

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**  
**Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais**

**TATIANA SANTOS ANDRADE**

**CÉLULAS SOLARES A COMBUSTÍVEL PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E  
GERAÇÃO DE ELETRICIDADE**

**Teófilo Otoni**

**2021**



**Tatiana Santos Andrade**

**CÉLULAS SOLARES A COMBUSTÍVEL PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E  
GERAÇÃO DE ELETRICIDADE**

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira

**Teófilo Otoni**

**2021**

Ficha Catalográfica  
Preparada pelo Serviço de Biblioteca/UFVJM  
Bibliotecário responsável: Gilson Rodrigues Horta - CRB6 nº 3104

A553c Andrade, Tatiana Santos.  
2021 Células solares a combustível para produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e geração de  
eletricidade. / Tatiana Santos Andrade. Teófilo Otoni, 2021.  
56 p. ; il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal dos Vales do  
Jequitinhonha e Mucuri. Programa de Pós Graduação Multicêntrico em  
Química de Minas Gerais (PPGMQMG), 2021.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Cesar Pereira.

1. Células fotoeletroquímicas. 2. Fotocélulas a combustível.  
3. Peróxido de hidrogênio. 4. TiO<sub>2</sub>. 5. BiVO<sub>4</sub>. 1. Título.

**COO: 541**



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

**TATIANA SANTOS ANDRADE**

**CÉLULAS SOLARES A COMBUSTÍVEL PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E GERAÇÃO DE ELETRICIDADE**

**Tese** apresentada ao programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, **nível de Doutorado**, como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Química**.

Orientador: **Prof. Dr. Márcio César Pereira**

Data de aprovação 10/06/2021.

**Prof. Dr. Henrique dos Santos Oliveira - (UFMG)**

**Profa. Dra. Andreia Teixeira Oliveira Santos - (UNIPAC-TO)**

**Profa. Dra. Jakelyne Viana Coelho - (UFVJM)**

**Prof. Dr. Jairo Lisboa Rodrigues - (UFVJM)**



Documento assinado eletronicamente por **Márcio César Pereira, Coordenador(a)**, em 13/07/2021, às 14:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jakelyne Viana Coelho, Servidor**, em 13/07/2021, às 14:45, conforme horário oficial de Brasília, com

assinatura  
eletrônica

fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andreia Teixeira Oliveira Santos, Usuário Externo**, em 13/07/2021, às 14:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **HENRIQUE DOS SANTOS OLIVEIRA, Usuário Externo**, em 13/07/2021, às 14:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jairo Lisboa Rodrigues, Servidor**, em 13/07/2021, às 17:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0407112** e o código CRC **940E7951**.

**Referência:** Processo nº 23086.011469/2020-29

SEI nº 0407112

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof. Marcio, por todos os ensinamentos e suporte sem igual. Estendo meus agradecimentos a todos do Nanomat em especial às amizades construídas que foram para além da bancada de laboratório. Agradeço também à UFVJM pela infraestrutura técnica e suporte financeiro, e a todos os colaboradores que fizeram parte desse projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Nesse contexto, agradeço também ao Prof. P. Lianos e ao seu grupo de pesquisa na University of Patras pelos trabalhos e aprendizados desenvolvidos durante o período sanduíche.

Por fim, agradeço aos meus pais e aos meus irmãos por serem em todas as jornadas da vida meus maiores apoiadores. Agradeço também à toda minha família e aos meus amigos por proporcionarem mais afeto e leveza na minha caminhada.





## RESUMO

O desenvolvimento de células solares a combustível (PFCs) a partir de materiais acessíveis e que funcionem sem aplicação de potencial externo são de vasto interesse para diversificação da matriz energética com fontes de energia renovável. Além disso, esses dispositivos possibilitam o aproveitamento de diferentes tipos de águas residuárias promovendo dupla vantagem ambiental. À vista disso, nesse trabalho configurou-se dois tipos de PFCs que funcionassem sem aplicação de potencial empregando luz solar e a partir de óxidos metálicos de baixo custo,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{BiVO}_4$ . A primeira PFC visou aproveitamento de compostos orgânicos ou inorgânicos para produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : um importante produto químico que também pode ser aplicado como combustível. A segunda PFC objetivou a geração de eletricidade a partir do  $\text{H}_2\text{O}_2$  como combustível. Os dois dispositivos aqui desenvolvidos apresentaram resultados de alta performance que conferem relevante progresso no desenvolvimento de células solares a combustível. A PFC para produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  alcançou eficiência faradaica de 100% quando empregado eletrólito de  $\text{NaHCO}_3$  e fotoeletrodo de  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$  ou  $\text{TiO}_2\text{-CdSe}$ . Essa eficiência é reportada pela primeira vez em fotocélula a combustível para produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando  $\text{TiO}_2$ . Já a PFC com oxidação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empregou fotoeletródos em configuração tandem com fotoeletródos de  $\text{W-BiVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ . Além de promover avanço pertinente em PFCs utilizando 2 absorvedores, a melhor fotocélula apresentou densidade de potência de  $0.85 \text{ mW cm}^{-2}$ . Esse resultado é pelo menos 6 vezes mais alto que outros estudos reportados, e representa a maior potência alcançada para fotocélulas a combustível de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Além disso, também se avaliou o efeito de diferentes eletrólitos em relação ao desempenho e estabilidade da PFC, obtendo uma corrente estável de  $3.4 \text{ mA cm}^{-2}$ .

**Palavras chave:** Células Fotoeletroquímicas. Fotocélulas a combustível. Peróxido de Hidrogênio.  $\text{TiO}_2$ .  $\text{BiVO}_4$ . Tandem Cell.



## ABSTRACT

The development of photofuel cells (PFCs) that work without the application of external bias and employ earth-abundant materials is of great interest for the diversification of the energy matrix with renewable energy sources. Furthermore, these devices can use different types of wastewater, promoting a double environmental advantage. Therefore, the purpose of this work was to design two types of PFCs that work without bias using sunlight and low-cost metal oxides,  $\text{TiO}_2$  or  $\text{BiVO}_4$ . The first PFC aimed at using organic or inorganic compounds to produce hydrogen peroxide,  $\text{H}_2\text{O}_2$ : an important chemical that can also be used as a fuel. The second PFC aimed at electricity generation using  $\text{H}_2\text{O}_2$  as a fuel. The two devices here presented high-performance results that provide relevant progress in the development of solar fuel cells. The PFC for  $\text{H}_2\text{O}_2$  production reached 100% faradaic efficiency when using  $\text{NaHCO}_3$  electrolyte and  $\text{TiO}_2$ -CdS or  $\text{TiO}_2$ -CdSe photoelectrode. This high efficiency is reported for the first time in a photofuel cell for  $\text{H}_2\text{O}_2$  production using  $\text{TiO}_2$ . PFC with  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation used photoelectrodes in tandem configuration with W- $\text{BiVO}_4$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{CuO}$  photoelectrodes. Besides the relevant advance regarding PFCs using 2 absorbers, the best photocell showed a power density of  $0.85 \text{ mW cm}^{-2}$ . This result is at least 6 times higher than other reported studies and represents the highest power achieved for  $\text{H}_2\text{O}_2$  photofuel cells. Further, the effect of different electrolytes on PFC performance and stability was also evaluated, reaching a stable photocurrent of  $3.4 \text{ mA cm}^{-2}$ .

**Keywords:** Photoelectrochemical cells. Photofuel cells. Hydrogen peroxide.  $\text{TiO}_2$ .  $\text{BiVO}_4$ . Tandem Cell.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquema de representação de uma PEC convencional para clivagem da água.....	18
Figura 2. Representação de PEC com configuração experimental de 3 eletrodos.....	19
Figura 3. Configuração experimental de PEC de 2 eletrodos com membrana .....	20
Figura 4. PEC composta por 2 fotoeletrodos em configuração experimental em tandem.....	21
Figura 5. PFC sem membrana empregando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como combustível. ....	23
Figura 6. Esquema de representação da composição de um semiconductor. ....	25
Figura 7. Posições de banda e energia de <i>bandgap</i> para semicondutores usualmente empregados em PECs.....	26
Figura 8. Espectro de absorção para (1) TiO <sub>2</sub> , (2)TiO <sub>2</sub> -CdS e (3)TiO <sub>2</sub> -CdS-CdSe.....	35
Figura 9. Imagens MEV para os filmes de TiO <sub>2</sub> (A), TiO <sub>2</sub> -CdS (B) e TiO <sub>2</sub> -CdS-CdSe .....	36
Figura 10. Imagens MEV do tecido de carbono (A), e eletrodo com <i>carbon black</i> (B).....	36
Figura 11. Voltametria interpolada da PFC empregando TiO <sub>2</sub> -CdS como fotoanodo, CC/CB como catodo, NaOH+EtOH na solução anódica, e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (A), Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (B), NaHCO <sub>3</sub> (C) na solução catódica .....	37
Figura 12. Voltametria interpolada de PFC com TiO <sub>2</sub> -CdS-CdSe em 0.5 NaHCO <sub>3</sub> .....	40
Figura 13. Curva de monitoramento de corrente e produção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	41
Figura 14. Padrões XRD para fotoanodo (a) e fotocatodo (b), seus respectivos espectros de absorbância (c e d) e Tauc plot com seus valores de <i>bandgap</i> (e e f).....	42
Figura 15. Imagens MEV para W-BiVO <sub>4</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (A) e CuO-Cu <sub>2</sub> O (B).....	42
Figura 16. Avaliação de JxV (A) e PxV (B) para diferentes configurações de DHPFCs em eletrólito 1 M NaHCO <sub>3</sub> /0.20 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	44
Figura 17. J <sub>sc</sub> e V <sub>oc</sub> em função da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para fotocélula PA-PC .....	45
Figura 18. Cronoamperometria intercalando luz e escuro (A) e contínua (B) em DHPFC empregando W-BiVO <sub>4</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em tandem com Cu <sub>2</sub> O-CuO em 1M NaHCO <sub>3</sub> , 0,1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	46
Figura 19. Avaliação de JxV para DHPFCs em tandem em eletrólito 1 M NaHCO <sub>3</sub> , NaCH <sub>3</sub> COO ou Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> a 0.20 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	47
Figura 20. Cronopotenciometria, impedância e cronoamperometria 1 M NaHCO <sub>3</sub> ou NaCH <sub>3</sub> COO para as DHPFCs 0,2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	48
Figura 21. Avaliação de PxJ (A) e respectivos valores de Voc e Jsc na faixa de 0-0.8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para DHPFCs em tandem em 1 M NaCH <sub>3</sub> COO .....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

PEC: Célula Fotoeletroquímica

PFC: Fotocélula a combustível

DHPFC: Fotocélula a combustível de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

eV: Elettronvolt

FTO: Óxido de estanho dopado com flúor

$h\nu$ : Energia do fóton

e<sup>-</sup>: Elétrons

h<sup>+</sup>: Buracos

WE: Eletrodo de trabalho

RE: Eletrodo de referência

CE: Contra eletrodo

V<sub>oc</sub>: Voltagem de circuito aberto

J<sub>sc</sub>: Corrente de circuito aberto

$\lambda$ : Comprimento de Onda

XRD: Difração de Raios-X

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Comitê de Padrões de Difração)



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Contextualização.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Células fotoeletroquímicas.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3 Peróxido de hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</b>	<b>22</b>
<b>2.4 Semicondutores.....</b>	<b>24</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Objetivo geral.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>29</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>31</b>
<b>4.2 Síntese dos eletrodos.....</b>	<b>31</b>
4.2.1 <i>TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe fotoanodo.....</i>	<i>31</i>
4.2.2 <i>Eletrodo de carbono.....</i>	<i>32</i>
4.2.3 <i>W-BiVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fotoanodo.....</i>	<i>32</i>
4.2.4 <i>CuO-Cu<sub>2</sub>O fotocatodo.....</i>	<i>33</i>
<b>4.3 Caracterização morfológica.....</b>	<b>33</b>
<b>4.4 Testes fotoeletroquímicos.....</b>	<b>33</b>
4.4.1 <i>PFC para produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</i>	<i>33</i>
4.4.2 <i>PFC empregando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como combustível (DHPFC).....</i>	<i>34</i>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
<b>5.1 PFC para produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</b>	<b>35</b>
5.1.1 <i>Caracterização dos eletrodos.....</i>	<i>35</i>
5.1.2 <i>Caracterização fotoeletroquímica e produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</i>	<i>37</i>
<b>5.2 PFC empregando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como combustível (DHPFC).....</b>	<b>41</b>
5.2.1 <i>Caracterização dos eletrodos.....</i>	<i>41</i>
5.2.2 <i>Caracterização fotoeletroquímica das DHPFCs.....</i>	<i>43</i>

<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>51</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>53</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A problemática ambiental envolvendo os combustíveis fósseis, aliada à sua crise econômica no último século e a vulnerabilidade geopolítica dos grandes fornecedores, fomentaram a necessidade pela busca por fontes alternativas de energia (GONG et al., 2019). À vista disso, nos últimos anos, as energias provenientes de fontes renováveis ganharam destaque no cenário mundial visando diminuição da dependência em relação aos combustíveis fósseis e maior diversificação da matriz energética. Entre as fontes de energia renovável, a luz solar se destaca por ser a mais disponível e ilimitada, apresentando potencial energético que chega à superfície terrestre altamente superior ao consumo de energia global (HISATOMI et al., 2014). Assim, a utilização eficiente dessa forma de energia pode ser a solução para os atuais problemas energéticos.

Entre os métodos de geração de energia útil a partir da irradiação solar, o emprego de dispositivos fotoeletroquímicos se sobressai como um dos mais promissores. Células fotoeletroquímicas (PECs) são definidas como dispositivos capazes de converter energia luminosa, preferencialmente energia solar, em formas mais aproveitáveis de energia, como energia química ou eletricidade, operando em pressão e temperatura ambiente (LIANOS, 2017). O funcionamento desses dispositivos fotoeletroquímicos é baseado na interação da interface de um semicondutor e uma solução capaz de permitir passagem de elétrons, o eletrólito, sob incidência de luz. A fotoativação do semicondutor permite que reações oxirredutoras aconteçam na solução, movimentando elétrons pelo circuito externo e possibilitando a formação de diferentes produtos químicos (JIANG et al., 2017).

Das células fotoeletroquímicas as de maior interesse científico são as conhecidas como *photofuel cells* (PFCs). As PFCs empregam um combustível, orgânico ou inorgânico, e geram eletricidade sem aplicação de potencial externo, ou seja, apenas fornecendo energia luminosa. Além disso, esses dispositivos possibilitam o aproveitamento de efluentes domésticos ou industriais para seu funcionamento e é apontada por vários pesquisadores como a resposta para produção de energia limpa (BHUNIA & DUTTA, 2020). Ainda, as PFCs são frequentemente estudadas para produção sustentável de produtos químicos como peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$ , que é um composto de grande interesse comercial que oferece uma ampla variedade de aplicações, por exemplo na indústria farmacêutica, de alvejantes e tratamento de esgotos (CIRIMINNA et al., 2016).

