

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis

Andreia Teixeira de Oliveira

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS À BASE DE W-BiVO₄/V₂O₅ PARA
FOTOOXIDAÇÃO DA ÁGUA E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

**Diamantina
2018**

Andreia Teixeira de Oliveira

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS À BASE DE W-BiVO₄/V₂O₅ PARA
FOTOOXIDAÇÃO DA ÁGUA E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Márcio César Pereira

Coorientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira

**Diamantina
2018**

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

O48d

Oliveira, Andreia Teixeira de
Desenvolvimento de fotoanodos à base de W-BiVO₄/V₂O₅ para
fotooxidação da água e produção de hidrogênio / Andreia Teixeira de
Oliveira, 2018.
77 p. : il.

Orientador: Márcio César Pereira
Coorientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis)
- Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri,
Diamantina, 2018.

1. Fotoanodos. 2. Heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅.
3. Fotoeletroquímica. I. Pereira, Márcio César. II. Oliveira, Luiz Carlos
Alves de. III. Título. IV. Universidade Federal dos Vales do
Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 660

ANDREIA TEIXEIRA DE OLIVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS À BASE DE W-BiVO₄/V₂O₅ PARA FOTOOXIDAÇÃO DA ÁGUA E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Tese apresentada ao DOUTORADO EM BIOCOMBUSTÍVEIS, nível de DOUTORADO como parte dos requisitos para obtenção do título de DOCTOR SCIENTIAE EM BIOCOMBUSTÍVEIS

Orientador (a): Prof. Dr. Márcio César Pereira

Data da aprovação : 01/11/2018

Márcio César Pereira
Prof.Dr. MÁRCIO CÉSAR PEREIRA - UFVJM

Douglas Santos Monteiro
Prof.Dr. DOUGLAS SANTOS MONTEIRO - UFVJM

Jairo Lisboa Rodrigues
Prof.Dr. JAIRO LISBOA RODRIGUES - UFVJM

Diana
Prof.Dr.ª DIANA QUINTÃO LIMA - CEFET-MG

Ana Rosa Passos Pereira
Prof.Dr.ª ANA ROSA PASSOS PEREIRA - CDTN

DIAMANTINA

AGRADECIMENTOS

À Deus, que dia após dia, me cerca com fidelidade.

Ao professor **Doutor Márcio César Pereira**, pela gentileza de aceitar ser meu orientador, e ter me conduzido tão firmemente nessa jornada. Toda minha admiração e gratidão;

Aos meus amores, Matheus e Carol, que com paciência e compreensão, entenderam minha ausência em alguns momentos especiais;

Ao Ciro, pelo amor, dedicação e apoio, em todos os momentos e em todas as decisões;

Aos colegas do doutorado, Tati, Wayler, Monique, Mara, e em especial à amiga Mary, que se fez presente e terá sempre o meu afeto. E aos colegas recém-chegados.

À amiga Cíntia, que me acolheu em Diamantina, e me presenteou com sua amizade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), Código de Financiamento 001, pela bolsa de doutorado concedida a mim, possibilitando a execução deste trabalho.

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer."

(Albert Einstein, aos estudantes de Princeton, EUA).

RESUMO

A grande dependência mundial de combustíveis fósseis traz consigo sérios problemas ambientais, sendo necessário o desenvolvimento de novas tecnologias a partir de fontes de energia limpa e renovável. Neste estudo, objetivou-se desenvolver um dispositivo fotoeletroquímico, baseado na heterojunção do Vanadato de Bismuto (BiVO_4) dopado com Tungstênio (W) e Pentóxido de Vanádio (V_2O_5), para a clivagem da água em H_2 e O_2 . Foram produzidos sete diferentes fotoanodos baseados em W- BiVO_4 e V_2O_5 . A fotoatividade desses fotoanodos foi investigada na reação de oxidação fotoeletroquímica da água sob irradiação de luz visível. As propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos fotoanodos foram avaliadas por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia UV-vis. As imagens TEM e MEV mostraram que a estrutura de heterojunção foi sintetizada com sucesso, e os padrões DRX mostraram picos característicos indexados à forma monoclinica do W- BiVO_4 e V_2O_5 ortorrômbico. Os espectros UV-vis mostraram que os filmes absorvem luz na região do visível com *bandgap* na ordem de 2,3 e 2,5 eV para o V_2O_5 e W- BiVO_4 , respectivamente. O desempenho fotoeletroquímico foi realizado por voltametria cíclica, cronoamperometria, potenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica, mostrando resultados surpreendentes para as heterojunções formadas, respondendo efetivamente à excitação com luz, com excelentes densidades de fotocorrentes geradas, demonstrando que a heterojunção W- $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ desempenha um papel importante nos comportamentos cinéticos (incluindo separação, transporte e recombinação) de cargas fotogeradas. Diante disso, os semicondutores se apresentam como materiais com grande potencial para aplicação em fotoeletrocatalise.

Palavras-chave: Fotoanodos, Heterojunção W- $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, Fotoeletroquímica

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

ABSTRACT

The world's major dependence on fossil fuels brings with it serious environmental problems, requiring the development of new technologies from clean and renewable energy sources. In this study, the objective was to develop a photoelectrochemical device based on the heterojunction of Bismuth Vanadate (BiVO_4) doped with Tungsten (W) and Vanadium Pentoxide (V_2O_5), for water cleavage in H_2 and O_2 . Seven different photoanodes based on W- BiVO_4 and V_2O_5 were produced. The photoactivity of these photoanodes was investigated in the photoelectrochemical oxidation reaction of water under visible light irradiation. The structural, morphological and optical properties of the photoanodes were evaluated by X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and UV-*vis* spectroscopy. The TEM and SEM images showed that the heterojunction structure was successfully synthesized, and the DRX patterns showed characteristic peaks indexed to the monoclinic form of the W- BiVO_4 and orthorhombic V_2O_5 . UV-*vis* spectra have shown that films absorb light in the visible region with bandgap on the order of 2.3 and 2.5 eV for V_2O_5 and W- BiVO_4 , respectively. The photoelectrochemical performance was performed by cyclic voltammetry, chronoamperometry, potentiometry and electrochemical impedance spectroscopy, showing surprising results for the heterojunctions formed, responding effectively to light excitation, with excellent photocurrent densities generated, demonstrating that W- $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ heterojunction plays an important role in kinetic behavior (including separation, transport and recombination) of photogenerated charges. Therefore, the semiconductors are presented as materials with great potential for application in photoelectrocatalysis.

Keywords: Photoanodes, Heterojunction W- $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, Photoelectrochemistry

"This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001".

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Esquema de representação da fotoativação de um semicondutor.....	20
Figura 3.2 - Energia de bandgap, níveis de BC e BV para semicondutores do tipo-n usualmente empregados.....	23
Figura 3.3- Diagrama de bandas do BiVO ₄ e o potencial de oxirredução da água.....	26
Figura 4.1 – Fotoanodos preparados com diferentes formas de deposição: Fotoanodos de W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ com heterojunções múltiplas (A, B e G) sob o FTO; Fotoanodos de W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ , com heterojunções únicas (C e D) sob o FTO. Fotoanodos W-BiVO ₄ (E) (estrutura única) e fotoanodo V ₂ O ₅ (F) (estrutura única) sob FTO.....	32
Figura 4.2 - Configuração de célula de três eletrodos: Eletrodo de referência (Ag/AgCl - 3,0 M de KCl), contra-eletrodo de platina e eletrodo de trabalho com área de irradiação de 0,5 cm ² . Taxa de varredura de 20 mV s ⁻¹	34
Figura 4.3 – Esquema do circuito equivalente Randle	35
Figura 5.1 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) do W-BiVO ₄	39
Figura 5.2 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) do V ₂ O ₅	39
Figura 5.3 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) da Heterojunção W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅	40

Figura 5.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a heterojunção W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅	40
Figura 5.5 - Padrão de Difração de Raios-X dos fotoanodos puros (W-BiVO ₄ (E) e V ₂ O ₅ (F)) e suas diferentes heterojunções (A: Camadas alternadas W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ ; B: Camadas alternadas V ₂ O ₅ /W-BiVO ₄ ; C: Heterojunção W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ ; D: Heterojunção V ₂ O ₅ /W-BiVO ₄ e G: Mistura de W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ em mesmo tubo). As medições foram feitas diretamente nos semicondutores.....	42
Figura 5.6 - Espectros UV–Vis por Reflectância Difusa dos fotoanodos produzidos. (A: Camadas alternadas W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ ; B: Camadas alternadas V ₂ O ₅ /W-BiVO ₄ ; C: Heterojunção W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ ; D: Heterojunção V ₂ O ₅ /W-BiVO ₄ ; E: W-BiVO ₄ puro; F: V ₂ O ₅ puro e G: Mistura de W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ em mesmo tubo).....	43
Figura 5.7 - Varredura de voltametria cíclica com três eletrodos (V vs. RHE) em solução de Na ₂ SO ₄ a 0,5 M sob Xe dos fotoanodos	44
Figura 5.8 - Varredura de voltametria cíclica com três eletrodos (V vs. RHE) em solução de Na ₂ SO ₃ a 1,0 M sob luz Xe dos fotoanodos W-BiVO ₄ (E), V ₂ O ₅ (F) e Mistura W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ (G)	46
Figura 5.9 - Decaimento de transiente de fotocorrente que ocorre imediatamente após a iluminação em um potencial aplicado de 1,23 V vs. RHE nos fotoanodos W-BiVO ₄ (E), V ₂ O ₅ (F), Mistura W-BiVO ₄ e V ₂ O ₅ (G).....	48
Figura 5.10 – Espectros de fotoluminescência (PL) de (E) W-BiVO ₄ e (F) V ₂ O ₅ (puros) e da heterojunção (G) W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅	50
Figura 5.11 – Potenciais de circuito aberto (OCP) medidos no escuro (preto) e sob iluminação (vermelho) para W-BiVO ₄ (E), V ₂ O ₅ (F) e W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ (G)	51

Figura 5.12 - Diagramas de Nyquist para os filmes no escuro (a) e na presença de luz (b), polarizado em 0,61 V em eletrólito Na ₂ SO ₄ a 0,5 mol L ⁻¹ e irradiância de 100 mW/cm ⁻² (A: Camadas alternadas W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ ; B: Camadas alternadas V ₂ O ₅ /W-BiVO ₄ ; C: Heterojunção única W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ ; D: Heterojunção única V ₂ O ₅ /W-BiVO ₄ ; E: W-BiVO ₄ puro; F: V ₂ O ₅ puro e G: Mistura W-BiVO ₄ e V ₂ O ₅ em mesmo microtubo).....	52
Figura 5.13 - Avaliação da fotoestabilidade do fotoanodo W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ (G) por cronoamperometria em Na ₂ SO ₃ 1 M (1,23 V vs. RHE).....	55
Figura 5.14 - Gráficos de Mott-Schottky para os fotoanodos W-BiVO ₄ (E) e V ₂ O ₅ (F), na frequência 100 Hz.....	56
Figura 5.15. Energia de bandgap dos fotoanodos W-BiVO ₄ (E) e V ₂ O ₅ (F) calculada a partir do gráfico de Tauc.....	58
Figura 5.16 - Diagrama de energia obtido a partir dos dados do gráfico de Tauc.....	59
Figura 5.17 – Curvas de potencial de corrente para o fotoanodo W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ (Placa G) com e sem cocatalisador. Condições de medição: área ativa de 0,5 cm ⁻² , eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,5 M (pH = 9). Fonte de luz: Lâmpada Xe (100 mW/cm ⁻²), taxa de varredura de 0 mV s ⁻¹ , com iluminação de fundo para ambos os fotoanodos.	61
Figura 5.18 – Teste de estabilidade por medidas cronoamperométricas do fotoanodo W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅ (Placa G) com e sem adição do cocatalisador para oxidação da água em Na ₂ SO ₄ 0,5 M a 1,23V RHE (pH9) sob iluminação do lado traseiro do filme. A área exposta do fotoanodo foi de 0,25 cm ²	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Trabalhos relevantes com o fotoanodo BiVO_4 , iluminados a 100 mW/cm^2	28
Tabela 5.1 – Valores de resistência à transferência de carga (R_{tc}) e densidade de corrente dos fotoanodos produzidos nos eletrólitos Na_2SO_4 e Na_2SO_3	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABPE: Eficiência de conversão do fóton incidente para corrente mediante aplicação de potencial;

BC: Banda de Condução;

BV: Banda de Valência;

C: Pseudocapacitância;

CE: contra-eletródo;

CEO: Catalisador para evolução de oxigênio;

C_p: Capacitância interfacial (camada de carga espacial);

DFT: do inglês *Density Functional Theory* (Teoria dos funcionais da densidade);

DRX: Difração de Raios-X;

e⁻: Elétrons;

EBC: Energia da banda de condução;

EBV: Energia da banda valência;

E_g: Energia do *band gap* (banda proibida);

EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;

E^o: Energia potencial;

RHE: Eletrodo Reversível de Hidrogênio;

eV: elétron-volt;

FTO: Óxido de estanho dopado com flúor;

h: Constante de Planck;

h⁺: Buracos;

Hz: Hertz;

I: Corrente;

IPCE: Eficiência de Conversão de Fóton Incidente em Corrente;

J: Densidade de corrente;

J-V: Densidade de corrente *versus* Potencial;

mA, μA: miliampères, microampères;

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão;

n: constante de proporcionalidade entre C (capacitância) e Q (elemento de fase constante);

N_D: Densidade dos transportadores (portadores) de carga;

OCP: do inglês *Open circuit potential* (Potencial de circuito aberto);

PEC: do inglês *Photoelectrochemical cell* (Célula fotoeletroquímica);

Q: Elemento de fase constante na interface eletrodo/eletrólito;

REH: semi-reação de evolução do hidrogênio;

REO: semi-reação de evolução do oxigênio;

Rp: Resistência de transferência de cargas ou polarização na interface eletrodo/eletrólito;

Rs: Resistência da solução;

SC: Semicondutor;

STH: do inglês *Solar-to-hydrogen* (Eficiência máxima para conversão de luz solar para hidrogênio);

UV–Vis: Espectroscopia Ultravioleta na região do visível;

V: Volts;

V_{RHE}: Volts *versus* eletrodo reversível de hidrogênio;

V_{fb}: Potencial de *flat band* (banda plana);

V_{on}: potencial de início;

V_{ph}: fotopotencial ou fotovoltagem;

Z': Impedância da parte real (termos resistivos);

Z'': Impedância da parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos);

η: Eficiência;

λ: Comprimento de Onda;

Ω: ohm.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 A atual matriz energética.....	17
3.2 Hidrogênio.....	18
3.3 Os semicondutores e os princípios de uma célula fotoeletroquímica para a clivagem da água.....	19
3.4 O BiVO₄ como fotoanodo	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Sínteses dos materiais em pó	29
4.2 Preparo dos fotoanodos.....	30
4.2.1 Fotoanodo “A” (FTO/W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅):.....	30
4.2.2 Fotoanodo “B” (FTO/V ₂ O ₅ /W-BiVO ₄).....	30
4.2.3 Fotoanodo “C” (FTO/W-BiVO ₄ /V ₂ O ₅).....	31
4.2.4 Fotoanodo “D” (FTO/V ₂ O ₅ /W-BiVO ₄).....	31
4.2.5 Fotoanodo “E” (W-BiVO ₄ puro)	31
4.2.6 Fotoanodo “F” (V ₂ O ₅ puro):	31
4.2.7 Fotoanodo “G” (Mistura dos materiais W-BiVO ₄ e V ₂ O ₅ em mesmo microtubo)	32
4.3 Caracterizações dos fotoeletrodos.....	33
4.4 Medidas fotoeletroquímicas.....	33
4.5 Síntese do cocatalisador	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Caracterizações dos fotoanodos	38

5.1.1 Caracterização Morfológica	38
5.1.2 Caracterização estrutural dos fotoanodos	41
5.1.3 Caracterização Óptica.....	43
5.2 Medidas fotoeletroquímicas de fotocorrente vs. Potencial.....	44
5.3 Medidas de transientes de fotocorrentes	47
5.4 Medidas de potencial de circuito aberto (OCP).....	50
5.5 Cinética de transferência de carga nos fotoanodos	51
5.6 Tipos de condutividade dos materiais estudados e cálculo das energias de banda plana dos semicondutores E e F.	55
5.7 Mecanismos de transferência de carga	57
5.8 Testes com catalisador.....	60
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

O amplo consumo dos combustíveis fósseis, especialmente do petróleo e seus derivados, refletem diretamente na qualidade do ar, no aquecimento global, e de forma geral, no desgaste ambiental. Assim, muitos países se deparam com a necessidade de encontrar fontes alternativas de energia, capazes de suprir a demanda necessária para a sustentação dos processos industriais, agrícolas e urbanos (POSADA *et al.*, 2012).

A busca pela sustentabilidade tornou-se fundamental para instituições governamentais em todo o mundo, com foco na preservação ambiental, levando a comunidade científica a buscar soluções para minimizar o impacto causado pela vida moderna (JIANG *et al.*, 2009). Neste contexto, destaca-se a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias a partir de fontes de energia limpa e renovável, visando à substituição gradual dos combustíveis fósseis.

Em relação às fontes alternativas, a energia solar desponta como uma das mais atraentes. A energia solar está hoje em crescente desenvolvimento e aceitação por tratar-se de um recurso 100% gratuito, que consiste em captar e aproveitar a luz e a energia emitidas pelo sol. A irradiação de energia solar total na Terra supera em quatro ordens de grandeza o consumo energético mundial (HISATOMI *et al.*, 2014). Em virtude do elevado potencial energético do sol, sua utilização de forma eficiente poderia ser a solução para os problemas energéticos correntes. Entretanto, seu aproveitamento fracamente expressivo fomenta a necessidade para o desenvolvimento de tecnologias que direcionem para aplicação efetiva desse recurso renovável.

Muitos estudos realizados com o objetivo de aproveitamento da energia solar têm apontado para o desenvolvimento e aplicação de dispositivos como as células fotovoltaicas, cujo funcionamento baseia-se na conversão de energia luminosa em energia elétrica (AHLUWALIA *et al.*, 2005). Outras pesquisas apresentam os dispositivos de células fotoeletroquímicas (PEC's) como tecnologia promissora para produção de combustíveis, como o gás hidrogênio (H₂), através da fotoeletrolise da água (GAHLEITNER, 2013). A obtenção de H₂ é bastante desejável, já que este pode ser empregado como fonte de energia limpa em células a combustível.

As PEC's são apresentadas como tecnologias promitentes. Esses dispositivos também são capazes de converter soluções orgânicas ou inorgânicas em hidrogênio gasoso ou

eletricidade, quando energia luminosa suficiente é incidida sobre um material semiconductor, sob condições ambientes de pressão e temperatura. Dessa forma, as *PEC's* se apresentam como possibilidade atraente para o estabelecimento da energia solar na matriz energética, para a fotodegradação de partículas contaminantes, como também a para a produção de H₂ a partir de fonte de energia limpa e renovável (FUJISHIMA & HONDA, 1972; PETER & UPUL WIJAYANTHA, 2014; AGER *et al.*, 2015).

A fotoeletrocatalise baseia-se na ativação de um semiconductor através da luz solar ou artificial (SUAREZ *et al.*, 2014). A absorção de um fóton com energia superior à energia de *bandgap* (E_g) promove um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando lacunas na BV e elétrons na BC. As lacunas (h^+) geradas são potentes oxidantes, com potenciais suficientemente positivos para gerar hidroxilas a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (HISATOMI *et al.*, 2014).

O semiconductor é a parte mais importante dentro de uma célula fotoeletroquímica (CAO *et al.*, 2013), e um aspecto relevante é o intervalo entre as energias de BV e BC. O semiconductor deve ter E_g pequena e suficiente para absorver parte da radiação visível e, além disso, o nível de energia da BC deve ser mais negativo que o potencial de redução H^+/H_2 (0 V *vs.* RHE) e o nível de energia da BV deve ser mais positivo que o potencial redox do par O_2/H_2O (1,23 V *vs.* RHE) para que ocorra a reação de evolução do Hidrogênio e Oxigênio, respectivamente (XING *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, muitos trabalhos foram desenvolvidos no estudo de células fotoeletroquímicas com a finalidade de se obter alta eficiência para uso em reações de fotooxidação da água (SHEN, 2014; SALVADOR, 2011). A literatura apresenta vários estudos sobre novos materiais com capacidade de absorver luz visível e que possuam elevada ação fotocatalítica, assim como o estudo de técnicas capazes de modificar as características eletrônicas dos materiais, de modo a se obter processos otimizados de clivagem fotoeletroquímica da água.

O desenvolvimento de fotoanodos é parte fundamental na construção de dispositivos fotoeletroquímicos, que posteriormente, sejam aplicados em células fotoeletroquímicas de clivagem da água, como também na fotodegradação de partículas poluentes. Muitos estudos tem destacado a alta capacidade fotocatalítica de dispositivos fotoeletroquímicos para este fim (LU *et al.*, 2015; EDA *et al.*, 2012; SHANG *et al.*, 2009).

Atualmente, um dos fotoanodos que vem crescendo em número de publicações ao longo dos anos e apresenta uma das performances mais satisfatórias para aplicação em células fotoeletroquímicas é o vanadato de bismuto ($BiVO_4$). Esse semiconductor se destaca por sua

baixa energia de bandgap ($E_g = 2.4$ eV), boa absorção no espectro visível, e posição adequada das bandas de valência e condução para promover as reações de oxidação. Apesar disso, o BiVO_4 apresenta alta taxa de recombinação e fraca transferência das cargas fotogeradas que limitam o seu desempenho (LIANG *et al.*, 2011). Para suprir essa desvantagem, algumas estratégias visando melhorar o desempenho do BiVO_4 têm sido destacadas na literatura. Estas estratégias incluem o emprego de dopagens, formação de heterojunções (SUAREZ *et al.*, 2014), uso de catalisadores de desprendimento de oxigênio, controle da área superficial, da morfologia e cristalinidade do semiconductor (PARK *et al.*, 2013).

Outro semiconductor que tem ganhado destaque na literatura é o pentóxido de vanádio (V_2O_5). Apesar do seu baixo desempenho fotoeletroquímico para oxidação da água, o V_2O_5 tem sido relatado como um excelente candidato para a camada de transporte em células solares orgânicas para melhorar a vida útil de dispositivos (TERÁN-ESCOBAR *et al.*, 2013; RAFIQUE *et al.*, 2016). Suas propriedades óticas, catalíticas e de absorção da luz visível, com um *bandgap* de 2,3 eV, tem despertado interesse no meio científico. No estudo de Sun *et al.*, (2014), o V_2O_5 apresentou excelentes resultados, em especial, na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Estudos anteriores revelaram que o acoplamento de V_2O_5 com TiO_2 ou com o SnO_2 melhorou a eficiência fotocatalítica em comparação com a nanoestrutura do TiO_2 puro (SILVERSMIT *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um semicondutor para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos, a partir da formação de uma heterojunção entre W-BiVO₄ e V₂O₅, com capacidade de atuar na separação fotoeletroquímica da água, visando à produção de hidrogênio molecular gasoso, utilizando um simulador de luz solar.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho basearam-se na otimização da síntese dos filmes de W-BiVO₄ e V₂O₅ e a caracterização destes materiais obtidos quanto à morfologia, composição, microestrutura, propriedades ópticas e fotoeletroquímicas. Para isso as seguintes etapas foram desenvolvidas:

- i) Escolha do método de preparo dos filmes de W-BiVO₄ e V₂O₅;
- ii) Estudo da forma de deposição e secagem das camadas dos filmes de W-BiVO₄ e V₂O₅;
- iii) Estudo do tempo de calcinação;
- iv) Caracterização dos filmes sintetizados
- v) Estudo da atividade fotocatalítica dos filmes puros (W-BiVO₄ e V₂O₅);
- vi) Avaliação da atividade fotocatalítica da heterojunção W-BiVO₄/ V₂O₅, com diferentes deposições sob o substrato de FTO;
- vii) Estudo da eletrodeposição do catalisador FeOOH/NiOOH sob o filme W-BiVO₄/ V₂O₅ e atividade catalítica.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A atual matriz energética

A energia é um recurso indispensável para a produção de bens e serviços, fazendo-se assim elementar ao funcionamento das economias (MARTINS & JUNIOR, 2016).

