

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação em Química

NaNoMat

Rafael Rodrigues de Souza

**SEMICONDUCTORES HETEROESTRUTURADOS DE $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ COMO
FOTOANODO PARA BATERIAS AQUOSAS DE ZINCO-IODO**

Teófilo Otoni

2023

Rafael Rodrigues de Souza

**SEMICONDUCTORES HETEROESTRUTURADOS DE $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ COMO
FOTOANODO PARA BATERIAS AQUOSAS DE ZINCO-IODO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira
Coorientador: Prof. Dr. José Domingos Fabris

Teófilo Otoni
2023

Catálogo na fonte - Sisbi/UFVJM

S729s Souza, Rafael Rodrigues de
2023 SEMICONDUTORES HETEROESTRUTURADOS DE $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ COMO FOTOANODO PARA BATERIAS AQUOSAS DE ZINCO-iodo [manuscrito] / Rafael Rodrigues de Souza. -- Teófilo Otoni, 2023.

81 p. : il.

Orientador: Prof. Márcio César Pereira.

Coorientador: Prof. José Domingos Fabris.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-Graduação em Química, Teófilo Otoni, 2023.

1. Fotobateria Redox. 2. Semicondutores. 3. Heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$. 4. Armazenamento de Energia. 5. Economia Energética. I. Pereira, Márcio César. II. Fabris, José Domingos. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. IV. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFVJM com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Este produto é resultado do trabalho conjunto entre o bibliotecário Rodrigo Martins Cruz/CRB6-2886

e a equipe do setor Portal/Diretoria de Comunicação Social da UFVJM



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

RAFAEL RODRIGUES DE SOUZA

**SEMICONDUCTORES HETEROESTRUTURADOS DE $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ COMO FOTOANODO PARA BATERIAS
AQUOSAS DE ZINCO-ÍODO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em **Química** da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, **nível de Mestrado**, como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**.

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

Coorientador: Prof. **Dr. José Domingos Fabris**

Data de aprovação 24/02/2023.

Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall - (UFMG)

Prof. Dr. Wayler Silva dos Santos - (UFU)



Documento assinado eletronicamente por **RODRIGO LASSAROTE LAVALL, Usuário Externo**, em 24/02/2023, às 11:52, 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 **Wayler Silva dos Santos, Usuário Externo**, em 24/02/2023, às 11:54, 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 **José Domingos Fabris, Usuário Externo**, em 24/02/2023, às 11:54, 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 **Márcio César Pereira, Docente**, em 24/02/2023, às 11:55, 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, informando o código verificador **0994010** e o código CRC **536CB8E5**.

Agradecimentos

À Deus, por todas as graças e bênçãos concedidas, por sempre ter zelado e cuidado de mim e pelo agir silencioso e constante, em minha vida, que me deu o sustento necessário para alcançar esta conquista.

Aos meus pais, que com seu amor, simplicidade e oração foram de fundamental importância para finalizar esta etapa.

Aos meus familiares e amigos, de modo especial, a minha comunidade São Francisco de Assim, que sempre esteve na torcida por minha vitória.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Márcio César Pereira, que sempre se colocou à disposição e esteve presente no desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. José Domingos Fabris, que teve especial contribuição para a finalização deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa NaNoMat-UFVJM, pelo apoio material e moral, sem o qual não seria possível a conclusão deste trabalho, em especial deixo minha gratidão a Mariandry, Bárbara, Jussara, Tatiana, e Antero.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP/MCTI) pelo apoio financeiro.

À UFVJM e ao Programa de Pós Graduação em Química pela oportunidade de estudo.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

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

Sabemos que tudo contribui para o bem daqueles que amam a Deus,
daqueles que são chamados segundo o seu desígnio.

(Bíblia, tradução CNBB, 2010)

RESUMO

O desenvolvimento de dispositivos capazes de armazenar energia vem, gradualmente, se tornando tema de relevância notável para a sociedade atual. As baterias redox são alternativas interessantes, sobretudo na construção de sistemas químicos potenciais para a conversão em eletricidade. Mais especificamente, as baterias aquosas redox de zinco-iodo (ZIRB) têm relativamente baixo custo, alta estabilidade química, segurança ao manuseio e pode ser concebível em projeto tecnológico ambientalmente amigável. O sistema das ZIRBs funciona através dos processos reversíveis de oxidação e redução das espécies $Zn^0/Zn(OH)_4^{2-}$ e I^-/I_3^- . Durante a carga, o ânion I^- é oxidado e promove a redução do $Zn(OH)_4^{2-}$; o processo reverso ocorre durante a descarga elétrica. Neste trabalho, a heterojunção $BiVO_4/V_2O_5$ foi empregada como fotoanodo, para governar o processo de carga fotoassistida da bateria. Sob iluminação, as cargas fotogeradas induzem a oxidação do I^- na interface eletrodo/eletrólito, proporcionando a queda de potencial da carga. As estruturas e as morfologias dos materiais sintetizados foram determinadas por difratometria de raios X, reflectância difusa UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura. O desempenho da carga do sistema foi monitorado por voltametria, cronopotenciometria e impedância potencioestática. A fim de simular a excitação energética do espectro pela luz solar, a iluminação da fotobateria foi irradiada com luz de Xe. O carregamento da bateria com a densidade de corrente de $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$, realizado no escuro, demandou um potencial de 2,43 V, ao passo que ocorreu redução de $\sim 11,9\%$ do potencial para a mesma carga sob luz, alcançando uma capacidade específica de carga de 500 mA h g^{-1} . Os presentes resultados da fotoeletroquímica contribuem substantivamente ao desenvolvimento tecnológico e a novos estudos fundamentais sobre sistemas baseados na estocagem química de eletricidade, destinados a sistemas geradores renováveis de energia.