Além da possibilidade de produção em PFCs, e suas aplicações vastamente conhecidas, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  também é considerado um combustível vantajoso devido ao seu potencial energético, solubilidade em água, e oxidação ambientalmente inofensiva que produz somente água e oxigênio. Além disso, o peróxido de hidrogênio pode atuar tanto como combustível como receptor de elétrons, característica que o torna potencialmente atrativo para também ser utilizado como combustível de uma PFC (HAN et al., 2015). Dessa forma, o peróxido de hidrogênio aparece tanto como um produto químico sustentável a partir de PFCs como um combustível promissor para geração de eletricidade em PFCs. Com isso, fomenta-se a possibilidade de um processo tecnológico contínuo com armazenamento e geração de energia sustentável. Apesar do potencial, ainda há muitos obstáculos e uma enorme lacuna científica para o desenvolvimento de PFCs eficientes.

À vista disso, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de dois tipos de PFCs que funcionassem sem aplicação de potencial empregando apenas luz solar para ativação do semicondutor. De forma que a primeira PFC visou aproveitamento de compostos orgânicos ou inorgânicos para produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a segunda PFC objetivou a geração de eletricidade a partir do  $\text{H}_2\text{O}_2$  como combustível. Visando praticabilidade operacional, propõe-se para as duas PFCs a utilização de óxidos metálicos semicondutores acessíveis e de baixo custo que são apontados como eficientes fotocatalisadores,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{BiVO}_4$ . Assim, almeja-se a construção de dispositivos fotoeletroquímicos de alta performance e baixo custo que propiciem o aproveitamento eficiente da irradiação solar, ação extremamente urgente no atual cenário energético e ambiental.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Contextualização

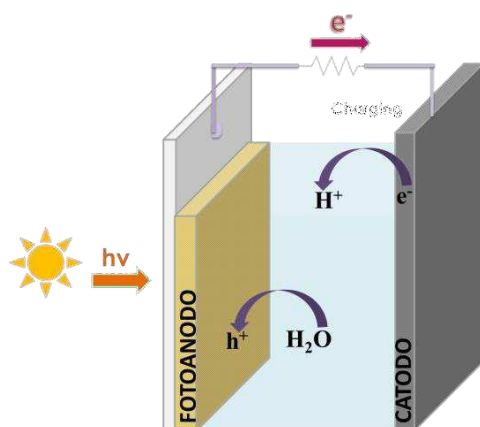
A urgência de diversificação da matriz energética com fontes de energia renovável tem se alarmado no decorrer dos anos em virtude tanto da possibilidade de escassez dos recursos energéticos não renováveis quanto do agravamento das problemáticas ambientais (GANIYU & MARTÍNEZ-HUITLE, 2020; GONG et al., 2019). Entre as possíveis fontes de energia renovável, a luz solar se destaca por ser a fonte de energia mais disponível, ilimitada, limpa e sustentável. Com potencial energético que chega à superfície da Terra excedendo em 4 ordens de grandeza a demanda mundial, a utilização eficiente da irradiação solar pode ser a resposta para os problemas energéticos do planeta (HISATOMI et al., 2014). No Brasil, a proximidade com a linha do Equador, que confere alta incidência solar durante todo o ano em praticamente todo o território nacional, torna ainda mais atrativa o aproveitamento dessa fonte de energia. Com isso, o país possui cenário excepcionalmente oportuno para a expansão econômica a partir de tecnologias que utilizem energia solar (AQUINO & SILVA, 2019). Apesar do alto potencial, tecnologias com utilização de energia solar ainda não são exploradas de forma eficiente e apresentam opções comerciais limitadas.

Entre as tecnologias para conversão de luz solar em energia útil, as células fotoeletroquímicas (do inglês: *photoelectrochemical cells*, PECs) se destacam como uma das mais promissoras (ABE, 2010; PEERAKIATKHAJOHN et al., 2016). Apesar de relatadas inicialmente para outros propósitos (BEQUEREL, 1839), quando se despertou para os problemas geopolíticos relacionados à insuficiência dos combustíveis fósseis, a partir dos anos 70, as PECs passaram a ser estudadas para fins energéticos (FUJISHIMA & HONDA, 1972). Essas células são definidas como dispositivos capazes de converter energia luminosa em outras formas de energia, como energia química ou eletricidade. O funcionamento desses dispositivos baseia-se na interação da interface de um semicondutor e uma solução adequada para o fluxo de elétrons, o eletrólito. A fotoativação do semicondutor seguida da interação com o eletrólito permite que reações oxirredutoras aconteçam no sistema. Essas reações possibilitam oxidação de compostos presente na solução, movimento de elétrons no circuito externo, e formação de diferentes produtos químicos (LI & WU, 2015; JIANG et al., 2017). Dessa forma, as células fotoeletroquímicas além de se apresentarem como alternativa para utilização de recurso renovável também são atrativas para aproveitamento de efluentes residuais visando conversão em eletricidade ou em químicos de interesse comercial.

## 2.2 Células fotoeletroquímicas

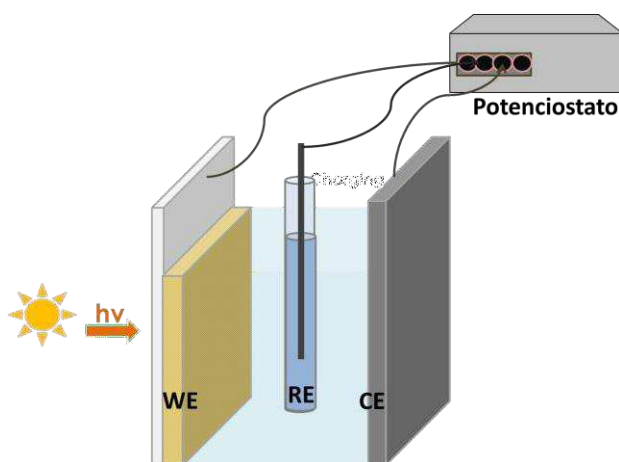
Assim como as convencionais células eletroquímicas, as PECs são também compostas pelo anodo, sítio onde ocorre as reações de oxidação, e pelo catodo, sítio onde ocorre a redução. A diferença no caso das PECs é que a célula é ativada por luz e, dessa forma, um ou ambos os sítios, anodo e/ou catodo, são semicondutores. Anodo e catodo semicondutores são denominados, respectivamente, como fotoanodo e fotocatodo. Os semicondutores também são referidos como fotocatalisadores, por agirem como catalisadores das reações ao serem fotoativados. No caso de serem empregados em PECs são chamados de fotoeletrodos (BOTT & PH, 1964). Presumivelmente, os fotoeletrodos de maior interesse são aqueles que absorvem luz no espectro do visível, que é a maior composição da irradiação solar. O fotoanodo é, em geral, o constituinte crucial para concretização das PECs, já que as reações de oxidação são as que requerem considerável potencial para ocorrer (LIANOS, 2017).

No funcionamento da célula, quando energia suficiente é incidida sob o sistema, o fotoanodo produz pares elétron ( $e^-$ ) e buraco eletrônico ( $h^+$ ). Os elétrons são conduzidos pelo circuito externo para o catodo enquanto os buracos deixados são oxidados (BARD & FAULKNER, 2001; LI & WU, 2015). O eletrólito, em geral, é uma solução formada por uma substância iônica como carbonato, sulfato ou acetato que permite condutividade, e o combustível, como água, compostos orgânicos ou inorgânicos (LIANOS, 2017). A **Figura 1** mostra um esquema de representação de uma PEC convencional formada por um fotoanodo e utiliza água como agente de sacrifício. Esse tipo de PEC para clivagem da água é a mais relatada, e nesse cenário, há produção de oxigênio a partir da oxidação da água no fotoanodo, e geração de hidrogênio gasoso no catodo a partir da redução dos íons  $H^+$ . Quando a célula é composta por dois fotoeletrodos, em ambos os semicondutores são formados pares de cargas.



**Figura 1.** Esquema de representação de uma PEC convencional para clivagem da água.

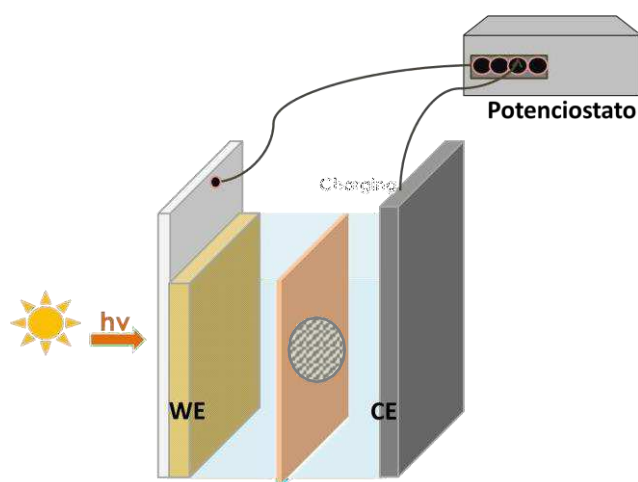
As diferentes configurações possíveis para as PECs dão origem a variados tipos de células fotoeletroquímicas. Por exemplo, em diversos estudos quando se analisa o desempenho do fotoanodo ou do fotocátodo emprega-se a configuração de 3 eletrodos. Nesse caso, avalia-se o desempenho de apenas uma metade da célula e usa-se um terceiro eletrodo que compensa eventuais perdas de potencial no sistema. Esses estudos são introdutórios e cruciais para o desenvolvimento de melhores fotoeletrodos. Em variadas citações, avalia-se e compara-se o desempenho de um fotoanodo ou fotocátodo em uma configuração de 3 eletrodos e, frequentemente, há aplicação de potencial externo. Os eletrodos constituintes são: 1) eletrodo de referência (RE) com potencial conhecido em relação a reação de interesse; 2) eletrodo de trabalho (WE) com o semicondutor a ser testado, e onde a reação acontecerá, e 3) o contra eletrodo (CE), que será o sítio para a ocorrência da reação da outra metade da célula (SHI et al., 2015; BARD & FAULKNER, 2001). Os 3 eletrodos são conectados em um potenciostato que tem função de aplicar potencial no sistema se necessário, ou estabelecer determinadas condições no sistema a fim de caracterizá-lo. A **Figura 2** ilustra essa configuração experimental.



**Figura 2. Representação de PEC com configuração experimental de 3 eletrodos.**

PECs compostas por 3 eletrodos são fundamentais para o desenvolvimento de fotoeletrodos de alta performance, sendo que alguns fotoeletrodos, inclusive compostos por materiais acessíveis, já registraram correntes elétricas próximas de sua capacidade máxima (OLIVEIRA et al., 2018; POP et al., 2015). Apesar do progresso, a aplicação desses fotocatalisadores em células compostas por 2 eletrodos operando sem utilização de potencial externo é o interesse preponderante para esse tipo de tecnologia (CHEN et al., 2018; GRATZEL, 2011). Uma PEC de 2 eletrodos que funciona sem aplicação de potencial é formada

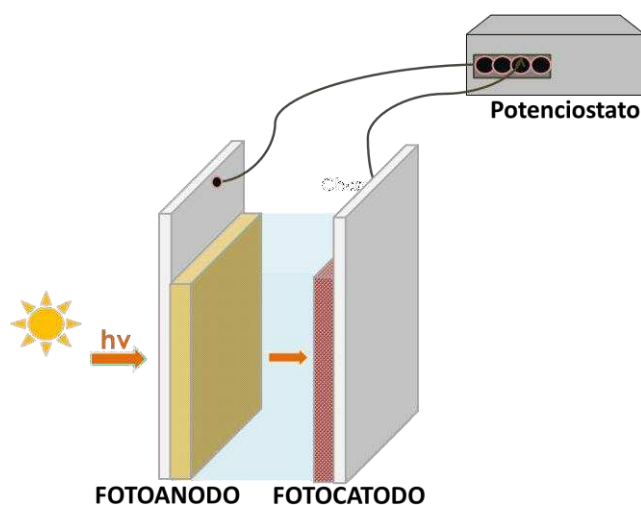
por: 1) fotoanodo, experimentalmente o eletrodo de trabalho (WE), e 2) o contra eletrodo (CE), nesse caso, o catodo, que pode ser ou não um fotoeletrodo. Além disso, as PECs podem ter membranas separando as duas metades da célula. O emprego de membranas, apesar de aumentar a complexidade do aparato pode ser interessante em certas situações. Por exemplo, quando se emprega soluções com diferentes valores de pH para o anodo e o catodo cria-se uma diferença de potencial químico que diminui a voltagem necessária a ser criada no sistema para a ocorrência das reações. Além disso, pode ser preciso separar um determinado produto químico que está sendo formado em um dos compartimentos (BERGER, 2014; HOLMES-GENTLE, 2017). **Figura 3** ilustra PEC formada por 2 eletrodos com membrana.



**Figura 3. Configuração experimental de PEC de 2 eletrodos com membrana.**

Apesar do anodo ser impreterivelmente um fotoeletrodo, a junção de fotoanodo e fotocátodo em uma configuração em que ambos absorvem luz e geram pares de cargas é uma estratégia promissora para melhorar a eficiência do dispositivo. Por exemplo, quando os fotoeletrodos são colocados em tandem, ou seja, um na frente do outro, os fótons não absorvidos pelo primeiro fotoeletrodo são transmitidos e absorvidos pelo segundo fotoeletrodo. Nesse caso, o fotoeletrodo que é colocado na frente é o fotoeletrodo que possui menor faixa de absorção energética. Assim, o segundo fotoeletrodo absorve de forma complementar a parte do espectro que não foi absorvida pelo primeiro. Com isso, a luz não utilizada por um é aproveitada pelo outro, aumentando a eficiência. (PREVOT & SIVULA, 2014; CHEN et al., 2018) Apesar de atraente, a associação de dois fotoeletrodos é mais complexa e por isso, investigações empregando essa configuração com fotoeletrodos acessíveis e em diferentes eletrólitos ainda são pouco exploradas. Um dos poucos exemplos reportados, com baixa eficiência, é a

combinação de BiVO<sub>4</sub> ou TiO<sub>2</sub> modificados associados com CuO (BORNOZ et al., 2014; YIN et al., 2018). **Figura 4** representa esse tipo de configuração tandem.