Na matriz energética mundial, a participação de fontes não renováveis corresponde a mais de 85%, com predominância do petróleo, carvão mineral e gás natural. No entanto, estas fontes energéticas estão associadas a problemas de natureza econômica e ambiental, além da instabilidade geopolítica dos principais fornecedores (POSADA *et al.*, 2012).

Segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA (2013), a exploração de campos e a perfuração de poços de petróleo teve início em meados do século XIX, e a partir de então, a indústria petrolífera teve grande expansão, sendo utilizado em larga escala, em motores a gasolina e a óleo diesel. Nos dias atuais, o petróleo é predominante no setor de transportes, e também é o principal responsável pela geração de energia elétrica em diversos países do mundo.

O trânsito de veículos é um grande colaborador nas emissões de contaminantes, principalmente nos grandes centros urbanos. Segundo o Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso - PCPV (2005), diferentes compostos poluentes são lançados na atmosfera pelos veículos automotores a gasolina ou a óleo diesel, como o Monóxido de carbono (CO), Hidrocarbonetos (HC), Óxidos de nitrogênio (NO), Dióxido de enxofre (SO₂), Dióxido de carbono (CO₂), Aldeídos, etc. Segundo Loureiro (2005), cada um desses poluentes é emitido em maior ou menor quantidade em função do combustível utilizado, do tipo de motor e da sua regulagem, da manutenção do veículo e do modo de dirigir.

O grande problema na intensificação da emissão dos gases poluentes para a atmosfera está no efeito estufa, definido como o acréscimo constante da temperatura média da Terra. De acordo com Gore (2010), a crise climática é a manifestação mais acentuada quanto à queima de combustíveis fósseis e consequente emissão de gases de efeito estufa. Estes gases detêm parte da radiação infravermelha que a terra emite para o espaço, provocando o aumento da temperatura atmosférica e decorrentes mudanças climáticas. O CO₂, principal composto resultante da combustão completa de combustíveis fósseis, é o gás mais efetivo no efeito estufa (LORA & TEIXEIRA, 2001).

As condições ambientais são fatores determinantes da saúde. O homem, sendo parte integrante da natureza, precisa do meio ambiente saudável para ter uma vida sadia. Segundo Costas *et al.*, (2014), a poluição atmosférica tem efeitos abrangentes e prejudiciais para a saúde humana, trazendo problemas respiratórios, circulatórios, entre outros.

A consciência destes fatores, a vigente dependência em relação aos combustíveis fósseis incita a imprescindibilidade da diversificação da matriz energética com fontes renováveis, tanto sob o ponto de vista político-econômico como o ambiental (POSADA *et al.*, 2012).

A energia solar aparece como uma das mais promissoras entre as fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis. A irradiação de energia solar total na Terra supera em quatro ordens de grandeza a demanda de energia mundial (HISATOMI *et al.*, 2014). Assim, sua utilização de forma eficiente poderia oferecer a elucidação para os atuais problemas energéticos. Apesar de promitente, seu aproveitamento é fracamente expressivo. Na matriz energética mundial, a energia solar junto com eólica e geotérmica correspondem apenas a 1,4%. No Brasil, segundo dados de 2017, a energia solar compõe menos de 0,1% das fontes renováveis (EPE, 2017).

À visto disso, o desenvolvimento de tecnologias que permitam um maior aproveitamento da energia solar é de grande interesse científico. Entre as possíveis alternativas, encontra-se o emprego de células fotoeletroquímicas (do inglês: *photoelectrochemical cells*, PEC's). Nesses dispositivos, soluções orgânicas ou inorgânicas são convertidas em hidrogênio gasoso ou eletricidade quando energia luminosa suficiente é incidida sobre um material semicondutor. Dessa forma, as PEC's se apresentam como possibilidade atraente tanto para o crescimento da contribuição da energia solar na matriz energética, como para a produção de H₂ a partir de fontes limpas e renováveis (PETER & UPUL WIJAYANTHA, 2014; AGER *et al.*, 2015).

3.2 Hidrogênio

Nos últimos tempos, a importância do hidrogênio combustível foi reconhecida e seu uso está ganhando cada vez mais importância (HUBERT *et al.*, 2011).

O hidrogênio é um dos mais promissores portadores de energia alternativa, com perspectiva de desempenhar um grande papel no cenário futuro dos setores energéticos (LIANOS, 2017). O hidrogênio é um gás inodoro, insípido e incolor (SAXENA *et al.*, 2008). Ele é considerado um combustível limpo, pois, seu uso é isento de gases tóxicos, gerando

como produto apenas vapor de água. Segundo Balat & Kirtay (2010), o H_2 não é uma fonte de energia, e sim, uma forma secundária de energia, gerada a partir de recursos naturais e biológicos.

O hidrogênio pode ser produzido a partir de recursos renováveis e não- renováveis, sendo que a maior parte do hidrogênio produzido atualmente provém de recursos não-renováveis, como o carvão, o petróleo e o gás natural. A tecnologia mais empregada atualmente para a obtenção de H_2 em larga escala é ainda dependente de fontes fósseis. Os métodos de obtenção a partir destas fontes são a reforma a vapor, oxidação parcial do gás metano (CH_4), gaseificação do carvão, dentre outros (RIIS *et al.*, 2006). A reforma a vapor baseia-se na conversão endotérmica do CH_4 e do vapor de água em H_2 e monóxido de carbono (CO), seguido de uma etapa exotérmica, onde o CO produzido é convertido em CO_2 . Tal método demanda grande quantidade de energia e libera gases poluentes para atmosfera (RIIS *et al.*, 2006). Sua produção de forma econômica e com reduzido impacto ambiental é tema de muitas pesquisas, pois sua indisponibilidade na natureza e o caro processo de produção atual constituem um grande obstáculo.

As PEC's oferecem um método sustentável e promissor para produção de hidrogênio, usando a luz solar para decompor a água, ou soluções orgânicas e inorgânicas, empregando materiais semicondutores (LIANOS, 2017). Além de oferecer baixo custo operacional, a produção de H_2 através de PEC's não contribui para a emissão de gases poluentes ao meio ambiente.

3.3 Os semicondutores e os princípios de uma célula fotoeletroquímica para a clivagem da água

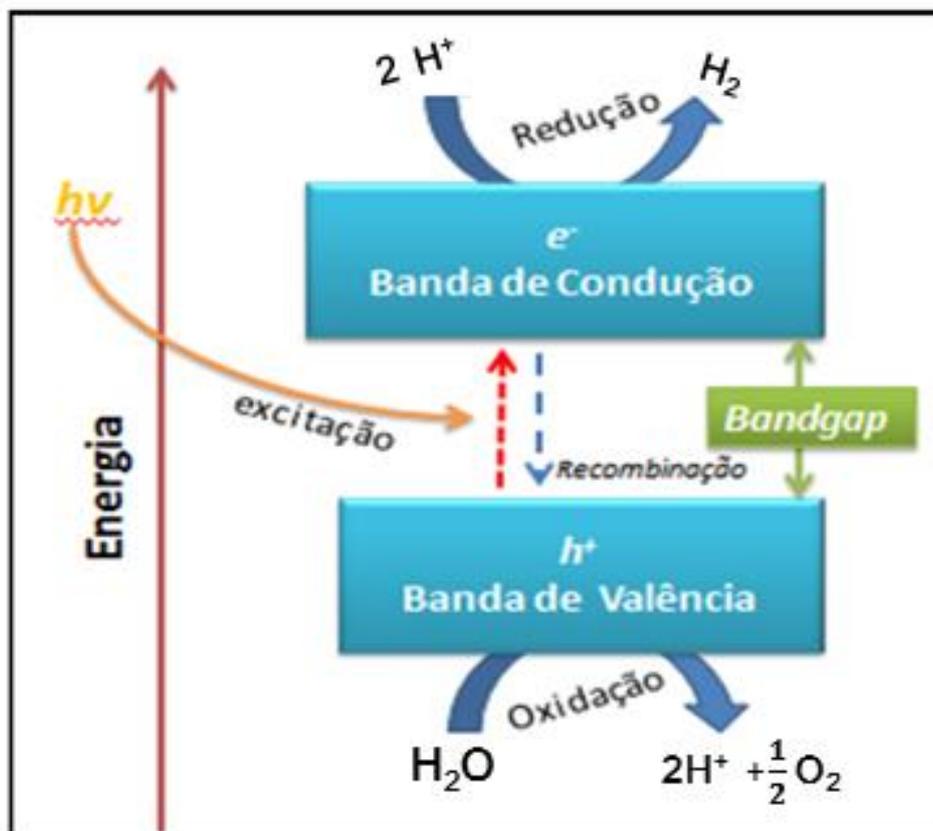
Os semicondutores são materiais que apresentam propriedades de condução elétrica intermediária em relação aos materiais condutores ou isolantes. As propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais semicondutores são atribuídas a sua estrutura eletrônica (SWART, 2008).

Em uma estrutura sólida, o grande número de átomos presentes apresentam níveis discretos de energia. Esses átomos muito próximos entre si implicam na sobreposição destes níveis de energia resultando em faixas ou bandas de energia de estados permitidos. Entre as bandas de energia de estados permitidos pode existir uma faixa de energia proibida, conhecida por *bandgap*. A banda de energia localizada acima da faixa de energia proibida é denominada

de banda de condução (BC). A banda abaixo da faixa de energia proibida é denominada de banda de valência (BV), sendo esta a banda de mais alta energia ocupada (SWART, 2008).

Apesar dos materiais semicondutores possuírem baixa condutividade elétrica, estes podem conduzir eletricidade quando fornecido uma energia radiante ou térmica, igual ou superior à energia de *bandgap*. Assim, a condutividade elétrica ocorre graças à excitação dos elétrons da BV para a BC, onde ficam livres para se locomoverem. A remoção dos elétrons (e^-) da BV resulta na formação de buracos (h^+) com carga positiva (HISATOMI *et al.*, 2014; COELHO, 2014). Assim, a energia de *bandgap* corresponde à diferença de energia entre a BC e a BV do semicondutor, de forma que a BC é a banda para a qual os elétrons são promovidos, e a BV é a banda na qual estarão presentes as lacunas após a promoção dos elétrons (LI & WU, 2015). A Figura 3.1 ilustra a fotoativação esquemática de um semicondutor.

Figura 3.1 - Esquema de representação da fotoativação de um semicondutor



Fonte: o autor.

Os semicondutores podem ser do tipo-n (do inglês, N de *negative*), caracterizados por promoverem um acúmulo de cargas negativas na solução e um acúmulo de cargas positivas em sua interface. E também podem ser do tipo-p (do inglês, P de *positive*), em que há acúmulo de cargas positivas na solução e de cargas negativas em sua superfície. Os materiais semicondutores do tipo- n proporcionam reações de oxidação na sua superfície, sendo estes designados como fotoanodo em uma célula fotoeletroquímica, enquanto que os semicondutores do tipo- p proporcionam processos de redução, caracterizando-os como fotocátodo (FUJISHIMA & HONDA, 1972; WEI & AMARATUNGA, 2007).

Para a preparação do material semicondutor é necessário à utilização de um substrato condutor, podendo este ser metálico ou não. Os substratos mais empregados são os de vidro, contendo uma fina camada condutora de óxido de estanho dopado com índio, ITO (*indium doped tin oxide*), ou óxido de estanho dopado com flúor, FTO (*fluorine doped tin oxide*). Os fotoanodos ou fotocátodos são depositados sobre um substrato condutor, tal como o FTO ou ITO. A utilização de substratos condutores para a deposição dos filmes semicondutores ajuda na drenagem de elétrons no sistema eletroquímico para a oxidação dos compostos de interesse (AFONSO *et al.*, 2014).

Outro fator a ser observado nos semicondutores é o seu potencial eletroquímico para o controle do sentido do fluxo de elétrons. O potencial eletroquímico dos elétrons em um sólido é definido como nível de Fermi (E_f). Através da aplicação de um potencial por uma fonte externa, é possível controlar o E_f definindo o sentido de fluxo dos elétrons entre o eletrodo semicondutor, e uma espécie eletroativa na interface eletrodo/eletrólito. O E_f muda de posição em relação ao tipo de semicondutor, sendo que para um semicondutor do tipo-n, o E_f está localizado próximo a BC, e para um semicondutor do tipo- p, o E_f está próximo à BV (LEWERENZ, 1988).

Quando os semicondutores são ativados por energia luminosa, o fotoanodo produz pares (e^-/h^+), de modo que os elétrons são conduzidos pelo circuito externo para o fotocátodo, participando das reações de redução, e os buracos são consumidos nas reações de oxidação do eletrólito (FUJISHIMA & HONDA, 1972).

Os semicondutores podem ser empregados como reatores fotoquímicos (POCEFATOU *et al.*, 2004), dispositivos fotovoltaicos (PLESKOV & GUREVICH, 1986), componentes de circuitos eletrônicos (ŁUKASIAK & JAKUBOWSKI, 2010), etc.

Um semicondutor deve ser fotoeletroquimicamente estável no eletrólito, ter boa atividade catalítica para oxidação e redução. Deve ser sustentável, possuir baixo custo de fabricação e boa aplicação prática (LI & WU, 2015; SUN *et al.*, 2014).

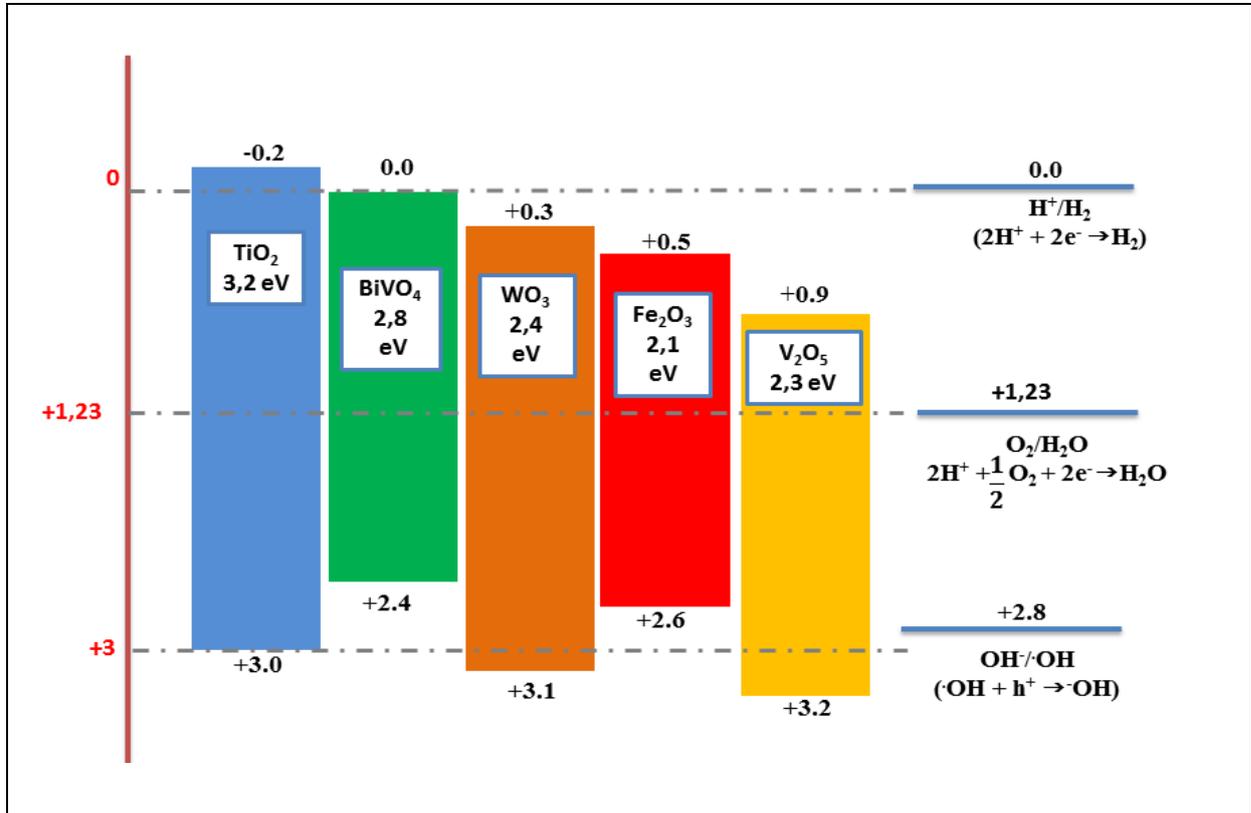
Desde o trabalho de Fujishima e Honda (1972) na oxidação fotoeletrocatalítica da água, muitos materiais têm sido amplamente estudados para a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, clivagem de água, fotorredução e íons de metais pesados, entre outras aplicações (SAKTHIVEL & KISCH, 2003; MOR *et al.*, 2006; SALVADOR, 2011; TADA *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011; YU & ZHANG, 2015). A escolha de um semicondutor adequado é fundamental para o desempenho eficiente da célula fotoeletroquímica.

As células fotoeletroquímicas são caracterizadas pela presença de dois componentes principais, conhecidos como eletrodos: o fotoanodo, local em que ocorre a oxidação, e o fotocátodo, onde acontece a redução (BOTT & PH, 1964).

O processo fotocatalítico trata-se da interação entre as partículas semicondutoras ativadas e as substâncias adsorvidas na superfície do semicondutor. Após a absorção da luz com energia radiante e simultânea aplicação de um potencial igual ao superior à faixa de *bandgap*, são geradas pares de cargas reativas (e^-/h^+) responsáveis pelas reações de oxirredução que acontecem na célula (LI & WU, 2015). Em resposta aos buracos fotogerados, a água sofre oxidação no semicondutor, e os elétrons fotogerados neste processo migram para o contra-eletródo por meio do circuito externo. Os cátions H^+ produzidos da oxidação da água difundem-se em direção ao contra-eletródo para sofrerem redução (BARSOUKOV & MACDONALD, 2007).

Para a clivagem da água em H_2 e O_2 , os semicondutores devem possuir uma energia de *bandgap* mínima de 1,23 eV, devido ao fato de que a energia mínima necessária para promover a clivagem fotocatalítica da água é de 1,23 eV a 25° C. Além disso, a energia de BV do semicondutor deve ser mais positiva que o potencial do par redox O_2/H_2O (1,23 eV *vs.* RHE) para que ocorra a evolução do O_2 , e a energia de BC do semicondutor deve ser mais negativa que o potencial redox H^+/H_2 (0 V *vs.* RHE) para a evolução do H_2 (LI & WU, 2015). A Figura 3.2 ilustra os níveis de BV e BC para alguns semicondutores do tipo-n, considerando RHE como padrão (LIANOS, 2017).

Figura 3.2 - Energia de bandgap, níveis de BC e BV para semicondutores do tipo-n usualmente empregados.



Fonte: o autor

No estudo de Grigioni *et al.*, (2015), foi observado um aumento de aproximadamente três vezes nos valores de densidades de fotocorrentes no potencial padrão de oxidação da água com a heterojunção WO₃/BiVO₄ em relação ao BiVO₄ puro. Neste trabalho, observa-se que a BC do WO₃ é mais positiva (0,42 V *vs* RHE) do que a BC do BiVO₄ (0 V *vs* RHE) (PARK *et al.*, 2013). O fato da BC do BiVO₄ estar acima da BC do WO₃ favorece a transferência dos elétrons fotogerados na BC do BiVO₄ para a BC do WO₃. Este mecanismo de transferência eletrônica entre bandas reduz o processo de recombinação elétron-buraco do BiVO₄, e o aumento da fotocorrente pode ser atribuído à maior geração de portadores de carga como uma consequência do alinhamento das bandas na heterojunção do semicondutor (LI *et al.*, 2008). Portanto, na escolha de semicondutores para obtenção de uma heterojunção eficaz, deve-se considerar a posição relativa da BC e BV dos materiais, sendo este, um requisito essencial.

Outra abordagem utilizada na síntese do BiVO₄ para melhorar a separação de pares gerados após a fotoindução do BiVO₄ é a dopagem do material com diferentes cátions.

No caso da dopagem, a concentração dos transportadores pode ser alterada dopando-se o material com pequenas quantidades de elementos que confirmam um acréscimo ao número de aceptores ou de doadores de elétrons. Na dopagem do BiVO_4 , a substituição isomórfica de 6 V^{5+} por 5 W^{6+} na estrutura do BiVO_4 pode melhorar significativamente sua eficiência para oxidação fotoeletrocatalítica da água (ZHAO *et al.*, 2010; PARK *et al.*, 2013).

Outro aspecto relevante abordado na síntese do BiVO_4 é o controle do pH e o uso de surfactantes. No trabalho de Wang *et al.* (2013), foi demonstrado que o uso de surfactante influencia significativamente na morfologia das partículas. Os autores reportaram que o emprego de surfactantes favoreceu a obtenção de filmes porosos, com grande área superficial. As microesferas obtidas foram de 1,5 μm de diâmetro. Este tipo de microestrutura proporcionou alta atividade fotocatalítica na fotodegradação de corantes. No trabalho de Jiang *et al.* (2012), os autores sintetizaram o BiVO_4 com diferentes morfologias apenas modificando o pH do meio e o tipo de surfactante. Os resultados mostraram que o pH e o surfactante tiveram uma grande influência na morfologia, como também na porosidade dos materiais sintetizados. As partículas esféricas de BiVO_4 com área superficial de 8,4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ apresentaram melhor desempenho fotocatalítico para a degradação do alaranjado de metila.

Além do emprego de heterojunções, substâncias dopantes, controle da morfologia, porosidade e pH na síntese do BiVO_4 , também é possível melhorar a atividade fotocatalítica modificando os filmes de BiVO_4 , revestindo-o com uma camada de um catalisador. Valores consideráveis de densidade de fotocorrente em baixos valores de potencial foram apontados nos trabalhos de Seabold & Choi (2012) e Kim & Choi (2014) em filmes de BiVO_4 modificados com catalisadores.

Neste trabalho, consideraram-se as posições favoráveis de BC e BV de um semicondutor a ser acoplado ao BiVO_4 para formação de uma heterojunção eficaz. Neste contexto, o pentóxido de vanádio (V_2O_5) apresenta-se como excelente material. No estudo de Sun *et al.* (2014), o V_2O_5 apresentou excelentes resultados, em especial, na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Estudos anteriores revelaram que o acoplamento de V_2O_5 com TiO_2 ou com o SnO_2 melhorou a eficiência fotocatalítica em comparação com a nanoestrutura do TiO_2 puro (SILVERSMIT *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2011).

Ao contrário do BiVO_4 , o V_2O_5 é um semicondutor raramente investigado em relação ao seu emprego em células fotoeletroquímicas. Apesar de apontado como um semicondutor de fraco desempenho fotoeletroquímico (GROMBONE *et al.*, 2016), o V_2O_5 apresenta baixa energia de bandgap, de 2,3 eV, o que possibilita a expansão da faixa de absorção do visível do material junto ao BiVO_4 . Além disso, o V_2O_5 já foi reportado

anteriormente como forte candidato como transportador de buracos eletrônicos em células orgânicas solares (TERÁN-ESCOBAR, *et al.*, 2013; RAFIQUE *et al.*, 2016). Dessa forma, ainda que essa heterojunção não tenha sido relatada previamente na literatura, espera-se que a junção do V_2O_5 ao $BiVO_4$ seja capaz de estender a faixa de absorção de luz e de melhorar a separação e transporte de cargas do semiconductor.

