um aumento significativo da fotoatividade em comparação com os fotoeletrodos M e A contendo filmes formados apenas pela fase BVO1.

5.4.4 Energias das bandas de condução e valência

Para entender sobre a origem da densidade de corrente foto gerada nos fotoeletrodos, é útil determinar posição das bandas de energia potencial. Portanto, a partir dos valores determinados pelo modelo matemático de Mott-Schottky para os potenciais de banda plana (~ a energia potencial da banda de condução) e as energias de *bandgap* direto obtidas pela equação de Tauc, referentes a BVO2 e BVO1 nos fotoeletrodos M, A e B, foi possível estimar as energias da banda de condução e valência, possibilitando a construção do diagrama mostrando o alinhamento das bandas de energia potencial (Figura 48) para BVO1 e BVO2 nos fotoeletrodos M, A e B.

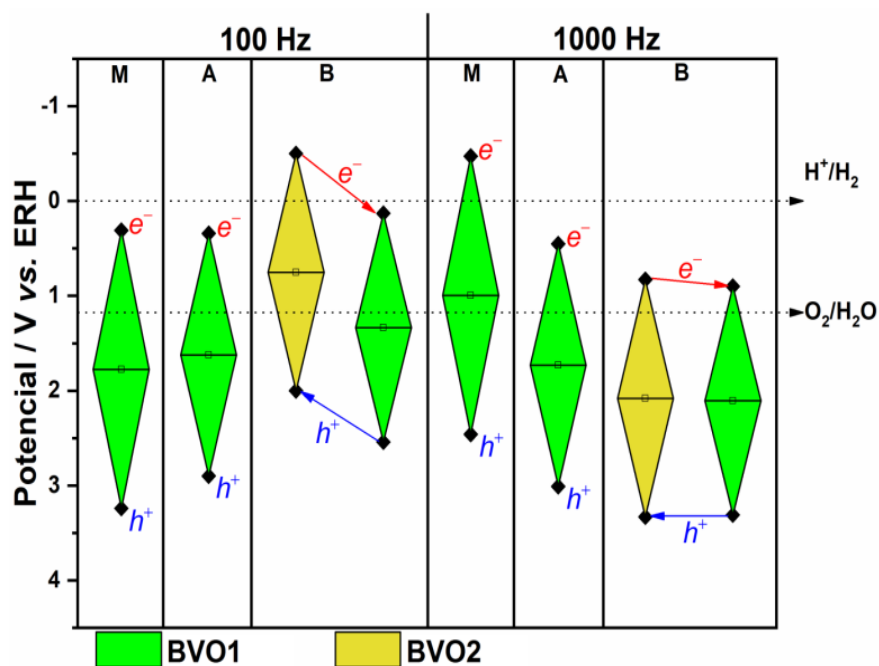


Figura 48. Diagrama das bandas de energia potencial para os fotoeletrodos.

Percebe-se primeiramente que, a inserção de portadores de carga por meio da autodopagem com Bi^{5+} e formação de uma heteroestrutura ocasionou um deslocamento na posição das bandas de condução e valência de BVO1 nos fotoeletrodos A e B, respectivamente, e quando comparados ao fotoeletrodo M. Outro dado relevante, diz respeito a banda de condução de BVO2, a qual é mais negativa do que a banda de condução correspondente a BVO1, indicando que o estado termodinâmico favorece a injeção de elétrons fotogerados da banda de condução de BVO2 para a de BVO1 na heterojunção formada no filme do fotoeletrodo B. Por conseguinte, quando o fotoeletrodo B é irradiado com luz branca, são gerados elétrons excitados na banda de condução de BVO2 e BVO1. Os elétrons fotogerados em BVO2 movem-se para a banda de condução de BVO1 devido à diferença de potencial, e, em seguida os elétrons excitados e migrados em BVO2 são posteriormente coletados pelo condutor ITO. De outro modo, os buracos que migram para a interface fotoeletrodo/eletrólito quer diretamente ou quer após a transferência da banda de valência de BVO1 para a de BVO2 para oxidar a água e produzir O_2 .

O processo de transferência de cargas descrito anteriormente para o fotoeletrodo B é possível graças ao alinhamento dos níveis de Fermi nos domínios tipo-p e tipo-n para a heteroestrutura BVO1/BVO2, criando assim um campo elétrico interno, o qual é responsável pelo estreitamento entre as bandas de valência e de condução (LV; CHEN; ZHOU; ZHANG *et al.*, 2017). Em outras palavras, o dipolo interno na superfície ferroelétrica BVO1 aumenta a função trabalho na interface de heterojunção BVO1/BVO2, alterando assim a energia necessária para retirar um elétron do semiconductor para a vacância e alterar o potencial de ionização e afinidade eletrônica. Além do mais, para altas frequências (1000 Hz), existiu um maior alinhamento entre as bandas de BVO1 e BVO2, facilitando o transporte dos elétrons pela banda de condução e dos buracos pela banda de valência, proporcionando uma maior eficiência para clivagem da água.