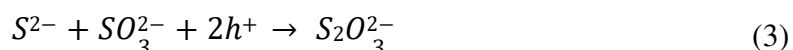
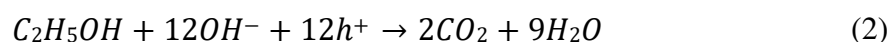


**Figura 4. PEC composta por 2 fotoeletrodos em configuração experimental em tandem.**

Independente do catodo ser um fotoeletrodo, a associação de eletrodos eficientes e acessíveis com um eletrólito adequado é a grande aspiração para concretização dessas tecnologias, seja para geração de eletricidade ou produção de químicos rentáveis. Em se tratando de PECs, muito se direcionou para o desenvolvimento de células a partir da clivagem da água por motivos, entre outros, de 1) combustível de fácil acesso: água, 2) o alto potencial energético da reação, e 3) produção de hidrogênio gasoso. No entanto, especialmente devido à alta energia necessária para oxidação da água, exigindo 4 elétrons para ocorrência da reação de oxidação da água ( $2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$ ) faz com que frequentemente precise de aplicação de potencial externo no sistema. Dessa forma, a falta de êxito para se construir esse tipo de fotocélula com eficiência satisfatória, fomentaram a busca por fotocélulas alternativas. Nesse contexto, ganharam destaque as conhecidas como *photofuel cells* (PFCs), que são células fotoeletroquímicas a combustível, orgânico ou inorgânico, que geram eletricidade sem aplicação de potencial externo (ANTONIADOU et al., 2013; BHUNIA & DUTTA, 2020).

Definida pela primeira vez apenas em 2006 (KANEDO et al., 2006), atualmente as PFCs são consideradas por muitos pesquisadores a resposta para produção de energia sustentável (LI et al., 2019; BHUNIA & DUTTA, 2020). Além do emprego de compostos orgânicos e inorgânicos proporcionarem às tecnologias PEC dupla vantagem ambiental, frequentemente emprega-se PFCs para produção sustentável de peróxido de hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que é um

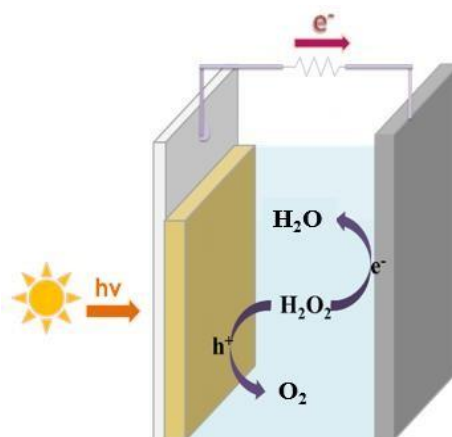
composto de interesse comercial. Assim, permitindo a entrada de oxigênio nas PFCs, é possível produzir um químico relevante por redução do oxigênio e a partir da oxidação de uma variedade de compostos, como efluentes domésticos ou efluentes inorgânicos industriais com sulfetos por exemplo. A reação de redução do  $O_2$  com formação de  $H_2O_2$  é mostrada na **Equação 1** a seguir. Reações de oxidação de etanol e de sulfeto/sulfito que ocorrem utilizando esses compostos como combustíveis de PFCs são mostradas nas **Equações 2 e 3**. Esses compostos são considerados soluções modelos de efluentes orgânicos e efluentes oriundos de refinarias, respectivamente (SANTOS ANDRADE et al., 2019). Essa ampla possibilidade tornam as PFCs tecnologias com dupla vantagem ambiental (ANTONIADOU et al., 2013). Entre outras substâncias inorgânicas empregadas, também se destaca novamente o peróxido de hidrogênio que aparece dessa vez como combustível da célula.



### 2.3 Peróxido de hidrogênio, $H_2O_2$

O peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$ , é um dos produtos químicos mais difundidos e aplicados em diferentes áreas em razão de sua alta versatilidade (CIRIMINNA et al., 2016). Além de suas aplicações popularmente conhecidas na indústria farmacêutica, cosmética e de alvejantes, o peróxido de hidrogênio é extensamente empregado, as vezes associado a outros compostos, em processos oxidativos avançados para tratamentos de efluentes (GUAN et al., 2018). Em se tratando de contexto energético, o peróxido de hidrogênio é um combustível vantajoso. Afora sua solubilidade em água e segurança de armazenamento, sua oxidação ambientalmente inofensiva produz somente água e oxigênio com alta densidade energética ( $117 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (MCDONNELL-WORTH & MACFARLANE, 2018). A **Equação 4** mostra a reação de oxidação do peróxido como combustível. Além disso, o peróxido de hidrogênio pode atuar tanto como combustível como receptor de elétrons, mostrado pelas **Equações 5 e 6**. Essa característica simplifica o projeto de uma PFC, já que o mesmo composto participa tanto da reação de oxidação no anodo, formando água, como da de redução no catodo, formando  $O_2$ , não havendo necessidade de membrana para separar os compartimentos (HAN et al., 2015). A **Figura 5** ilustra uma PFC sem membrana que emprega  $H_2O_2$  como combustível.





**Figura 5. PFC sem membrana empregando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como combustível.**



Células a combustível de conversão direta de peróxido de hidrogênio são usualmente abreviadas por DHPFCs, do inglês, *direct hydrogen peroxide fuel cells*. Esses dispositivos, especialmente os que envolvem apenas um compartimento, são atrativos para conversão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em eletricidade (MCDONNELL-WORTH & MACFARLANE, 2018). Dispositivos eletroquímicos eficientes de um compartimento foram relatadas anteriormente empregando metais nobres (YAMAZAKI et al., 2005) ou semicondutores ativados por luz não visível (FUJIWARA et al., 2017; AKITA et al, 2018). No entanto, estudos relacionados a DHPFCs de compartimento único ainda carecem de maiores investigações empregando fotoeletrodos compostos por materiais abundantes e de baixo custo e que possuam absorção no espectro do visível. Dessa forma, apesar do potencial desses dispositivos para se converter peróxido de hidrogênio em eletricidade ainda há uma larga lacuna de conhecimento para a diminuição de custos e praticabilidade operacional.

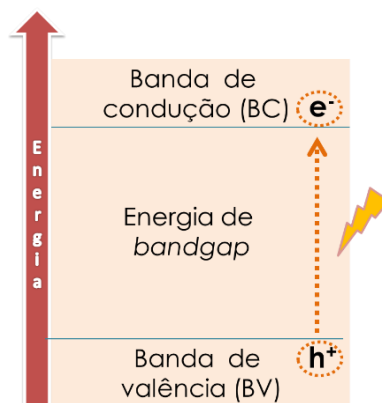
Justamente por ser um combustível de grande relevância, é evidente o interesse em produzir peróxido de hidrogênio de forma sustentável, o que também pode ser realizado por meios fotoeletroquímicos, em PFCs. Atualmente, quase todo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é produzido industrialmente pela redução do oxigênio por hidrogênio utilizando antraquinona como catalisador (CIRIMINNA et al., 2016). Esse processo é realizado em altas pressões e altas temperaturas e consome uma grande quantidade de energia. Entre estudos visando melhorar as condições de produção, as PFCs se destacam por explorarem energia solar, poderem empregar

água residuárias e ocorrerem em condições normais de temperatura e pressão, oferecendo uma geração sustentável de  $H_2O_2$  (MCDONNELL-WORTH & MACFARLANE, 2018; SHIRAISHI et al., 2014). Com a queda dos estudos de PECs para clivagem da água e produção de hidrogênio, estudos relacionados à produção fotoeletroquímica de  $H_2O_2$  em PFCs constituem um tópico bastante visado atualmente que tem mostrado crescente eficiência (FUKU et al., 2017; PAPAGIANNIS et al., 2019). Relatos de PFCs empregando diferentes configurações e buscando semicondutores eficientes constituídos de materiais abundantes e acessíveis continuam a ser assunto de relevância científica.

## 2.4 Semicondutores

O semicondutor, ou fotoeletrodo, é o componente elementar das células fotoeletroquímicas. Os semicondutores são caracterizados por apresentarem em sua composição regiões energéticas denominadas de banda de valência (BV), banda de condução (BC) e a região entre as duas bandas chamada de *bandgap*. Assim, o valor do *bandgap* é a diferença energética entre as duas bandas e corresponde à quantidade de energia necessária para a promover elétrons da BV para a BC. Quando os semicondutores são irradiados com energia luminosa maior ou igual à energia de *bandgap*, pares de elétrons ( $e^-$ ) e buracos eletrônicos ( $h^+$ ) são gerados na BC e na BV respectivamente, e atuam nas reações de oxirredução (CARDONA & PETER, 2005; BOTT & PH, 1964; LIU & WU, 2015).

O valor de *bandgap*, ou energia de fotoativação do semicondutor, é uma particularidade de cada material. Quanto menor o valor de *bandgap* de um determinado semicondutor significa que possui maior absorção de faixa do espectro de luz. Semicondutores que absorvem no espectro do visível, ou seja, em comprimentos de onda maiores que 400 nm, apresentam valor de *bandgap* menor que 3 eV. Em outras palavras, absorver maiores comprimentos de onda significa que sua fotoativação necessita de menor quantidade de energia. Apesar disso, quanto menor o valor de *bandgap* também indica que as posições da BV e BC são próximas, o que facilita o retorno dos elétrons promovidos, ou seja, a recombinação das cargas geradas (LIU & WU, 2015; LIANOS, 2017) A **Figura 6** mostra esquema de representação da composição de um semicondutor.

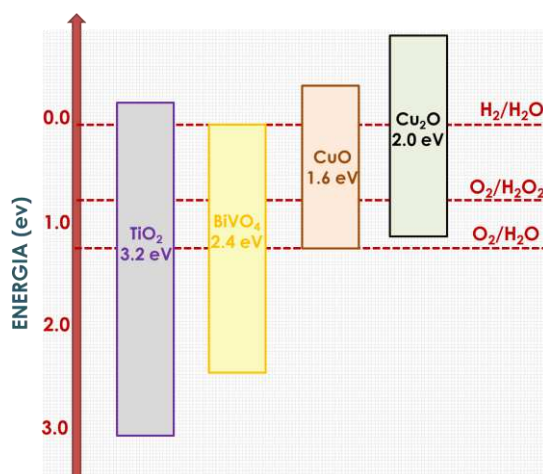


**Figura 6. Esquema de representação da composição de um semicondutor.**

Os fotoeletrodos se dividem em semicondutores do tipo-n e tipo-p. Os semicondutores do tipo-n são caracterizados por favorecerem um acúmulo de buracos eletrônicos ( $h^+$ ) em sua interface e, conseqüentemente, por equilíbrio, concentram cargas negativas na solução eletrolítica (assim do inglês, N de *negative*). Esse acúmulo de cargas positivas na interface do semicondutor do tipo-n permite que estes atuem em reações de oxidação. Em se tratando de posições de bandas energéticas, um semicondutor que atua como tipo-n possui o nível da BV mais positivo do que a energia da reação de oxidação do sistema. Por exemplo, a oxidação da água necessita de 1,23 V para ocorrer, assim, fotoeletrodos tipo-n empregados em PECs para clivagem da água precisam ter o nível de BV maior que 1,23 eV (SHOCKLEY & QUEISSER, 1961; LIANOS, 2017; CARDONA & PETER, 2005). Na prática, mesmo os semicondutores com posição de BV adequada para a clivagem da água, devido a todas as perdas de potencial envolvidas no sistema, não conseguem catalisar a reação de quebra da água sem aplicação de potencial externo.

Em contraste com os semicondutores do tipo-n, semicondutores do tipo-p (do inglês, P de *positive*), promovem acúmulo de cargas positivas na solução e de cargas negativas em sua superfície, portanto, atuam em reações de redução. A posição da BC nos semicondutores que atuam como tipo-p são mais negativas que a reação de redução do sistema favorecendo o fluxo de elétrons. Neste contexto, os semicondutores do tipo-n atuam como fotoanodos enquanto semicondutores do tipo-p atuam como fotocátodos. A **Figura 7** mostra as posições de banda para semicondutores usualmente empregados e o nível energético de algumas reações comumente abordadas em PECs. Em geral, os óxidos metálicos se apresentam como semicondutores vantajosos e vastamente empregados em PECs, e naturalmente em PFCs, em razão de sua abundância e relativo baixo custo. Além disso, a natureza dos materiais óxidos

metálicos faz com que sejam menos sujeitos à oxidação quando aplicados nas soluções eletrolíticas (LIANOS, 2017; ABDI, 2017).



**Figura 7. Posições de banda e energia de *bandgap* para semicondutores usualmente empregados em PECs**

Dos óxidos metálicos semicondutores, o dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>, é o mais amplamente empregado como fotoanodo. A popularidade do TiO<sub>2</sub> se justifica no fato de ser facilmente sintetizado, ambientalmente inofensivo, de baixo custo e com alta estabilidade química. Além disso, o TiO<sub>2</sub> possui alto desempenho fotocatalítico, ou seja, ao ser ativado por luz apresenta alta densidade de cargas fotogeradas e posição de BV que permite um elevado potencial de oxidação. Sua única desvantagem é seu alto valor de *bandgap* (3,2 eV) que faz com que sua absorção de luz não contemple a faixa do visível (LIANOS, 2017; ABDI & BERDLUNG, 2017). Por isso, TiO<sub>2</sub> costuma ser sensibilizado com corantes como CdS e CdSe, o que aumenta sua aplicabilidade em diversos sistemas fotocatalíticos e fotoeletroquímicos (POP et al., 2015). Numerosos estudos empregando TiO<sub>2</sub> em PFCs podem ser encontrados, incluindo para fins de produção ou oxidação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (FUJIWARA et al., 2017; MOON et al., 2014). A busca por configurações de células eficientes associando-o com contra eletrodos de baixo custo, como por exemplo a base de carbono, ainda constitui questão de atual interesse (PAPAGIANNIS et al., 2019).