As cargas fotogeradas, elétrons e buracos eletrônicos, além da possibilidade de se separarem para participar das reações de redução e oxidação, também podem recombinar-se devido à cinética lenta de transferência dos buracos para oxidação da água ou condutividade eletrônica reduzida de alguns materiais semicondutores (SUN *et al.*, 2014). Para contornar esse problema, muitos estudos apontam diversas maneiras de melhorar as propriedades fotocatalíticas do material de interesse. Medidas como controle de morfologia, controle da área superficial, cristalinidade e espessura do filme, formação de heterojunções, dopagens e emprego de catalisadores, tem sido amplamente utilizados, obtendo resultados satisfatórios (PARK *et al.*, 2013).

3.4 O $BiVO_4$ como fotoanodo

A despeito da condição promissora das PEC's para aproveitamento da energia solar, produção de hidrogênio e emprego de rejeitos orgânicos, o principal obstáculo é sintetizar um material com propriedades fotovoltaicas eficientes para que esses dispositivos sejam viáveis comercialmente. Entre os fotoanodos capazes de absorver luz visível, os mais estudados para o emprego em células fotoeletroquímicas são: $\alpha-Fe_2O_3$ (YU *et al.*, 2015; ZANDI e HAMANN, 2015), WO_3 (BALANDEH *et al.*, 2015; ZHANG, J. *et al.*, 2015) e o $BiVO_4$ (PARK *et al.*, 2013; KIM, J. H. *et al.*, 2015; KIM, T. W. *et al.*, 2015; SINGH *et al.*, 2015).

O vanadato de bismuto ($BiVO_4$) é um semiconductor do tipo-n que pode ser excitado por radiação visível e ultravioleta, permitindo ampla absorção da radiação solar (WALSH *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2010), com boa perspectiva em decomposição de poluentes orgânicos (ALONSO *et al.*, 2009)

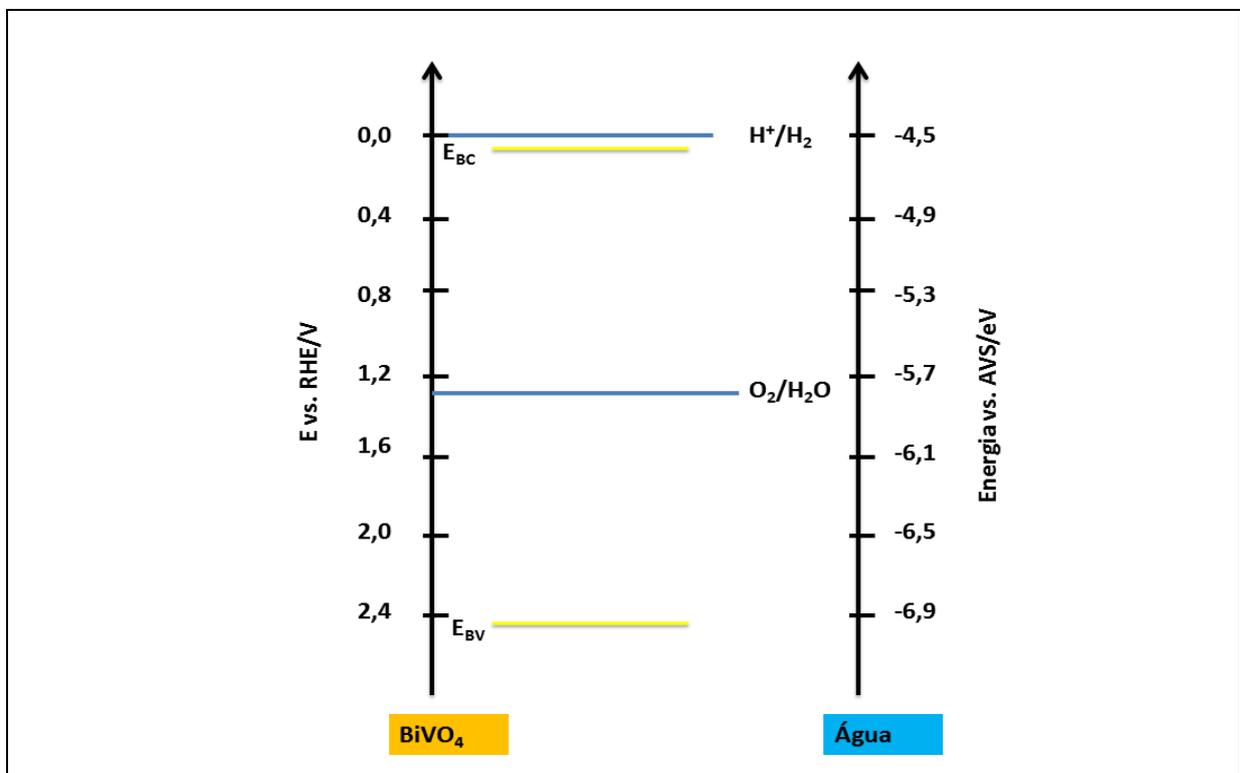
As propriedades fotocatalíticas do $BiVO_4$ foram relatadas pela primeira vez em 1998 (KUDO *et al.*, 1998) que observaram o desprendimento do O_2 gasoso em uma solução aquosa contendo íons de prata, sob incidência de luz. Desde então, o $BiVO_4$ como fotoanodo tem atraído atenção crescente no meio científico devido à suas propriedades eletroestáticas, condutividade e estabilidade em meio aquoso (LONG *et al.*, 2008), apresentando notoriedade e desempenho (ABDI & BERGLUND, 2017).

As propriedades fotocatalíticas do BiVO_4 estão diretamente relacionadas ao seu tipo de estrutura cristalina, o qual pode se apresentar em dois tipos: scheelita ou zircônia. A scheelita apresenta fases cristalinas do tipo monoclinica ou tetragonal, enquanto que o tipo de estrutura zircônia é tetragonal (PARK *et al.*, 2013).

A estrutura cristalina do tipo zircônia possui energia de *bandgap* em torno de 2,9 eV. Já a estrutura cristalina do tipo monoclinica possui uma energia de *bandgap* menor, em torno de 2,4 eV, favorecendo a absorção de energia solar na faixa do visível, apresentando maior eficiência fotocatalítica quando irradiado com luz (SILVA, 2012). A fase monoclinica do BiVO_4 é formada entre 400-600° C, com maior área superficial quando calcinado a 500° C (POOKMANEE, 2013).

A banda de valência do BiVO_4 está em posição favorável à oxidação da água e a sua banda de condução encontra-se bem próxima do potencial para evolução de H_2 (HUANG *et al.*, 2014). A Figura 3.3 ilustra o diagrama de bandas do BiVO_4 e do potencial de oxirredução da água.

Figura 3.3- Diagrama de bandas do BiVO_4 e o potencial de oxirredução da água.



Fonte: o autor

Embora o BiVO_4 possua propriedades desejáveis em semicondutores, a eficiência de conversão energética para este material puro ainda é limitada (HERNANDEZ *et al.*, 2015). A desvantagem em relação ao uso do BiVO_4 está em seu desempenho limitado e na baixa transferência das cargas fotogeradas da sua superfície para o eletrólito, resultando na recombinação dos pares fotogerados (ZHONG *et al.*, 2011; CAO *et al.*, 2013). A geração e a separação dos pares gerados após a absorção de luz, como também a eficiência na transferência vetorial dos portadores de carga fotoinduzidos são pré-requisitos essenciais para as reações fotocatalíticas (ZHANG *et al.*, 2012). As elevadas taxas de recombinação de cargas fotoinduzidas dificultam as aplicações práticas de vários semicondutores (SUN *et al.*, 2014).

Uma abordagem eficaz para melhorar a separação de pares gerados após a fotoindução do BiVO_4 seria o seu atrelamento a outro semicondutor (SU *et al.*, 2011). Em um sistema com estruturas de heterojunções, elétrons e lacunas podem ser gerados em ambos os semicondutores, de forma que os elétrons na BC de menor energia seriam transferidos para a BC de maior energia, e os buracos na BV de maior energia seriam transferidos para a BV de menor energia (BDJA, 1995). Neste caso, as reações de oxidação ou redução seriam intensificadas devido à melhora na seletividade e transferência de cargas (KRONAWITTER *et al.*, 2011).

O BiVO_4 acoplado a outro semicondutor tem revelado maiores atividades fotocatalíticas em comparação ao BiVO_4 puro (XU *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2016), demonstrando que os sistemas com heterojunções apresentam maior densidade de corrente, quando comparados com os compostos individuais, evidenciando o efeito sinérgico das heterojunções. Vários estudos relevantes utilizando o BiVO_4 como um dos componentes de heterojunções foram realizados, obtendo-se ótimos resultados, como: BiOI/BiVO_4 (YE *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2015), BiOCl/BiVO_4 (HE *et al.*, 2014), $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ (YE *et al.*, 2015; HAN *et al.*, 2013), NiO/BiVO_4 (XIE *et al.*, 2014), Si/BiVO_4 (YANG *et al.*, 2015), CuO/BiVO_4 (WANG *et al.*, 2014), $\text{Cu}_2\text{O/BiVO}_4$ (WANG *et al.*, 2013), $\text{Ag}_2\text{O/BiVO}_4$ (LI *et al.*, 2015) e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ (LONG *et al.*, 2008).

Na Tabela 3.1, relata-se os trabalhos de maior relevância utilizando o BiVO_4 como um dos componentes nas heterojunções.

Tabela 3.1 – Trabalhos relevantes com o fotoanodo BiVO₄, iluminados a 100 mW/cm²

Fotoanodo	Densidade de corrente em mA/cm ²	Referência
BiVO ₄ /CoOx	1,5 eV a 1,23 V vs. RHE	Zhong <i>et al.</i> (2015)
H:BiVO ₄	2,0 eV a 1,23 V vs. RHE	Wang <i>et al.</i> (2013)
Co-Pi / BiVO ₄ / ZnO	3,0 eV a 1,23 V vs. RHE	Moniz <i>et al.</i> (2014)
H:BiVO ₄ tratado a 400 °C com H ₂	3,31 eV a 1,6 V vs. RHE	Singh <i>et al.</i> (2015)
BiVO ₄ / NiO/NiOOH/CoOx	3,5 eV a 1,23 V vs. RHE	Zhong <i>et al.</i> (2015)
WO ₃ /BiVO ₄ - FeOOH/NiOOH	4,0 eV a 1,23 V vs. RHE	Shi <i>et al.</i> (2016)
BiVO ₄ com 3% Mo Mo-BiVO ₄ /CoCi	4,9 eV a 1,23 V vs. RHE	Kim J. H <i>et al.</i> (2015)
SiO _x /Pt/SnO ₂ – Mo:BiVO ₄	4,18 eV a 1,23 V vs. RHE	Qiu <i>et al.</i> (2016)
BiVO ₄ – FeOOH/NiOOH	5,0 eV a 1,23 V vs. RHE	Kim T. W. <i>et al.</i> (2015)
SiO _x /Pt/SnO ₂ – Mo:BiVO ₄ / Fe(Ni)OOH	5,82 eV a 1,23 V vs. RHE	Qiu <i>et al.</i> (2016)
WO ₃ –BiVO ₄ /CoPi	6,72 eV a 1,23 V vs. RHE	Pihosh <i>et al.</i> (2015)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Sínteses dos materiais em pó

Para a síntese dos fotoanodos, primeiramente, preparou-se os materiais utilizados, BiVO_4 e V_2O_5 , em forma de pó, para que depois de preparados, pudessem ser depositados em placas de vidro contendo material condutor (óxido de estanho dopado com flúor - FTO), por técnica de *drop coating*.

O preparo do BiVO_4 foi feito conforme reportado por Zhang *et al.*, (2006), a partir da mistura de duas soluções:

Solução A) - Foram pesados (1 mmol - 0,4850g) de nitrato de bismuto (III) pentahidratado - $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Neon, 98,79%) e (1,71 mmol - 0,5894g) de surfactante Lauril sulfato de sódio - $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ (Vetec, 90%) e ambos foram dissolvidos em uma solução de 10 mL de ácido nítrico - HNO_3 (4,0 mol.L⁻¹ - Neon, 65%).

Solução B) - Foram pesados (0,96 mmol - 0,1134 g) de metavanadato de amônio - NH_4VO_3 (Isifar, 99%) e (3% em mol - 0,009895g) de Tungstato de sódio di-hidratado - $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Isifar, 99%), e ambos foram dissolvidos em 10 mL de hidróxido de sódio NaOH (2,0 mol.L⁻¹ - Labsinth, 98%).

Posteriormente, as duas soluções foram misturadas e agitadas a temperatura ambiente por 30 minutos. Houve a formação de uma solução de coloração amarelada. Depois da agitação, ajustou-se o pH da solução resultante para 7 utilizando NaOH (2M - - Labsinth, 98%). A solução foi aquecida a 80° C em chapa aquecedora e sob agitação constante por 1 hora. A solução foi resfriada em temperatura ambiente.

Em seguida, a solução resultante foi centrifugada a 4000 rpm (centrífuga Excelsa II – FANEM), lavando-se com água destilada por 3 vezes e uma vez com álcool isopropílico (ACS – 99,5%). O sobrenadante foi descartado, e o material sólido e úmido de BiVO_4 foi posto em estufa em temperatura de 100° C para secagem durante 24 horas. Após a secagem, o sólido foi pulverizado em almofariz com pistilo de vidro e armazenado em microtubos com tampa (tipo eppendorf – 2 mL).

O V_2O_5 foi sintetizado a partir da decomposição térmica do NH_4VO_3 . Dessa forma, 70 mg de NH_4VO_3 foi colocada em cadinho de porcelana e levado à mufla em temperatura de 600° C por 6 horas. O pó inicialmente de coloração amarela claro, após o tempo de mufla, adquiriu coloração amarelo escuro, típico do V_2O_5 . O pó resultante foi pulverizado em almofariz com pistilo de vidro e armazenado em microtubo com tampa.

4.2 Preparo dos fotoanodos

Para efeito comparativo entre os materiais puros (W-BiVO_4 e V_2O_5) e suas combinações ($\text{W-BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$), foram preparados sete fotoanodos com diferentes deposições sob o substrato de FTO. Após o preparo, os fotoanodos foram levados à mufla, em temperatura de 450°C por um período de 2 horas. Antes da deposição dos filmes sobre FTO, a superfície do substrato foi limpa em um banho de ultrassom durante 15 minutos, utilizando acetona e etanol. Após o procedimento de limpeza, os substratos foram secos em mufla a 100°C durante 15 minutos. Foi delimitada uma área de 1 cm^2 no substrato de FTO para deposição das soluções de W-BiVO_4 e V_2O_5 .

Após o preparo dos fotoanodos (Figura 4.1), para realização dos testes fotoeletroquímicos, foi adicionada aos eletrodos produzidos uma fita de cobre, para que esta operasse como um contato metálico durante as medidas fotoeletroquímicas. As reações de fotólise a partir de solução aquosa foram conduzidas de maneira idêntica para cada material.

4.2.1 Fotoanodo “A” ($\text{FTO/W-BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$):

Foram pesados 2 mg de W-BiVO_4 e 2 mg de V_2O_5 . Cada material foi colocado em microtubo (tipo eppendorf) separados. Em cada microtubo foram adicionados 200 microlitros de álcool isopropílico, e em seguida, levados para o ultrassom de banho por um período de 2 horas. Após o tempo de dispersão, 30 microlitros de W-BiVO_4 foram gotejados em FTO previamente aquecido em chapa a 50°C , formando uma camada do filme de W-BiVO_4 sobre o condutor FTO. Após a secagem, foram gotejados 30 microlitros do V_2O_5 sobre o W-BiVO_4 . Dessa forma, camadas alternadas foram depositadas, até a completa deposição das soluções preparadas, resultando em várias heterojunções de $\text{W-BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, sendo neste semicondutor, a camada de W-BiVO_4 sobre o FTO.

4.2.2 Fotoanodo “B” ($\text{FTO/V}_2\text{O}_5/\text{W-BiVO}_4$)

O fotoanodo “B” foi preparado nas mesmas condições do fotoanodo “A”, porém, a primeira camada do material depositada sobre o FTO foi das partículas de V_2O_5 . Nesse fotoanodo, camadas alternadas de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{W-BiVO}_4$ foram depositadas, até a completa deposição das soluções preparadas, resultando em várias heterojunções, sendo neste semicondutor, a camada de V_2O_5 sobre o FTO.

4.2.3 Fotoanodo “C” (FTO/W-BiVO₄/V₂O₅)

Foram pesados 2 mg de W-BiVO₄ e 2 mg de V₂O₅. Cada material foi colocado em microtubo separados. Em cada microtubo foram adicionados 200 microlitros de álcool isopropílico, e em seguida, levados para o ultrassom de banho por um período de 2 horas. Após o tempo de ultrassom, 30 microlitros de W-BiVO₄ foram gotejados em FTO previamente aquecido em chapa a 50° C, formando uma camada do filme de W-BiVO₄ sobre o condutor FTO. Após a secagem, foram gotejados mais 30 microlitros de W-BiVO₄, e dessa forma, os 200 microlitros preparados foram depositados em gotas de 30 microlitros. Sobre o filme de W-BiVO₄ formado no FTO, foram gotejados 200 microlitros da solução de V₂O₅, sendo esta solução depositada em gotas de 30 em 30 microlitros, resultando em uma heterojunção de W-BiVO₄/V₂O₅ sobre o substrato FTO.

4.2.4 Fotoanodo “D” (FTO/V₂O₅/W-BiVO₄)

O fotoanodo “D” foi preparado como o fotoanodo “C”, porém, depositou-se primeiro no FTO o V₂O₅ (200 µL) em gotas de 30 microlitros. Sob o filme de V₂O₅ formado, depositou-se o W-BiVO₄, resultando em uma heterojunção de V₂O₅/W-BiVO₄ sobre o substrato FTO.

4.2.5 Fotoanodo “E” (W-BiVO₄ puro)

Foram pesados 4 mg de W-BiVO₄ e a este, foram adicionados 400 microlitros de álcool isopropílico. A solução permaneceu em ultrassom de banho por 2 horas, e em seguida, depositada em gotas de 30 microlitros sobre o filme de FTO, previamente aquecido em chapa a 50° C, até a completa deposição da solução preparada.

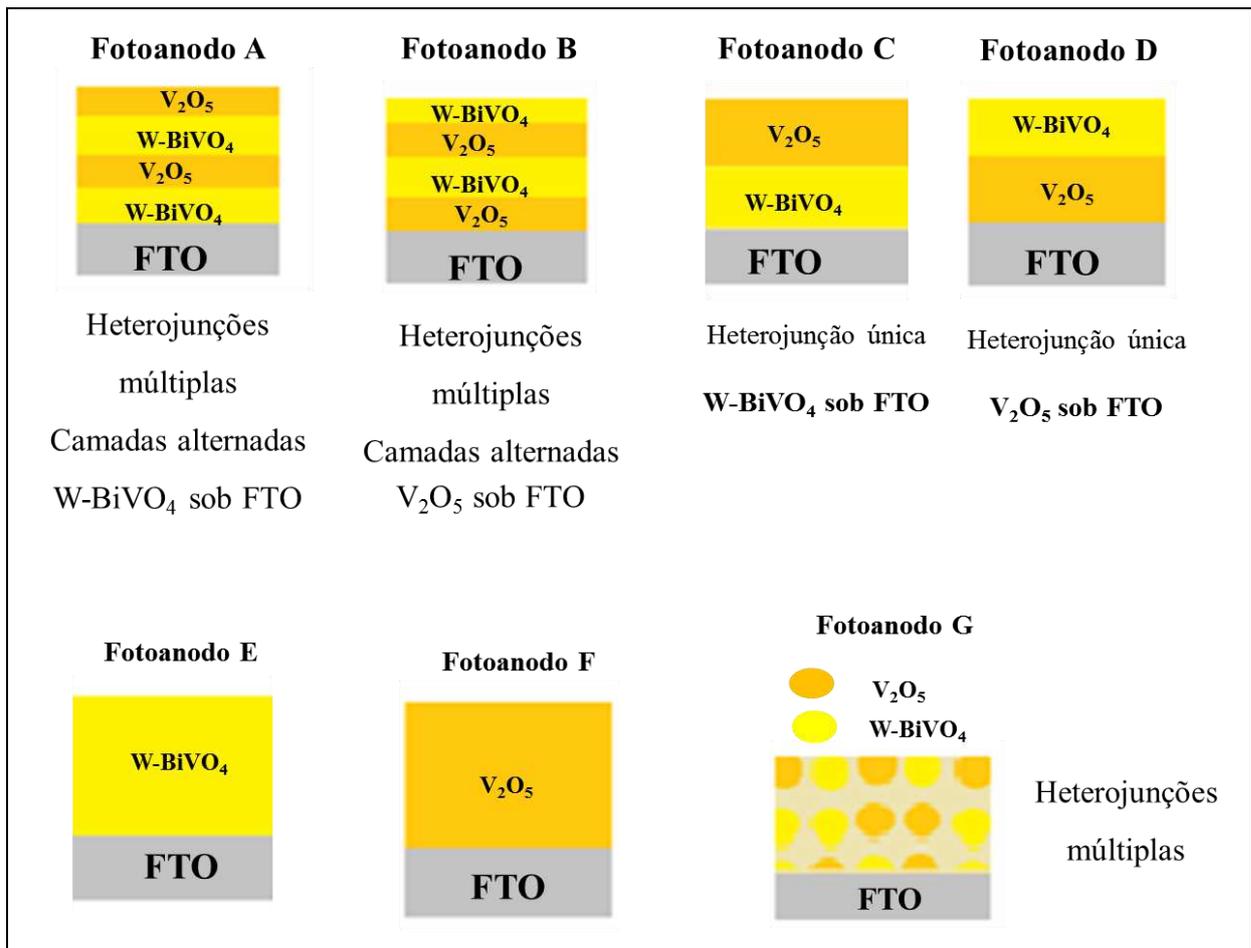
4.2.6 Fotoanodo “F” (V₂O₅ puro):

Foram pesados 4 mg de V₂O₅ e a este, foram adicionados 400 microlitros de álcool isopropílico. A solução permaneceu em ultrassom de banho por 2 horas, e em seguida, depositada em gotas de 30 microlitros sobre o filme de FTO, previamente aquecido em chapa a 50° C, até a completa deposição da solução preparada.

4.2.7 Fotoanodo “G” (Mistura dos materiais W-BiVO₄ e V₂O₅ em mesmo microtubo)

Foram pesados 2 mg de W-BiVO₄ e 2 mg de V₂O₅ e colocados no mesmo microtubo. Adicionou-se a estes materiais 400 microlitros de álcool isopropílico, e em seguida, a solução foi levada para o ultrassom de banho por um período de 2 horas. Após o tempo de ultrassom, depositou-se sobre o FTO previamente aquecido em chapa a 50° C, 400 microlitros da solução de W-BiVO₄ e V₂O₅, em gotas de 30 microlitros, formando um filme com várias heterojunções sobre o substrato FTO.

Figura 4.1 – Fotoanodos preparados com diferentes formas de deposição: Fotoanodos de W-BiVO₄/V₂O₅ com heterojunções múltiplas (A, B e G) sob o FTO; Fotoanodos de W-BiVO₄/V₂O₅, com heterojunções únicas (C e D) sob o FTO. Fotoanodos W-BiVO₄ (E) (estrutura única) e fotoanodo V₂O₅ (F) (estrutura única) sob FTO.



4.3 Caracterizações dos fotoeletrodos

A morfologia dos fotoeletrodos foi estudada através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), com microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20-SuperTwin FEI operado a 10 kv e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com microscópio (Hitachi TM - 300). Todas as medidas foram realizadas no centro de microscopia da UFMG.