Capítulo 6: CONCLUSÕES

Os objetivos propostos na introdução da presente dissertação foram alcançados de forma satisfatória e os resultados apresentados nesse trabalho ressaltaram algumas propriedades das fases BVO1 e BVO2 produzidas pela rota Pechini-modificada. A rota escolhida mostrou-se bastante versátil para a produção dos filmes finos de interesse. Contudo, a fase cristalina BVO1 é pouco relatada em artigos científicos, o que gerou dificuldades na abordagem dos resultados.

Ademais, verificou-se que o pH e a diluição exerceram profunda influência na formação das fases cristalinas obtidas, devido a maior facilidade para formação de óxidos em ambientes básicos, impactando diretamente nos resultados observados. A autodopagem de BVO1 por Bi^{5+} com atividade fotoeletroquímica aprimorada é obtida por meio da diluição a solução para deposição dos filmes com o agente oxidante HNO_3 . Os resultados de refletância difusa mostraram que a autodopagem por Bi^{5+} pode reduzir a energia de *bandgap* para BVO1, culminando em melhor absorção e conversão de energia, bem como a mudança de condutividade do tipo-n para o tipo-p.

Além disso, modificando o pH da solução de deposição de 2 para 8, devido à diluição usando NH_4OH ; proporcionou a formação da heteroestrutura BVO1/BVO2 (heterojunção virtual p-n) no filme B, culminando na melhoria da fotoatividade do material, por efeito das sinergias envolvidas na interface dos semicondutores. Todavia, os resultados revelaram a bifuncionalidade (fotoanodo e fotocatodo) do fotoeletrodo para atuação em uma PEC para produção de energia elétrica ou química (H_2) de forma sustentável. Portanto, as descobertas atuais podem abrir novos caminhos para o design e fabricação de fotoeletrodos contendo filmes autodopados ou heteroestruturais apenas modificando as propriedades da solução de deposição.

REFERÊNCIAS

ABDI, F. F.; HAN, L.; SMETS, A. H.; ZEMAN, M. et al. Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. *Nature communications*, 4, p. 2195, 2013. <https://doi.org/10.1038/ncomms3195>

ÁGUA, J. P. ENERGIAS SOLAR E EÓLICA VÃO ULTRAPASSAR HIDRELÉTRICA NO BRASIL ATÉ 2040. 2016. Disponível em: <https://www.juntospelaagua.com.br>. Acesso em: 8/10/2019.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics* [by] Neil W. Ashcroft [and] N. David Mermin. New York: Holt, Rinehart and Winston 1976.

BACCARO, A. L.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Química Nova*, 41, n. 3, p. 326-339, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>

BAI, S.; LIU, J.; CUI, M.; LUO, R. et al. Two-step electrodeposition to fabricate the p-n heterojunction of a Cu₂O/BiVO₄ photoanode for the enhancement of photoelectrochemical water splitting. *Dalton Transactions*, 47, n. 19, p. 6763-6771, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7DT04258B>

BOLTON, J. R. Solar photoproduction of hydrogen: a review. *Solar energy*, 57, n. 1, p. 37-50, 1996. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(96\)00032-1](https://doi.org/10.1016/0038-092X(96)00032-1)

BORNOZ, P.; ABDI, F. F.; TILLEY, S. D.; DAM, B. et al. A bismuth vanadate-cuprous oxide tandem cell for overall solar water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, n. 30, p. 16959-16966, 2014. <https://doi.org/10.1021/jp500441h>

BRAGG, S. W. L.; BRAGG, W. H. *The Crystalline State: A General Survey*; by Sir Lawrence Bragg. G. Bell, 1949.

CAMILO, A. R. M. Energia solar no Brasil: uma breve revisão de literatura. Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, n. Curso de Especialização em Gestão de Recursos Hídricos, Ambientais e Energéticos, Instituto de Engenharias e Desenvolvimento Sustentável, p. 35, 2018 2018.

CARVALHO, L. A. D.; ANDRADE, A. R. D.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos

dimensionalmente estáveis. Química Nova, p. 796-804, 2006.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400029>

CHANG, B.-Y.; PARK, S.-M. Electrochemical impedance spectroscopy. Annual Review of Analytical Chemistry, 3, p. 207-229, 2010.
<https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>

COOPER, J. K.; GUL, S.; TOMA, F. M.; CHEN, L. et al. Indirect bandgap and optical properties of monoclinic bismuth vanadate. The Journal of Physical Chemistry C, 119, n. 6, p. 2969-2974, 2015.
<https://doi.org/10.1021/jp512169w>

CULLITY, B. 'Elements of X-ray diffraction', 2nd edn; 1978, Reading, MA, Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1978.

CURIE, M. S. The Delineator: Volume 99. p. 105, 1921.

DANGGUO, L.; DARONG, C.; JIADAO, W.; HAOSHENG, C. Chemical composition and Mott-Schottky analysis of passive film formed on G3 alloy in bicarbonate/carbonate buffer solution. Acta Metallurgica Sinica (English letters), 23, n. 6, p. 461-472, 2010.

DARRIET, J.; LAUNAY, J.-C.; ZÚÑIGA, F. J. Crystal structures of the ionic conductors Bi₄M₈O₈₉ (M= P, V) related to the fluorite-type structure. Journal of Solid State Chemistry, 178, n. 6, p. 1753-1764, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.013>

DE CARVALHO, J. F. O atual modelo energético brasileiro é insustentável. 2010.