Outro fotoanodo promissor para aplicação em PECs é o vanadato de bismuto, BiVO<sub>4</sub>. Apesar do *bandgap* de 2,4 eV que permite que absorva na região do visível, o BiVO<sub>4</sub> destacou-se apenas quando métodos de dopagem, com tungstênio por exemplo, e formação de compósitos com outros semicondutores foram difundidos (MARSCHALL, 2014). Essas técnicas permitiram maior separação das cargas fotogeradas, melhorando substancialmente sua

eficiência. Com isso, publicações que investigam BiVO<sub>4</sub> como fotocatalisador cresceram ao longo dos anos com mais de 800 em 2020 contra menos de 30 até 2010, segundo dados da Scopus. BiVO<sub>4</sub> é apontado por alguns pesquisadores como o fotoanodo de maior potencial para aplicação em PECs e assim, variadas PFCs empregando-o são relatadas. À exemplo, recentemente, DHPFCs empregando BiVO<sub>4</sub> foram relatadas. (ONISHI, 2018). No entanto, apesar do progresso nas tecnologias PECs, principalmente em relação à obtenção de fotoeletrodos de alta performance, ainda é inegável a necessidade de maiores investigações para a aplicação desses materiais na construção de PFCs de alto desempenho (LI et al., 2019; BHUNIA & DUTTA, 2020; LIANOS 2017). O êxito no desenvolvimento desses dispositivos é de grande relevância para a geração de energia renovável e sustentável.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é a construção de células a combustível, PFCs, que convertam luz solar e que operem sem aplicação de potencial externo. Para isso, buscou-se aplicar nesses novos dispositivos compostos de materiais semicondutores acessíveis que já foram apontados como de alta performance, como  $\text{TiO}_2$  sensibilizado com corantes CdS e CdSe e  $\text{BiVO}_4$  dopado com W e acoplado com  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Dessa forma, propõe-se a partir desses materiais, a elaboração de dois tipos de células fotoeletroquímicas PFCs que com o mesmo tipo de tecnologia possibilitem tanto a produção como a oxidação do combustível de peróxido de hidrogênio.

#### 3.2 Objetivos específicos

Em cada PFC proposta estabeleceu-se objetivos específicos conforme descrito a seguir.

Para a PFC visando produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , configurou-se uma célula com membrana a fim de separar o produto formado no catodo, e objetivou-se:

- i) Sintetizar  $\text{TiO}_2$  modificado superficialmente com técnicas de sensibilização com CdS e CdSe para estender a faixa de absorção do semicondutor;
- ii) Empregar o fotoanodo na PFC para produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com oxidação de matéria orgânica e contra eletrodo de material poroso a base de carbono;
- iii) Avaliar a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empregando diferentes compostos de sacrifício, orgânico e inorgânico, e diferentes eletrólitos no compartimento catódico;
- iv) Acompanhar a corrente elétrica (I) produzida pelo sistema, medir a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  do decorrer do tempo e calcular a eficiência de produção em relação a I.

Para a PFC visando oxidação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , DHPFC, construiu uma célula de compartimento único empregando W- $\text{BiVO}_4$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  como fotoanodo em tandem com CuO-Cu<sub>2</sub>O como fotocatodo, e objetivou-se:

- i) Sintetizar e caracterizar cada um dos fotoeletrodos;
- ii) Construir e caracterizar PFC composta pelos 2 fotoeletrodos, fotoanodo e fotocatodo, associados em tandem para geração de eletricidade;
- iii) Comparar desempenho com PFC composta apenas por apenas 1 fotoeletrodo associada com contra eletrodo de platina, material nobre usualmente empregado;

iv) Avaliar a performance da PFC em eletrólito de  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{O}_2$  com diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

v) Avaliar o desempenho e estabilidade da PFC em diferentes eletrólitos:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCH}_3\text{OO}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Todos os reagentes empregados são de grau analítico e foram utilizados como recebidos, e, a menos que especificado de outra forma, foram obtidos da Sigma-Aldrich. Eletrodos de óxido de estanho dopado com flúor (8 ohm/quadrado) foram adquiridos da Pilkington, tecido de carbono (CC) da Fuel Cell Earth (Wobum, MA, EUA), *carbon black* (CB) da Cabot Corporation (Vulcan XC72, Billerica, MA, EUA) e membrana Nafion da Ion Power, Inc (Newcastle, DE, EUA).

### 4.2 Síntese dos eletrodos

Todos os fotoeletrodos: TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe, W-BiVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e CuO-Cu<sub>2</sub>O foram depositados em vidro FTO que foi primeiramente cortado nas dimensões desejadas para cada reator, limpo por água e sabão e seguidamente por sonicação em etanol, acetona e água tri destilada. O eletrodo de carbono foi depositado em tecido de carbono (CC).

#### 4.2.1 TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe fotoanodo

A confecção dos filmes de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por CdS e CdSe seguiu metodologia descrita por Ito e colaboradores (2007) que já foi reportada também em diversos outros estudos (POP et al., 2015; SFALEOU et al., 2014; PAPAGIANNIS et al., 2019). Assim, uma camada compacta de titânia foi primeiro depositada no FTO por um procedimento de sol gel. Uma solução precursora foi preparada misturando sob agitação 3,5 g de Triton X-100 com 19 mL de etanol, 3,4 mL de ácido acético glacial e 1,8 mL de isopropóxido de titânio. A camada foi obtida por imersão dos eletrodos, seguida de calcinação a 500°C. A seguir, duas camadas mesoporosa de titânia foi depositada sobre esta camada compacta com uma pasta composta por nanopartículas de Degusa P25 empregando método de deposição *doctor blading*. Esse método consiste basicamente em cobrir com fita as laterais do FTO, deixando exposta a área para deposição, seguida pela deposição da pasta por raspagem. O filme mesoporoso foi calcinado a 550°C depois de cada camada depositada.

A sensibilização do filme de TiO<sub>2</sub> por nanopartículas de CdS foi feita pelo método SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) usando nitrato de cádmio 0,1 M como Cd<sup>2+</sup> e sulfeto de sódio 0,1 M como fonte S<sup>2-</sup>. Esse método basicamente consiste na imersão sucessiva do eletrodo em cada uma das soluções. Dez ciclos SILAR foram suficientes para cobrir titânia com a camada amarela de CdS. Este método não produz uma camada

separada de CdS, mas, em vez disso, nanopartículas de CdS são formadas dentro da estrutura mesoporosa do filme de TiO<sub>2</sub>. O eletrodo obtido foi seco em estufa a aproximadamente 70°C por 15 minutos. Este eletrodo foi usado como fotoanodo TiO<sub>2</sub>-CdS ou como substrato para a próxima etapa de deposição de CdSe.

A sensibilização do CdSe foi feita nos filmes de TiO<sub>2</sub>-CdS por deposição em banho químico. Para isso, primeiramente preparou-se uma solução de Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> por meio de refluxo por 15 horas a 80°C de uma solução contendo 80 mM de Se em pó e 0,2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Em seguida, preparou-se solução para imersão do eletrodo contendo 27 mM de selenosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>) como fonte de Se<sup>2-</sup> e 27 mM de sulfato de cádmio como fonte de Cd<sup>2+</sup>. O eletrodo de TiO<sub>2</sub>-CdS foi imerso nessa solução por 4 horas em baixa temperatura. O eletrodo de TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe obtido foi seco a aproximadamente 70°C em estufa.

#### 4.2.2 Eletrodo de carbono

Para confecção do eletrodo de carbono, primeiramente preparou-se uma mistura composta por 0.3 g de *carbon black* (CB), 8 mL de água e 0.1 mL de PTFE (60% em água) que foi agitada vigorosamente a altas rotações (> 4000 rpm) até que uma pasta viscosa fosse obtida. Essa pasta foi aplicada sobre o tecido de carbono (CC) com o auxílio de uma espátula, de forma que foram depositadas 2 camadas calcinando cada uma a 340°C. A área ativa do eletrodo, assim como no caso do fotoanodo de TiO<sub>2</sub> é de 1 cm<sup>2</sup>.

#### 4.2.3 W-BiVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fotoanodo

O fotoanodo de W-BiVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi confeccionado conforme descrito por Oliveira e colaboradores (2018). Primeiramente sintetizou partículas de W-BiVO<sub>4</sub> e de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Para isso, 1 mmol (0,4850 g) de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O e 2 mmol de dodecil sulfato de sódio foram dissolvidos em 10 mL de solução de HNO<sub>3</sub> 4 M, chamada de solução A. A solução chamada de B foi preparada dissolvendo 0,97 mmol (0,1135 g) de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> e 0,03 mmol (0,0099 g) de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O em solução 2 M de NaOH. As duas soluções, A e B, foram misturadas e o pH foi ajustado para sete. A suspensão obtida foi mantida sob agitação a 80 ° C durante 1 h. O precipitado amarelo de W-BiVO<sub>4</sub> foi separado por centrifugação a 4000 rpm por 15 min, lavado com água deionizada três vezes, e uma vez com isopropanol e seco a aproximadamente 35°C em estufa por 24 h. Já as partículas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram sintetizadas por decomposição térmica de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> a 600°C por 6 h.

Para o preparo do fotoanodo 2 mg de W-BiVO<sub>4</sub> e 2 mg de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram dispersos em 400 mL de isopropanol e colocados em banho de ultrassom por 1 h. Em seguida, toda a suspensão foi depositada em FTO, em uma área de 1 cm<sup>2</sup>, por gotejamento com o auxílio de uma pipeta em camadas de 25 µL. Esse método de gotejamento que acontece com a evaporação do solvente e fixação do filme no substrato é chamado de *drop coating*. Os filmes foram então calcinados a 500°C por duas horas.

#### 4.2.4 CuO-Cu<sub>2</sub>O fotocatodo

Para o preparo do fotocatodo de CuO-Cu<sub>2</sub>O dispersou-se 8 mg de Cu<sub>2</sub>O comercial em 400 µL de isopropanol que foi colocado em banho ultrassom por 1 h. Em seguida a suspensão foi depositada, também pelo método de *drop coating*, por gotejamento com auxílio de uma pipeta volumétrica, em camadas de 25 µL até que toda a suspensão fosse depositada. Em seguida, o filme foi calcinado a 450° C por 2 h para formação do filme de CuO-Cu<sub>2</sub>O.

### 4.3 Caracterização morfológica

Os filmes obtidos foram caracterizados morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura, MEV. Caracterização eletrônica dos fotoanodos e fotocatodo foi realizada empregando espectrofotômetro UV-Vis. Estruturas cristalinas foram analisadas por medidas de difração de raios-X usando um difratômetro (XRD 6000, Shimadzu), com radiação de Cu ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ).

### 4.4 Testes fotoeletroquímicos

#### 4.4.1 PFC para produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Os fotoanodos TiO<sub>2</sub>-CdS e TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe, sintetizados como descritos na seção 4.2.1, foram empregados para operar em diferentes versões de PFC utilizando o eletrodo de carbono (CC/CB), descrito na seção 4.2.2, como contra-eletrodo. Para o caso de utilizar o fotoanodo TiO<sub>2</sub>-CdS o eletrólito anódico foi NaOH 0.5 M com 5% (v/v) etanol, e no caso do TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe empregou-se uma mistura de 0.25 M Na<sub>2</sub>S e 0.125 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. No primeiro caso, o eletrólito anódico é modelo para oxidação de compostos orgânicos derivados de biomassa, enquanto a mistura de sulfeto e sulfito é considerada como modelo de efluentes residuais contendo enxofre, como de refinarias. No compartimento catódico utilizou-se 3 tipos de soluções a 0,5 M: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaHCO<sub>3</sub>. As células foram montadas em uma configuração de 2 eletrodos, empregando uma membrana de nafion separando os compartimentos. Uma lâmpada de Xe (100 mW cm<sup>2</sup>,  $\lambda > 385 \text{ nm}$ , A.M 1,5G), que simula o espectro da luz solar, foi usada como fonte de

radiação para excitação do fotoanodo. Para conferir contato elétrico nas medidas, adicionou-se fita de cobre no topo dos eletrodos, e conectou-os em potenciostato AUTOLAB acoplado ao Software NOVA®.

Primeiramente, as células para os dois fotoanodos empregando cada 1 das 3 soluções no catodo foram caracterizadas fotoeletroquimicamente por voltametria em modo interpolado. A voltametria é uma caracterização que mede a corrente elétrica em função da voltagem aplicada. Quando empregado em modo interpolado se varia períodos de luz e escuro. A velocidade de varredura empregada foi de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  variando períodos de luz e escuro a cada 10 segundos. A produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi monitorada sob condições potenciostático-amperométricas em  $V = 0,0$  V. Em outras palavras, mediu-se a corrente elétrica gerada no sistema ao longo do tempo sem aplicação de potencial. A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi medida em função da absorbância da luz em 400 nm, misturando alíquotas da amostra com solução de oxalato de potássio titânio (PTO). Esse método é comumente utilizado para quantificação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e consiste em formação de complexo de coloração amarela ao se reagir  $\text{H}_2\text{O}_2$  com PTO (RICHARDSON, 1960).

#### 4.4.2 PFC empregando $\text{H}_2\text{O}_2$ como combustível (DHPFC)

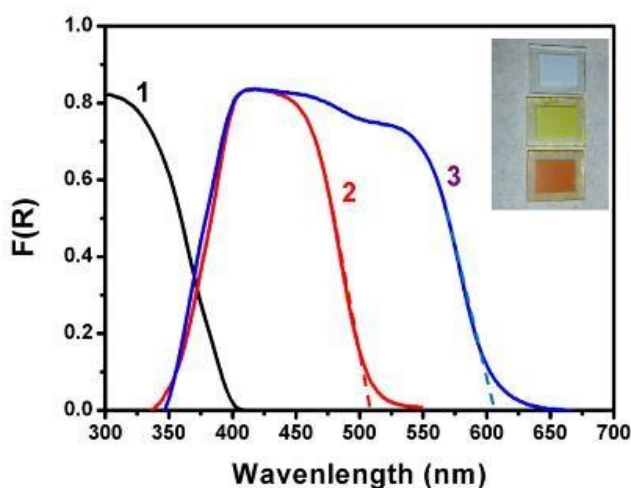
Os filmes  $\text{W-BiVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ , sintetizados como descrito nas seções 4.2.3 e 4.2.4 foram empregados em células de um compartimento constituída de 2 eletrodos, com apenas um dos fotoeletrodos ou com ambos. No caso em que apenas um dos fotoeletrodos foi empregado, eletrodo de platina foi empregado como o contra eletrodo. Para as fotocélulas com dois fotoeletrodos, os eletrodos foram configurados em tandem, de modo que a luz passasse primeiro por um e depois pelo outro. O desempenho da DHPFC foi monitorado por medidas de voltametria com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , usando um potenciostato AUTOLAB acoplado ao Software NOVA®, e uma lâmpada Xe ( $100 \text{ mW cm}^2$ ,  $\lambda > 385 \text{ nm}$ , A.M 1,5G) como fonte de luz.  $\text{NaHCO}_3$  1 M (pH = 8) foi o eletrólito,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0-0,8 M) foi usado como combustível e receptor de elétrons. A configuração em tandem para essa DHPFC é similar à retratada na **Figura 4**. A melhor configuração encontrada também foi caracterizada por cronoamperometria, que é medida de densidade de corrente em função do tempo, para avaliar estabilidade fotoquímica e confirmar outros parâmetros avaliados anteriormente. A melhor configuração foi posteriormente caracterizada em relação a voltametria, impedância e estabilidade em  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  1M, 0.2 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PFC para produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