A análise estrutural foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) utilizando o difratômetro XRD 6000, Shimadzu, com velocidade de varredura de 0,5 graus min^{-1} , a 40 kV, 200 mA e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os espectros de emissão de fotoluminescência foram registrados usando um espectrofotômetro de fluorescência (Fluoromax 4, Horiba Jobin Yvon, Kyoto, Japão) em uma faixa de comprimento de onda de 400-700 nm, com a amostra colocada no porta-amostras frontal. A estrutura eletrônica dos filmes foi determinada por medidas de Reflectância Difusa, utilizando o espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV 2700). As energias de *bandgap* do BiVO_4 e o V_2O_5 foram determinadas a partir do gráfico de Tauc, conforme Eq. 3.1:

Eq. 3.1

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{1239,8 \text{ (eV} \times \text{nm)}}{\lambda \text{ (nm)}}$$

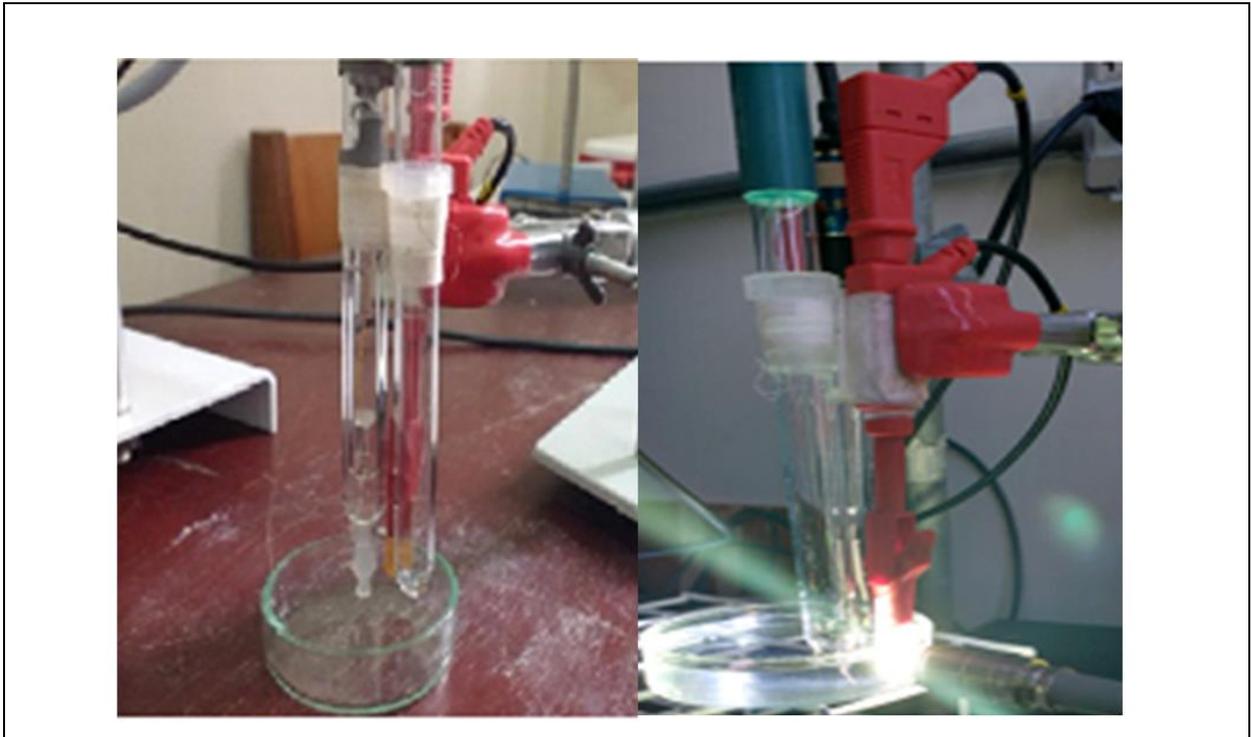
Onde h é a Constante de Planck, ν é a frequência da radiação, λ é o comprimento de onda da radiação, e o produto (constante de Planck x velocidade da luz) é igual a 1239,8. Os espectros são relatados em comprimento de onda da luz, ao invés de sua energia, de forma que a referida equação pode converter as unidades convencionais de onda (nm) em energia de banda (eV) (CHEN *et al.*, 2013).

4.4 Medidas fotoeletroquímicas

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado o potenciostato-galvanostato (AUTOLAB PGSTAT 128 N), compondo uma configuração de célula de três eletrodos (Figura 4.2). Foi utilizado um eletrodo de referência (Ag/AgCl - 3,0 M de KCl), um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho com área de irradiação de $0,5 \text{ cm}^2$, numa taxa de varredura de 20 mV s^{-1} . Utilizou-se uma solução aquosa de Na_2SO_4 a 0,5M, com pH 6,5

como eletrólito. Nos fotoanodos E, F e G foram feitos testes fotoeletroquímicos também em solução de Na_2SO_3 , pH 9,5, conservando as mesmas condições de célula e velocidade de varredura, com o objetivo de comparar as fotovoltagens geradas.

Figura 4.2 - Configuração de célula de três eletrodos: Eletrodo de referência (Ag/AgCl - 3,0 M de KCl), contra-eletrodo de platina e eletrodo de trabalho com área de irradiação de $0,5 \text{ cm}^2$. Taxa de varredura de 20 mV s^{-1}



Fonte: o autor

As curvas de fotocorrente vs. Potencial foram registradas no escuro e sob luz, com intensidade de 100 mW/cm^2 (fonte Xe - Xenolux 300, Confiance Medical, Rio de Janeiro, Brasil) usando um piranômetro (APG-MP-200). Os fotoanodos foram posicionados de forma a receber a luz no lado de trás do filme (FTO/Semicondutor). A equação de Nerst (Eq. 3.2) foi utilizada para a conversão do potencial obtido (vs. Ag/AgCl) em RHE.

Eq. 3.2

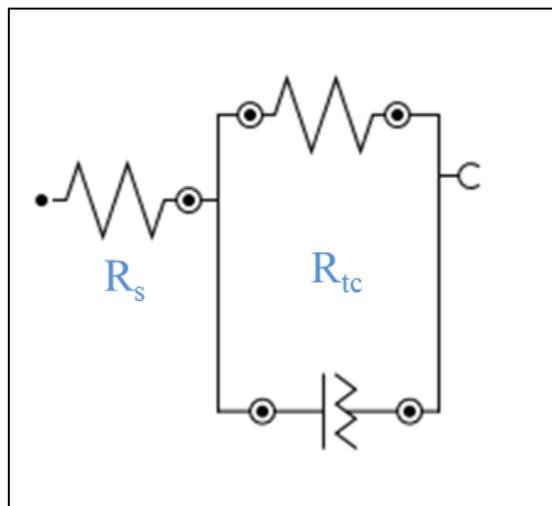
$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059 \times \text{pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} (3.0 \text{ M KCl}) = 0,197\text{V a } 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Os potenciais de circuito aberto (OCP - Open Circuit Potential) foram medidos por um período de 2700 segundos. Segundo Wolyneć (2003), OCP é o potencial assumido pelo eletrodo de trabalho quando a única reação influente sobre a dupla camada elétrica em sua superfície é a de oxirredução dos componentes do meio de imersão.

Para analisar a resistência de transferência de carga na superfície do material, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em Potentiostato-Galvanostato PGSTAT 128N AUTOLAB, equipado com o módulo FRA32 M. Os gráficos de Nyquist foram obtidos em 0,63 V versus Ag / AgCl (1,23V vs. RHE) com uma amplitude AC de 20 mV, na frequência de 100 Hz sob luz Xe com intensidade luminosa de 100 mW/cm^{-2} . Os espectros medidos foram ajustados usando o software NOVA 2.0. Os dados do EIE foram medidos usando uma configuração de célula de três eletrodos, sendo que o arco no diagrama de Nyquist indica a cinética de transferência de cargas no eletrodo de trabalho. No circuito *Randle* equivalente (Figura 4.3), R_s é a resistência da solução, Q_1 é o elemento de fase constante para a interface eletrólito/eletrodo, e R_{tc} é a resistência à transferência de cargas através da interface do eletrodo/eletrólito. Uma solução 0,5 M de Na_2SO_4 foi utilizada como eletrólito em todas as medidas eletroquímicas.

Figura 4.3 – Esquema do circuito equivalente Randle



O autor

Para se obter informações sobre os fatores relacionados à fotovoltagem, além da EIE, a equação de Mott-Schottky foi usada para avaliar o tipo de condutividade das heterojunções.

Os valores de capacitância foram obtidos na frequência de 100 Hz. De acordo com a equação de Mott–Schottky, uma relação linear de $1/C^2$ versus o potencial aplicado, nos mostra o potencial de flatband e tipo de condutividade do semiconductor, admitindo-se que toda carga presente na camada de depleção é proveniente dos doadores ionizados. Os espectros foram coletados por meio de um equipamento AUTOLAB (potenciostato–galvanostato PGSTAT 128 N) equipado com o módulo FRA32M e uma configuração de célula com três eletrodos, sendo este, um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3M), um fio de platina como contra-eletrodo e os eletrodos de trabalho, com área irradiada de $0,5 \text{ cm}^2$ por luz Xe (intensidade de luz de 100 mW cm^{-2}), aplicando potencial de $-0,6 \text{ V}$ a $+0,65 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl na faixa de frequência de 1 a 100 Hz. Os espectros medidos foram obtidos usando o software NOVA 2.0. A solução Na_2SO_4 0,5 M foi utilizada em todas as medidas eletroquímicas.

4.5 Síntese do cocatalisador

O cocatalisador foi preparado baseado no trabalho de Kim & Choi (2014), a partir da mistura de duas soluções:

Solução A – Sulfato de Ferro (II) e amônio hexahidratado - $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Foram pesados 3,92 g (0,1 mol) de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e dissolvidos em 100 mL de água destilada.

Solução B – Sulfato de níquel hexaidratado - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Foram pesados 2,62 g de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mol) e dissolvidos em 100 mL de água destilada. Uma solução de Hidróxido de sódio (NaOH) a 0,5 M foi utilizada para corrigir o pH da solução de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 7,0.

Procedimento: A fotodeposição do cocatalisador $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na superfície do W-BiVO₄/V₂O₅ foi feita utilizando o mesmo potenciostato dos testes anteriores (Galvanostato PGSTAT 128 N, equipado com o módulo FRA32M). A iluminação simulada foi de luz de LED branca (intensidade de luz de 5 mW cm^2), e configuração de três eletrodos (eletrodo de referência (Ag/AgCl - 3,0 M de KCl), contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho W-BiVO₄/V₂O₅)).

Os eletrodos foram mergulhados em solução de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sob leve agitação. Após aproximadamente um minuto, a voltagem foi estabilizada (0,29 V vs. Ag/AgCl) (3M KCl), que foi o potencial de circuito aberto do eletrodo de W-BiVO₄/V₂O₅ na solução de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no escuro. A voltagem observada foi aplicada para o procedimento de fotodeposição no eletrodo de trabalho W-BiVO₄/V₂O₅.

O tempo de fotodeposição a 0,29 V foi de 20 minutos (para deposição de uma carga total equivalente a 22,5 mC/cm²).

Durante a iluminação, os buracos gerados na banda de valência do W-BiVO₄/V₂O₅ foram usados para oxidar os íons Fe²⁺ aos íons Fe³⁺, que precipitam como FeOOH na superfície do eletrodo W-BiVO₄/V₂O₅ ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{h}^+ + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{FeOOH}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$) (KIM & CHOI, 2014). Após fotodeposição, uma eletrodeposição de FeOOH_(s) formado na solução foi realizada com um potencial de 1,2 V vs. Ag / AgCl (3 M KCl) durante 60 segundos no escuro, para que todo o FeOOH fosse depositado sobre a superfície W-BiVO₄/V₂O₅ exposta ao eletrólito.

Em seguida, o fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅/FeOOH foi mergulhado na solução NiSO₄.6H₂O (0,1 M) sob leve agitação. Após aproximadamente um minuto, a voltagem foi estabilizada (0,24 V vs. Ag/AgCl) (3M KCl), que foi o potencial de circuito aberto do eletrodo W-BiVO₄/V₂O₅/FeOOH na solução de NiSO₄.6H₂O (0,1 M) no escuro. A voltagem observada foi aplicada para o procedimento de fotodeposição.

O tempo de fotodeposição a 0,24 V foi de 10 minutos (para deposição de uma carga total equivalente a 11 mC/cm²).

Durante a iluminação, os buracos fotogerados oxidam Ni²⁺ em íons de Ni³⁺ que precipitam como NiOOH_(s) na superfície do eletrodo FTO/BiVO₄/V₂O₅/FeOOH ($\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{h}^+ + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{NiOOH}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$). Após fotodeposição, a eletrodeposição de NiOOH_(s) foi realizada na mesma solução, aplicando 1,2 V vs. Ag / AgCl (3M KCl) por 1 min no escuro (ZHANG *et al.*, 2013).

O desempenho fotoeletroquímico do fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅/FeOOH/NiOOH foi avaliado por medidas cronoamperométricas a 1,23 V RHE no escuro e sob iluminação, utilizando configuração de três eletrodos e potenciostato -galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128 N. A iluminação simulada foi de luz Xe com intensidade de 100 mW/ cm⁻², na parte traseira do filme. A área iluminada foi de 0,5 cm⁻², utilizando eletrólitos de Na₂SO₄ (0,5 M e pH= 7,0) e Na₂SO₃ (1 M e pH 9,0). As fotocorrentes foram monitoradas numa taxa de varredura de 20 mV/s⁻¹. Todas as medidas foram realizadas usando um eletrodo de referência Ag/AgCl (3M KCl), e os resultados apresentados contra o eletrodo de hidrogênio reversível.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações dos fotoanodos

5.1.1 Caracterização Morfológica

O tamanho e a morfologia das nanopartículas dos materiais estudados foram caracterizados através de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A imagem TEM de diferentes partes das Figuras 5.1 e 5.2 mostram claramente as interfaces de W-BiVO₄ monoclinico (Figura 5.1) e V₂O₅ ortorrômbico (Figura 5.2), com correspondentes espaçamentos d . As margens de $d = 0,33$ nm (Figura 5.1), combinam os planos cristalográficos (-121) do W-BiVO₄ monoclinico, enquanto as margens de $d = 0,18$ nm (Figura 5.2), combinam os planos cristalográficos (221) das nanopartículas ortorrômbicas de V₂O₅. Além disso, de acordo com as imagens TEM da Figura 5.3, pode-se observar a formação de diferentes aglomerações de nanopartículas formadas pela heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅, aparecendo como nanoflocos.

Na Figura 5.3, as margens da rede de $d = 0,46$ nm combinam com o plano cristalográfico (011) e $d = 0,33$ nm combina com o plano cristalográfico (-121), evidenciando duas aglomerações de nanopartículas formadas por W-BiVO₄ monoclinico, e a margem de rede $d = 0,28$ nm, combina com o plano cristalográfico (011), referente a V₂O₅ ortorrômbico. Ainda na Figura 5.3, foram observadas fronteiras distintas entre as unidades isoladas de nanopartículas V₂O₅ e W-BiVO₄, o que sugere que os nanobastões W-BiVO₄/V₂O₅ foram combinados com sucesso, obtendo-se uma microestrutura de heterojunção, formada de fato por dois tipos de nanocristalitos.

As análises de MEV para a heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅ pode ser observada na Figura 5.4. Observa-se que a formação da heterojunção ocorreu de maneira uniforme, em que as esferas do W-BiVO₄ se encontram aglomeradas sobre os bastões de V₂O₅. As partículas da heterojunção formada se encontram bem dispersas, cobrindo toda a superfície do FTO. A espessura do filme de W-BiVO₄ / V₂O₅ foi de cerca de 10 μ m.

Figura 5.1 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) do W-BiVO₄.

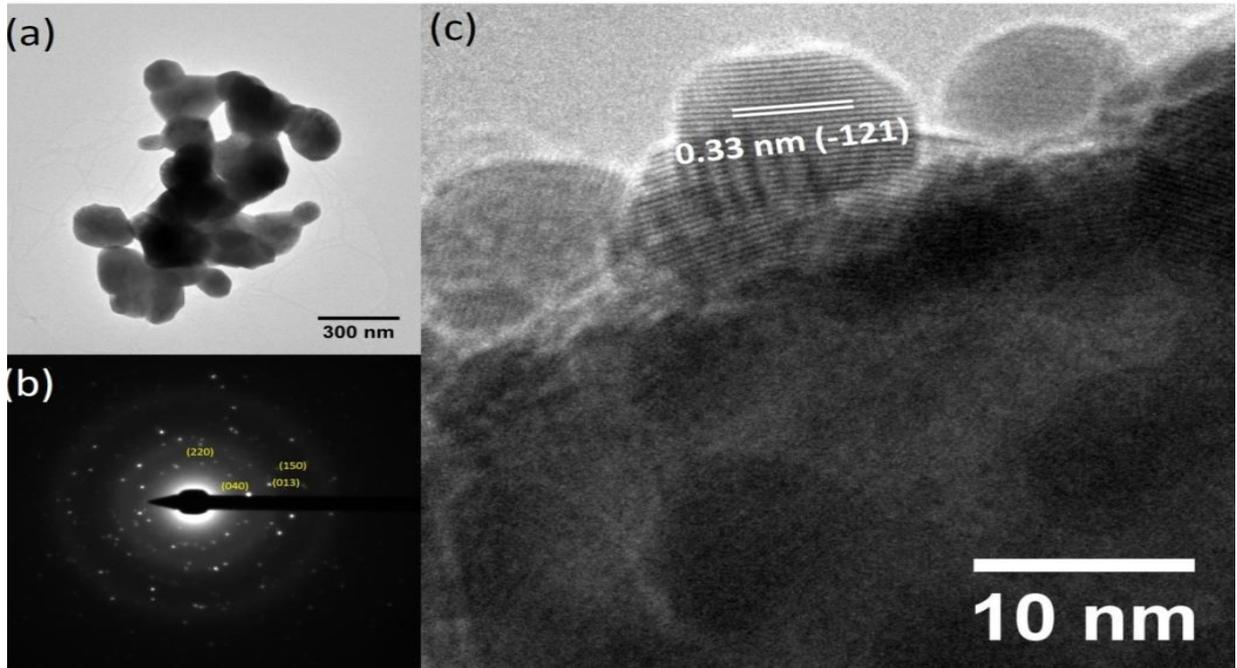


Figura 5.2 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) do V₂O₅.

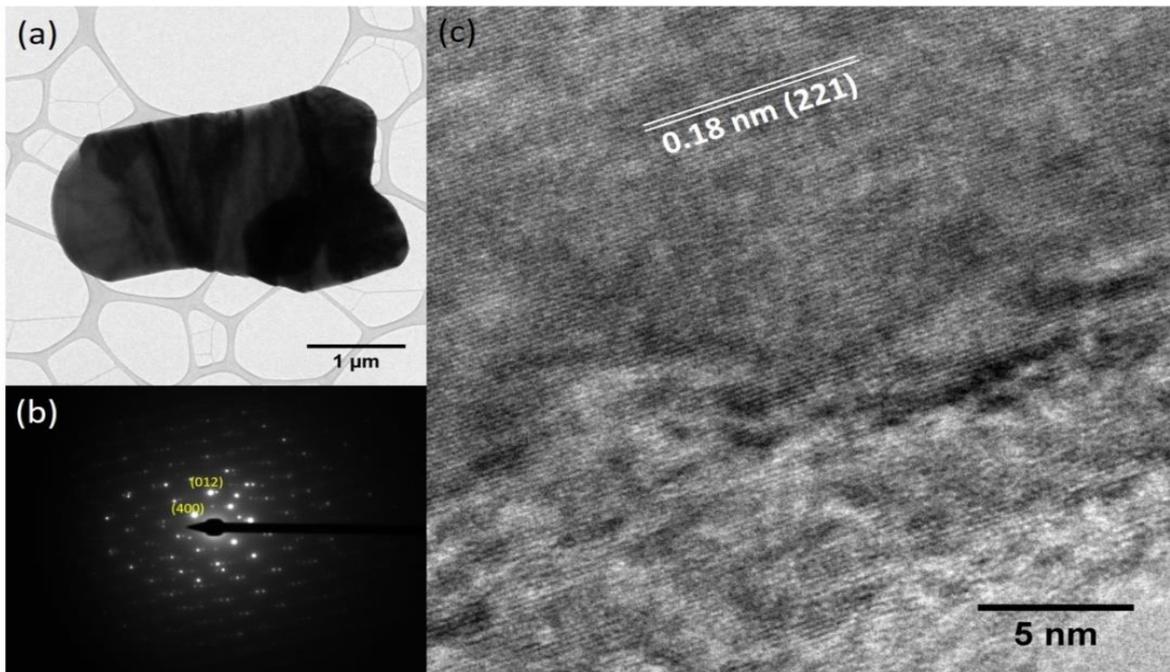


Figura 5.3 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) da Heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅

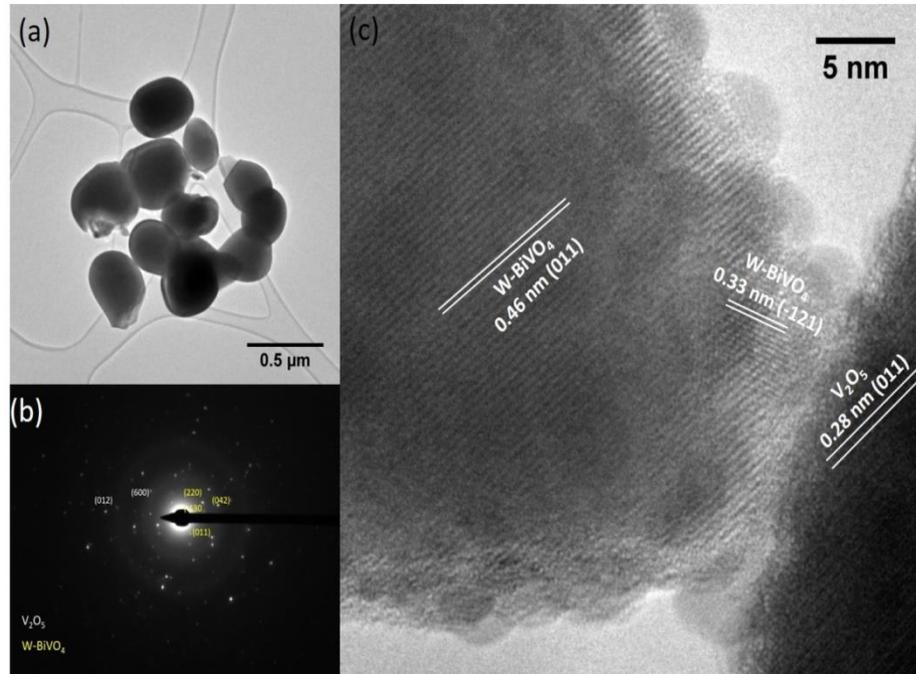
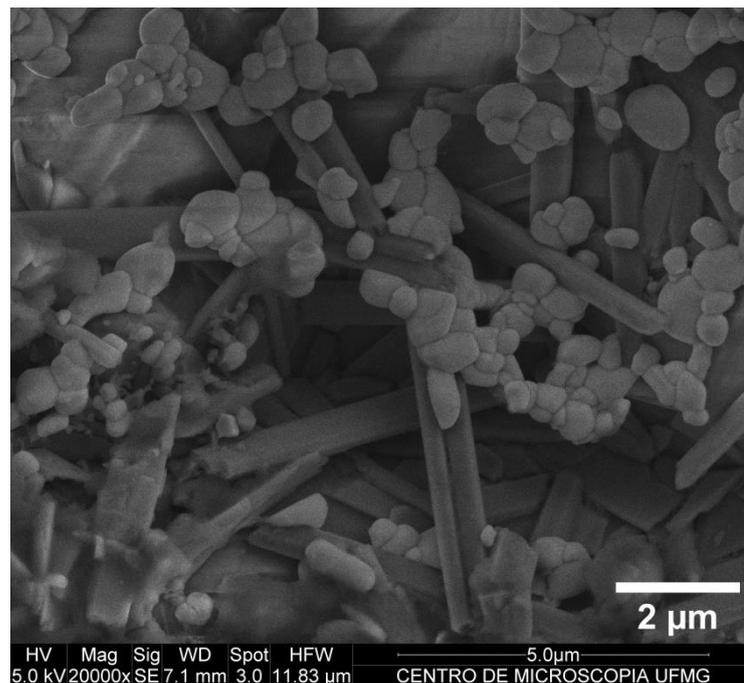


Figura 5.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅.