DOS SANTOS, W. S.; RODRIGUEZ, M.; AFONSO, A. S.; MESQUITA, J. P. et al. A hole inversion layer at the BiVO₄/Bi₄V₂O₁₁ interface produces a high tunable photovoltage for water splitting. Scientific reports, 6, p. 31406, 2016.
<https://doi.org/10.1038/srep31406>

DOTAN, H.; MATHEWS, N.; HISATOMI, T.; GRÄTZEL, M. et al. On the solar to hydrogen conversion efficiency of photoelectrodes for water splitting. ACS Publications 2014.
<https://doi.org/10.1021/jz501716g>

EHHALT, D.; PRATHER, M.; DENTENER, F.; DERWENT, R. et al. Atmospheric chemistry and greenhouse gases. Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States). 2001.

EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica, Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Campus, Rio de Janeiro, p. 936, 30/07/1979 1979.

EISENBERG, D.; AHN, H. S.; BARD, A. J. Enhanced photoelectrochemical water oxidation on bismuth vanadate by electrodeposition of amorphous titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 136, n. 40, p. 14011-14014, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja5082475>

ENESCA, A. Influence of precursor composition on optoelectric and photocatalytic properties of TiO₂ and WO₃ films. *Environmental Engineering and Management Journal*, 10, n. 8, p. 1191-1196, 2011. <https://doi.org/10.30638/eemj.2011.171>

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, n. 5358, p. 37, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

GARAVELLI, A.; PINTO, D.; MITOLO, D.; BINDI, L. Leguernite, Bi₁₂O₁₄(SO₄)₅, a new Bi oxysulfate from the fumarole deposit of La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Mineralogical Magazine*, 78, n. 7, p. 1629-1645, 2014. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.7.07>

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer, 2017. 1493966766. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9_27

GONÇALVES, D. A. Análise logística e ambiental no sistema de corte, carregamento e transporte da cana-de-açúcar. 2012.

GRIFFITHS, D. J. Mecânica Quântica. Pearson Universidades, p. 360, 2011.

GRUBB, M.; VROLIJK, C.; BRACK, D. Routledge Revivals: Kyoto Protocol (1999): A Guide and Assessment. Routledge, 2018. 1315147025. <https://doi.org/10.4324/9781315147024>

HARDCASTLE, F. D.; WACHS, I. E. Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 95, n. 13, p. 5031-5041, 1991. <https://doi.org/10.1021/j100166a025>

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews*, 43, n. 22, p. 7520-7535, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3CS60378D>

HONG, S. J.; LEE, S.; JANG, J. S.; LEE, J. S. Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. *Energy & Environmental Science*, 4, n. 5, p. 1781-1787, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0ee00743a>

JIA, Q.; IWASHINA, K.; KUDO, A. Facile fabrication of an efficient BiVO₄ thin film electrode for water splitting under visible light irradiation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109, n. 29, p. 11564-11569, 2012.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1204623109>

JIN, X.; YE, L.; WANG, H.; SU, Y. et al. Bismuth-rich strategy induced photocatalytic molecular oxygen activation properties of bismuth oxyhalogen: the case of Bi₂₄O₃₁Cl₁₀. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, p. 668-675, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.075>

KENNEDY, J. H.; FRESE, K. W. Flatband Potentials and Donor Densities of Polycrystalline α -Fe₂O₃ Determined from Mott-Schottky Plots. *Journal of the Electrochemical Society*, 125, n. 5, p. 723-726, 1978.
<https://doi.org/10.1149/1.2131535>

KHAN, S. U.; AKIKUSA, J. Photoelectrochemical splitting of water at nanocrystalline n-Fe₂O₃ thin-film electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, n. 34, p. 7184-7189, 1999.
<https://doi.org/10.1021/jp990066k>

KHAN, S. U.; AL-SHAHRY, M.; INGLER, W. B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *science*, 297, n. 5590, p. 2243-2245, 2002.
<https://doi.org/10.1126/science.1075035>

KHARLAMOV, A. A.; ALMEIDA, R. M.; HEO, J. Vibrational spectra and structure of heavy metal oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 202, n. 3, p. 233-240, 1996.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(96\)00192-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00192-5)

KIM, T. L.; CHOI, M.-J.; JANG, H. W. Boosting interfacial charge transfer for efficient water-splitting photoelectrodes: progress in bismuth vanadate photoanodes using various strategies. *MRS Communications*, 8, n. 3, p. 809-822, 2018.
<https://doi.org/10.1557/mrc.2018.106>

KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. Wiley New York, 1996.