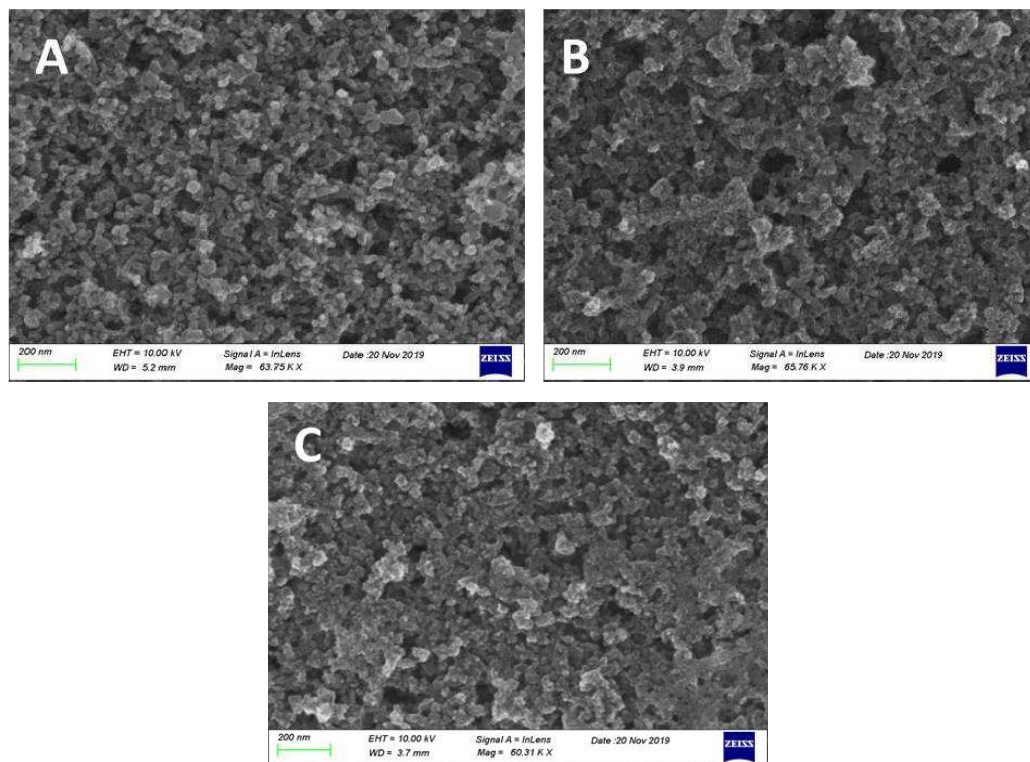
#### 5.1.1 Caracterização dos eletrodos

A faixa de absorção de luz dos filmes TiO<sub>2</sub> puro e TiO<sub>2</sub>-CdS e TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe são mostrados nos espectros de reflexão-absorção na **Figura 8**, junto com a imagem dos filmes sintetizados. Observa-se que a sensibilização ocorreu de forma eficiente. O filme TiO<sub>2</sub>-CdS absorveu comprimentos de onda até cerca de 510 nm, o que corresponde a um *bandgap* de 2,43 eV. A densidade máxima de fotocorrente esperada para o fotoanodo considerando a radiação solar igual a 100 mW cm<sup>-2</sup> é em torno de 7 mA cm<sup>-2</sup>. Já no caso do filme TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe, sua absorção foi até a faixa de 610 nm, que corresponde a um *bandgap* de 2,03 eV com densidade de corrente máxima aproximadamente 13 mA cm<sup>-2</sup>. Os fotoanodos feitos com tais semicondutores combinados podem, então, produzir densidades de corrente substanciais para aplicação prática proposta.



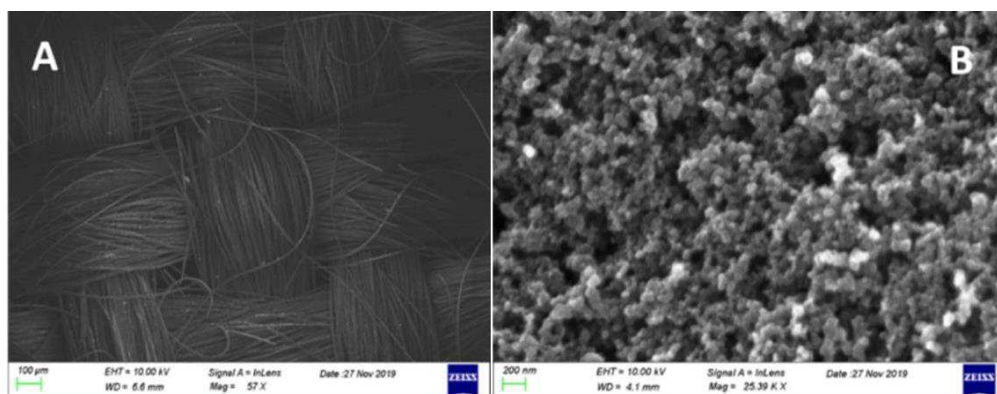
**Figura 8.** Espectro de absorção para (1) TiO<sub>2</sub>, (2)TiO<sub>2</sub>-CdS e (3)TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe.

As imagens por MEV obtidas para os filmes TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-CdS e TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe produzidos são mostradas na **Figura 9**. Como já relatado por outros trabalhos (SFAELOU et al., 2014; POP et al., 2015), CdS e CdSe não formam camadas separadas, mas são formados dentro da estrutura mesoporosa do TiO<sub>2</sub>. A **Figura 9A** mostra uma imagem característica de Titânia P25 nanoparticulada, com nanopartículas que variam em tamanhos em torno de 20-30 nm. Comparando cuidadosamente, observa-se a formação de novas partículas, sugerindo maiores aglomerações, nas amostras com CdS e CdSe, **Figuras 9B e 9C** respectivamente. As partículas de CdS e CdSe crescem em tamanhos menores que 10 nm.



**Figura 9.** Imagens MEV para os filmes de TiO<sub>2</sub> (A), TiO<sub>2</sub>-CdS (B) e TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe

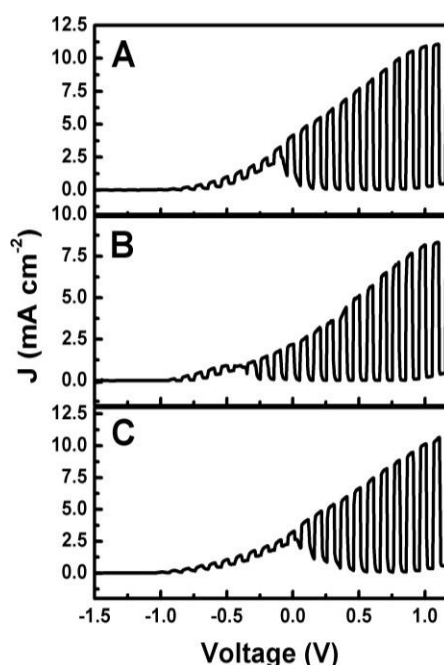
As imagens de MEV obtidas para a estrutura dos eletrodos de carbono, somente do tecido de carbono (CC) e o tecido com o *carbon black* depositado, são mostradas na **Figura 10**, A e B respectivamente. Observa-se que o *carbon black* cobriu todo o tecido, o que veda o vazamento de eletrólito pelo tecido. Além disso, o *carbon black* forma uma estrutura que permite a difusão de oxigênio, que é importante característica para produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



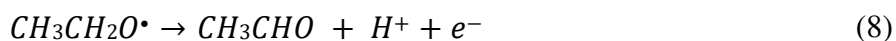
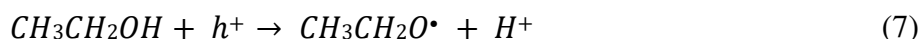
**Figura 10.** Imagens MEV do tecido de carbono (A), e eletrodo com *carbon black* (B)

### 5.1.2 Caracterização fotoeletroquímica e produção de $H_2O_2$

O fotoanodo de  $TiO_2$  sensibilizado com CdS junto com eletrodo de CC/CB foram empregados para atuar em PFCs de 2 compartimentos empregando membrana de Nafion para separação e foram caracterizados por voltametria interpolada. A solução anódica empregada foi 0.5 M NaOH e 5% (v/v) etanol, e a solução catódica 0,5 M  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  ou  $NaHCO_3$ . As curvas obtidas são mostradas na **Figura 11**. A densidade máxima de corrente obtida foi com incidência de luz, como esperado, e atingiu valores acima de  $10\text{ mA cm}^{-2}$  em potencial = 1.0 V, o que excede o máximo esperado para  $TiO_2$ -CdS como descrito na seção 5.1.1. Isso se deve ao fenômeno de duplicação de corrente que pode ser observado na presença de combustível orgânico e relatados em trabalhos relacionados, conforme mostrado na **Equação 7 e 8**. (KALAMARAS & LIANOS, 2015). Esse comportamento reforça a vantagem de empregar compostos orgânicos nesses dispositivos. Observa-se para potencial aplicado = 0.0 V, houve produção substancial de corrente, o que permite que a célula possa ser utilizada em modo PFC sem aplicação de potencial para produção de  $H_2O_2$ . Dessa forma, as células compostas pelas 3 soluções catódicas empregando  $TiO_2$ -CdS foram analisadas para produção fotoeletroquímica de  $H_2O_2$ .



**Figura 11. Voltametria interpolada da PFC empregando  $TiO_2$ -CdS como fotoanodo, CC/CB como catodo, NaOH+EtOH na solução anódica, e  $H_2SO_4$  (A),  $Na_2SO_4$  (B),  $NaHCO_3$  (C) na solução catódica**



O monitoramento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi feito retirando alíquotas em determinados períodos e quantificado conforme explicado na seção 4.4.1. O controle da corrente elétrica foi feito por teste de cronoamperometria, em que se mede a corrente no decorrer do tempo, sendo o potencial selecionado = 0.0 V. Os dados obtidos para os três diferentes eletrólitos catódicos são apresentados nas Tabelas 1–3 que corresponde respectivamente aos eletrólitos NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A eficiência faradaica, última coluna das tabelas, é a razão entre a corrente equivalente e a corrente registrada pelo teste de cronoamperometria. De forma que, a corrente equivalente é calculada como a corrente elétrica necessária para a produção da quantidade de peróxido de hidrogênio medida. Considera-se, pela reação mencionada na seção 2.3, que para cada molécula são necessários 2 elétrons, o que corresponde a 3.21 mA por μmol/min (PAPAGIANNIS et al., 2019).

**Tabela 1. Análise de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em PFC com TiO<sub>2</sub>-CdS em 0.5 M NaHCO<sub>3</sub>.**

Tempo (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Conc. (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Mass (mg)	Conc. Molar (μmol)	Taxa Molar (μmol/min)	Equival. Corrente (I) (mA)	I no tempo (mA)	I média (mA)	Eficiência Faradaica %
0	0	0	0	–	–	3.8	–	–
15	113	0.57	16.7	1.11	3.56	3.4	3.6	99
30	247	1.23	36.3	1.21	3.89	3.2	3.5	111
47	415	2.07	61.0	1.30	4.17	3.2	3.5	119
60	556	2.78	81.8	1.36	4.38	3.2	3.5	125
75	728	3.64	107	1.43	4.59	3.2	3.5	131
95	944	4.72	139	1.46	4.69	3.2	3.5	134

**Tabela 2. Análise de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em PFC com TiO<sub>2</sub>-CdS em 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Tempo (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Conc. (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Mass (mg)	Conc. Molar (μmol)	Taxa Molar (μmol/min)	Equival. Corrente (I) (mA)	I no tempo (mA)	I média (mA)	Eficiência Faradaica %
0	0	0	0	–	–	5.1	–	–
18	115	0.58	16.9	0.94	3.00	5.1	5.1	60
40	279	1.40	41.0	1.03	3.28	5.2	5.1	64
47	352	1.76	51.8	1.10	3.52	5.2	5.2	68
85	705	3.53	104	1.22	3.90	4.9	5.0	78

**Tabela 3. Análise de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em PFC com TiO<sub>2</sub>-CdS em 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Tempo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Conc.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Mass	Conc. Molar	Taxa Molar	Equival. Corrente (I)	I no tempo	I média	Eficiência Faradaica
-------	--	---------------------------------------	----------------	------------	--------------------------	---------------	------------	-------------------------

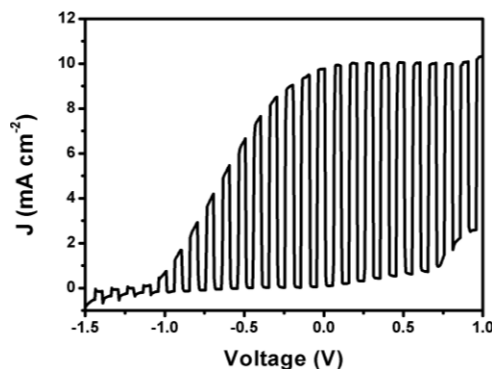


(min)	(mg/L)	(mg)	( $\mu\text{mol}$ )	( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	(mA)	(mA)	(mA)	%
0	0	0	0	–	–	5.1	–	–
30	20	0.10	2.9	0.10	0.31	6.2	6.3	5
83	70	0.35	10.3	0.12	0.39	5.6	5.9	7
125	125	0.63	18.4	0.15	0.47	4.9	5.3	9
142	152	0.76	22.3	0.16	0.50	4.6	4.7	11

Observa-se pelos dados das tabelas, que quando empregado carbonato, a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi substancialmente mais eficiente mesmo quando a fotocorrente registrada, coluna 7 identificada como: I no tempo, não foi maior. A maior corrente registrada para os eletrólitos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pode ser explicada pela introdução de um potencial químico em virtude da diferença de pH entre as soluções do anodo e do catodo. No entanto, apesar da maior corrente, a formação fotoeletroquímica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não é favorecida na presença desses eletrólitos, mostrada pela menor concentração molar produzida. A corrente que flui através da célula com carbonato, inicia-se com valor de  $3,8 \text{ mA cm}^{-2}$  e estabiliza em 3,2, valores aproximadamente esperados de acordo com os dados da **Figura 11**. A concentração, e conseqüentemente a taxa molar, de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumentou continuamente para todos os casos. A eficiência faradaica para o caso desse eletrólito foi muito alta, até mesmo ultrapassando 100% pelos dados experimentais, mostrando o efeito catalítico que o  $\text{NaHCO}_3$  tem na produção electrocatalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esse efeito catalítico é reportado em outros estudos, e está relacionado com a formação intermediária de íons  $\text{HCO}_3^-$  que catalisam a formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (SAYAMA, 2018). Esse comportamento pode ser benéfico não apenas em células de produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mas também para células de um compartimento que empregam  $\text{H}_2\text{O}_2$  como combustível, apresentada na seção 5.2. Apesar dos relatados anteriores, pelo nosso conhecimento, esse trabalho apresenta a maior eficiência faradaica para células PFCs com  $\text{TiO}_2$ .