Palavras-Chave: Fotoeletrodo, Fotobateria, Fotoeletroquímica, Armazenamento de Energia, Economia Energética, Potencial de Carga, Energia Renovável

ABSTRACT

The development of chemical mechanisms towards storing energy has been increasingly a topic of notable relevance for our society. Redox batteries are interesting alternatives for storing electricity. More specifically, zinc-iodine aqueous redox batteries (ZIRB) are interesting in several aspects, including low cost, high chemical stability, safety on handling and friendly environmental characteristics. The ZIRB system works through the reversible oxidation and reduction processes of $\text{Zn}^0/\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ and I^-/I_3^- . On charging, I^- is oxidized and promotes the reduction of $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$; the reverse process occurs during its discharge. In this work, the $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ heterojunction was used as a photoanode to accompany the process of photoassisted battery charging. Under illumination, the stimulated photogenerated charges, at the electrode/electrolyte interface, promotes the oxidation of I^- , thus dropping the charge potential. The structural and morphological characterization of the synthesized materials in the laboratory were performed with different techniques, namely X-ray diffraction, diffuse UV-Vis reflectance, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The system efficiency was evaluated by voltammetry, chronopotentiometry and potentiostatic impedance. In order to simulate the sunlight spectrum, the photobattery was illuminated with an Xe light source. Charging the battery at a current density of 0.34 mA cm^{-2} , in dark conditions, required a potential of 2.43 V, whereas, under light, the potential for the same charge dropped by ~11.9%, reaching a specific load capacity of 500 mA h g^{-1} . The present results add to the technological development in the field of photoelectrochemistry to building water redox batteries, along with boosting further research and development on chemical storage of electricity generated from renewable energy sources.

Keywords: Photoelectrode, Photobattery, Photoelectrochemistry, Energy Storage, Energy Saving, Charge Potential, Renewable Energy

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Matriz Energética Mundial 2020	24
Figura 2 -Matriz energética brasileira, 2021	24
Figura 3– Pares Redox empregados em baterias	26
Figura 4 – Mecanismo geral de funcionamento de uma ZIRB de dois compartimentos	28
Figura 5 – Diagrama de bandas em condutores, semicondutores e isolantes.....	32
Figura 6 – Tipos de heterojunções baseados na posição das bandas de valência (BV) e condução (BC).....	35
Figura 7 – Rota de síntese das nanopartículas de BiVO ₄	44
Figura 8 – Componentes e Configuração da bateria (A) Reator de acrílico para montagem da bateria (B) Eletrodo de zinco e eletrodo BiVO ₄ /V ₂ O ₅ (C) Sistema completo em operação	46
Figura 9 – Representação esquemática do funcionamento da fotobateria aquosa de zinco-iodo com fotoanodo BiVO ₄ /V ₂ O ₅	47
Figura 10 – Circuitos equivalentes de Randles para (A) Célula unitária de três eletrodos (B) Bateria ZIRB	48
Figura 11 – Padrão de DRX do filme formado pela heterojunção BiVO ₄ /V ₂ O ₅	49
Figura 12– Refinamento de Rietveld para o padrão de DRX do filme de BiVO ₄ /V ₂ O ₅	50
Figura 13– MEV do filme com a heterojunções BiVO ₄ /V ₂ O ₅ (A) magnitude de 5000x e escala de 20,0 μm (B) magnitude de 15000x e escala de 5,0 μm.....	51
Figura 14 – Microscopia eletrônica de transmissão para a heterojunções BiVO ₄ /V ₂ O ₅	52
Figura 15 – Espectros UV-vis. do filme heteroestruturado	53
Figura 16– Variação do potencial de circuito aberto (PCA) da bateria no escuro e na luz.....	54
Figura 17– Curvas de polarização da bateria na luz e no escuro A) janela de potencial 1,4 a 3,0 V vs. Zn B) janela de potencial 1,52 e 2,08 V vs. Zn.....	55
Figura 18 – Voltamograma cíclico de três eletrodos para identificação dos picos redox de zinco e iodo.....	56
Figura 19 – Diagrama de <i>Nyquist</i> para BiVO ₄ /V ₂ O ₅ em 0,5M de KI (A) -0,5 V (B) 0,0 V	57
Figura 20 – Capacidade específica de carga no escuro e na luz (A) 0,11 mA cm ⁻²	59
Figura 21 – Efeito da luz durante o carregamento da bateria aplicando (A) 0,11 mA cm ⁻² e (B) 0,34 mA cm ⁻²	61
Figura 22 – Desempenho da bateria em 200 ciclos de carga e descarga na densidade de corrente 0,34 mA cm ⁻² no escuro e na luz	62