KOSAR, S.; PIHOSH, Y.; BEKAREVICH, R.; MITSUISHI, K. et al. Highly efficient photocatalytic conversion of solar energy to hydrogen by WO₃/BiVO₄ core-shell heterojunction nanorods. *Applied Nanoscience*, 9, n. 5, p. 1017-1024, 2019.
<https://doi.org/10.1007/s13204-018-0759-z>

KUANG, X.; PAYNE, J. L.; FARRELL, J. D.; JOHNSON, M. R. et al. Polymorphism and oxide ion migration pathways in fluorite-type bismuth vanadate, Bi₄₆V₈O₈₉. *Chemistry of Materials*, 24, n. 11, p. 2162-2167, 2012.
<https://doi.org/10.1021/cm3008107>

KUMADA, N.; TAKEI, T.; HARAMOTO, R.; YONESAKI, Y. et al. Preparation and crystal structure of a new bismuth vanadate, $\text{Bi}_3\text{O}_7(\text{VO}_4)_2$. *Materials Research Bulletin*, 46, n. 6, p. 962-965, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.02.009>

KUMARI, L.; LIN, J.-H.; MA, Y.-R. One-dimensional Bi_2O_3 nanohooks: synthesis, characterization and optical properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, n. 40, p. 406204, 2007.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/40/406204>

LASIA, A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In: *Modern aspects of electrochemistry*: Springer, 2002. p. 143-248.
https://doi.org/10.1007/0-306-46916-2_2

LI, Z.; QU, Y.; HE, G.; HUMAYUN, M. et al. Enhanced visible-light activities for PEC water reduction of CuO nanoplates by coupling with anatase TiO_2 and mechanism. *Applied Surface Science*, 351, p. 681-685, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.190>

LIANG, Y.; TSUBOTA, T.; MOOIJ, L. P.; VAN DE KROL, R. Highly improved quantum efficiencies for thin film BiVO_4 photoanodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, n. 35, p. 17594-17598, 2011.
<https://doi.org/10.1021/jp203004v>

LIU, Y.; XIE, C.; LI, H.; CHEN, H. et al. Low bias photoelectrocatalytic (PEC) performance for organic vapour degradation using TiO_2/WO_3 nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, n. 1-2, p. 157-162, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.037>

LU, N.; ZHAO, H.; LI, J.; QUAN, X. et al. Characterization of boron-doped TiO_2 nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity. *Separation and Purification Technology*, 62, n. 3, p. 668-673, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.021>

LV, C.; CHEN, G.; ZHOU, X.; ZHANG, C. et al. Oxygen-Induced Bi^{5+} -Self-Doped $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ with ap-n Homojunction Toward Promoting the Photocatalytic Performance. *ACS applied materials & interfaces*, 9, n. 28, p. 23748-23755, 2017.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b05302>

MACDONALD, N.; WALDROP, J. Auger electron spectroscopy in the scanning electron microscope: Auger electron images. *Applied Physics Letters*, 19, n. 9, p. 315-318, 1971.
<https://doi.org/10.1063/1.1653933>

MALISKA, A. M. *Microscopia eletrônica de varredura e microanálise*. UFSC, Santa Catarina, 2004.

MINGGU, L. J.; DAUD, W. R. W.; KASSIM, M. B. An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *International journal of hydrogen energy*, 35, n. 11, p. 5233-5244, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.133>

MISHRA, P.; SHUKLA, P.; SRIVASTAVA, O. Study of modular PEC solar cells for photoelectrochemical splitting of water employing nanostructured TiO₂ photoelectrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, n. 12, p. 1680-1685, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.002>

NAPOLITANO, H. B.; CAMARGO, A. J.; MASCARENHAS, Y. P.; VENCATO, I. et al. Análise da difração dos Raios X. *Revista Processos Químicos*, 1, n. 1, p. 35-45, 2007.
<https://doi.org/10.19142/rpq.v01i01.p35-45.2007>

NOCERA, D. G. The artificial leaf. *Accounts of chemical research*, 45, n. 5, p. 767-776, 2012.
<https://doi.org/10.1021/ar2003013>

OLIVEIRA, A. T.; RODRIGUEZ, M.; ANDRADE, T. S.; DE SOUZA, H. E. et al. High Water Oxidation Performance of W-Doped BiVO₄ Photoanodes Coupled to V₂O₅ Rods as a Photoabsorber and Hole Carrier. *Solar RRL*, 2, n. 8, p. 1800089, 2018.
<https://doi.org/10.1002/solr.201800089>

OLIVEIRA, M. A. D. Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B. 2017.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2011. 111820994X.

PANG, G.; FENG, S.; TANG, Y.; TAN, C. et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and ionic conductivity of vanadium-stabilized Bi₁₇V₃O₃₃ with fluorite-related superlattice structure. *Chemistry of materials*, 10, n. 9, p. 2446-2449, 1998.
<https://doi.org/10.1021/cm9801284>

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Google Patents 1967.

PEI, L.; XU, Z.; YAN, S.; ZOU, Z. Temperature-controlled evolution of microstructures that promote charge separation in a TaON photoanode for enhanced solar energy conversion. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, n. 25, p. 12848-12855, 2017.
<https://doi.org/10.1039/C7TA02704D>

PINTO, L. A. W. Energia Solar no Brasil: como o país está investindo nessa prática? , 2018. Disponível em: <https://hccenergiasolar.com.br/posts/energia-solar-no-brasil-como-o-pais-esta-investindo-nessa-pratica/>. Acesso em: 23/10/2018.

PRÉVOT, M. S.; SIVULA, K. Photoelectrochemical tandem cells for solar water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, n. 35, p. 17879-17893, 2013. <https://doi.org/10.1021/jp405291g>

REZENDE, S. M. Materiais e dispositivos eletrônicos. Editora Livraria da Física, 2004. 8588325276.