Devido ao desempenho apresentado com o eletrólito catódico de  $\text{NaHCO}_3$ , ele foi empregado também para avaliar a PFC empregando o fotoanodo de  $\text{TiO}_2\text{-CdS-CdSe}$ . Esse fotoanodo não é estável no eletrólito  $\text{NaOH} + \text{etanol}$ , e por esse motivo, foi utilizado mistura aquosa de 0.25  $\text{Na}_2\text{S}$  com 0.125  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como eletrólito anódico. Essa mistura é considerada um modelo para rejeitos de água contendo enxofre e, portanto, também é vantajosa ambientalmente. A **Figura 12** mostra o resultado da voltametria interpolada empregando a célula de dois compartimentos com o fotoanodo  $\text{TiO}_2\text{-CdS-CdSe}$ . Observa-se que nesse caso, mesmo sem observar o fenômeno de duplicação de corrente verificado com etanol, a corrente em potencial 0.0 V é consideravelmente maior, em torno de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , que a medida para o

fotoanodo  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ , aproximadamente  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ . Essa alta geração de corrente, confere ao fotoanodo  $\text{TiO}_2\text{-CdS-CdSe}$  aplicações práticas promissoras.



**Figura 12. Voltametria interpolada de PFC com  $\text{TiO}_2\text{-CdS-CdSe}$  em  $0.5 \text{ NaHCO}_3$ .**

A produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a PFC empregando o fotoanodo  $\text{TiO}_2\text{-CdS-CdSe}$  com solução anódica de  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , e solução catódica de  $\text{NaHCO}_3$  foi monitorada sob as mesmas condições, ou seja, potencial =  $0.0 \text{ V}$ . A densidade de corrente começou em  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  e estabilizou-se  $7,2 \text{ mA cm}^{-2}$  ao final do experimento, após 2 h. Assim como os casos anteriores com  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ , produção progressiva e acumulativa de peróxido de hidrogênio foi observada. A Tabela 4 mostra os dados experimentais e os dados calculados para o caso dessa PFC. A evolução da fotocorrente e da produção molar de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é mostrada na **Figura 13**. O perfil das curvas mostradas na **Figura 13** é aproximadamente o mesmo para as PFCs que empregam o fotoanodo  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ . No entanto, o aumento da absorção de luz proporcionada pelo CdSe, mostrada pela Figura 10, promoveu maiores correntes e conferiu uma alta produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

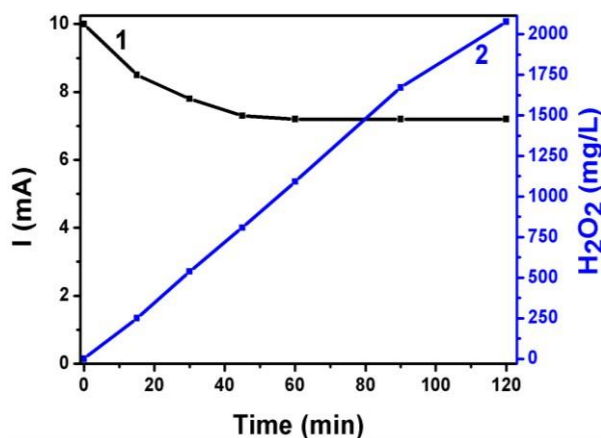
Os resultados apresentados nesse estudo atingiram concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  superiores a  $2000 \text{ mg/L}$ , que é consideravelmente maior do que resultados recentemente reportados para produção fotoeletroquímica de peróxido de hidrogênio (SUN & WU, 2020; PAPAGIANNIS et al., 2020).

Dessa forma, os dois sistemas de PFCs estudados, construídos a partir de fotoanodos compostos por materiais abundantes, no caso o  $\text{TiO}_2$ , combinados com catodo a base de carbono e livre de materiais nobres usualmente empregados como platina, mostraram-se úteis para a produção sustentável de peróxido de hidrogênio. No primeiro caso, um combustível derivado de biomassa pode ser usado, enquanto no segundo, efluentes contendo produtos de enxofre, por exemplo de refinarias de petróleo, pode ser utilizado. Ambos os sistemas mostraram produção com concentração expressiva de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e com eficiência faradaica máxima quando  $\text{NaHCO}_3$  é empregado como solução catódica. Assim, os resultados desse estudo apresentam relevante progresso na construção de PFCs de alta performance. Além de produzir  $\text{H}_2\text{O}_2$  (SANTOS

ANDRADE et al., 2019), nota-se que essas PFCs têm produção de fotocorrente considerável e por isso, podem também ser aplicadas para a construção de tecnologias híbridas por acoplamento com dispositivos de armazenamento de energia. Assim, podem diminuir o potencial de carregamento de baterias metal-ar (ANDRADE et al., 2020b; ANDRADE et al., 2020c), carregarem baterias do tipo redox (SANTOS ANDRADE et al., 2020; ANDRADE et al., 2021b), ou serem conjugadas com supercapacitores para conversão e armazenamento simultâneo de energia solar (ANDRADE et al., 2020a; ANDRADE et al., 2021c).

**Tabela 4. Análise de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em PFC com TiO<sub>2</sub>-CdS-CdSe em 0.5 NaHCO<sub>3</sub>.**

Tempo (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Conc. (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Mass (mg)	Conc. Molar (μmol)	Taxa Molar (μmol/min)	Equival. Corrente (I) (mA)	I no tempo (mA)	I média (mA)	Eficiência Faradaica (%)
0	0	0	0	—	—	10	—	—
15	250	1.25	36.8	2.45	7.87	8.5	9.3	91
30	538	2.69	79.1	2.64	8.46	7.8	8.9	95
45	808	4.04	119	2.64	8.48	7.3	8.7	98
60	1092	5.46	161	2.68	8.59	7.2	8.6	100
90	1672	8.36	246	2.73	8.77	7.2	8.6	102
120	2077	10.4	305	2.54	8.17	7.2	8.6	95



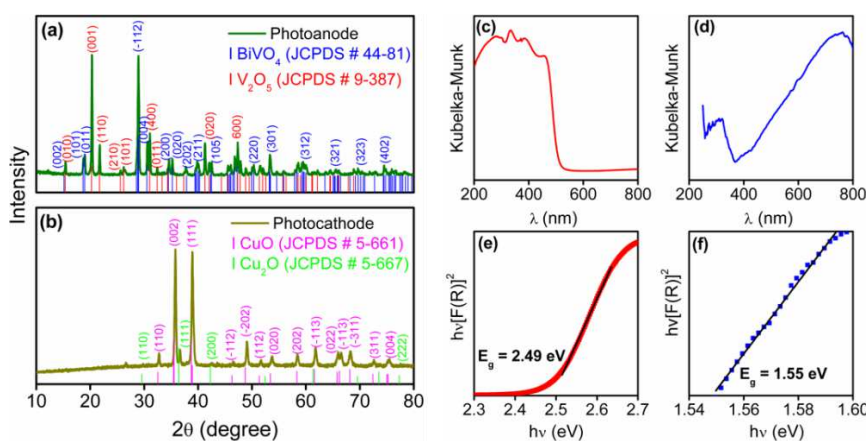
**Figura 13. Curva de monitoramento de corrente e produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

## 5.2 PFC empregando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como combustível (DHPFC)

### 5.2.1 Caracterização dos eletrodos

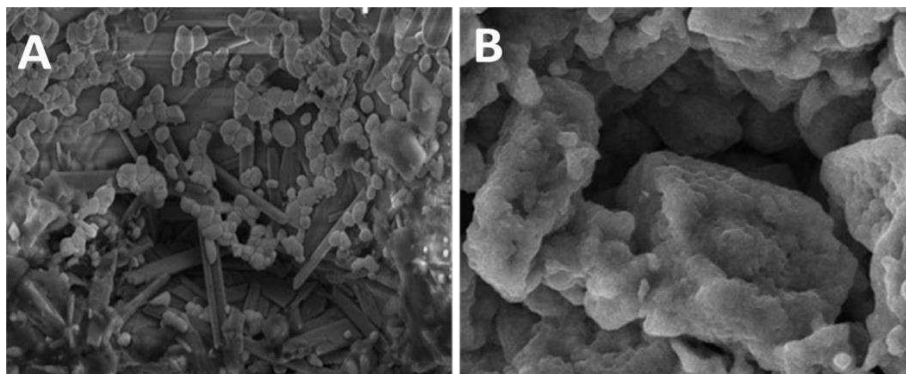
Os fotoeletrodos sintetizados, W-BiVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fotoanodo e CuO-Cu<sub>2</sub>O fotocátodo foram caracterizados por difração de raios-X (XRD) e por reflectância difusa UV-Vis, e os resultados são mostrados na **Figura 14**. O padrão de difração de raios-X mostrou que o fotoanodo, **Figura 14a**, é composto de BiVO<sub>4</sub> monoclinico (JCPDS #44-81, grupo espacial I2

a) e  $V_2O_5$  ortorrômbico (JCPDS # 9-387, Pmmn). Já o fotocátodo, **Figura 14b**, é formado por  $CuO$  monoclinico (JCPDS #5-661, C2/c) e  $Cu_2O$  cúbico (JCPDS #5-667, Pn3m). Os espectros de refletância difusa de UV-vis mostraram que o fotoanodo absorve na faixa de 200-500 nm, **Figura 14c**, enquanto o fotocátodo em 200-800 nm, **Figura 14d**. Assim, os fotoeletrodos absorvem de forma complementar e tem potencial para serem aplicados em tandem. Os valores de *bandgap* encontrados para o fotoanodo e fotocátodo foram 2,49 e 1,55 eV respectivamente, mostrados pelos plots de Tauc **Figuras 14e e 16f**.



**Figura 14. Padrões XRD para fotoanodo (a) e fotocátodo (b), seus respectivos espectros de absorvância (c e d) e Tauc plot com seus valores de *bandgap* (e e f)**

As imagens de MEV obtidas para os fotoeletrodos são mostradas na **Figura 15**, de modo que a escala das imagens é 5 e 10  $\mu m$  respectivamente para A e B. Observa-se na imagem para o fotoanodo  $W-BiVO_4-V_2O_5$  (A) a formação das partículas esféricas de  $BiVO_4$ , de aproximadamente 0,3  $\mu m$ , aglomerados com bastonetes referentes a formação de  $V_2O_5$ , com tamanhos na faixa de 1-6  $\mu m$  como observado em trabalhos anteriores (OLIVEIRA et al., 2018). Já na imagem para o fotocátodo  $Cu_2O-CuO$  observa-se a formação irregular de aglomerações de partículas em diferentes tamanhos e formatos.



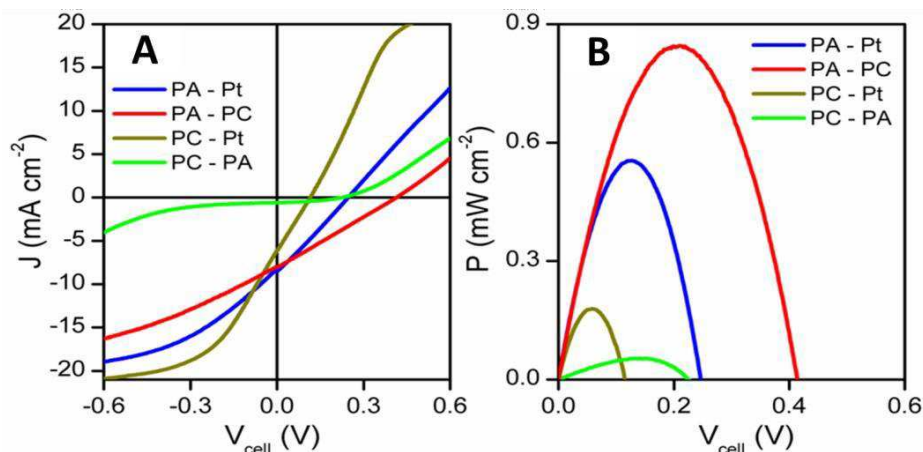
**Figura 15. Imagens MEV para  $W-BiVO_4-V_2O_5$  (A) e  $CuO-Cu_2O$  (B)**

### 5.2.2 Caracterização fotoeletroquímica das DHPFCs

O fotoanodo W-BiVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o fotocátodo CuO-Cu<sub>2</sub>O foram utilizados em configurações de células de um compartimento e 2 eletrodos para oxidação direta de peróxido de hidrogênio em eletrólito 1 M NaHCO<sub>3</sub> e 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> saturado com ar. Como já mencionado nos resultados da seção 5.1.2, e em outros trabalhos reportados (SAYAMA, 2018), os íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> catalisam a reação de formação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e em função disso, a escolha do eletrólito baseia-se na hipótese que para DHPFC de 1 compartimento também seja interessante. Essa vantagem se justifica no fato de que reações tanto de oxidação como de redução estão acontecendo no mesmo compartimento da célula. Com isso, as moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que eventualmente formem no cátodo serão prontamente oxidadas pelo fotoanodo ou alternativamente reduzidas no próprio cátodo, visto que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> age tanto como combustível como receptor de elétrons.

A partir disso, quatro configurações de células foram definidas de forma que pudesse ser comparado o desempenho de célula composta apenas por um dos fotoeletrodos, empregando platina como contra eletrodo, ou composta pelos dois fotoeletrodos associados em tandem. Assim, definiu-se as DHPFCs em: (i) PC-PA, célula composta pelo fotocátodo e pelo fotoanodo de forma que a luz passe primeiro pelo fotocátodo; (ii) PC-Pt, composta apenas pelo fotocátodo e empregando Pt como contra-eletrodo; (iii) PA-Pt, constituída apenas pelo fotoanodo e usando Pt como contra-eletrodo; e por fim, (iv) PA-PC com ambos os fotoeletrodos com a luz passando primeiro pelo fotoanodo.

As células foram caracterizadas eletroquimicamente sob incidência de luz por voltametria: densidade de corrente em função do potencial aplicado (J x V), com área exposta de 0,3 cm<sup>2</sup> para os fotoeletrodos. A partir dos gráficos de voltametria também se obteve os dados de densidade de potência, P x V (P = V.J), e observou-se os valores de V<sub>oc</sub>, potencial de circuito aberto. V<sub>oc</sub> é o potencial a partir do qual há geração de corrente de positiva, e representa a diferença de potencial criada entre o anodo e cátodo. Notoriamente, maiores valores de V<sub>oc</sub> representam uma melhor característica fotoeletroquímica. Os resultados gráficos da análise de voltametria são mostrados na **Figura 16** e resumidos na **Tabela 5**, em que η é a potência máxima, e J<sub>sc</sub> é a corrente em circuito aberto, ou seja, quando não há aplicação de potencial, V = 0.0 V. As células que têm fotoanodo ou fotocátodo como primeiro absorvedor tem fluxo de elétrons contrário, já que um age na oxidação e o outro na redução. Por isso, para efeitos comparativos, os módulos de V foram invertidos nos casos PA-Pt e PA-PC, e assim J<sub>sc</sub> aparecem com valores negativos em todos os casos.