Figura 23 – Curvas de polarização da bateria na presença e ausência de luz em diferentes soluções anódicas (A) 0,5M de KI (B) 1M de $C_3H_8O_3$ (C) 1M de $C_6H_{12}O_6$	63
Figura 24 – Comparação das curvas de polarização da bateria com e sem adição de glicerol e glicose: (A) Escuro e (B) Luz.....	65
Figura 25 – Comparação das curvas de polarização da bateria com e sem adição de glicose .	66
Figura 26 – Diagramas de Nyquist da bateria com usando iodeto; iodeto-glicerol e iodeto-glicose (A) 1,6 V vs Zn (B) 1,8 V vs Zn (C) 2,0 V vs Zn.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potenciais de carga alcançados em recentes estudos para ZIRBs	31
Tabela 2 – Parâmetros quantitativos do Refinamento de <i>Rietveld</i> para o filme de $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$	51
Tabela 3 – Valores de R_{TC} ($\text{K}\Omega$) para $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ em 0,5M de KI no escuro e na luz.....	58
Tabela 4 – Valores de R_{TC} em 1,6; 1,8 e 2,0 V vs Zn no escuro e na luz para iodeto, iodeto-glicerol e iodeto-glicose.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC: Banda de Condução;
BFR: Baterias de fluxo redox
BiVO₄: Vanadato de Bismuto
BV: Banda de Valência
CE: Contraeletrodo
ERD: Espectroscopia de Reflectância Difusa
DRX: Difração de Raios-X
 e^- : Elétrons
E_f: Potencial final
E_i: Potencial inicial
EN: Eletrodo negativo
E°: Energia potencial
EP: Eletrodo positivo
ES: Elétrons secundários
eV: elétron-volt
FTO: Óxido de estanho dopado com flúor
h: Constante de Planck
 h^+ : Buracos
Hz: Hertz
I: Corrente
IEA - International Energy Agency
KWh: QuiloWatt hora
mA, μ A: miliampères, microampères
MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV: Microscopia Eletrônica de varredura
PCA: Potencial de circuito aberto
R_b: Bragg factor
R_f: factor
R_F: resistência da camada interfacial
R_S: resistência do meio
R_{TC}: resistência à transferência de cargas
EPH: Eletrodo padrão de hidrogênio
UV-Vis: Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível
V: Volts
V₂O₅: Óxido de Vanádio
VC: Voltametria cíclica
VL: Voltametria linear
WE: Eletrodo de trabalho
ZIRB: Baterias redox de Zinco-Iodo
 η : Eficiência
 λ : Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivos específicos	21
3 REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1 Produção e consumo de energia	23
3.2 Baterias aquosas redox	25
3.2.1 <i>Baterias redox de Zinco-Iodo (ZIRB)</i>	27
3.3 Semicondutores para construção de fotoeletrodos	31
3.3.1 <i>Características e classificação dos semicondutores</i>	31
3.3.2 <i>Heterojunção BiVO₄/V₂O₅</i>	33
3.4 Caracterização estrutural, óptica e morfológica	37
3.4.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	37
3.4.2 <i>Reflectância Difusa (RD) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis</i>	37
3.5 Caracterização Fotoeletroquímica	40
3.5.1 <i>Potencial de circuito aberto - PCA</i>	40
3.5.2 <i>Voltametria linear e cíclica</i>	40
3.5.3 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	41
3.5.4 <i>Cronopotenciometria - Carga e Descarga</i>	41
4. METODOLOGIA	43
4.1 Síntese do semicondutor BiVO₄	43
4.2 Produção do fotoanodo BiVO₄/V₂O₅	44
4.3 Caracterização morfológica e estrutural do fotoanodo	45
4.3.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	45
4.3.2 <i>Reflectância Difusa (RD) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis</i>	45
4.3.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	45
4.4. Caracterização fotoeletroquímica do fotoanodo	45
4.4.1 <i>Configuração da bateria Zn-Iodo fotoassistida</i>	46
4.4.2 <i>Potencial de circuito aberto - PCA</i>	47

4.4.3. Voltametria linear e cíclica.....	47
4.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	48
4.4.5. Cronopotenciometria – teste de carga da bateria	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Difratometria de raio-X (DRX)	49
5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	52
5.4 Microscopia Reflectância Difusa (MRD) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis	53
5.5 Potencial de Circuito Aberto (PCA)	54
5.6 Voltametria Cíclica (VC) e Voltametria Linear (VL)	55
5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	57
5.8 Cronopotenciometria - teste de carga da bateria	58
5.9 Adição de glicerol e glicose à bateria	63
6 CONCLUSÃO.....	69
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

A fim de encontrar soluções para os problemas energéticos, no início dos anos 70, os investimentos em programas para o desenvolvimento de células solares foram significativamente mais intensos, na escala global. Muito disso se deu devido à crise do mercado de petróleo, com restrições à produção, impostas pelos países produtores, e criou preocupações com preços e disponibilidades às empresas e aos governos (VALLÊRA & BRITO, 2006). Mesmo hoje, os desafios ligados à questão energética continuam sendo tema em destaque no cenário global, visto que, grande parte da matriz energética ainda advém dos combustíveis fósseis, um recurso limitado, em processo de esgotamento, e fontes de poluição ambiental, que degrada a qualidade da vida sobre a Terra. É necessário ter em conta que a demanda quantitativa pela geração de energia cresce a cada ano, na sociedade. Por essa razão, é necessário o desenvolvimento de novas fontes renováveis, suficientemente eficientes e ambientalmente limpas (STOUGIE *et al.*, 2018).

As alternativas limpas de energia vêm ganhando, pois, crescente relevância no mercado, como a produção de eletricidade com base nas fontes eólica e solar. Ainda assim, nos picos de superprodução, podem ocorrer perdas da energia não utilizada. Em razão do caráter intermitente e flutuante da disponibilidade dos recursos naturais acionadores (p. e.x., hídricos, eólicos ou solares) dos geradores de eletricidade, é necessária sua associação a outras tecnologias, capazes de converter a eletricidade em uma forma armazenável (NILGES *et al.*, 2012).

Dirigem-se mais esforços de desenvolvimento tecnológico, como em eletroquímica, relacionado à eletricidade renovável, particularmente pela utilização de dispositivos eletroquímicos, para estocagem do excesso circunstancial da eletricidade produzida. Sistemas de armazenamento de energia, do excesso da eletricidade renovável, são a alternativa tecnológica para atenuar perdas no sistema de provimento mais amplo de energia (HOLZHÄUSER, MENSAH, & PALKOVITS, 2020).

As baterias aquosas recarregáveis são alternativa interessante à estocagem de eletricidade. São dispositivos eletroquímicos formados por um anodo e um catodo em contato com um mesmo eletrólito ou com eletrólitos diferentes. Quando as baterias são compostas por dois eletrólitos, há a necessidade de separá-los utilizando uma membrana de troca iônica. Dentro das baterias, as membranas de troca iônica têm a função tanto de impedir que os eletrólitos líquidos passem de um reservatório para o outro e se misturem, no arranjo eletroquímico, quanto de assegurar a difusão dos íons, para manter o equilíbrio de cargas.

Uma dessas membranas, comumente usada em baterias, é construída com náfion (AMBROSIO & TICIANELLI, 2001), permitindo a transposição dos íons positivos entre católito e anólito. Com isso, durante o processo de carga, os íons migram para a solução anódica e, durante a descarga, a movimentação reversa ocorre (MOUSAVI *et al.*, 2020).