ROBOTTI, N. The discovery of X-ray diffraction. *Rendiconti Lincei*, 24, n. 1, p. 7-18, 2013. <https://doi.org/10.1007/s12210-012-0205-1>

SALA, O. Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho. Editora UNESP: São Paulo, 1996.

SANTOS, W. S. D. Desenvolvimento de dispositivos fotoeletroquímicos à base de BiVO₄/Bi₄V₂O₁₁ para conversão de energia solar em energia elétrica ou energia química a partir de resíduos líquidos industriais. 2017.

SILVA, M. C. O. Propriedades estruturais e microestruturais de eletro-cerâmicas baseadas em BaTiO₃. 2018.

SONG, J.; CHA, J.; LEE, M. G.; JEONG, H. W. et al. Template-engineered epitaxial BiVO₄ photoanodes for efficient solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, n. 35, p. 18831-18838, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TA04695B>

SONG, J.; KIM, T. L.; LEE, J.; CHO, S. Y. et al. Domain-engineered BiFeO₃ thin-film photoanodes for highly enhanced ferroelectric solar water splitting. *Nano Research*, 11, n. 2, p. 642-655, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1669-1>

STILES, P. L.; DIERINGER, J. A.; SHAH, N. C.; VAN DUYNE, R. P. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 1, p. 601-626, 2008. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814>

STOUT, G. H.; JENSEN, L. H. X-Ray Structure Determination: a Practical Guide. (Retroactive Coverage). John Wiley and Sons, Inc.(United States), 1989, p. 453, 1989.

TAYYEBIT, A.; SOLTANI, T.; LEE, B.-K. Effect of pH on photocatalytic and photoelectrochemical (PEC) properties of monoclinic bismuth vanadate. *Journal of colloid and interface science*, 534, p. 37-46, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.095>

TSURUDA, L. K.; MENDES, T. A.; VITOR, L. R.; SILVEIRA, M. B. A importância da energia solar para o desenvolvimento sustentável e social. 6th International Workshop Advances in Cleaner Production-Organizational Report. 2017.

VANESSA, B. 10 países onde há mais gente vivendo sem eletricidade. Exame, 2016.

WANG, S.; CHEN, P.; BAI, Y.; YUN, J. H. et al. New BiVO₄ Dual Photoanodes with Enriched Oxygen Vacancies for Efficient Solar-Driven Water Splitting. *Advanced Materials*, 30, n. 20, p. 1800486, 2018.
<https://doi.org/10.1002/adma.201800486>

WELLS, B. Bandgap measurements of nonspecular materials using a bifurcated fiber optic method of diffuse reflectance. 2015.

YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application. *JOSA A*, 21, n. 10, p. 1933-1941, 2004.
<https://doi.org/10.1364/JOSAA.21.001933>

ZOU, Z.; YE, J.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *nature*, 414, n. 6864, p. 625, 2001.
<https://doi.org/10.1038/414625a>