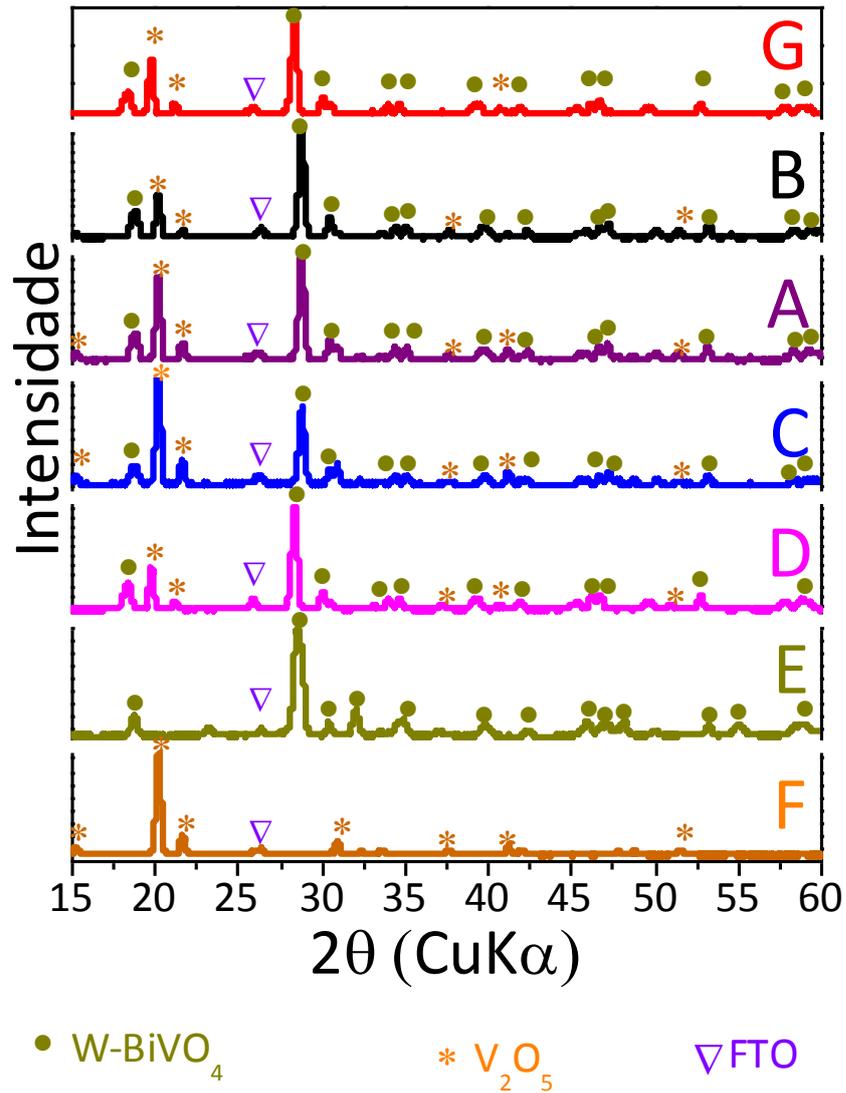
5.1.2 Caracterização estrutural dos fotoanodos

As análises de DRX (Figura 5.5) foram realizadas para identificar as fases cristalográficas presentes nos filmes. As análises qualitativas dos padrões DRX indicaram que as amostras são constituídas por BiVO_4 e V_2O_5 . Pode-se observar, além destas fases, reflexões do substrato condutor FTO.

A Figura 5.5 mostra os padrões DRX das amostras preparadas. Verifica-se que os picos característicos que aparecem em cada um dos sete padrões de DRX podem ser bem indexados com base na forma monoclinica do BiVO_4 (JCPDS N°. 14-0688) e no V_2O_5 ortorrômbico (JCPDS N°. 72-433), sugerindo que em cada amostra, tanto o BiVO_4 quanto V_2O_5 foi formado com uma boa cristalinidade.

Através da indexação dos padrões de difração do BiVO_4 , constatou-se que a maioria dos picos indexados estão associados principalmente com os planos cristalográficos da estrutura cristalina scheelita monoclinica, sendo esta a fase que possui atividade fotocatalítica na região do visível do espectro solar. O êxito da obtenção da fase scheelita monoclinica do BiVO_4 pode estar associado à temperatura de calcinação dos filmes, 450°C . A literatura reporta que a transição irreversível de zircônia tetragonal para scheelita monoclinica ocorre entre 350 a 400°C (BHATTACHARYA, 1997). Com base neste dado da literatura e o difratograma obtido, Figura 5.5, pode-se constatar que o BiVO_4 sintetizado possuía a fase cristalina scheelita monoclinica, sendo esta a fase desejada por possuir atividade fotocatalítica na região do visível.

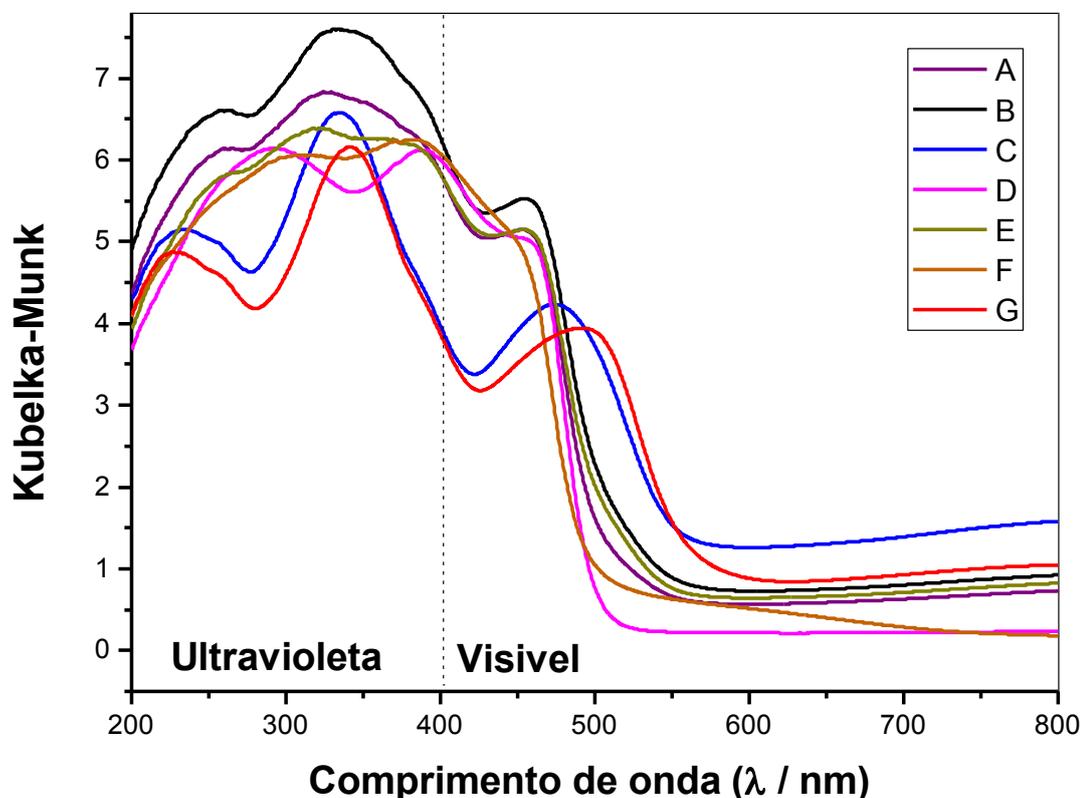
Figura 5.5 - Padrão de Difração de Raios-X dos fotoanodos puros (W-BiVO₄ (E) e V₂O₅ (F)) e suas diferentes heterojunções (A: Camadas alternadas W-BiVO₄/V₂O₅; B: Camadas alternadas V₂O₅/W-BiVO₄; C: Heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅; D: Heterojunção V₂O₅/W-BiVO₄ e G: Mistura de W-BiVO₄/V₂O₅ em mesmo tubo). As medições foram feitas diretamente nos semicondutores.



5.1.3 Caracterização Óptica

O comportamento óptico dos filmes foi estudado por Espectroscopia UV-*vis* no modo de Reflectância Difusa. A Figura 5.6 mostra através dos espectros obtidos que todos os filmes absorvem luz visível, sendo atrativo para aplicação em processos de conversão e armazenamento de energia solar. Pode-se observar que as bordas de absorção das heteroestruturas, principalmente das amostras C e G, estendem-se até o comprimento de onda visível de 590 nm, enquanto que nos materiais puros V_2O_5 e $W-BiVO_4$, o comprimento estendeu-se até aproximadamente 525 nm. Esta comparação sugere que a heterojunção $W-BiVO_4/V_2O_5$ melhora significativamente a absorção de luz visível.

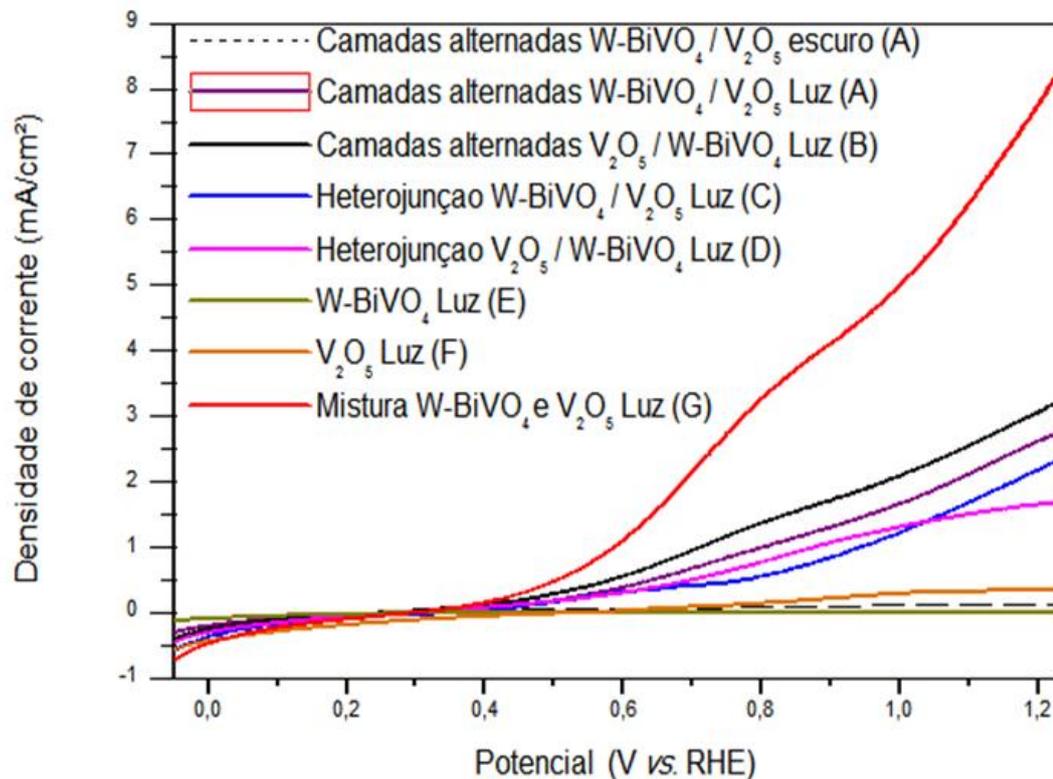
Figura 5.6 - Espectros UV-*Vis* por Reflectância Difusa dos fotoanodos produzidos (A: Camadas alternadas $W-BiVO_4/V_2O_5$; B: Camadas alternadas $V_2O_5/W-BiVO_4$; C: Heterojunção $W-BiVO_4/V_2O_5$; D: Heterojunção $V_2O_5/W-BiVO_4$; E: $W-BiVO_4$ puro; F: V_2O_5 puro e G: Mistura de $W-BiVO_4/V_2O_5$ em mesmo tubo).



5.2 Medidas fotoeletroquímicas de fotocorrente vs. Potencial

A fotoatividade de cada filme foi determinada medindo a densidade de fotocorrente gerada durante a oxidação da água à medida que a luz Xe irradiou os fotoanodos imersos em Na_2SO_4 0,5 M (pH 6,6). A Figura 5.7 apresenta as curvas de densidade de corrente para os filmes produzidos.

Figura 5.7 - Varredura de voltametria cíclica com três eletrodos (V vs. RHE) em solução de Na_2SO_4 a 0,5 M sob luz Xe dos fotoanodos.



O filme (A) mostra as curvas de densidade de fotocorrente no escuro e sob irradiação de luz, enquanto que os filmes (B à G) apresentam densidades de fotocorrentes somente sob luz, devido ao fato de que todas as amostras apresentaram baixas densidades de fotocorrente no escuro. Conforme Figura 5.7, sob a irradiação de luz e potencial aplicado, pode-se observar que a densidade de fotocorrente (a 1,23 V vs. RHE) foi significativa para todos os filmes com heterojunções formadas, sendo o fotoanodo “A” com densidade de fotocorrente de 2,7 mA/cm^2 , o fotoanodo “B” com 3,2 mA/cm^2 , o fotoanodo “C” com 2,3 mA/cm^2 , “D” com 1,7 mA/cm^2 e “G” com 8,26 mA/cm^2 .

Segundo Kronawitter *et al.*, (2011), a combinação de dois semicondutores altera estrutura eletrônica na interface entre os semicondutores, e desta forma, aumenta a absorção de luz e a separação das cargas, e conseqüentemente, melhora a cinética das reações fotoquímicas. Neste trabalho, foi proposto o acoplamento do W-BiVO₄ com o V₂O₅, sob a hipótese de que, devido ao nível de banda de condução do W-BiVO₄ ser mais negativo do que a banda de condução do V₂O₅, os elétrons excitados poderiam ser conduzidos da banda de condução do W-BiVO₄ para a banda de condução do V₂O₅, melhorando a separação das cargas nos semicondutores.

Com os resultados obtidos, pode-se observar a melhor densidade de fotocorrente para o fotoanodo “G”. No estudo desenvolvido por Tolod *et al.* (2017), resume-se os fotoanodos baseados em BiVO₄ produzidos até à data, exibindo os melhores desempenhos em termos de densidade de fotocorrente, sob iluminação numa intensidade de 100 mW / cm² e medição a cerca de 1,23 V em relação a RHE. O melhor fotoanodo relatado foi o WO₃/BiVO₄ com Co-Pi, sintetizado por Pihosh *et al.* 2015, no qual se obteve uma densidade de fotocorrente de 6,72 mA / cm² a 1,23 V vs. RHE.

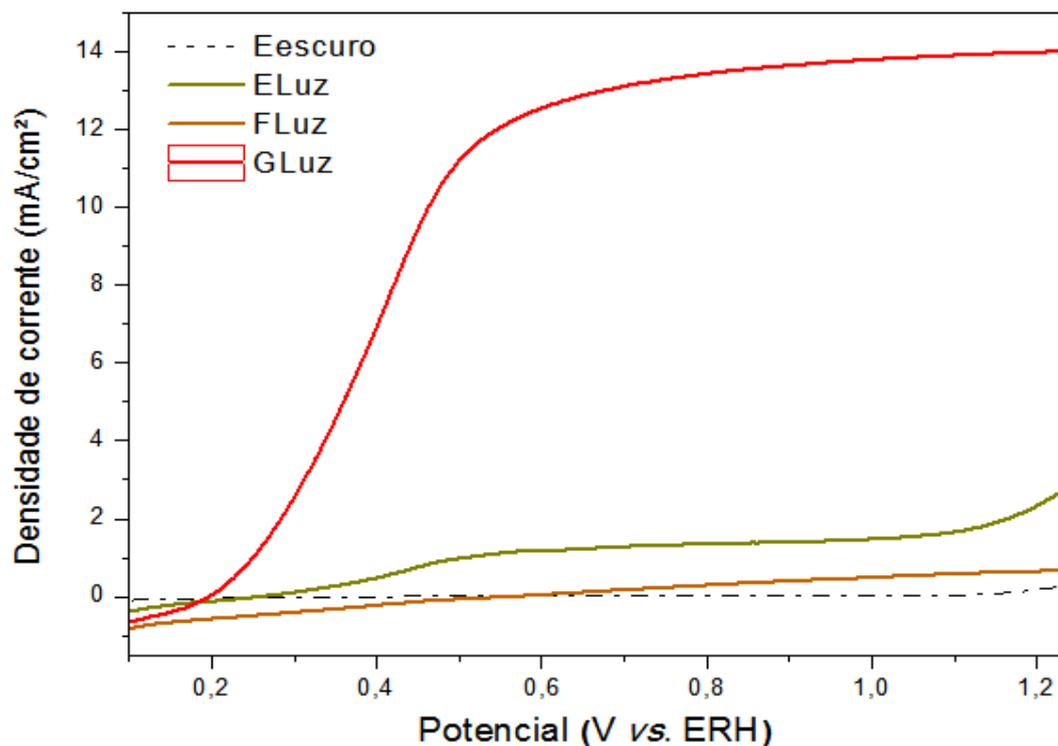
No presente estudo, utilizando os mesmos padrões (iluminação numa intensidade de 100 mW / cm² e medição a cerca de 1,23 V em relação a RHE), obteve-se uma densidade de corrente de 8,26 mA/cm², a maior reportada até a data para materiais à base de BiVO₄. Ainda na Figura 5.7, pode-se observar a baixa densidade de fotocorrente para os filmes de W-BiVO₄ puros e V₂O₅ puros, quando comparados com os filmes com heteroestruturas. O BiVO₄ tem uma fraca mobilidade de elétrons, perdendo facilmente a eficiência dos fótons e, conseqüentemente, elevada recombinação dos pares fotogerados (ZACHAU *et al.*, 2017). De acordo com Santos *et al.* (2016), o BiVO₄ acoplado a outro semiconductor tem revelado maiores atividades fotocatalíticas em comparação ao BiVO₄ puro, evidenciando o efeito sinérgico das heterojunções. Esse aumento da fotocorrente pode ser atribuído à maior geração de portadores de carga como uma consequência do alinhamento das bandas na heterojunção do semiconductor (LI *et al.*, 2008).

Outra comprovada estratégia utilizada neste estudo para melhorar a eficiência do BiVO₄ foi a dopagem, onde a concentração dos transportadores de carga pôde ser alterada, conferindo um acréscimo do número de doadores de elétrons livres, com a substituição isomórfica de V⁵⁺ por W⁶⁺ na estrutura do BiVO₄, aumentando a condutividade elétrica. Neste estudo, assim como a dopagem, o conceito de heterojunção foi comprovado ser uma excelente alternativa para projetar materiais com melhores propriedades fotocatalíticas.

As propriedades fotoeletrocatalíticas dos filmes também foi avaliada com solução eletrolítica de Na_2SO_3 a 1,0 M (Figura 5.8). Para esta análise, utilizaram-se os fotoanodos de W-BiVO_4 (E) e V_2O_5 (F) puros, e o fotoanodo G (Mistura de W-BiVO_4 e V_2O_5 em mesmo microtubo), devido ao fato deste fotoanodo ter obtido uma maior densidade de corrente no eletrólito Na_2SO_4 (Figura 5.7).

O sulfito possui rápida cinética de oxidação em comparação com a água (PARK *et al.*, 2013), tendo o seu potencial padrão necessário para a oxidação de 0,73 V vs RHE, menor em relação ao da água, 1,23 V vs. RHE. Devido à rápida cinética de oxidação do sulfito, pôde-se avaliar a eficiência fotoeletrocatalítica do eletrodo semicondutor através da diferença entre as curvas de densidade de corrente versus potencial, além da avaliação da existência de recombinação do par elétron-buraco na superfície do material semicondutor. Observa-se na Figura 5.8, que a densidade de corrente fotogeradas alcançou valores superiores para os semicondutores, quando estes foram testados em solução eletrolítica de sulfito a 1,0 molar, quando comparado com os testes feitos em solução eletrolítica de sulfato a 0,5 M, demonstrando a eficiência fotoeletrocatalítica dos semicondutores produzidos.

Figura 5.8 - Varredura de voltametria cíclica com três eletrodos (V vs. RHE) em solução de Na_2SO_3 a 1,0 M sob luz Xe dos fotoanodos W-BiVO_4 (E), V_2O_5 (F) e Mistura $\text{W-BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ (G)

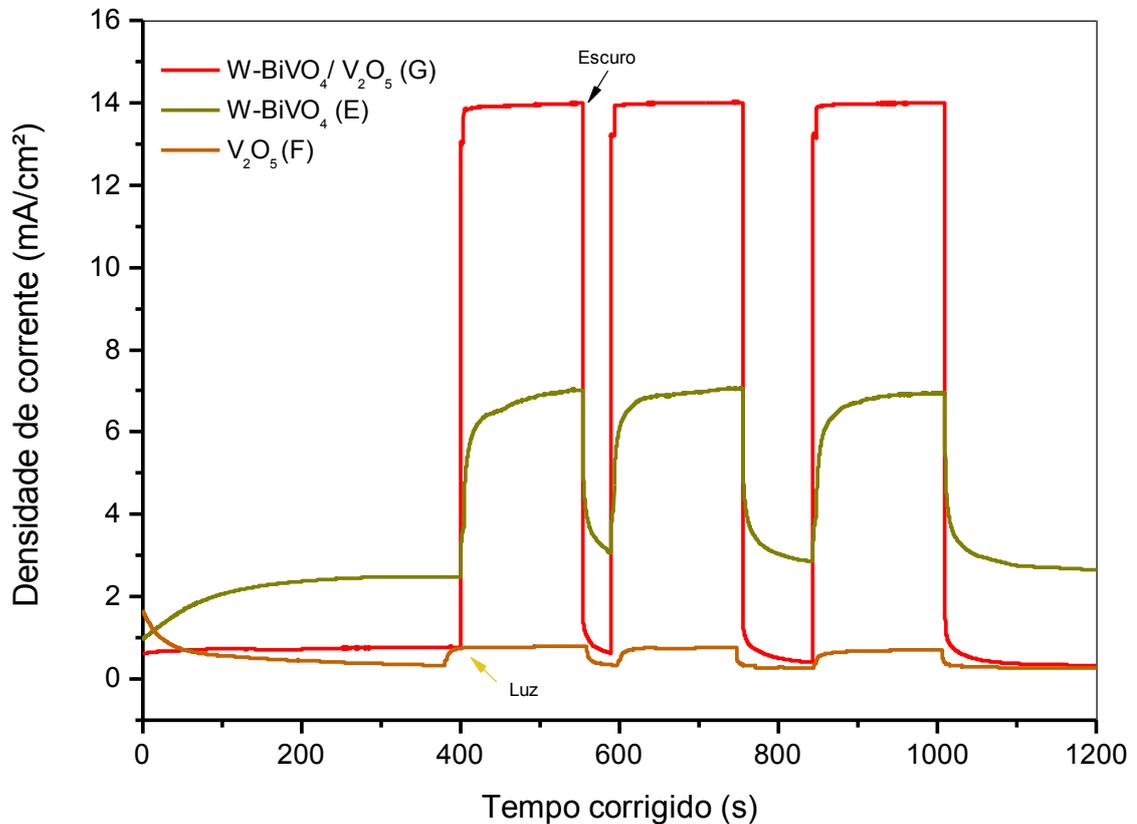


5.3 Medidas de transientes de fotocorrentes

Para obter-se uma compreensão qualitativa do comportamento da recombinação de cargas nos fotoanodos preparados, foi avaliado o decaimento do transiente de fotocorrente ocorrendo imediatamente após a iluminação.