Dentre as baterias recarregáveis, destacam-se as baterias aquosas redox. O funcionamento desses sistemas eletroquímicos é baseado na conversão de eletricidade em energia química. Em geral, isso se dá nos pares redox presentes em duas soluções distintas (PARASURAMAN *et al.*, 2013). Entende-se por pares redox espécies químicas passíveis de sofrer oxidação ou redução, por doarem ou receberem elétrons, gerando outras espécies químicas, também com propriedades oxidantes ou redutoras.

As baterias aquosas redox têm alta eficiência energética, baixo custo e consideravelmente mais longo ciclo de vida, se comparadas às baterias convencionais (PARASURAMAN *et al.*, 2013), como as baterias de chumbo-ácido, que têm número limitado de ciclos e capacidade de armazenamento (CUNHA *et al.*, 2015). Ao se usarem espécies eletroativas dissolvidas no eletrólito de cada meia-célula, compreende-se que a energia seja armazenada nas soluções, e a capacidade da bateria é definida pelo volume do recipiente que contém os eletrólitos (MOSELEY & GARCHE, 2014).

Além do eletrólito, os eletrodos são parte essencial de uma bateria. O rendimento e a seletividade pretendidos nos processos eletroquímicos passam pela escolha do material do eletrodo, que está diretamente associado à cinética e à termodinâmica da transferência dos elétrons e, com frequência, são fatores determinantes para a eficiência de uma transformação. As reações que acontecem nos eletrodos são, por vezes, complexas. Há, ainda, o fato de ser comum a escolha empírica do material, o que tornam desconhecidos os mecanismos subjacentes e as taxas de sucesso (HEARD & LENNOX, 2020).

Idealmente, deseja-se que um eletrodo seja quimicamente estável, facilmente manipulável, resistente à corrosão, não-tóxico, barato e, principalmente, que alcance desempenho de alto rendimento e alta seletividade. Na busca do desenvolvimento de eletrodos cada vez mais eficientes, diversos materiais já foram desenvolvidos. Embora muitos materiais tenham apresentado resultados satisfatórios e se enquadrem em vários dos critérios almejados, não há, ainda, descrito na literatura um material que contemple todos os requisitos previstos a um eletrodo ideal. Os critérios de eficiência também podem ser aplicados às reações, uma vez que o rendimento, o custo e a seletividade devem constar do balanço, em relação ao custo do produto e à possibilidade de seu acesso (HEARD & LENNOX, 2020).

Materiais como o vanadato de bismuto (BiVO_4) têm-se revelado promissores na construção de células fotoeletroquímicas. O BiVO_4 tem banda de condução com um *bandgap* de, aproximadamente, 2,4 eV (TALASILA *et al.*, 2020). Contudo, algumas limitações como a baixa mobilidade de elétrons e a lenta reação superficial fazem com que o BiVO_4 requeira dopagem com W ou Mo (L. GAO *et al.*, 2019), ou, ainda, formação de heterojunção com outros materiais semicondutores (LI, LIU & ZHANG, 2018). O emprego de BiVO_4 com pentóxido de vanádio (V_2O_5) é uma alternativa que tem demonstrado resultados animadores. A boa atividade fotocatalítica da heterojunção está ligada à redução da taxa de recombinação do par elétron-buraco, fazendo com que a separação e o transporte de cargas sejam mais eficientes (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

É necessário mencionar os desafios para a determinação do potencial teórico dos materiais fotoativados, pois é preciso levar em consideração as interações entre a incidência da radiação solar com os semicondutores e os processos químicos envolvendo as soluções líquidas. (TALASILA *et al.*, 2020). Ainda que a otimização do material do eletrodo seja um parâmetro fundamental e um desafio, há muitas oportunidades para se atingir maior eficiência das reações e da criação de novas reatividades, o que amplia as possibilidades tecnológicas (HEARD & LENNOX, 2020).

Eletrodos de materiais semicondutores combinados à tecnologia das baterias redox dão origem às baterias fotoassistidas. Estes dispositivos aproveitam a luz solar para reduzir o potencial de carga, promovendo economia energética (LI *et al.*, 2021). Frente aos conceitos de baterias redox e fotoanodos, a ideia de usar metais abundantes na crosta terrestre, como o zinco, e pares redox de baixo custo, como é o caso dos íons iodeto, demonstra-se um caminho notável na construção de bateria recarregável de Zn-I₂ fotoassistida. Uma associação promissora para a abertura de novas vias de projetos e construção de dispositivos altamente eficientes de conversão e armazenamento de energia solar (SONG *et al.*, 2021). Vale ressaltar que ainda não foi reportado na literatura o emprego da heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ como fotoanodo empregado à bateria aquosa redox de zinco-iodo.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente estudo consistiu no desenvolvimento de uma bateria redox baseada nos pares $Zn^0/Zn(OH)_4^{2-}$ e I^-/I_3^- associada ao fotoanodo constituído da heterojunção de vanadato de bismuto ($BiVO_4$) e pentóxido de vanádio (V_2O_5).

2.1 Objetivos específicos

- i) Sintetizar o composto $BiVO_4$;
- ii) Produzir a heterojunção $BiVO_4/V_2O_5$ para a fabricação do fotoeletrodo;
- iii) Caracterizar a estrutura e a morfologia do material preparado;
- iv) Caracterizar os materiais sintetizados por diferentes técnicas como: difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (ERD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- v) Avaliar a redução do potencial de carga da bateria sob iluminação;
- vi) Analisar as propriedades fotoeletroquímicas da bateria por voltametria, cronopotenciometria e impedância potenciostática;
- vii) Avaliar a capacidade energética.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Produção e consumo de energia

A sociedade contemporânea exerce pressão cada vez maior sobre os recursos naturais, em decorrência da demanda energética, que cresce continuamente e, frequentemente, resulta em problemas ambientais. Parte dos problemas gerados pelo uso excessivo desses recursos está ligada à emissão dos gases oriundos da queima de combustíveis fósseis. As crises energéticas podem ser causadas ou evidenciadas, em razão dos poluentes lançados na atmosfera, estabelecendo uma relação direta com as mudanças climáticas (GEHRKE, GORETTI & AVILA, 2021).

O esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e as consequências causadas pelo agravamento do aquecimento global despertam preocupações especiais à sociedade. A alta e crescente taxa de consumo de petróleo, carvão e gás natural, fontes não regeneráveis de energia (RUIZ & DUMESIC, 2011), induz a busca imediata de novas fontes, suficientemente eficientes e renováveis. De acordo com a IEA - *International Energy Agency* (2022), o consumo energético está intimamente relacionado à produção e ao crescimento econômico dos países. Estudos realizados pela agência mostram o consumo mundial de energia, confirmando a grande dependência das fontes não renováveis. Os dados ainda apontam a participação das diversas fontes na produção da energia elétrica globalmente disponível ao consumo. A geração de eletricidade de fontes solares vem crescendo ao longo dos anos, porém percebe-se a dominância global das fontes fósseis, também na geração de eletricidade (IEA, 2022).

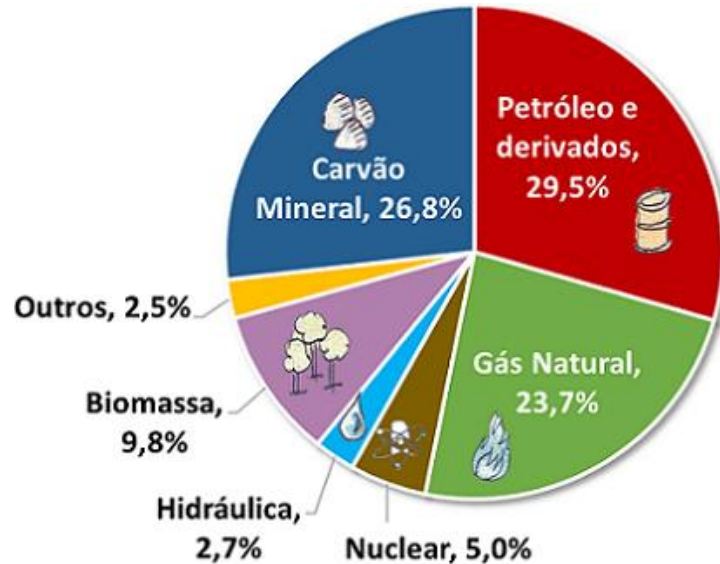
Valendo-se da ideia do crescimento econômico atrelada ao aumento do consumo de energia, encontrar fontes energéticas limpas, acessíveis e confiáveis vem a ser o maior desafio, desde a Revolução Industrial. A produção de biocombustíveis pelo uso de microrganismos e a geração de energia hídrica e solar são vistas como alternativas relevantes, para contornar obstáculos à produção de energia verde (CHU & MAJUMDAR, 2012).

No Brasil, como em muitos outros países, os problemas da limitação da oferta de energia deverão subordinar a solução racional ao desenvolvimento tecnológico a novas fontes alternativas.

Assim como para a escala global (Figura 1), a matriz energética brasileira (Figura 2) também está lastreada no petróleo, ainda que as usinas hidrelétricas (fontes renováveis) constituam significativa parcela à produção de eletricidade. Contudo, há uma

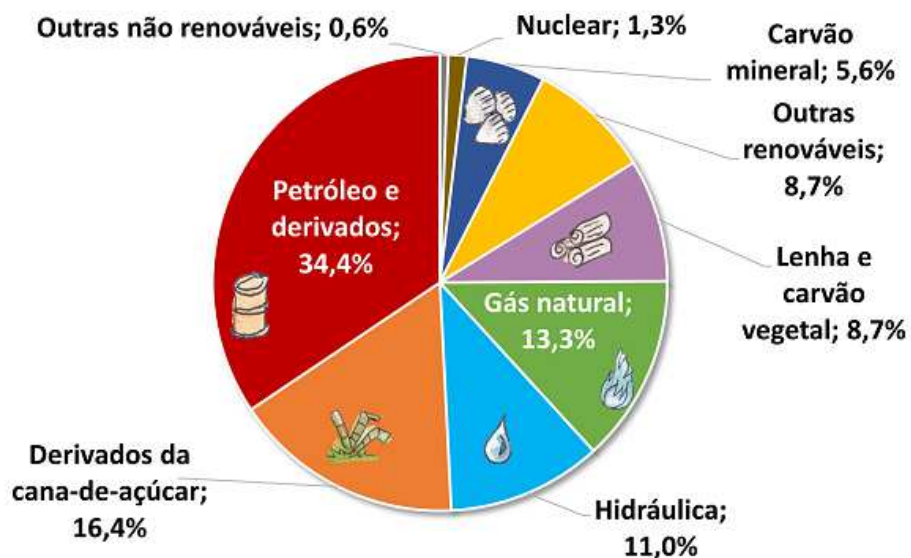
tendência do aumento da participação das fontes eólica e solar, na composição do quadro da matriz energética brasileira (BRONZATTI & NETO, 2008).

Figura 1 - Matriz Energética Mundial 2020



Fonte: IEA, 2022

Figura 2 - Matriz energética brasileira, 2021



Fonte: BEM, 2022.

Nas últimas décadas, houve redução do consumo de petróleo no Brasil, apesar de a utilização de gás natural, uma fonte fóssil, ter aumentado. Ainda que esteja muito condicionado às usinas hidrelétricas e careça de maior diversificação, o Brasil move-se em direção à maior participação de outras fontes renováveis, na geração de energia, de acordo com a Figura 2, “Outras fontes renováveis”, 8,7%. Hoje, já se verifica que a matriz elétrica do

país engloba certa diversidade de fontes alternativas. Todavia, as energias eólica e solar, no Brasil, não são suficientes para suprir a demanda elétrica nacional. (LIMA *et al.*, 2022).

A energia da radiação solar é uma das fontes de energia alternativa mais promissora, dadas as suas vantagens frente aos combustíveis fósseis. A perenidade, o fato de não gerar poluentes e a gratuidade são o que tornam as fontes solares atraentes. A radiação solar pode fornecer energia térmica ou meios de produzir energia elétrica (SINIGAGLIA *et al.*, 2016).