ANEXOS

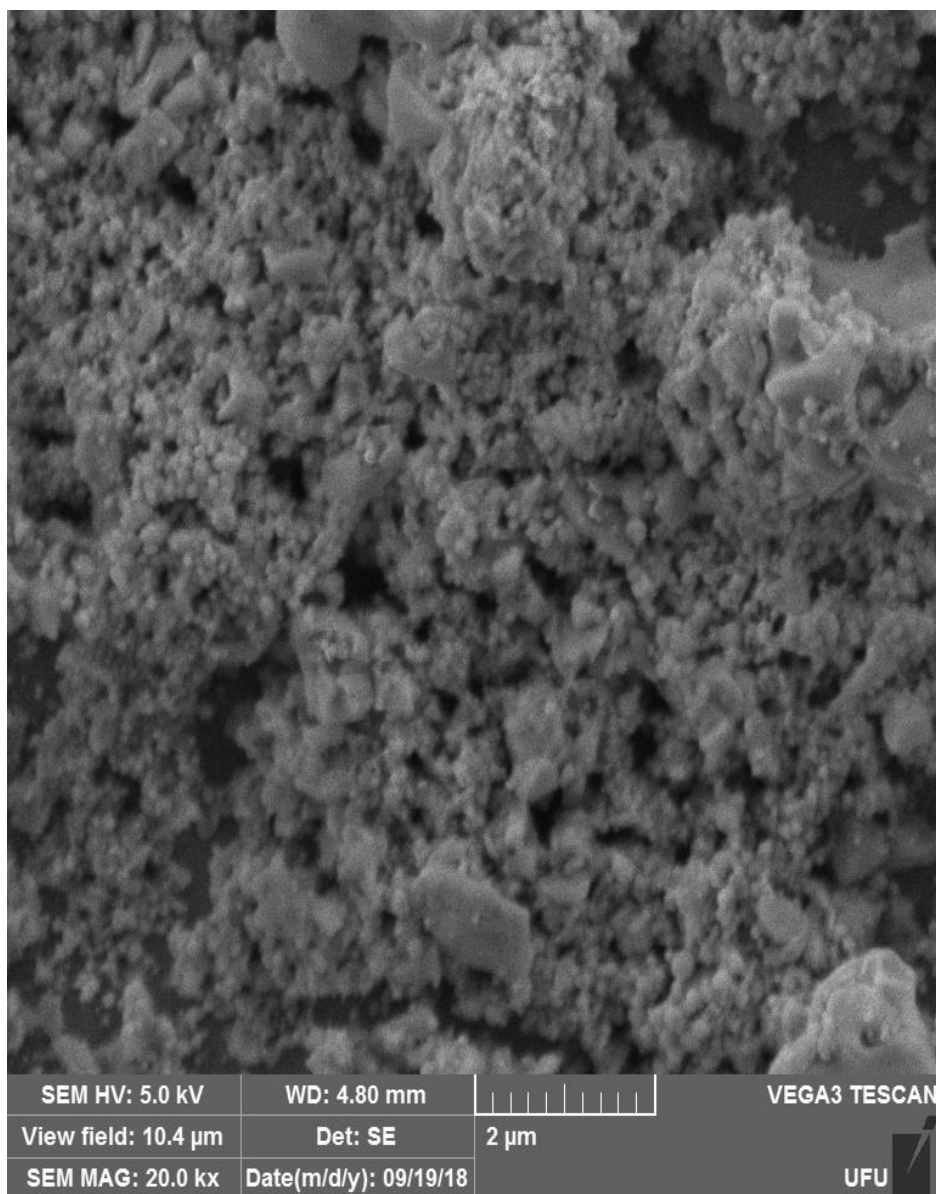


Figura A1. Imagens de MEV do filme M (2 μm).

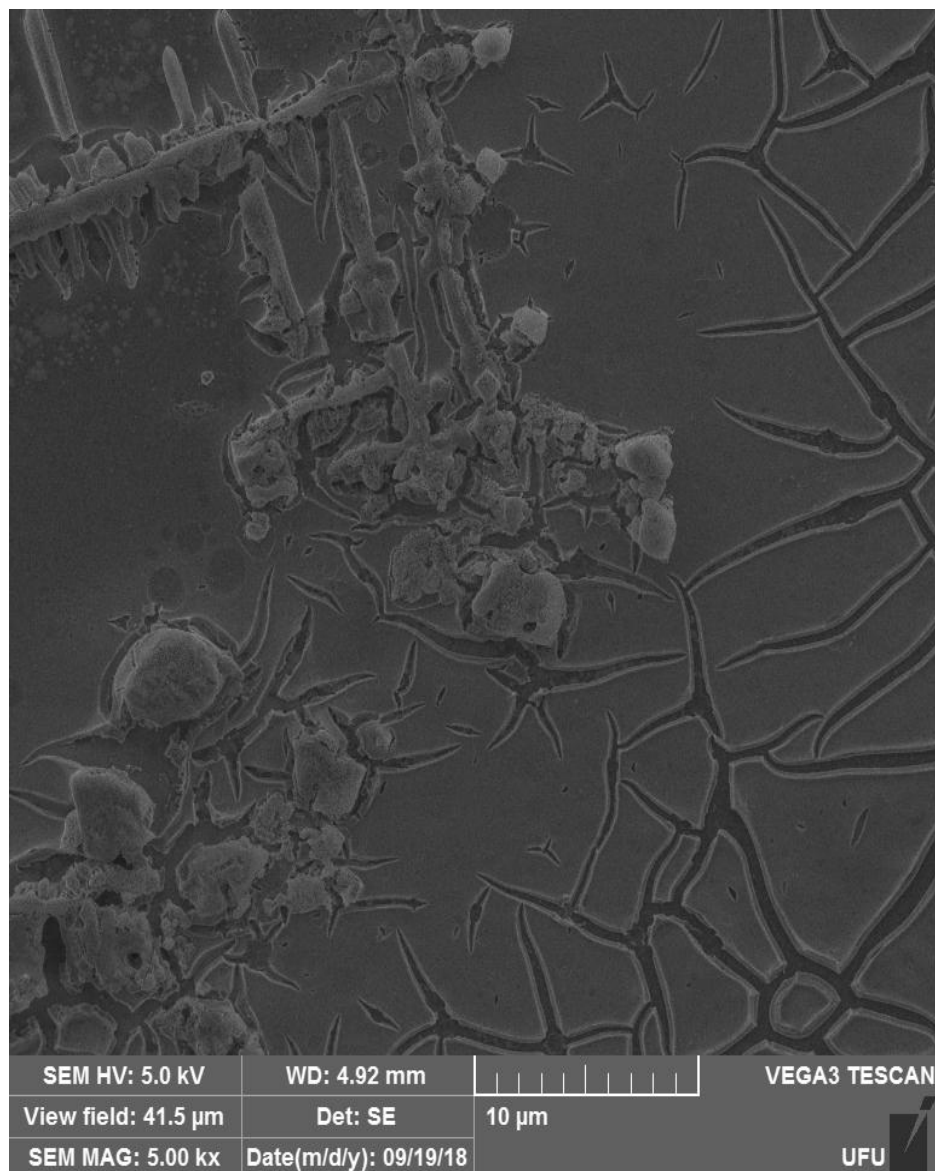


Figura A2. Imagens de MEV do filme A (10 μm).