**Figura 16.** Avaliação de  $J \times V$  (A) e  $P \times V$  (B) para diferentes configurações de DHPFCs em eletrólito 1 M  $\text{NaHCO}_3/0.20$  M  $\text{H}_2\text{O}_2$

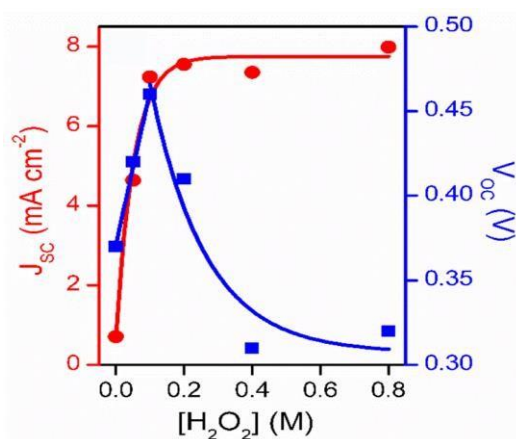
**Tabela 5.** Corrente de circuito aberto ( $J_{sc}$ ), voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e eficiência de conversão energética ( $\eta$ ) para as diferentes configurações de DHPFCs.

Configuração	$ J_{sc} $ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	$\eta$ (%)
PC $\times$ PA	0.59	0.23	0.05
PC $\times$ Pt	6.16	0.12	0.18
PA $\times$ Pt	8.50	0.25	0.55
PA $\times$ PC	8.05	0.41	0.84

Observa-se que para a configuração com ambos fotoeletródos em que a luz passa pela primeiramente pelo fotocátodo, célula PC-PA, a eficiência foi diminuída drasticamente já que o filme  $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$  absorve a maior parte do espectro. Com isso, a radiação que poderia ser usada para ativar o fotoanodo é bloqueada, conferindo desempenho inferior ao caso do fotocátodo com Pt, PC-Pt. De toda forma, como a oxidação é o ponto mais limitador das PFCs, as fotocélulas compostas pelo fotoanodo como primeiro absorvedor apresentam melhores características fotoeletroquímicas. O maior  $J_{sc}$  obtido foi com a fotocélula PA-Pt, com valor de  $8,50 \text{ mA cm}^{-2}$ , enquanto maior  $V_{oc}$ ,  $0,41 \text{ V}$ , e  $\eta$ ,  $0,84 \text{ mW cm}^{-2}$ , foram obtidos com a fotocélula PA-PC em razão de tanto o fotoanodo quanto o fotocátodo terem sido ativados pela luz para gerar a força eletromotriz para a célula. Assim, apresenta-se uma alternativa eficiente de DHPFC com fotoanodo e fotocátodo configurados em tandem para substituição de fotocélulas constituídas por eletrodo de material nobre como platina.

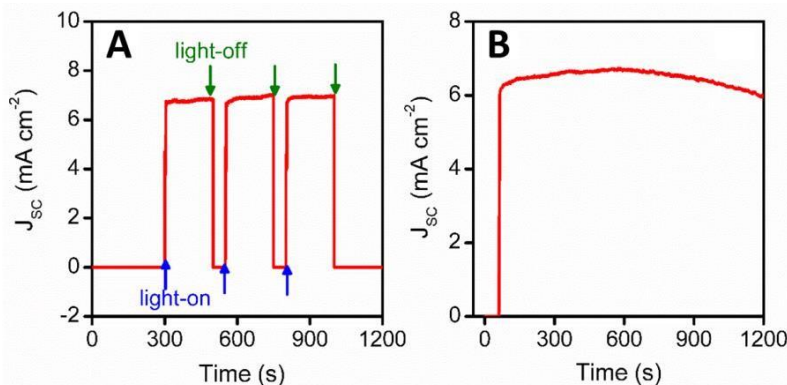
Em vista da sua maior eficiência, empregou-se a célula PA-PC para avaliação do efeito da variação concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na faixa de 0 a  $0,8 \text{ M}$ , nas características fotoeletroquímicas,  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ . As fotocélulas foram também avaliadas por voltametria e os resultados são resumidos

no gráfico da **Figura 17**. Observa-se que o valor de  $J_{sc}$  aumenta substancialmente de  $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $0 \text{ M H}_2\text{O}_2$  para  $7,55 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $0,2 \text{ M H}_2\text{O}_2$ . Concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  maiores que  $0,1 \text{ M}$  aumentaram minimamente o  $J_{sc}$ , atingindo valor menor que  $8,00 \text{ mA cm}^{-2}$  mesmo em concentrações 8 vezes maior,  $0,8 \text{ M H}_2\text{O}_2$ . O  $V_{oc}$  da fotocélula aumentou consideravelmente de  $0,37 \text{ V}$  em  $0 \text{ M H}_2\text{O}_2$  para  $0,46 \text{ V}$  em  $0,1 \text{ M H}_2\text{O}_2$ . A partir dessa concentração, um aumento na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  causou uma diminuição no  $V_{oc}$ , atingindo  $0,32 \text{ V}$  em  $0,8 \text{ M H}_2\text{O}_2$ . Assim, determinou-se que a concentração ideal de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a operação da fotocélula é de  $0,1 \text{ M}$ , com potência calculada de  $0,85 \text{ mW cm}^{-2}$ .



**Figura 17.  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$  em função da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para fotocélula PA-PC.**

A DHPFC constituída por fotoanodo e fotocátodo em configuração tandem com eletrólito  $1 \text{ M NaHCO}_3$  e  $0,1 \text{ M H}_2\text{O}_2$  foi também caracterizada fotoeletroquimicamente por cronoamperometria intercalada em luz e escuro e cronoamperometria contínua, em potencial =  $0,0 \text{ V}$ . Os resultados são mostrados na **Figura 18**. A densidade da fotocorrente sob iluminação apresentaram valores de aproximadamente  $7 \text{ mA cm}^{-2}$  que concorda com os valores apresentados anteriormente. Observa-se que os valores de corrente na luz foram significativamente mais expressivos do que no escuro, confirmando que a célula eletroquímica é de fato uma fotocélula. Além disso, essa caracterização mostra a capacidade de recuperação do sistema, que se mantém estável com a mesma geração de corrente mesmo alternando iluminação e escuro. Em modo de cronoamperometria contínua, a fotocélula apresentou uma fotocorrente estável no momento estudado, indicando boa estabilidade dos fotoeletrodos.



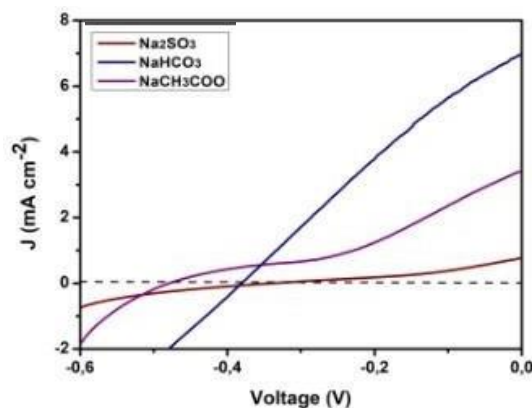
**Figura 18. Cronoamperometria intercalando luz e escuro (A) e contínua (B) em DHPFC empregando W-BiVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em tandem com Cu<sub>2</sub>O-CuO em 1M NaHCO<sub>3</sub>, 0,1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

A maioria dos trabalhos anteriormente reportados para DHPFC empregaram TiO<sub>2</sub> como fotoanodo sem sensibilização (FUJIWARA et al., 2018; AKITA et al., 2018), o que impede possam utilizar luz solar. Mesmo empregando luz ultravioleta, o  $J_{sc}$  dos dispositivos variou entre 0,2 e 1,6 mA cm<sup>-2</sup> enquanto densidade de potência foi inferior a 0,1 mW cm<sup>-2</sup>. Recentemente, DHPFC empregando fotoanodo capaz de absorver luz visível, no caso BiVO<sub>4</sub>, foi reportado (ONISHI et al., 2018). Porém apesar do potencial, o  $J_{sc}$  e a potência continuaram baixos, 0,81 e 0,13 respectivamente. A célula tandem constituída por W-BiVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fotoanodo e Cu<sub>2</sub>O- CuO como fotocátodo relatada neste trabalho apresentou  $J_{sc}$  muito maior comparado aos DHPFCs relatados na literatura. A densidade de potência foi aproximadamente 6 vezes maior do que a fotocélula BiVO<sub>4</sub> e 9 vezes maior do que as obtidas com TiO<sub>2</sub>. Apesar do  $V_{oc}$  apresentado pela fotocélula deste estudo ter sido menor do que outro relatados na literatura, até onde sabemos, a densidade de potência do DHPFC mostrada aqui é a mais alta obtida até agora para células fotocélulas a combustível de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ANDRADE et al., 2021a).

Os resultados de voltametria para os outros eletrólitos testados: NaCH<sub>3</sub>COO e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> são mostrados na **Figura 19**. Assim, observa-se que quando nenhum potencial (0,0 V) é aplicado, a célula pode fornecer uma densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) de cerca de 1,5, 7,0 e 3,5 mA cm<sup>-2</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> e NaCH<sub>3</sub>COO, respectivamente. Essas fotocorrentes de curto-circuito são maiores do que vários PFCs em tandem (LIU et al., 2021; HE et al., 2019) ou células a combustível H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (FUJIWARA et al., 2018; AKITA et al., 2018), e afirmam o potencial de eletrodos, eletrólitos e combinação de combustível investigados aqui. Além disso, a diferença substancial na fotocorrente obtida entre os eletrólitos confirma que o eletrólito de fato desempenha um papel relevante no desempenho de um PFC e deve ser cuidadosamente selecionado. No caso do sulfito, apesar de ser comumente relatado em PFCs

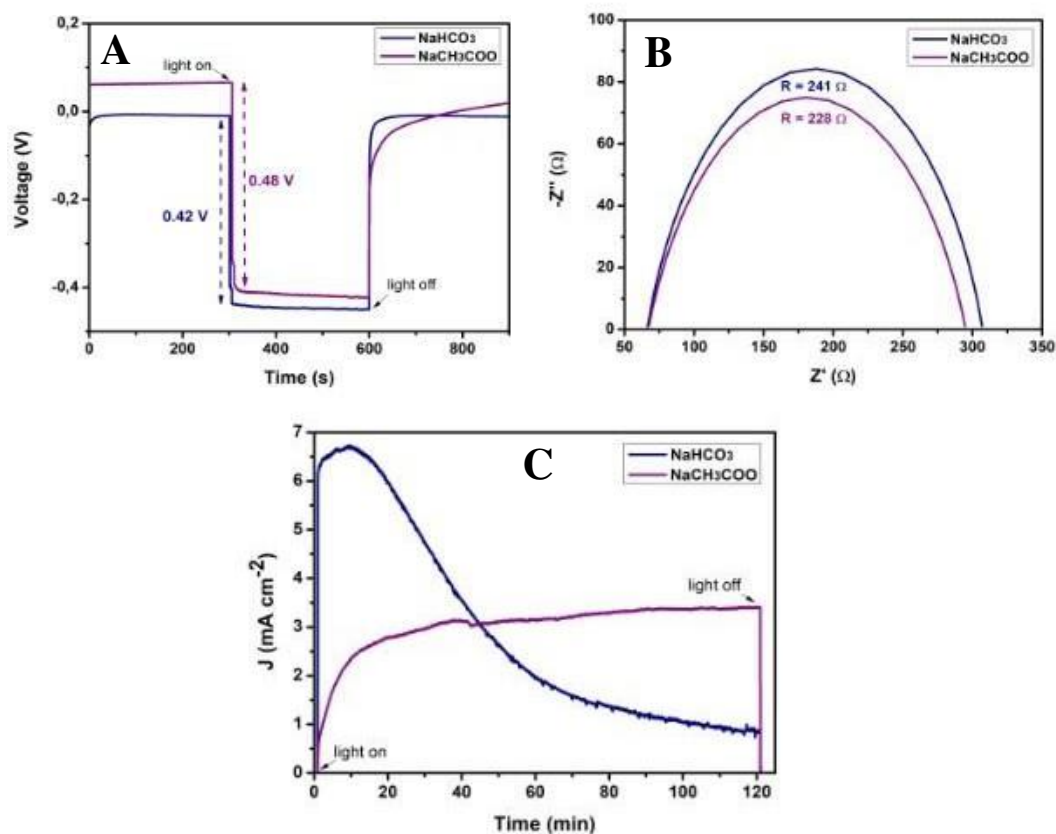


devido a sua capacidade de atuar como capturador de buracos, provavelmente, nesse caso de ser o eletrólito tanto do anodo como do catodo, sua limitação para catalisar a reação de redução parece restringir a performance do sistema. Assim, apenas as PFCs de usando eletrólitos  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  foram investigados em relação aos outros critérios.



**Figura 19. Avaliação de JxV para DHPFCs em tandem em eletrólito 1 M  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a 0.20 M  $\text{H}_2\text{O}_2$**

Os resultados de cronopotenciometria, impedância e estabilidade são apresentados na **Figura 20**. A cronopotenciometria, apresentada na **Figura 20A**, mostra valores de OCPs de 0,42 e 0,48 V para  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ , respectivamente. O diagrama de Nyquist exibido na **Figura 20B**, obtido pela medição da impedância, mostra valores de resistência semelhantes de 241 e 228  $\Omega$  sob iluminação, respectivamente, em eletrólitos  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ . Assim, ambos os sistemas mostraram resultados semelhantes para a separação de carga e transferência de carga implícita por OCP e valores de resistência. No entanto, em relação à estabilidade, apresentada na **Figura 20C**, a fotocorrente para com o eletrólito contendo  $\text{NaHCO}_3$  começa a colapsar em até 20 minutos, enquanto a PFC com  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  não mostra qualquer sinal de colapso mesmo após 120 minutos. O efeito observado pode ser direcionado à capacidade do íon de promover reações de oxidação e redução, possivelmente por meio da formação de radicais na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (YAMADA et al., 2013). Portanto, o efeito do  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  para atuar em ambas as reações proporcionou estabilidade da PFC em tandem e esse sistema também foi examinado quanto à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mostrado na **Figura 21A-B**.