Diante desse cenário, o Brasil, no que diz respeito à disponibilidade de recursos naturais, dispõe de grande potencial de uso da energia solar em todo o território. Localizado em uma região de clima predominantemente tropical, o país é incidido por grande quantidade de luz irradiada pelo sol, possibilitando a produção de energia fotovoltaica durante todo o ano (MARTINS *et al.*, 2005). As tecnologias de captação da radiação solar apresentam amplas oportunidades para a expansão econômica (AQUINO & SILVA, 2019), permitindo que dentre os caminhos para geração de energia limpa e renovável, os dispositivos fotoeletroquímicos sejam empregados como um dos métodos mais promissores (KABIRE *et al.*, 2018).

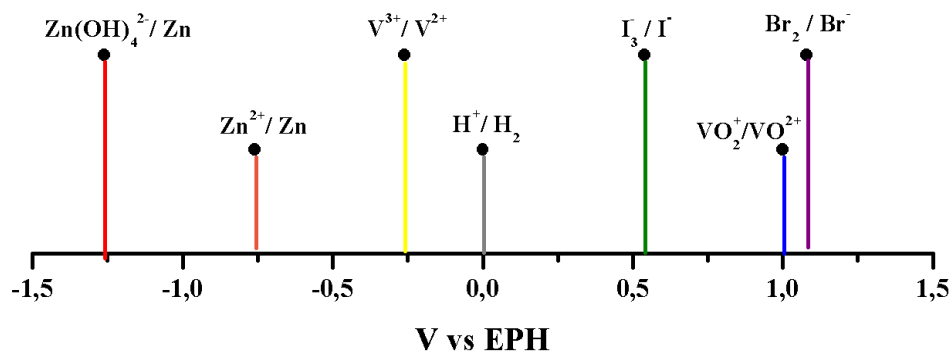
3.2 Baterias aquosas redox

Para atender a combinação oferta e demanda de energia elétrica, difunde-se, cada vez mais, a ideia de que a estocagem de eletricidade em baterias seja uma alternativa direta e promissora. É amplamente aceito que as baterias redox têm-se mostrado atrativas por proporcionarem flexibilidade no fornecimento de energia elétrica (FISCHER, MAZÚR, & KRAKOWIAK 2022). De modo geral, as baterias redox apresentam resultados satisfatórios quanto à estabilidade cíclica, podendo alcançar capacidade de retenção de 94,6%, mesmo após 5000 ciclos de carga e descarga (PAN *et al.*, 2019).

Quando comparadas às baterias de íons de lítio, as baterias aquosas redox apresentam algumas vantagens interessantes, como a possibilidade de armazenamento de energia de longa duração, em larga escala. O emprego dessas baterias está atraindo a atenção dos pesquisadores, visto que, o sistema faz uso de espécies químicas de caráter redox de baixo custo, em meio aquoso, com alta solubilidade. (LI & LIU, 2017). As baterias aquosas redox são, mais comumente, sistemas eletroquímicos que armazenam energia em duas soluções, ambas contendo pares redox distintos. Diferentemente do que ocorre nas baterias convencionais, o ajuste do volume dos eletrólitos permite variar a potência e a capacidade do sistema de forma independente. Assim, o comportamento do dispositivo se aproxima de uma célula de combustível recarregável (SKYLLAS-KAZACOS *et al.*, 2010).

Diversos estudos têm reportado as muitas combinações para formar as baterias redox. Parte dos esforços foi para avaliar o anodo metálico empregado nas baterias como o lítio (YU *et al.*, 2015; KIM *et al.*, 2020) e o zinco (YADAV *et al.*, 2019; NAVEED *et al.*, 2019). Muitas baterias também foram propostas, baseadas na variação das espécies redox utilizadas, podendo ser citadas íons cromo (PARK *et al.*, 2016), manganês (MAERTZBERG *et al.*, 2016) vanadato (WAN *et al.*, 2018), ferro (YUAN *et al.*, 2018), brometos (YU *et al.*, 2019), entre outros. A figura 3 apresenta alguns pares redox já estudados e os respectivos potenciais de oxirredução, sendo possível propor diferentes arranjos na construção da bateria.

Figura 3– Pares Redox empregados em baterias



Fonte: AUTOR, 2023

Também oferecem a oportunidade de se construir dispositivos com eletrólitos com moléculas orgânicas redox-ativas. A cinética de reação rápida e a reduzida taxa de difusão, através da membrana de separação, destacam-se para esses compostos. Parâmetros como eficiência de corrente de 99,7% e retenção de capacidade superior a 99,98%, com tensão de circuito aberto próxima de 1,2 V, criam perspectivas para o armazenamento de energia em larga escala (LIN *et al.*, 2016), além de exibir estabilidade e vida útil significativa, mesmo após 200 ciclos, mantendo estado de carga de 95% sem perda expressiva de capacidade (SEVOV *et al.*, 2017).

Similarmente aos eletrólitos das baterias, os eletrodos são elementos fundamentalmente importantes. Óxido de cálcio vanádio (XIA *et al.*, 2018), feltro de carbono (HE, LIU & ZHANG, 2020) e grafite (JIAN *et al.*, 2020) são exemplos de eletrodos reportados na literatura. Destaque especial deve ser dado às baterias fotoassistidas, que se baseiam em matérias semicondutoras como fotoanodos capazes de melhorar a eficiência energética das baterias na produção de fotocorrente. A escolha dos materiais para compor o eletrodo deve ser considerada pelo baixo custo, boa absorção de luz na região da luz visível e

inércia a eletrólitos aquosos, buscando obter a produção de fotocorrente estável sob iluminação (NIKIFORIDIS, TAJIMA & BYON, 2016).