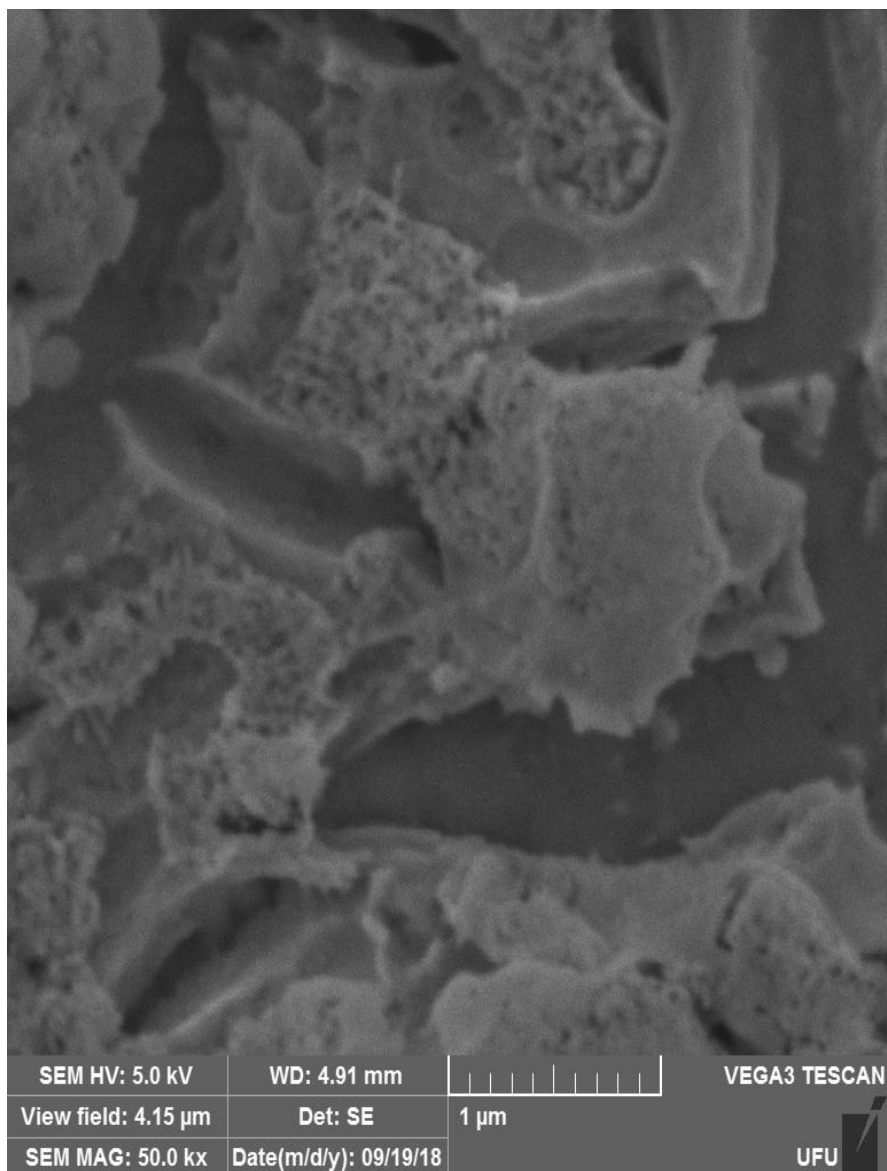


Figura A3. Imagens de MEV do filme A (1 μm).