Conforme a Figura 5.9, quando a luz foi ligada, observou-se um pico de fotocorrente com um potencial aplicado de 1,23 V vs. RHE devido à rápida geração de pares de elétrons (e^-)/buracos (h^+). Após a geração, estes pares tendem a recombinar-se rapidamente, causando a diminuição da fotocorrente com o tempo, e consequentemente, a diminuição da fotoatividade do fotoanodo. Segundo Zhang *et al.* 2012, a recombinação de cargas pode ser causada pelo acúmulo de elétrons no *bulk* ou pelo acúmulo de buracos na superfície dos fotoeletrodos, e uma taxa de recombinação mais lenta mostraria tempos de decaimento de transientes mais longos. Desta forma, comparando-se os fotoanodos W-BiVO₄ (E) e V₂O₅ (F) puros e o fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅ (mistura “G”) (Figura 5.9), podemos observar que a eficiência na prática para o W-BiVO₄ é baixa, devido às taxas de recombinação excessiva dos pares elétron–buracos fotogerados, fracas propriedades de transporte de cargas, e consequentemente, baixa cinética de oxidação da água. Para o V₂O₅ puro, observa-se também através da Figura 5.9, que a taxa de recombinação é alta. Porém, quando se combina estes dois semicondutores numa heterojunção, temos a taxa de recombinação mais baixa, como se observa para o fotoanodo G, indicando que a heterojunção foi benéfica. A alta densidade de fotocorrente observada no fotoanodo G pode ser atribuída à maior geração de portadores de carga devido à redução do processo de recombinação elétron-buraco, em consequência do alinhamento das bandas na heterojunção do semicondutor. O resultado observado no fotoanodo “G” mostra a eficiência do W-BiVO₄ quando acoplado a outro semicondutor com níveis de energia favoráveis como o V₂O₅.

Figura 5.9 - Decaimento de transiente de fotocorrente que ocorre imediatamente após a iluminação em um potencial aplicado de 1,23 V vs. RHE nos fotoanodos W-BiVO₄ (E), V₂O₅ (F), Mistura W-BiVO₄ e V₂O₅ (G).



Outra forma de se avaliar a eficiência de um material em termos de recombinação de pares de elétrons e buracos gerados é a caracterização por Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-*vis* no modo de fotoluminescência.

A fotoluminescência é uma técnica que envolve a medição e a distribuição de energia de fótons emitidos após a excitação óptica. Esta distribuição de energia é analisada para determinar as propriedades do material. Na fotoluminescência, o feixe incidente de luz penetra na superfície da amostra, sendo parcialmente absorvido em comprimentos de onda característicos, correspondentes a transições eletrônicas na amostra. Um espectrômetro coleta a luz transmitida e uma fração de seus fótons são reemitidos em vários ângulos (CHEN *et al.*, 2013).

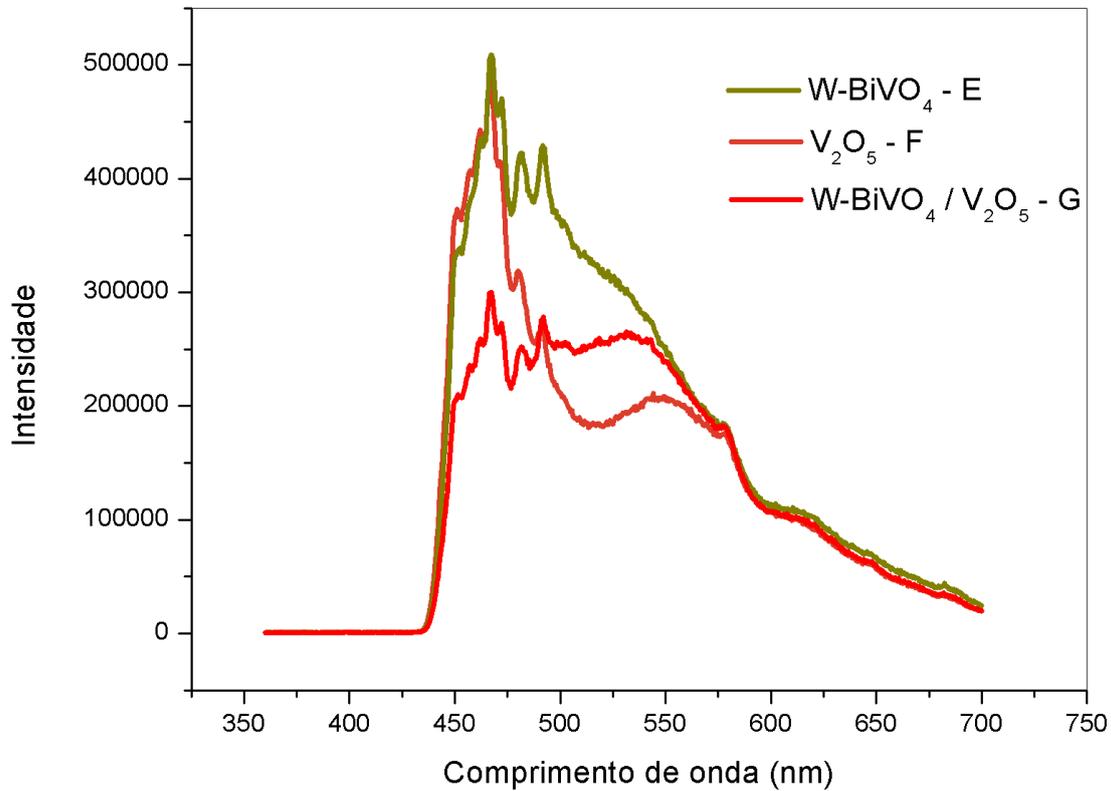
Esse feixe de luz incidente inicia a excitação na superfície da amostra da amostra, onde pares de elétrons e buracos são gerados. A fotoluminescência surge da recombinação

desses pares, no qual emitem fótons característicos do material, relativo à sua transição eletrônica, que são então detectados. A redução da intensidade de emissão é indicativa de uma diminuição na recombinação irradiada das cargas.

Na Figura 5.10, pode-se observar os picos de fotoluminescência das amostras W-BiVO₄ e V₂O₅ puros, e da amostra G, com heterojunção desses materiais. Os picos mais intensos de luminescência são observados nos materiais puros (W-BiVO₄ e V₂O₅), em torno de 460 nm, indicando a recombinação dos pares fotogerados na superfície de cada material. O menor pico observado da amostra G indica uma menor recombinação de pares fotogerados, e consequentemente, uma maior atividade fotocatalítica da heterojunção.

Como já demonstrado neste estudo em resultados anteriores (Figura 5.9), a amostra G obteve uma taxa de recombinação mais baixa em comparação com os componentes de sua heterojunção individual, justificando sua maior densidade de fotocorrente gerada em mA/cm². Dessa forma, pôde-se observar através dos testes fotoeletroquímicos da amostra G (Voltametria Cíclica em sulfato e sulfito, e Decaimento de transientes, Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, respectivamente), uma melhor atividade fotocatalítica e baixas taxas de recombinação em comparação com os componentes da heterojunção individuais, sendo estes resultados confirmados através da caracterização por Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-*vis* no modo de fotoluminescência, que demonstrou uma menor taxa de recombinação na heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅. Estes dados evidenciam efeito sinérgico da heterojunção formada, no qual o desempenho catalítico refletiu efetivamente a eficiência de separação do elétron/buraco fotogerados, e a vida útil dos transportadores de carga.

Figura 5.10 – Espectros de fotoluminescência de (E) W-BiVO₄ e (F) V₂O₅ puros e da heterojunção (G) W-BiVO₄/V₂O₅.



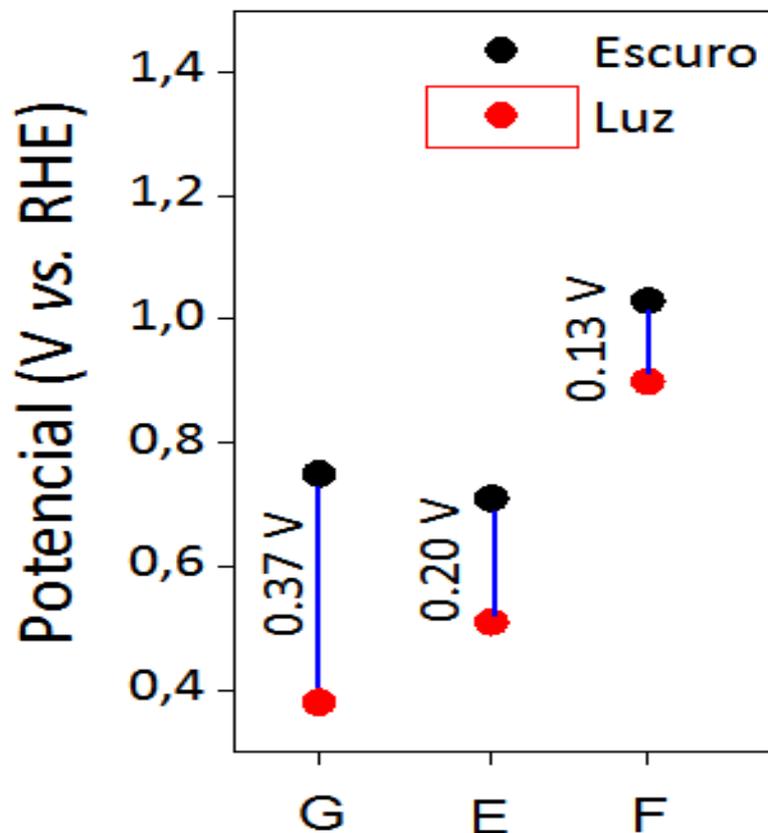
5.4 Medidas de potencial de circuito aberto (OCP)

Para avaliar a fotovoltagem produzida pela heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅ e dos materiais individuais (W-BiVO₄ e V₂O₅), medimos o potencial de circuito aberto (OCP) no escuro e sob luz visível. A diferença entre potenciais medidos na luz e no escuro indica os dados de fotovoltagem (V_{ph}) do material. Os fotoeletrodos foram analisados por um período de 2700 segundos, sendo os primeiros 900 segundos no escuro, seguidos de 900 segundos sob a incidência de luz e os últimos 900 segundos no escuro. A solução eletrolítica utilizada para estas análises fotoeletroquímicas foi o Na₂SO₄.

Conforme Figura 5.11, os fotoeletrodos W-BiVO₄ e V₂O₅ produziram fotovoltagens de 0,20 e 0,13 V respectivamente, enquanto que a heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅ (amostra G) produziu uma fotovoltagem mais significativa (0,37 V). Estes dados sugerem que a heterojunção

formada melhora os valores de fotovoltagens dos materiais. Vale ressaltar que, como na heterojunção formada pela amostra G, todas as outras amostras com heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅ obtiveram fotovoltagens e densidades de correntes superiores aos valores observados com os componentes da heterojunção individuais, indicando que a heterojunção mostra-se eficiente na separação de cargas fotogeradas e na melhora da densidade de fotocorrente alcançada.

Figura 5.11 – Potenciais de circuito aberto (OCP) medidos no escuro (preto) e sob iluminação (vermelho) para W-BiVO₄ (E), V₂O₅ (F) e W-BiVO₄/V₂O₅ (G).



5.5 Cinética de transferência de carga nos fotoanodos

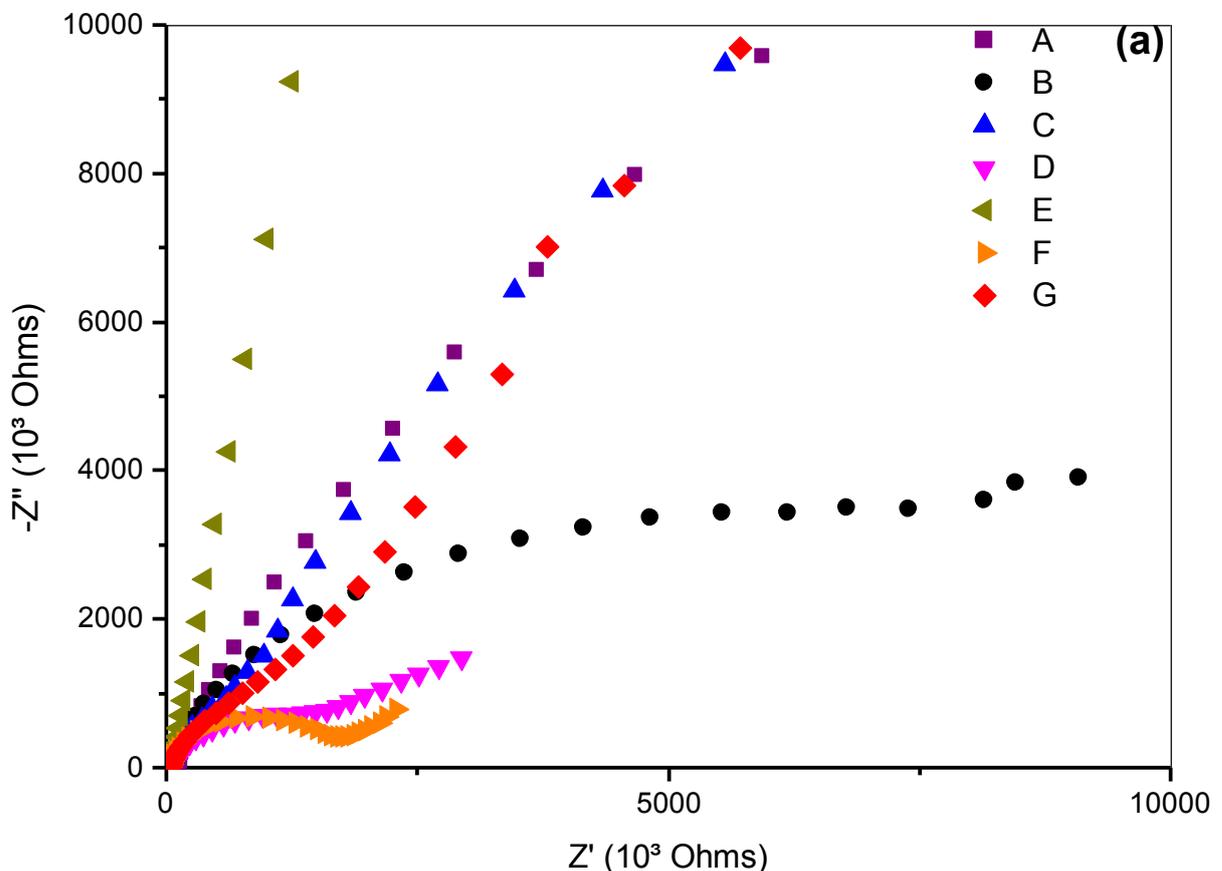
Com o objetivo de avaliar a ocorrência de mudanças nas propriedades elétricas como resistência a transferência de carga e capacitância dos filmes sintetizados, foi realizada medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os espectros foram obtidos

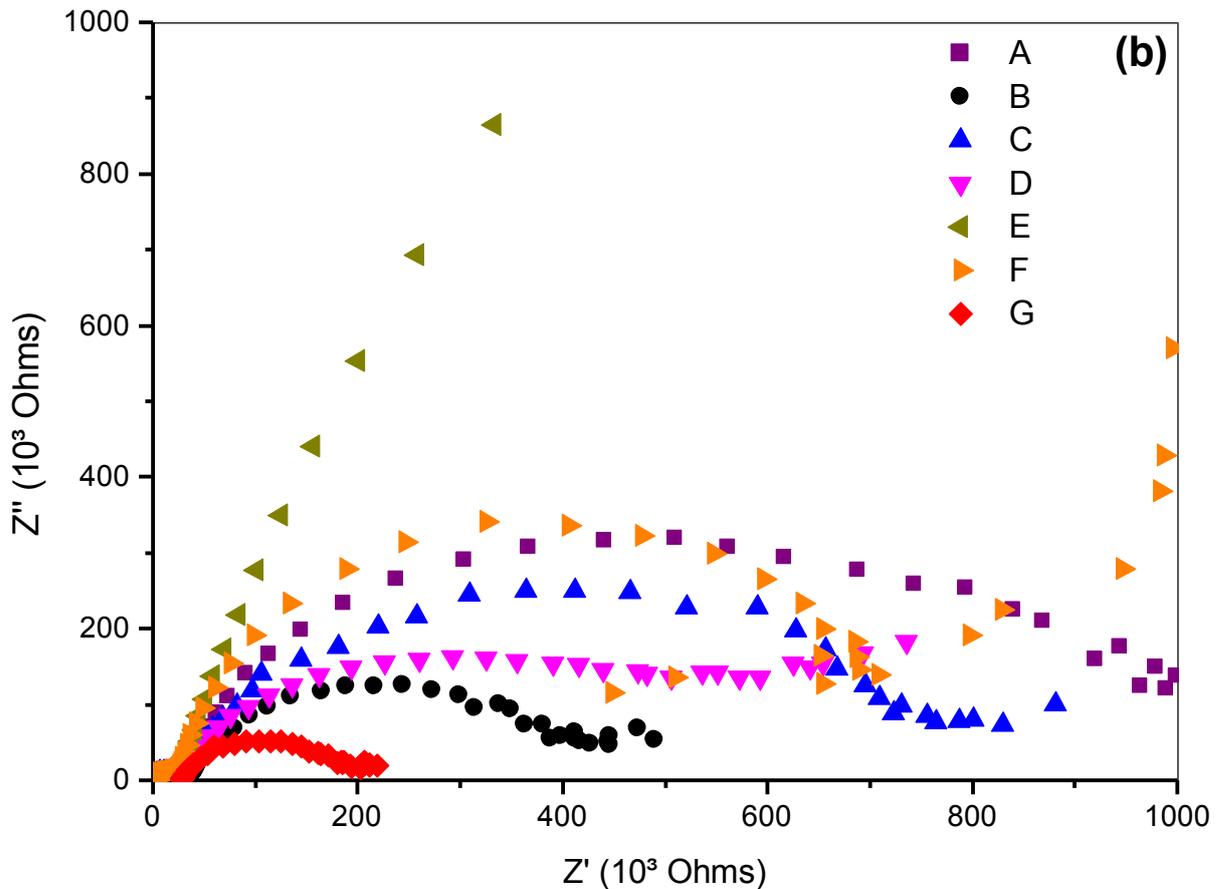
no escuro e no claro, polarizados a 0,61 V, com o eletrólito Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e com configuração de célula de três eletrodos para todos os filmes sintetizados.

Um sistema eletroquímico pode ser representado por um circuito equivalente, e a partir dos dados experimentais de impedância (Z) em diferentes frequências, pode-se obter os espectros de impedância, representados pelo diagrama de Nyquist. No circuito equivalente Randle, R_s é a resistência da solução, Q_1 é o elemento de fase constante para a interface eletrólito/eletrodo, e R_{tc} é a resistência à transferência de cargas através da interface do eletrodo/eletrólito (CHEN *et al.*, 2013).

Na Figura 5.12 são apresentados os diagramas de Nyquist para os filmes na ausência de luz (a) e na presença de luz de Xe (100 mW/cm^2) (b).

Figura 5.12 - Diagramas de Nyquist para os filmes no escuro (a) e na presença de luz (b), polarizado em 0,61 V em eletrólito Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e irradiância de 100 mW/cm^2 (A: Camadas alternadas W-BiVO₄/V₂O₅; B: Camadas alternadas V₂O₅/W-BiVO₄; C: Heterojunção única W-BiVO₄/V₂O₅; D: Heterojunção única V₂O₅/W-BiVO₄; E: W-BiVO₄ puro; F: V₂O₅ puro e G: Mistura W-BiVO₄ e V₂O₅ em mesmo microtubo).





A característica semicircular do diagrama de Nyquist define o processo de transferência de cargas, onde o diâmetro do semicírculo é igual à resistência de transferência de cargas (R_{tc}) na interface do eletrodo de trabalho/eletrólito. Em outras palavras, quanto menor o diâmetro, menor a resistência de transferências de cargas. Na Figura 5.12, os símbolos indicam os dados experimentais. Na Figura 5.12 (a), não é possível observar a definição do arco capacitivo. Esta condição indica que não ocorre reação, apenas o acúmulo de cargas na interface do semicondutor. Na Figura 5.12 (b), pode-se observar o aparecimento de características semicirculares da medição de EIS na presença de luz, sugerindo que houve resistência à transferência de cargas devido ao aumento da condutividade do semicondutor irradiado. Comparando os diferentes fotoanodos sintetizados, podemos observar um arco mais definido da amostra G, no qual se obteve a maior densidade de corrente ($8,2 \text{ mA/cm}^2$) entre os fotoanodos desse estudo, e entre outros relatados na literatura, sugerindo que a heterojunção $\text{W-BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, facilita a transferência de buracos induzidos por fótons para a solução eletrolítica. Na Tabela 5.1, podemos observar que a resistência à transferência de cargas foi

menor em todos os semicondutores irradiados, quando comparados com os materiais não irradiados, e que de modo geral, os semicondutores com menores valores de R_{ct} são os que obtiveram maior densidade de corrente em mA/cm^2).

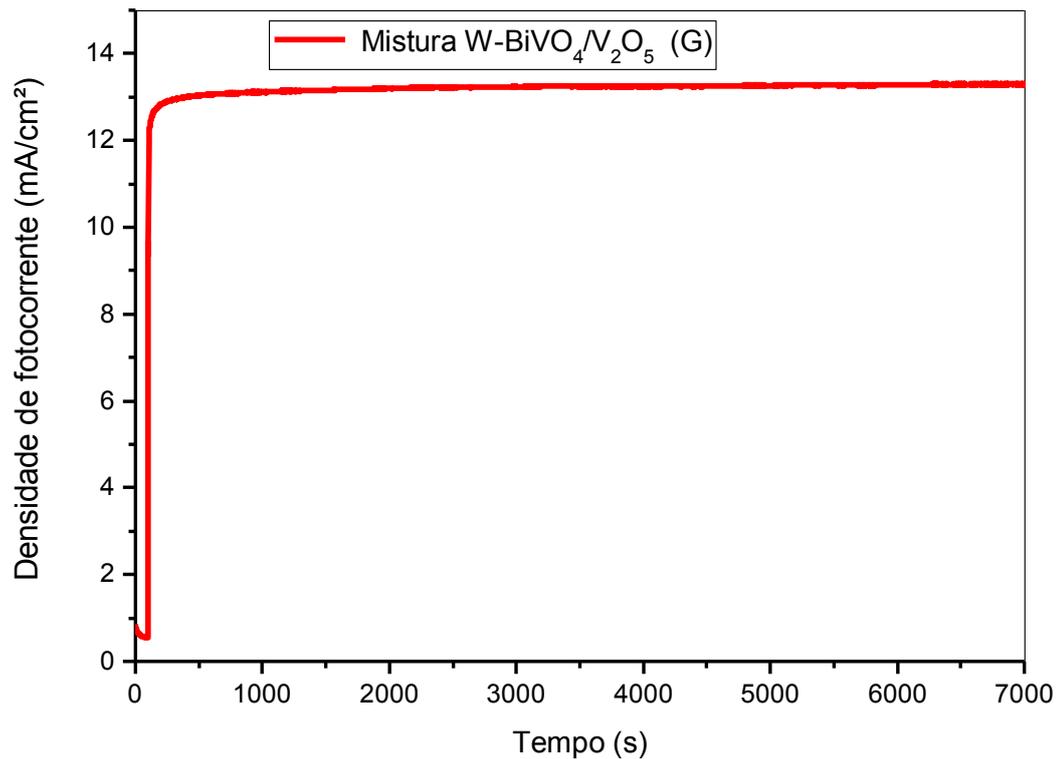
Tabela 5.1 – Valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) e densidade de corrente dos fotoanodos produzidos nos eletrólitos Na_2SO_4 e Na_2SO_3 .