3.2.1 Baterias redox de Zinco-Iodo (ZIRB)

Dentre as configurações possíveis para a construção de uma bateria redox, as baterias de zinco-iodo, amplamente estudadas, destacam-se por apresentarem vantagens como baixo custo, alta capacidade recarregável e boa segurança (LI *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2020). Outras combinações de zinco e haletos foram estudadas, como as baterias de ZnCl_2 (KIM *et al.*, 2015) e ZnBr_2 (BAE, LEE & KIM, 2019). No entanto, algumas limitações podem ser encontradas: a dificuldade de estocagem de cloro, bem como a lenta conversão de reação são fatores limitantes. Também, a baixa eficiência coulômbica, ligada à recombinação química do zinco com o cloro dissolvido, devido à transferência de massa de cloro para o eletrodo de zinco (JORNÉ, KIM & KRALIK, 1979). Quanto às baterias ZnBr_2 , o maior problema está na difusão de Br_2 . Por ser solúvel e conseguir fluir pela membrana separadora, ocorre a contaminação cruzada: ao difundir-se para o lado do eletrodo de Zn, o Br_2 reage de forma direta, reduzindo a eficiência coulômbica. Ainda mais sério: há o risco da ocorrência de problemas ambientais e de saúde por causa do elevado fluxo de vapor do Br_2 para a atmosfera terrestre (WU *et al.*, 2019).

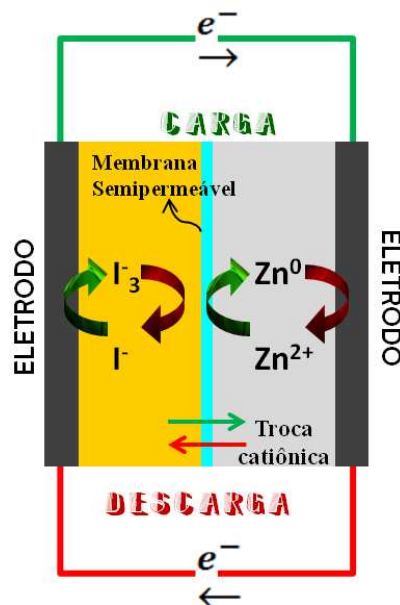
Desvantagens, como a toxicidade e o armazenamento, não são características das ZIRBs. Ao se comparar as solubilidades de ZnI_2 e de ZnBr_2 , percebe-se que as espécies das baterias Zn- I_2 têm maior solubilidade em meio aquoso, permitindo atingir maior densidade teórica de energia. A menor pressão de vapor do I_2 assegura a permanência no estado sólido, à temperatura ambiente, facilitando a sua manipulação. Outro ponto importante consiste na maior taxa da reação química. O íon iodeto I^- , ao reagir com I_2 , forma poliodetos I_3^- solúveis com grande velocidade, assegurando melhor utilização da capacidade, pois o par I^-/I_3^- tem boa cinética redox (HU *et al.*, 2019). Com base nessas características, acredita-se que a ZIRB seja uma alternativa adequada para se armazenar energia em larga escala (LIU *et al.*, 2019).

Duas configurações básicas são descritas para a ZIRB. A primeira operando em meio ácido, considerado convencional, a um potencial de circuito aberto (PCA) de 1,3 V e a segunda, em meio alcalino, com aumento do PCA para 1,8 V. A mudança do potencial é causada pela alteração das espécies em solução. Verifica-se a presença dos pares Zn^{2+}/Zn e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ nos meios ácido e alcalino, respectivamente (YANG, LIANG & ZHOU, 2021).

O mecanismo de funcionamento da ZIRB baseia-se nos processos de carga e descarga, de modo que o sistema pode armazenar energia durante a carga e servir como fonte de alimentação no processo de descarga (XING *et al.*, 2020). Vale evidenciar que os eletrodos podem atuar como anodos ou catodos dependendo do procedimento realizado: durante o carregamento, atua como anodo o eletrodo no qual se dá a oxidação dos íons iodeto a íons tri-iodeto (I^-/I_3^-), ao passo que o catodo é o eletrodo onde há a formação de zinco metálico pela redução dos íons zinco (Zn^{2+}/Zn). ou a redução dos íons zincato ($Zn(OH)_4^{2-}/Zn$), quando em meio alcalino. Por sua vez, durante a descarga da bateria, ocorrem as reações reversas, ou seja, o zinco metálico sofre oxidação para formar as espécies iônicas, enquanto o tri-iodeto é reduzido a iodeto e os eletrodos também passam a atuar de forma reversa.

A figura 4 apresenta o esquema geral de funcionamento da ZIRB. Em um sistema de dois compartimentos separados por uma membrana semipermeável, os íons I^- são oxidados a I_3^- durante o processo de carga, e os íons Zn^{2+} são reduzidos a Zn^0 . No processo de descarga da bateria, as reações reversas ocorrem. Em ambos os processos, através da membrana ocorrem as trocas de íons positivos, entre as soluções anódicas e catódicas, para a manutenção do equilíbrio de cargas no sistema.

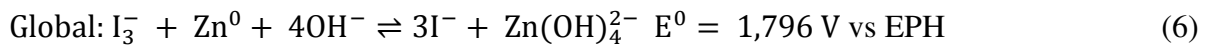
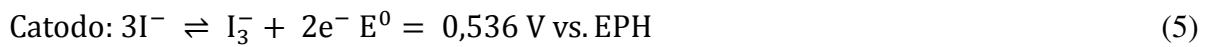
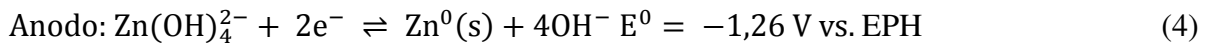
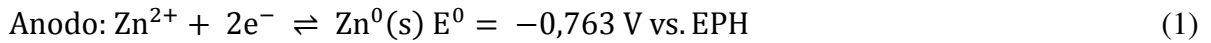
Figura 4 – Mecanismo geral de funcionamento de uma ZIRB de dois compartimentos



Fonte: AUTOR, 2023

As reações redox para uma ZIRB estão descritas nas equações a seguir. As equações de 1 a 3 referem-se aos processos eletroquímicos que ocorrem em meio ácido; as de 4 a 6, aos processos em meio alcalino. No catodo ocorre o processo de eletrodeposição de Zn

metálico durante o processo de carregamento, seja em condições ácidas ou alcalinas (Eqs. (1) e (4)). Enquanto isso, no anodo, o iodeto é oxidado a I_3^- (Eqs. (2) e (5)). As reações globais descrevem todas as reações da ZIRB e estão representadas pela Eqs. (3) e (6), onde E^0 é a tensão termodinâmica de circuito aberto dos eletrodos.