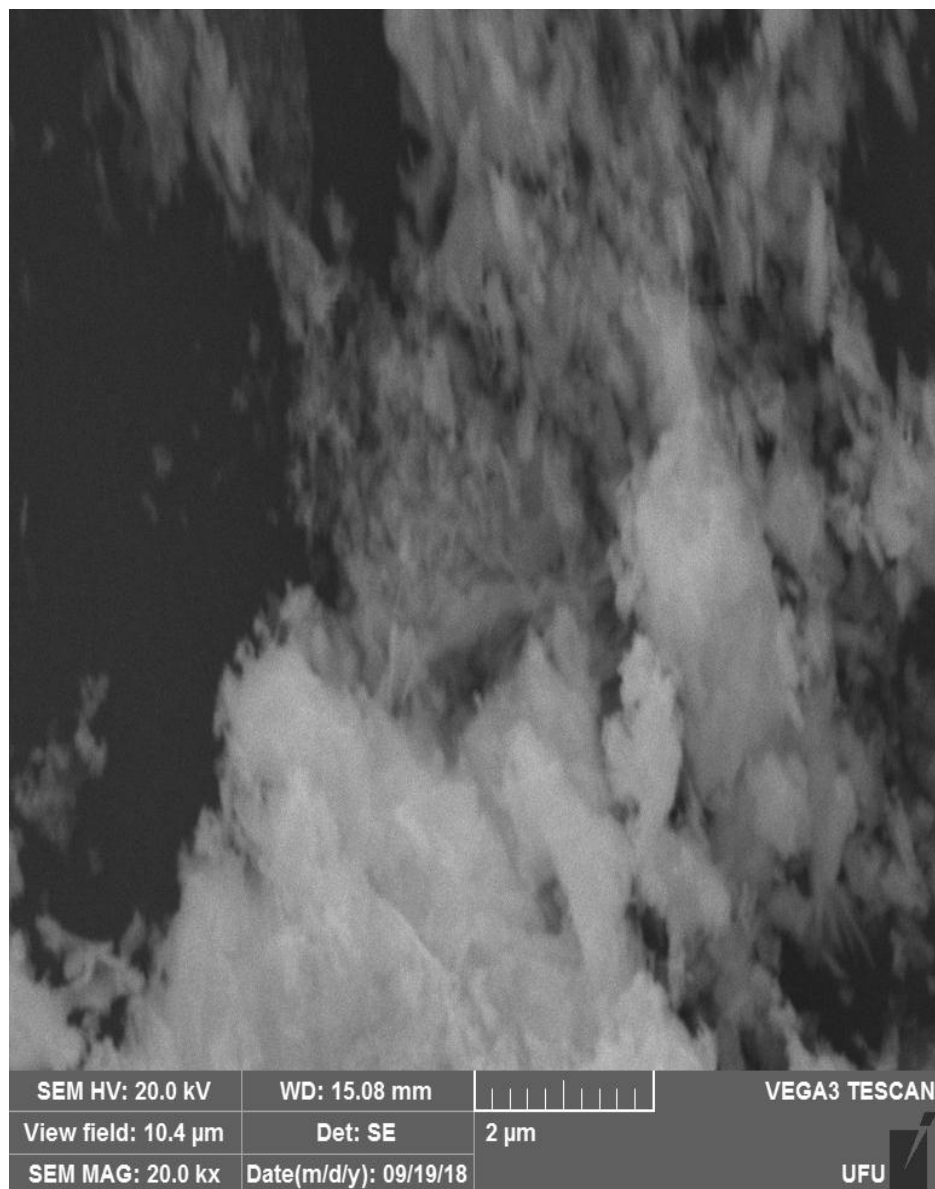


Figura A4. Imagens de MEV do filme B (2 μm).

Produção científica

Participações em eventos

1. WAYLER, S. Santos; E. J. Carmo.; M. L. C. Souza; Y. Méndez-González; L. L. Nascimento; A. O. T. Patrocínio and J. D. S. Guerra. Photoanode based heterojunction between bismuth-vanadium oxides for photoelectrochemical water splitting. In **1st Brazilian Symposium on sustainable chemistry**, 10, 2018, São Pedro, SP. Anais (on-line). Disponível em: https://bssc.faiufscar.com/anais#/autor/wayler_silva_dos_santos Acesso em 02/11/2018.
2. E. J. Carmo; WAYLER, S. Santos; M. L. C. Souza; Y. Méndez-González; L. L. Nascimento e J. D. S. Guerra. Estudo da influência do pH e da diluição na formação da heterojunção BixOy/BVO. **XI Semana da Física**, 9, 2018, Uberlândia, MG.
3. E. J. Carmo; WAYLER, S. Santos; L. L. Nascimento e J. D. S. Guerra; A.O.T. Patrocínio. *Influence of the deposition solution in the photoelectrochemical performance of BVO-based composite films*. **I Simpósio de Pesquisa e inovação em Materiais Funcionais**, 5, 2019, São Carlos, SP.
4. WAYLER, S. Santos; E. J. Carmo; L. L. Nascimento e J. D. S. Guerra; A.O.T. Patrocínio. *Bifunctional BVO-based heterostructure for energy conversion*. **I Simpósio de Pesquisa e inovação em Materiais Funcionais**, 5, 2019, São Carlos, SP.
5. E. J. Carmo; WAYLER, S. Santos; L. L. Nascimento e J. D. S. Guerra; A.O.T. Patrocínio. *Síntese e desempenho fotoeletroquímico de heteroestruturas baseadas em BVO*. **IX Encontro da Escola Brasileira de Química Verde**, 8, 2019, Uberlândia, MG.

6. E. J. Carmo; WAYLER, S. Santos; L. L. Nascimento e J. D. S. Guerra; A.O.T. Patrocínio. *Desempenho fotoeletroquímico de estruturas e heteroestruturas baseadas em BVO. II Workshop do Programa de Pós Graduação em Biocombustíveis da UFVJM*, 8, 2019, Uberlândia, MG.
7. E. J. Carmo; WAYLER, S. Santos; L. L. Nascimento e J. D. S. Guerra; A.O.T. Patrocínio. *Influência do pH e diluição na formação das fases cristalinas de filmes finos com desempenho fotoeletroquímico. XII Semana da Física*, 9, 2019, Uberlândia, MG.

Depósito de patente

1. Universidade Federal de Uberlândia. Wayler Silva dos Santos, Éder José do Carmo, José de los Santos Guerra. **Síntese de heteroestruturas ternárias para fotocélulas e uso**. Processo nº BR1020190036770, 2019.

Artigos submetidos e em preparação para submissão

1. Wayler S. dos Santos, Éder J. Carmo, Yanela M. González, Lucas L. Nascimento, Antônio O. T. Patrocínio and J. D. S. Guerra. Multifunctional hybrid photoelectrode based on a ternary heterojunction with high efficiency for artificial photosynthesis and energy conversion. ***Nature Materials*** (MS # NM19082744)
2. Wayler S. dos Santos, Éder J. Carmo, Lucas L. Nascimento, Antônio O. T. Patrocínio and J. D. S. Guerra. Influence of the deposition solution on the crystalline phases formed in the bismuth-vanadium-oxide films with application in photocells. ***Journal of the American Chemical Society*** (to be submitted)