**Figura 20. Cronopotenciometria, impedância e cronoamperometria 1 M NaHCO<sub>3</sub> ou NaCH<sub>3</sub>COO para as DHPFCs 0,2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Conforme mostrado pela **Figura 21A**, na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quase não há densidade de potência sendo produzida ( $P_{\text{máx}} = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$ ) melhorando significativamente na presença de 0,1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $P_{\text{máx}} = 0,15 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Aumentando a concentração para 0,2 M, há outro aumento substancial na densidade de potência, mostrado na **Figura 21A**, ao passo que concentrações maiores parecem não ter efeito. Em relação aos valores de OCP, **Figura 21B**, eles permaneceram na mesma faixa em função das concentrações (0,43-0,48 V), enquanto  $J_{\text{sc}}$  tem seu valor ótimo em 0,2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, atingindo  $3,4 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esses resultados reforçam a combinação adequada de combustível H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e eletrólito NaCH<sub>3</sub>COO para PFC investigada, mostrando o efeito do combustível e com uma concentração ótima de 0.2 M nos critérios analisados.

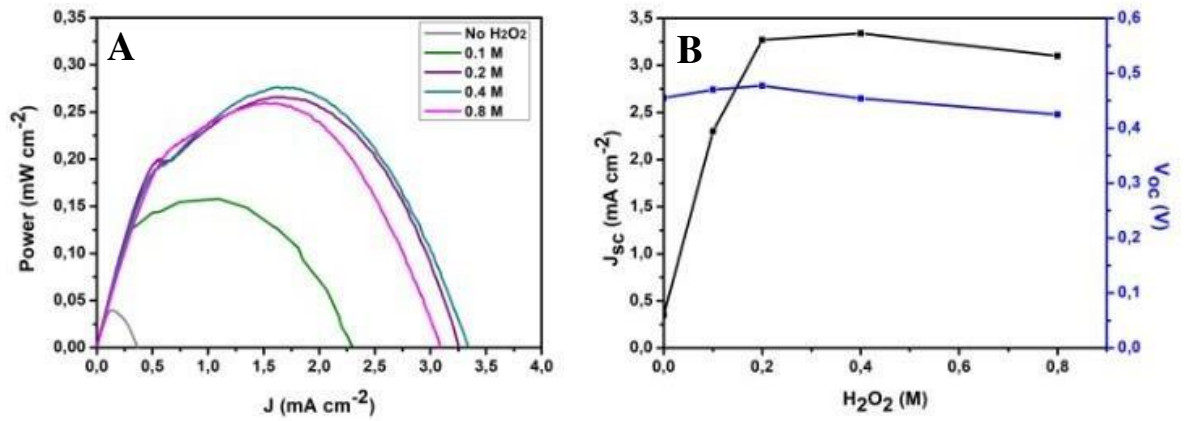


Figura 21. Avaliação de P<sub>max</sub> (A) e respectivos valores de V<sub>oc</sub> e J<sub>sc</sub> na faixa de 0-0.8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para DHPFCs em tandem em 1 M NaCH<sub>3</sub>COO.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos mostram que a construção dos dois tipos de PFCs propostos apresentaram alta performance e relevância científica para o avanço da tecnologia das células fotoeletroquímicas. A PFC em eletrólito de  $\text{NaHCO}_3$  e fotoeletrodo de  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$  ou  $\text{TiO}_2\text{-CdSe}$  reportou pela primeira vez na literatura eficiência faradaica de 100% em fotocélula para produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando  $\text{TiO}_2$ . Ademais, a célula se apresenta como alternativa promissora para aproveitamento de águas residuárias. Já a PFC com oxidação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que empregou fotoeletrodos em configuração tandem com fotoeletrodos de  $\text{W-BiVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$  alcançou a maior densidade de potência para fotocélulas a combustível de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{NaHCO}_3$  além de resultados estáveis e de bom desempenho em  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ . Assim, a PFC apresenta resultados surpreendentes em dispositivos utilizando 2 absorvedores que poderão servir de referência para futuros estudos que empregam esse tipo de configuração. As publicações científicas obtidas foram referenciadas no texto e listadas na próxima seção. Além disso, as duas PFCs empregaram materiais abundantes na crosta terrestre o que indica maior praticabilidade operacional desse tipo de tecnologia que poderia ser confirmada por estudos de viabilidade econômica do processo.

Apesar do progresso evidente mostrado neste trabalho referente às células fotoeletroquímicas, esses dispositivos podem ser ainda mais explorados visando sua comercialização. Em relação aos casos aqui estudados por exemplo, para a célula de produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , apesar da eficiência faradaica máxima, a concentração molar produzida ainda precisa ser otimizada para sua viabilização em larga escala. Além disso, a utilização de corantes alternativos ao  $\text{CdS}$  e  $\text{CdSe}$ , poderiam tornar o processo ainda mais sustentável. Em relação à PFC de produção de eletricidade a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , estudos empregando maior área de exposição dos fotoeletrodos e investigação do mecanismo de reação em diferentes eletrólitos poderiam ser úteis para averiguar o real potencial desses dispositivos. Além disso, investigações acerca de PFCs em fluxo contínuo, possibilitariam a utilização ininterrupta de combustíveis orgânicos ou inorgânicos aqui propostos. Em relação a intermitência da luz solar, estudos de tecnologias híbridas que combinem PFCs com dispositivos de armazenamento de energia como baterias ou capacitores são fortemente promissores. Assim, o enorme avanço científico nos estudos das PFCs e a alta vantagem ambiental que esse tipo de tecnologia pode oferecer, continua proporcionando possibilidades abrangentes de pesquisas extremamente pertinentes e necessárias.



## REFERÊNCIAS

- ABDI, F. F.; BERGLUND, S. P. Recent Developments in Complex Metal Oxide Photoelectrodes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, p.193002-193024, 2017.
- ABE, R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**, v. 11 p. 179-209, 2010.
- AKITA, A. et al. One-Compartment Hydrogen Peroxide-Photofuel Cell Using TiO<sub>2</sub> Photoanode and Prussian Blue Cathode. **Journal of The Electrochemical Society**, v.165, n.5, p. F300, 2018.
- ANDRADE, T. S. et al. A photoassisted hydrogen peroxide fuel cell using dual photoelectrodes under tandem illumination for electricity generation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 881, p. 114948, 2021a.
- ANDRADE, T. S. et al. Biochar obtained by carbonization of spent coffee grounds and its application in the construction of an energy storage device. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, p. 100061, 2020a.
- ANDRADE, T. S. et al. Charging a vanadium redox battery with a photo (catalytic) fuel cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 221, p. 110889, 2021b.
- ANDRADE, T. S. et al. Unmediated photoelectrochemical charging of a Zn-air battery: The realization of the photoelectrochemical battery. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, p. 114709, 2020b.
- ANDRADE, T. S.; DRACOPOULOS, V.; LIANOS, P. Solar Energy Conversion and Storage Using a Photocatalytic Fuel Cell Combined with a Supercapacitor. **Electronics**, v. 10, n. 3, p. 273, 2021c.
- ANDRADE, T. S.; PEREIRA, M. C.; LIANOS, P. High voltage gain in photo-assisted charging of a metal-air battery. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, p. 114559, 2020c.
- ANTONIADOU, M. et al. Solar energy conversion using photo-fuel-cells. **Science of Advanced Materials**, v. 5, n. 11, p. 1756-1763, 2013.
- AQUINO, P. S. A.; SILVA, J. B. C. Solar Energy. **Brazilian Applied Science Review**, v. 3, n.1, p.370-378, 2019.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. John Wiley & Sons, 2001.
- BEQUEREL, A. E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire: au moyen des courants électriques. **Comptes Rendus de L'Academie des Sciences**, v. 9, p. 145-149, 1839.
- BERGER, A. et al. Material requirements for membrane separators in a water-splitting photoelectrochemical cell. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 4, p. 1468-1476, 2014.

BHUNIA, P.; DUTTA, K. Photocatalysts and Photoelectrocatalysts in Fuel Cells and Photofuel Cells. **Green Photocatalysts for Energy and Environmental Process**. Springer, Cham, p. 19-55, 2020.

BOTT, A. W.; PH, D. Electrochemistry of Semiconductors. **Solar Energy**, v. 8, p. 136, 1964.

CARDONA, M.; PETER, Y. **Fundamentals of semiconductors**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

CHEN, Q. et al. Tandem photoelectrochemical cells for solar water splitting. **Advances in Physics: X**, v. 3, n. 1, p. 1487267, 2018.

CIRIMINNA, R. et al. Hydrogen peroxide: A key chemical for today's sustainable development. **Chemistry Sustainability Energy Materials**, v.9, p.3374–3381, 2016.

DERFUS, A. M. et al. Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots. **Nano letters**, v. 4, n. 1, p. 11-18, 2004.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

FUJIWARA, K., et al. Hydrogen peroxide-photofuel cell using TiO<sub>2</sub> photoanode. **Electrochemistry Communications**, v. 84, p.71–74, 2017.

FUKU, K. et al. Photoelectrochemical hydrogen peroxide production from water on a WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> photoanode and from O<sub>2</sub> on an Au cathode without external bias. **Chemistry–An Asian Journal**, v. 12, n. 10, p. 1111-1119, 2017.

GANIYU, S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.. The use of renewable energies driving electrochemical technologies for environmental applications. **Current Opinion in Electrochemistry**, 2020.

GONG, J.; LI, C.; Wasielewski, M. R. Advances in solar energy conversion. **Chemical Society Reviews**, v. 48, p. 1862-1864, 2019.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group**, p. 26-32, 2011.

GUAN, R. et al. Principle and application of hydrogen peroxide based advanced oxidation processes in activated sludge treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 339, p. 519-530, 2018.

HAN, L. et al. Light-Driven, Membraneless, Hydrogen Peroxide Based Fuel Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 5, p. 1400424, 2015.

HE, Yun et al. NiFe-layered double hydroxide decorated BiVO<sub>4</sub> photoanode based bi-functional solar-light driven dual-photoelectrode photocatalytic fuel cell. **Applied Energy**, v. 255, p. 113770, 2019.



HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520-7535, 2014.

HOLMES-GENTLE, I. et al. Membrane-less photoelectrochemical cells: product separation by hydrodynamic control. **Sustainable Energy & Fuels**, v.1, n.5, p.1184-1198, 2017.

ITO, S. et al. Fabrication of screen-printing pastes from TiO<sub>2</sub> powders for dye-sensitised solar cells. **Progress in photovoltaics: research and applications**, v. 15, n. 7, p. 603-612, 2007.

JIANG C. et al. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges. **Chemical Society Reviews**, v.46, p. 4645-4660, 2017.

KALAMARAS, E.; LIANOS, P. Current Doubling effect revisited: Current multiplication in a PhotoFuelCell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 751, p. 37-42, 2015.

KANEKO, M. et al. Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO<sub>2</sub> film photoanode and O<sub>2</sub>-reducing cathode. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 2, p. 336-340, 2006.

LI, J.; WU, N. Semiconductor-Based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: A Review. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, p. 1360-1384, 2015.

LI, M. et al. Recent advances on photocatalytic fuel cell for environmental applications—The marriage of photocatalysis and fuel cells. **Science of the total environment**, v. 668, p. 966-978, 2019.

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

LIU, Xuefeng et al. Complete solar-driven dual-photoelectrode fuel cell for water purification and power generation in the presence of peroxymonosulfate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125682, 2021.

MARSCHALL, R. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 2421-2440, 2014.

MCDONNELL-WORTH, C. J. & MACFARLANE, D. R. Progress Towards Direct Hydrogen Peroxide Fuel Cells (DHPFCs) as an Energy Storage Concept. **Australian Journal of Chemistry**, v.71, p. 781–788, 2018.

MOON, G. et al. Solar production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalysts consisting of earth-abundant elements only. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 12, p. 4023-4028, 2014.

OLIVEIRA, A. T. et al. High Water Oxidation Performance of W-Doped BiVO<sub>4</sub> Photoanodes Coupled to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Rods as a Photoabsorber and Hole Carrier. **Solar RRL**, v. 1, p. 1800089, 2018

ONISHI, T.; FUJISHIMA, M.; TADA, H. Solar-driven one-compartment hydrogen peroxide-photofuel cell using bismuth vanadate photoanode. **ACS omega**, v.3, n.9, p.12099-12105, 2018.

PAPAGIANNIS, I. et al. Photoelectrocatalytic H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production using visible-light-absorbing photoanodes. **Catalysts**, v. 9, n. 3, p. 243, 2019.

PAPAGIANNIS, I. et al. Photoelectrocatalytic production of hydrogen peroxide using a photo (catalytic) fuel cell. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 389, p. 112210, 2020.

PEERAKIATKHAJOHN, P. et al. Review of recent progress in unassisted photoelectrochemical water splitting: from material modification to configuration design. **Journal of Photonics for Energy**, v. 7(1) p. 12006, 2016.

POP, L. et al. One-step electrodeposition of CdSe on nanoparticulate titania films and their use as sensitized photoanodes for photoelectrochemical hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 252, p. 157-161, 2015.

RICHARDSON, E. Some studies on inorganic peroxy-acids II. Peroxy complexes of titanium. **Journal of the Less Common Metals**, v. 2, n. 6, p. 458-465, 1960.

SANTOS ANDRADE, Tatiana et al. Visible-light activated titania and its application to photoelectrocatalytic hydrogen peroxide production. **Materials**, v. 12, n. 24, p. 4238, 2019.

SANTOS ANDRADE, Tatiana; KERAMIDAS, Anastasios; LIANOS, Panagiotis. Use of Chalcogenide-Semiconductor-Sensitized Titania to Directly Charge a Vanadium Redox Battery. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, p. 1137, 2020.

SAYAMA, K. Production of high-value-added chemicals on oxide semiconductor photoanodes under visible light for solar chemical-conversion processes. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 5, p. 1093-1101, 2018.

SFAELOU, S. et al. Quantum dot sensitized titania as visible-light photocatalyst for solar operation of photofuel cells. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 17, n. 1, p. 59-65, 2014.

SHI, X. et al. General Characterization Methods for Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting. **ChemSusChem**, v. 8, p.3192 – 3203, 2015.

SHIRAISHI, Y. et al. Sunlight-driven hydrogen peroxide production from water and molecular oxygen by metal-free photocatalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 49, p. 13454-13459, 2014.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, p. 510–519, 1961.

SUN, J.; WU, Y. Anthraquinone Redox Relay for Dye-Sensitized Photo-electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production. **Angewandte Chemie**, 2020.

YAMADA, Yusuke et al. Acetate induced enhancement of photocatalytic hydrogen peroxide production from oxalic acid and dioxygen. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 18, p. 3751-3760, 2013.

YAMAZAKI, S. et al. A fuel cell with selective electrocatalysts using hydrogen peroxide as both an electron acceptor and a fuel. **Journal of Power Sources**, v. 178(1), p. 20–25, 2008.