Fotoanodo	Resistência/Escurto R_{ct} ($\text{k}\Omega$)	Resistência/Luz R_{ct} ($\text{k}\Omega$)	Densidade de corrente (mA/cm^2) em Na_2SO_4	Densidade de corrente (mA/cm^2) em Na_2SO_3
A	25,81	0,91	2,61	–
B	9,50	0,33	3,08	–
C	75,61	0,71	2,18	–
D	2,56	0,47	1,66	–
E	2720,00	23,85	0,20	1,20
F	1,65	0,69	0,30	0,50
G	56,50	0,17	8,22	14,06

Após determinar a fotoatividade de cada filme medindo a densidade de fotocorrente gerada em mA/cm^2 , e o estudo das taxas de recombinação pelos métodos de cronoamperometria e caracterização por espectroscopia UV-*vis*, todos os dados confirmam os valores obtidos pela amostra G, no qual obteve a menor taxa de recombinação entre os semicondutores estudados, e a melhor densidade de fotocorrente já relatada até o momento. Quanto à avaliação da cinética de transferência de cargas dos semicondutores, a amostra G apresentou a menor resistência de transferência de cargas entre os semicondutores estudados, confirmando o excelente resultado da heterojunção formada na amostra G para a clivagem da água. A fim de testar a estabilidade da amostra G, fez-se o teste de cronoamperometria da amostra por 2 horas, em potencial de 0,65 V vs. Ag/AgCl, sob iluminação de luz Xe (100 mW cm^2). Conforme Figura 5.13, pode-se observar que o fotoanodo produziu uma corrente estável por todo o período de tempo do teste, demonstrando que a heterojunção projetada

melhorou o desempenho fotocatalítico, aumentando os portadores de cargas fotoinduzidos através da separação de carga em suas múltiplas interfaces.

Figura 5.13 - Avaliação da fotoestabilidade do fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅ (G) por cronoamperometria em Na₂SO₃ 1 M (1,23 V vs. RHE).



5.6 Tipos de condutividade dos materiais estudados e cálculo das energias de banda plana dos semicondutores E e F.

Para determinar o tipo de condutividade dos materiais W-BiVO₄ e V₂O₅, determinou-se o Potencial de Banda Plana, utilizando as medidas de capacitância versus potencial aplicado, pela equação de *Mott-Schottky* (Eq. 4.1).

Eq. 4.1

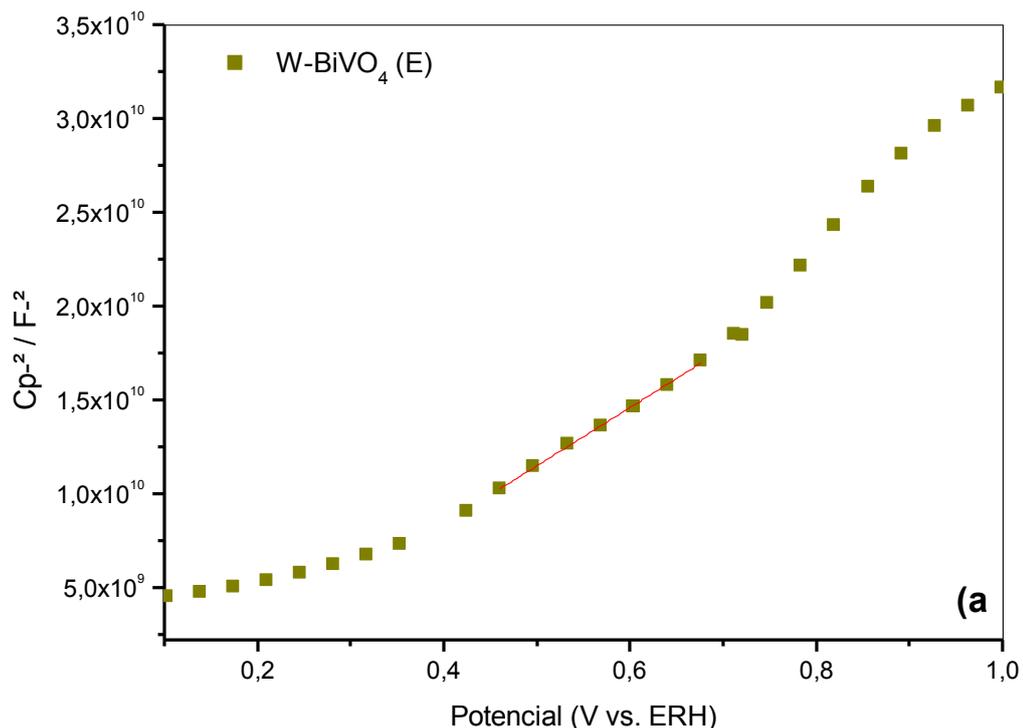
$$C_p^{-2} = (2/\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D) [(V - V_{fb} - (K_B T/e)]$$

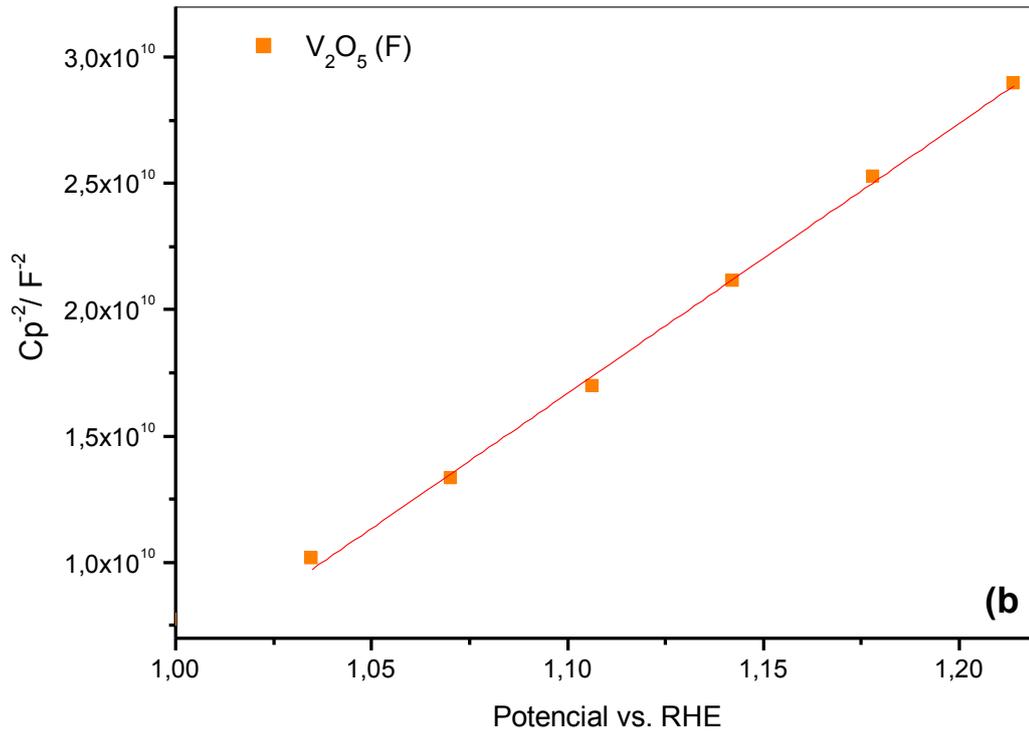
$$N_D = [1,41 \cdot 10^{32} (\text{cm F}^{-2} \text{V}^{-1})] / [\epsilon A^2 (\text{cm}^4) \beta (\text{F}^{-2} \text{V}^{-1})]$$

O inverso do quadrado da capacitância da camada da carga espacial (C_p)² em função do potencial aplicado é linear, e informa sobre o potencial de flatband e sobre o tipo de condutividade do material. Nesta equação, C_p é a capacitância da camada de carga espacial (semicondutor-eletrólito), V é o potencial aplicado, V_{fb} é o potencial de banda plana do semicondutor, ϵ_0 é a permissividade de um vácuo, ϵ é a constante dielétrica do material, N é o número de portadores, e é a carga eletrônica, k_B é a constante de Boltzmann, A é a área do eletrodo e T a temperatura absoluta (PANTOJA *et al.*, 2002; MAHÉ *et al.*, 2006).

Segundo Gamboa *et al.* (1999), a inclinação da reta positiva para *Mott-Schotky* corresponde à condutividade do tipo n, enquanto que a inclinação da reta negativa corresponde à condutividade tipo p. De acordo com a Figura 5.14 (a), sobre o tipo de condutividade do W-BiVO₄, o gráfico nos mostra uma linha reta com inclinação positiva, correspondendo às regiões de depleção típicas de semicondutores do tipo n. Sobre o tipo de condutividade do material V₂O₅ (Figura 5.14 (b)), pode-se observar através da reta de inclinação o mesmo comportamento observado para o material W-BiVO₄, indicando que ambos são semicondutores do tipo n. Os resultados observados, tanto pelos dados de Mott-Schotky, quanto pela inclinação assumida pelo material nos testes de Potenciometria (OCP), também indicaram a condutividade do tipo n para os semicondutores (W-BiVO₄ e V₂O₅).

Figura 5.14 - Gráficos de Mott-Schottky para os fotoanodos: a) W-BiVO₄ (E) e b) V₂O₅ (F), na frequência 100 Hz.

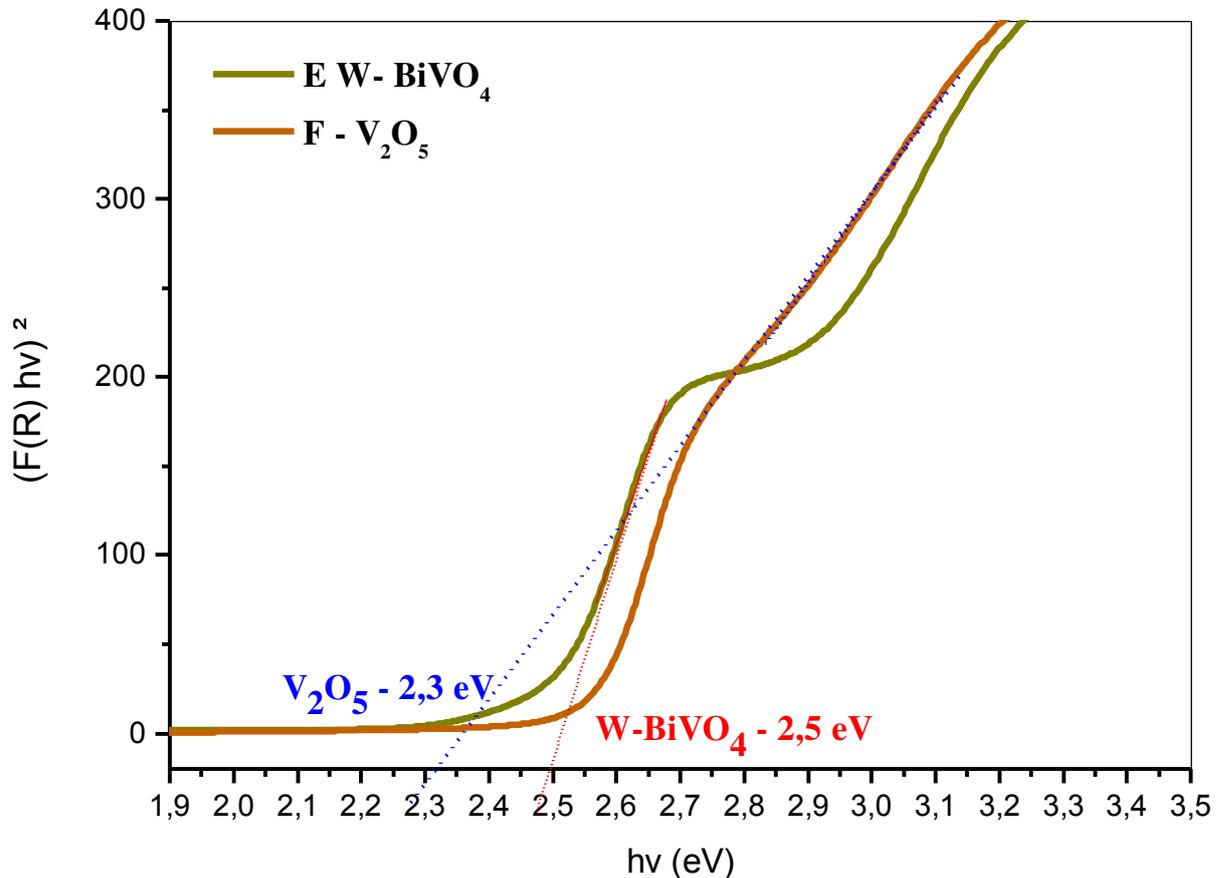




5.7 Mecanismos de transferência de carga

Para conhecer os mecanismos de transferência de cargas nos semicondutores, é necessário determinar a energia de *bandgap* dos componentes na heterojunção, e determinar as posições das bandas de energia. Segundo Chen e colaboradores (2013), O intervalo de banda eletrônico é definido como a diferença de energia entre o valor máximo de banda de valência e o mínimo de banda de condução. A espectroscopia UV-*vis* examina as transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução, estimando o intervalo de banda óptica, que é bem aproximado do intervalo de banda eletrônica. As propriedades ópticas das amostras preparadas foram avaliadas por espectroscopia de reflectância difusa UV-*vis* (Figura 5.15). Os *bandgaps* de V_2O_5 e W-BiVO₄ foram estimados em 2,3 e 2,5 eV, respectivamente, com base nos espectros UV-*vis* das amostras.

Figura 5.15. Energia de bandgap dos fotoanodos W-BiVO₄ (E) e V₂O₅ (F) calculada a partir do gráfico de Tauc

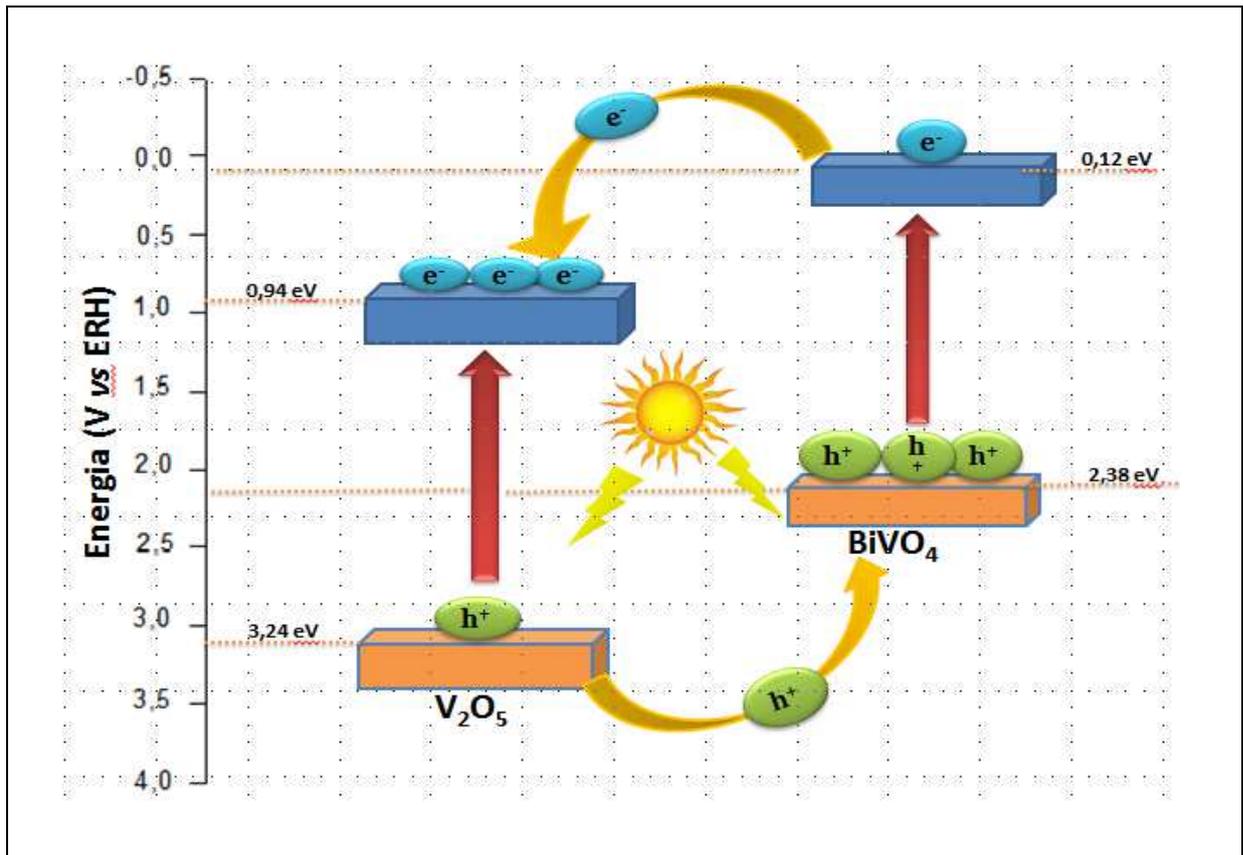


Com base nesses valores estimados de potenciais de *bandgap* óptico, e potencial de flatband calculados a partir da equação de *Mott-Schotky*, estimamos a energia da banda de valência e banda de condução do V₂O₅ e W-BiVO₄, e a partir dos dados calculados, construímos o diagrama de energia potencial (V vs. RHE) para os fotoanodos. As energias de banda de valência calculadas para W-BiVO₄ e V₂O₅ foram 2,38 e 3,24 eV respectivamente. Para as bandas de condução, as energias calculadas foram 0,12 eV para o W-BiVO₄ e 0,94 eV para o V₂O₅.

Conforme Figura 5.16, o diagrama elaborado apresenta a banda de condução do W-BiVO₄ acima da banda de condução do V₂O₅. Este estado termodinâmico favorece a injeção de elétrons fotogerados na banda de condução do W-BiVO₄ para a banda de condução do V₂O₅. Por outro lado, os buracos fotogerados na banda de valência do V₂O₅ (3,24 eV) migram para a banda de valência do W-BiVO₄ (2,38 eV). Os elétrons que migraram para a BC do

V_2O_5 devido à diferença de potencial são coletados pelo FTO, enquanto que os buracos fotogerados, seguem para a interface semiconductor/eletrólito para então oxidar as moléculas de água.

Figura 5.16 - Diagrama de energia obtido a partir dos dados do gráfico de Tauc



Fonte: O autor

O diagrama de energia obtido explica alguns resultados dos testes fotoeletroquímicos. Devido à posição do V_2O_5 em relação ao $W-BiVO_4$ facilita o transporte e separação de cargas devido a uma diferença de potencial em relação às bandas do $W-BiVO_4$. Dessa forma, as localizações de banda propiciam uma maior geração de corrente, e menor resistência à transferência de carga, como mostrado nos testes de voltametria e impedância para as heterojunções em relação aos outros materiais. Pelo diagrama pode-se inferir que a localização das bandas do V_2O_5 facilita essa separação e mobilidade, e assume-se como determinante para a geração de corrente.

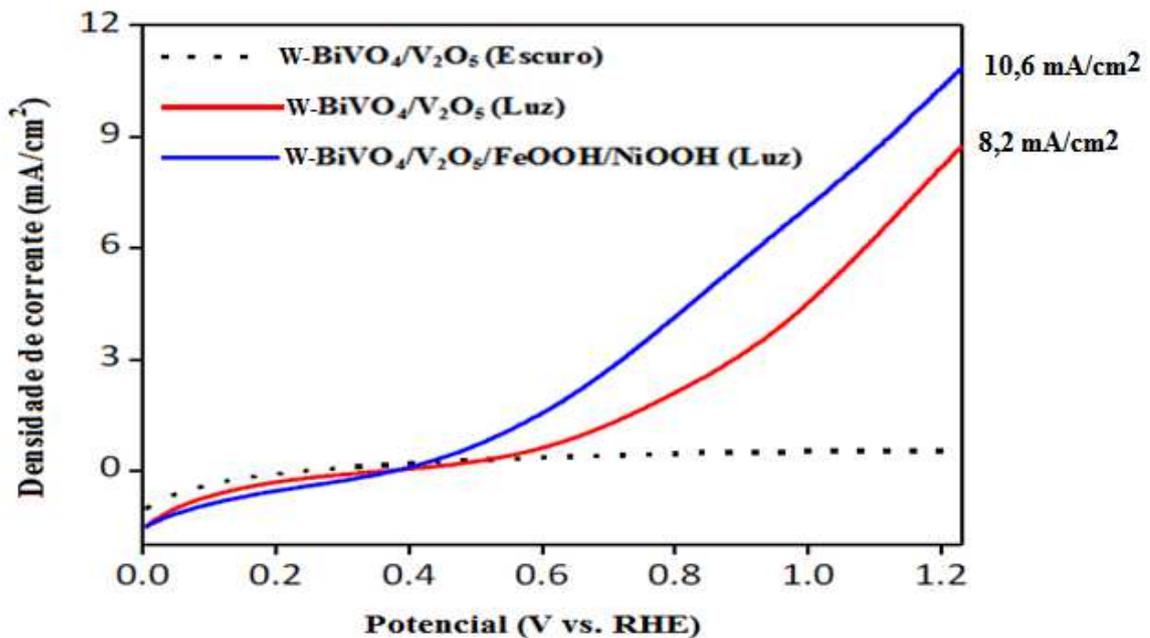
5.8 Testes com catalisador

A fim de contornar a limitação de baixa transferência superficial das cargas fotogeradas, relatos da literatura mostram que fotodeposição de catalisadores a base de FeOOH/NiOOH produzem melhoras significativas de atividade fotocatalítica (KIM & CHOI, 2014). Dessa forma, com o objetivo de melhorar a fotoatividade do filme W-BiVO₄/V₂O₅, foi depositado uma camada de catalisador FeOOH/NiOOH, obtendo resultados de densidade de fotocorrentes mais altas, quando comparadas ao filme sem a eletrodeposição do catalisador.

Os resultados são apresentados em Voltametria cíclica e Cronoamperometria a 1,23 V RHE, numa configuração de célula de três eletrodos, utilizando o Na₂SO₄ a 0,5 M como solução eletrolítica. Os fotoanodos foram iluminados na parte de trás do filme.

A Figura 5.17 apresenta os resultados do Voltamograma para as amostras com e sem catalisador FeOOH/NiOOH. A fotocorrente gerada pelo fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅/FeOOH/NiOOH mostrou que o catalisador teve efeito positivo, com densidade de corrente significativamente maior (10,65 mA/cm² em 1,23 eV) que o filme sem a eletrodeposição do catalisador (8,26 mA/cm² em 1,23 eV), resultando numa maior eficiência de transferência de carga.

Figura 5.17 – Curvas de potencial de corrente para o fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅ (Placa G) com e sem cocatalisador. Condições de medição: área ativa de 0,5 cm², eletrólito Na₂SO₄ 0,5 M (pH = 9). Fonte de luz: Lâmpada Xe (100 mW/cm²), taxa de varredura de 0 mV s⁻¹, com iluminação de fundo para ambos os fotoanodos.

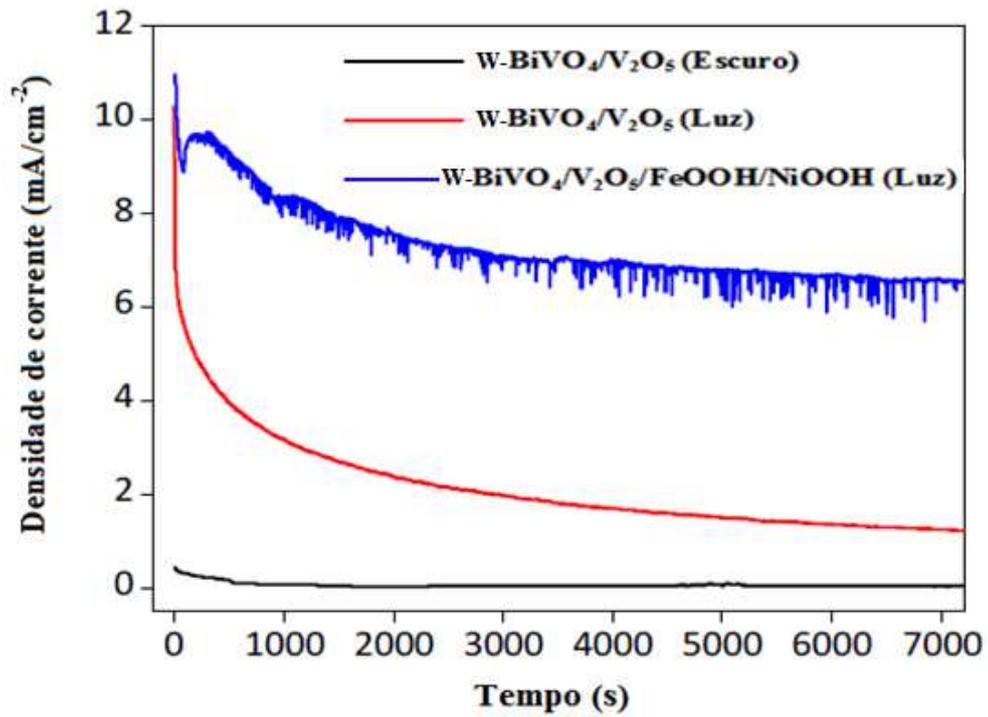


Para analisar a estabilidade do fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅/FeOOH/NiOOH, foi realizado teste de cronoamperometria (Figura 5.18) por um período de 2 horas.

Na análise da estabilidade do filme sem a adição do catalisador em solução eletrolítica de Na₂SO₃ (1,0 M), (Figura 5.13), observou-se que o fotoanodo se manteve estável.

A Figura 5.18 mostra que a eletrodeposição do catalisador sob o filme W-BiVO₄/V₂O₅ teve impacto favorável para melhoria de estabilidade do fotoanodo, mantendo-se em valores de corrente acima de 6.5 mA/cm² em solução eletrolítica de Na₂SO₄ mesmo após 8000 segundos de teste. Assim, os testes confirmam melhorias de estabilidade e indicam maior transferência de cargas superficial quando depositado o catalisador.

Figura 5.18 – Teste de estabilidade por medidas cronoamperométricas do fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅ (Placa G) com e sem adição do cocatalisador para oxidação da água em Na₂SO₄ 0,5 M a 1,23 V vs. RHE (pH=9) sob iluminação do lado traseiro do filme. A área exposta do fotoanodo foi de 0,25 cm²



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados neste trabalho indicaram que os semicondutores construídos por heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅ se apresentam como excelente alternativa para aplicação em fotoeletrocatalise e geração de energia limpa através da clivagem da água. Vale ressaltar que as técnicas utilizadas para o desenvolvimento dos materiais e a síntese dos semicondutores desse estudo, são econômicas e de fácil aplicabilidade.

A abordagem quanto à fotoatividade, o mecanismo e a cinética de transferência de cargas nos fotoanodos e a eficiência de conversão da luz em energia química, mostraram resultados bastante satisfatórios em todos os semicondutores produzidos a partir da dopagem e heterojunção dos materiais escolhidos para o estudo.

Até onde sabemos, a fotocorrente de 10.65 mA/cm² produzidas pelo fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅/FeOOH/NiOOH para oxidação em sulfato a 0.5 M são os maiores valores reportados para fotoanodos baseados em BiVO₄ neste potencial. Mesmo sem qualquer catalisador, o fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅ forneceu uma fotocorrente equivalente a 8,2 mA/cm² a 1,23 V (RHE) para oxidação da água, mais elevada do que a fotocorrente relatada na literatura com o mesmo potencial para o fotoeletrodo baseado em BiVO₄ de melhor desempenho.

Mesmo com esses excelentes resultados apresentados pelo fotoanodo W-BiVO₄/V₂O₅ com o catalisador, no teste de estabilidade de 2 horas de duração, a corrente caiu para 6,6 mA/cm², sugerindo que estudos adicionais seriam necessários para melhorar a eficiência da transferência de carga e, conseqüentemente, a estabilidade dos fotoanodos. Estes resultados promissores mostram um avanço significativo para o desenvolvimento de fotoanodos eficientes para dispositivos de separação de água PEC.

Perspectivas futuras deste trabalho incluem avaliação da eficiência da célula e busca por fotocátodos eficientes, visando melhor avaliação e maior consolidação a cerca do desempenho dessas células fotoeletroquímicas.

REFERÊNCIAS

ABDI, F. F.; BERGLUND, S. P. Recent Developments in Complex Metal Oxide Photoelectrodes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50 n. 19, p. 193002-193024, 2017.

AFONSO, R. *et al.* Photoelectroactivity of bismuth vanadate prepared by combustion synthesis: effect of different fuels and surfactants. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n.4, p. 726-733, 2014.

AGER, J. W. *et al.* Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 10, p. 2799–3050, 2015.

AHLUWALIA, R. K., & WANG, X. Direct hydrogen fuel cell systems for hybrid vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 139, p. 152–164, 2005.

ALONSO, M. D H. *et al.* Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. **Energy Environmental Science**, v.2, p. 1231-1257, 2009.

BALANDEH, M. *et al.* Quasi-1D hyperbranched WO₃ nanostructures for low-voltage photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 6110–6117, 2015.

BALAT, H.; KIRTAY, E.. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 35, p. 7416-7426, 2010.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy Theory, experimental, and Applications, 2 ed. In: John Wiley Sons, Hoboken, New Jersey. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 122 [595], 2007.

BHATTACHARYA, A. K.; MALLICK, K. K.; HARTRIDGE, A. Phase transition in BiVO₄. **Materials Letters**, v. 30, p. 7-13, 1997.

BEDJA, I.; KAMAT, P.V. Capped semiconductors colloids – synthesis and photoelectrochemical behavior of TiO₂-capped SnO₂ nanocrystallites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 22, p. 9182-9188, 1995.

BOTT, A. W. **Electrochemistry of Semiconductors**. In: Adrian W. Bott, Ph.D. Bioanalytical Systems, Inc. 2701 Kent Avenue West Lafayette, IN 47906-1382, v. 8, p. 136, 1964.

CAO, J. *et al.* Photoelectrochemical Properties of Nanomultiple. $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ pn Junction photoelectrodes. **Langmuir**, v. 29, n. 9, p. 3116–3124, 2013.

CHEN, Z; DINH, H. N.; MILLER, E. **Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols**. In: Chen. Z. *et al.* Springer Briefs in Energy-Verlag New York. v. 25, n. 1, 126 p. 2191-5520, 2013.

COELHO, D. **Utilização da eletrodeposição em regime de subtensão na dopagem de filmes semicondutores eletrodepositados de selênio**. 2015. p. 151, Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química - Instituto de Química de São Carlos - USP. São Carlos, 23/01/2015.

COSTA, S. *et al.* Integrating health on air quality assessment--review report on health risks of two major European outdoor air pollutants: PM and NO . **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B. Critical Review**, v. 17, n. 6, p. :307-40, 2014

EDA, S. I.; FUJISHIMA, M.; TADA, H. Low temperature-synthesis of BiVO_4 nanorods using polyethylene glycol as a soft template and the visiblelight-activity for copper acetylacetonate decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 288-293, 2012.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2017**: Ano base 2016 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2017. Disponível em: < <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Balanco-Energetico-Nacional-2017>>. Acesso em: nov. 2017.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GAHLEITNER, G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 5, p. 2039-2061, 2013.

GAMBOA, S. *et al.* A CdTe/PMeT photovoltaic structure formed by electrodeposition and processing. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 59, p. 115- 124, 1999.

GORE, A. **Nossa escolha: um plano para solucionar a crise climática**. 1 ed. In: Our choice: a plan to solve the climate crisis. Barueri, São Paulo, Manole, v.1, p. 416, 2010.

GRIGIONI, I. et al. Dynamics of photogenerated charge carriers in $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction photoanodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 136, p. 20792-20800, 2015.

GROMBONI, M.F. *et al.* Photoanodes on titanium substrates: one-step deposited BiVO_4 versus two-step nano- V_2O_5 films impregnated with Bi^{3+} . **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, p. 273-283, 2016.

HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3242-3245, 2010.

HAN, M. *et al.* $m\text{-BiVO}_4/\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ core-shell p-n heterogeneous nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic performance. **RCS Advances**, v. 3, n. 47, p. 24964-24970, 2013.

HE, H. *et al.* Synthesis of BiVO_4 nanoflake array films for photoelectrochemical water oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 24, p. 9371-9379, 2014.

HERNANDEZ, S. *et al.* Considerations on oxygen bubbles formation and evolution on BiVO_4 porous anodes used in water splitting photoelectrochemical cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 9916-9925, 2015.

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7520-7535, 2014.

HUANG, Z.-F. et al. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress. **Nanoscale**, v. 6, n. 23, p. 14044-14063, 2014.

HUBERT, T. *et al.* Hydrogen sensors - A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, p. 329-352, 2011.

IPEA – INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore**. In: José Mauro de Moraes – Brasília : Ipea : Petrobras, 2013. 424 p. ISBN: 978-85-7811-159-5, v. 1, p. 425, 2013.

JIANG, H.; NAGAI, M.; KOBAYASHI, K. Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Methylene Blue over $V_2O_5/BiVO_4$ Composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, p. 821–827, 2009.

KHIN, M.M. *et al.* A review on nanomaterials for environmental remediation. **Environmental & Energy Science**, v. 5, p. 8075-8109, 2012.

KIM, J. H. *et al.* Wireless Solar Water Splitting Device with Robust Cobalt-Catalyzed, Dual-Doped $BiVO_4$ Photoanode and Perovskite Solar Cell in Tandem: A Dual Absorber Artificial Leaf. **ACS Nano**, v. 9, n. 12, p. 11820-11829, 2015.

KIM, T. W.; CHOI, K-S. Nanoporous $BiVO_4$ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting. **Science**, v. 343, p. 990-994, 2014.

KIM, T.W. *et al.* Simultaneous enhancements in photon absorption and charge transport of bismuth vanadate photoanodes for solar water splitting. **Nature Communications**, v. 6, p. 8769-9769, 2015.

KNOTHE, G; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual de Biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Ed. Blucher. ISBN: 9788521204053. v.1, p 295-300, 2006.

KRONAWITTER, C. X. *et al.* A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 3889–3899, 2011.

KUDO, A.; VEDA, K.; KATO, H; MIKAMI, I. Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on $BiVO_4$ in aqueous $AgNO_3$ solution. **Catalysis Letters**, v. 53, p. 229-230, 1998.

LEWERENZ, H. **Semiconductor electrodes**. In: Edited by *H. O. Finklea*. Elsevier, Amsterdam 1988. xxii, 520 pp., bound, DFI. 340.00.—ISBN 0-444-42926-3. **Advanced Materials**, v. 1, p. 96-97, 1989.

LI, G. S.; ZHANG, D. Q.; YU, J. C. A New Visible-Light Photocatalyst: CdS Quantum Dots Embedded Mesoporous TiO_2 . **Environment Science Technology**, v. 43, p. 7079–7085, 2009.

LI, J. T.; WU, N. Q. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 1360-1384, 2015.

LI, Y. *et al.* Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of nanostructured Ag/TiO₂ photocatalyst. **Langmuir**, v. 24, n. 15, p. 8351-8357, 2008.

LIANG, Y. *et al.* Highly Improved Quantum Efficiencies for Thin Film BiVO₄ Photoanodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.115, n. 35, p.17594–17598, 2011.

LIANOS, P. Environmental Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 235–254, 2017.

LIU, H. *et al.* Photoelectrochemical properties of TiO₂ Nanotube Arrays Modified with BiOCl nanosheets. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 213-221, 2014.

LONG, M.; CAI, W.; KISCH, H. Visible light induced photoelectrochemical properties of n-BiVO₄ and n-BiVO₄/p-Co₃O₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 2, p. 548–554, 2008.

LORA, E.S; TEIXEIRA, F.N. **Energia e meio ambiente**. In: MARQUES, M.; HADDAD, J.; MARTINS, A. R. S. Conservação de energia: eficiência energética de instalações e equipamentos. Itajubá, Minas Gerais: FUPA, cap. 2, p.30-89, 2001.

LOUREIRO L. N. **Panorâmica sobre emissões atmosféricas estudo de caso: Avaliação do inventário emissões atmosféricas da região metropolitana do Rio de Janeiro para fontes móveis**. Tese (Doutorado em Ciências e planejamento energético) - Programa de pós-graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE. UFRJ/COPPE. 153 p. 2005.

LU, Y. *et al.* Preparation and efficient visible light-induced photocatalytic activity of m-BiVO₄ with different morphologies. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 85, p. 44-50, 2015.

LUKASIAK, L.; JAKUBOWSKI, A. History of semiconductors. **Journal of Telecommunications and Information Technology**, v. 1, p. 3-9, 2010.

MAHÉ, E. *et al.* Electrochemical characterization of silicon electrodes: Part 1: Capacitance-Voltage Method. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v.9, p. 257-268, 2006.

MANOSAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 92-99, 2011.

MARTINS, C.A.; JÚNIOR, P.P.A. Production of biodiesel: Source strategies and efficiency in the Brazilian energy matrix. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, p. 277–285, 2016.

MONIZ, S. J. A.; ZHU, J.; TANG, J. 1D Co-Pi Modified BiVO₄/ZnO Junction Cascade for Efficient Photoelectrochemical Water Cleavage. **Advanced Energy Materials**, v. 4, p. 1301590-1301598, 2014.

MOR, G. K. *et al.* A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, p. 2011-2075, 2006.

MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. **Química Nova**, v.32, p. 639-648. 2009.

PACHAURI, N.; HE, B. **Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities**. In: ASABE Annual International Meeting. Sponsored by ASABE Oregon Convention Center Portland, Oregon 9 – 12. Biological and Agricultural Engineering, University of Idaho, Moscow, Idaho 83844-2060. Portland, 2006.

PANTOJA, J. *et al.*, Photoelectrochemical characterization of CdTe in Nafion electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, p 641- 643, 2002.

PARK, Y.; McDONALD, K. J.; CHOI, K. S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Review**, v. 42, p. 2321-2327, 2013.

PETER, L.M.; UPUL WIJAYANTHA, K. G. Photoelectrochemical water splitting at semiconductor electrodes: fundamental problems and new perspectives. **ChemPhysChem Minireviews**, v. 15, n. 10, p. 1983–1995, 2014.

PCPV - **Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso**. Governo Do Estado Do Ceará. 2005. Disponível em: < <http://www.semace.ce.gov.br/wp-content/uploads/2011/08/governo-do-estado-do-cear%C3%81-PCPV-01.pdf> > Acesso em: 14 jan. 2016.

PIHOSH, Y. *et al.* Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell WO₃/BiVO₄ nanorods with ultimate water splitting efficiency. **Scientific Reports**, v.5, p. 11141- 11151, 2015.

POCE-FATOU, J. A. *et al.* A photochemical reactor for the study of kinetics and adsorption phenomena. **Journal of Chemical Education**, v.81, p. 537-539, 2004.

POOKMANEE, P. *et al.* Preparation and Characterization of BiVO₄ Powder by the Sol-gel Method. **Journal Ferroelectrics**, v. 456, p. 45-54, 2013.

POSADA, J.A.; CARDONA, C.A.; ORREGO, C.E. Biodiesel production: Biotechnological Approach. **International Review of Biophysical Chemistry**, v. 3, p. 79-88, 2012.

PLESKOV, Y. V.; GUREVICH, Y. Y. **Semiconductor Photoelectrochemistry**. In: Published by Springer. Harcover. New York: Consultants Bureau. ISBN 10: 0306109832 / ISBN 13: 9780306109836, v. 1 p. 235, 1986.

QIU, Y. *et al.* Efficient solar-driven water splitting by nanocone BiVO₄-perovskite tandem cells. **Science Advances**, v. 2, n. 6, p. e1501764-501772, 2016.

RAFIQUE, S. *et al.* Stability enhancement in organic solar cells by incorporating V₂O₅ nanoparticles in the hole transport layer. **RSC Advances**, v. 6, p. 50043- 50052, 2016.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A.Z.; MOHAMED, A.R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 987–1000, 2010.

RIVALDI, J. *et al.* Glicerol de biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 37, p. 44-51, 2008.

RIIS, T. *et al.* Hydrogen Production and Storage: R & D Priorities and Gaps. International Energy Agency. OECD/IEA. Institute Technology for Energy – IFE. Paris. v.1, p. 10, 2006.

SAKTHIVEL, S.; KISCH, H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide. **ChemPhysChem**, v. 4, n. 5, p. 487-490, 2003.

SALVADOR, P. Mechanisms of water photooxidation at n-TiO₂ rutile single crystal oriented electrodes under UV illumination in competition with photocorrosion. **Progress in Surface Science**, v. 86, n. 1-2, p. 41-58, 2011.

SANTOS, W. S. et al. Photoelectrochemical water oxidation over fibrous and sponge-like BiVO₄/b-Bi₄V₂O₁₁ photoanodes fabricated by spray pyrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.182, p. 247–256, 2016.

SAXENA, R.C. et al. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 1909–1927, 2008.

SEABOLD, J. A.; CHOI, K. S. Efficient and stable photo-oxidation of water by a bismuth vanadate photoanode coupled with an iron oxyhydroxide oxygen evolution catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p.2186-2192, 2012.

SHANG, M. *et al.* Nanosized BiVO₄ with high visible-light-induced photocatalytic activity: ultrasonic assisted synthesis and protective effect of surfactant. **Journal Hazard Materials**, v. 172, p. 338-344, 2009.

SHEN, S. Toward efficient solar water splitting over hematite photoelectrodes. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 1, p. 29-46, 2014.

SHI, X. *et al.* Unassisted photoelectrochemical water splitting exceeding 7% solar-to-hydrogen conversion efficiency using photon recycling. **Nature Communications**, v. 7, p. 11943-11949, 2016.

SILVA, M. R. **Investigação das propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas de filmes finos semicondutores de BiVO₄ e NiO para aplicação em fotoeletrocatalise**. 157 p. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista / Faculdade de Ciências, Bauru/São Paulo, 2012.

SILVERSMIT, G. et al. Determination of the V_{2p} XPS Binding Energies for Different Vanadium Oxidation States (V⁵⁺ to V⁰⁺). **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 135, p. 167–175, 2004.

SINGH, A. P. *et al.* Improvement in the structural, optical, electronic and photoelectrochemical properties of hydrogen treated bismuth vanadate thin films. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 12, p. 4311-4319, 2015.

SU, J.; Li, G-D.; ZOU, X.; ZHAO, J. Macroporous V₂O₅-BiVO₄ Composites: Effect of Heterojunction on the Behavior of Photogenerated Charges. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 6, p. 8064-8071, 2011.

SUAREZ, C. M.; HERNANDEZ, S.; RUSSO, N. BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 158-170, 2014.

SUN, J. *et al.* Novel V₂O₅/BiVO₄/TiO₂ Nanocomposites with High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity for the Degradation of Toluene. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 10113–10121, 2014.

SWART, J. W. **Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações**. Editora Unicamp. v. 1, p. 374. 2008.

TADA, H.; FUJISHIMA, M.; KOBAYASHI, H. Photodeposition of metal sulfide quantum dots on titanium(IV) dioxide and the applications to solar energy conversion. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 4232-4243, 2011.

TERÁN-ESCOBAR, G. *et al.* Low-temperature, solution-processed, layered V₂O₅ hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells. **Energy Environmental Science**, v.6, p. 3088-3098, 2013.

THOMPSON, J.C.; HE, B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 22, p.261-265, 2006.

TOLOD, K. R.; HERNANDEZ, S.; RUSSO, N. Recent Advances in the BiVO₄ Photocatalyst for Sun-Driven Water Oxidation: Top-Performing Photoanodes and Scale-Up Challenges – Review – **Journal Catalysts**, v. 7, n.1, p. 7010013-7010026 , 2017.

WALSH, A. *et al.* Band Edge Electronic Structure of BiVO₄: Elucidating the Role of the Bi s and V d orbitals. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 547-551, 2009.

WANG, G. *et al.* Computational and Photoelectrochemical Study of Hydrogenated Bismuth Vanadate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 21, p. 10957-10964, 2013.

WANG, G. *et al.* Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. **Nano Letters**, v. 11, n. 7, p. 3026-3033, 2011.

WANG, Y. *et al.* Synthesis of One-Dimensional TiO₂/V₂O₅ Branched Heterostructures and Their Visible Light Photocatalytic Activity towards Rhodamine B. **Nanotechnology**, v. 22, p. 225702- 225710, 2011.

WANG, W. *et al.* p–n junction CuO/BiVO₄ heterogeneous nanostructures: synthesis and highly efficient visible-light photocatalytic performance. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 6735-6744, 2014.

WEI, D.; AMARATUNGA, G. Photoelectrochemical cell and its applications in optoelectronics. **International Journal Electrochemical Science**, v. 2, p. 897- 912, 2007.

WOLYNEC, S.; **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora EDUSP. Unidade EP. São Paulo. ISBN: 8531407494. p. 166. 2003.

YANG, Y. *et al.* Photochemical Charge Separation at Particle Interfaces: The n-BiVO₄–p-Silicon System. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 10, p. 5959-5964, 2015.

YE, KAI–HANG *et al.* BiOI–BiVO₄ photoanodes with significantly improved solar water splitting capability: p–n junction to expand solar adsorption range and facilitate charge carrier dynamics. **Nano Energy**, v. 18, p. 222–231, 2015.

YU, Q. *et al.* Hematite films decorated with nanostructured ferric oxyhydroxide as photoanodes for efficient and stable photoelectrochemical water splitting. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 18, p. 2686-2692, 2015.

YU, P.; ZHANG, J. Some interesting properties of black hydrogen-treated TiO₂ nanowires and their potential application in solar energy conversion. **Science China-Chemistry**, v. 58, n. 12, p. 1810-1815, 2015.

XIE, S. *et al.* NiO decorated Mo:BiVO₄ photoanode with enhanced visible–light photoelectrochemical activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 4820–4827, 2014.

XING, Z. *et al.* On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: Photoreactor design. **Chemical Engineering Science**, v. 104, p. 125-146, 2013.

XU, Q. C. *et al.* Synthesis of Porous and Visible-Light Absorbing Bi₂WO₆/TiO₂ Heterojunction Films with Improved Photoelectrochemical and Photocatalytic Performances. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 7419–7428, 2011.

ZACHAUS, C; ABDI, F. F.; PETER, L. M.; KROL, R. V. Photocurrent of BiVO₄ is limited by surface recombination, not surface catalysis. **Chemical Science**, v. 8, p. 3712 – 3719, 2017.

ZANDI, O.; HAMANN, T. W. The potential versus current state of water splitting with hematite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 35, p. 22485-22503, 2015.

ZHAO, Z. *et al.* Density functional theory study of doping effects in monoclinic clinobisvanite BiVO₄. **Journal Physics Letters A**, v. 374, n. 48, p. 4919-4927, 2010.

ZHANG, J. *et al.* Monoclinic WO₃ nanomultilayers with preferentially exposed (002) facets for photoelectrochemical water splitting. **Nano Energy**, v. 11, p. 189-195, 2015.

ZHANG, L.; CEN, D.; JIAO, X. Monoclinic BiVO₄ nanorods: hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 2668-2673, 2006.

ZHANG, L. *et al.* Surfactant-assisted photochemical deposition of three-dimensional nanoporous nickel oxyhydroxide films and their energy storage and conversion properties. **Journal. Materials Chemistry A**, v. 1, p. 4277-4285, 2013.

ZHANG, L.; MOHAMED, H.; DILLERTA, R.; BAHNEMANNA, D. Kinetics and Mechanisms of Charge Transfer processes in Photocatalytic systems: A Review. **Journal of Photochemistry & Photobiology C: Photochemistry Reviews** C, v.13, p. 263-276, 2012.

ZHONG, D. K.; CHOI, S.; GAMELIN, D. R. Near-Complete Suppression of Surface Recombination in Solar Photoelectrolysis by "Co-Pi" Catalyst-Modified W:BiVO₄. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 45, p. 18370-18377, 2011.

ZHONG, M. *et al.* Surface Modification of CoOx Loaded BiVO₄ Photoanodes with Ultrathin p-Type NiO Layers for Improved Solar Water Oxidation. **Journal American Chemical Society**, v.137, p. 5053-5060, 2015.