Ressalta-se que a unidade Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH) vem do inglês *standard hydrogen electrode*, cujo potencial foi associado a zero em todas as temperaturas, por convenção, e se baseia na meia célula redox que corresponde à produção de hidrogênio gasoso, $H_{2(g)}$ a partir da redução dos íons $H^+_{(aq)}$. A conversão entre as escalas de potencial ocorre por meio da equação de *Nernst* (7).

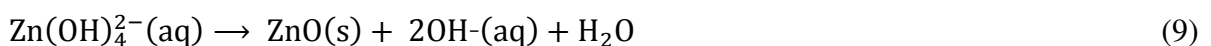
$$E = E^0 - 0,0591 \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (7)$$

Onde: E = potencial do eletrodo V vs EPH

E^0 = potencial padrão do eletrodo

a = atividade das espécies consideradas

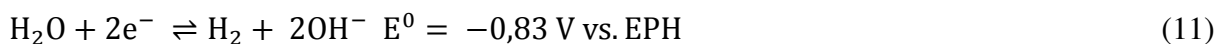
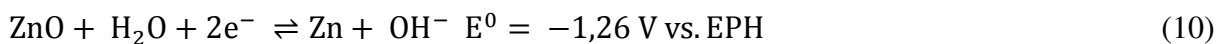
Como pode ser observado, o potencial das baterias alcalinas de Zn-I₂ (1,796 V vs. EPH) são maiores por causa da interação dos íons Zn^{2+} com as hidroxilas OH^- do meio para formação de íons zincato $Zn(OH)_4^{2-}$. Contudo, o ambiente alcalino ao forçar a presença do complexo pode levar a formação de precipitados eletroquimicamente passivados de óxido de zinco (ZnO), que, por sua vez, prejudica a eficiência da bateria e causa aumento significativo da resistência da interface (CAO *et al.*, 2020). As equações 7 e 8 são relativas ao processo de formação do ZnO.



O processo de passivação da superfície do eletrodo de zinco leva à ocorrência de falhas na bateria, além de diminuir a capacidade de descarga causada pela disponibilidade da

fração de Zn reduzida (FOROOZAN *et al.*, 2019). Durante o descarregamento, o produto da descarga $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ atinge seu limite de solubilidade, levando à precipitação de ZnO. O óxido de zinco formado não apresenta propriedades condutoras. Por essa razão, ao se precipitar na superfície do eletrodo ocorre formação de um filme isolante que bloqueia a migração do produto de descarga e/ou íons OH^- . Assim, bem como a maior dificuldade de descarga, o ZnO eletricamente inativo promove o aumento da resistência interna do eletrodo de zinco, o que leva a perdas de tensão durante a descarga e aumentos de tensão durante o carregamento. (FU *et al.*, 2016).

A evolução do hidrogênio durante a carga também traz complicações e redução da eficiência coulômbica, uma vez que se trata de uma reação colateral. Esse evento é favorecido por causa do potencial de redução padrão do óxido de zinco em baterias alcalinas e está representado nas equações 9 e 10 (ZHANG *et al.*, 2020).



Do ponto de vista termodinâmico, a evolução do hidrogênio mais favorável que a redução de ZnO pode levar, além da baixa eficiência, à autodescarga da bateria. Parte dos elétrons usados na redução do zinco, no carregamento, é direcionada para a formação de H_2 em solução, causando uma carga incompleta. O hidrogênio formado eleva a pressão interna podendo causar danos ao dispositivo (ZHENG, AHMAD & CHEN, 2021). Como alternativa aos obstáculos relacionados à formação de subprodutos indesejáveis, estudos têm sido direcionados no sentido de incorporar moléculas orgânicas (XU *et al.*, 2019) às baterias. A adição das moléculas também é realizada na tentativa de aprimorar o funcionamento dos dispositivos, como falhas na bateria causadas pela autodescarga (WANG *et al.*, 2020).

Embora haja desafios no desenvolvimento das ZIRBs, muitos avanços e bons resultados foram alcançados. Diversos estudos têm buscado configurações que melhorem a capacidade de carregamentos das baterias. Alguns desses estudos são mostrados na tabela 1.

No desenvolvimento de uma bateria eficiente, busca-se formas de carregá-la com o menor gasto energético possível. Neste sentido, a melhor configuração apresentada na tabela 1 se refere ao sistema que necessitou do menor potencial (1,25 V) para carregar a bateria como a maior densidade de corrente (80 mA cm^{-2}). Outro ponto importante que pode ser destacado ao analisar os dados da tabela é a baixa variedade dos materiais empregados nos eletrodos. Os dados apontam para o fato de haver uma área com potencial atraente a ser

explorado, ou seja, o desenvolvimento e aplicação de novos materiais na confecção de eletrodos para ZIRBs.

Tabela 1 – Potenciais de carga alcançados em recentes estudos para ZIRBs

Eletrodo	Eletrólito	Densidade de Corrente	Potencial de Carga	Referência
Graphite felt	5M de ZnI ₂	5 mA cm ⁻²	1,4 V	Li <i>et al.</i> , 2015
Graphite felt	6M de KI	20 mA cm ⁻²	2,0 V	Zang <i>et al.</i> , 2018
Graphite felt	6M de KI	80 mA cm ⁻²	1,25 V	Xei <i>et al.</i> , 2018
Carbon felt	6M de KI	40 mA cm ⁻²	1,3 V	Xie <i>et al.</i> , 2019
Carbon felt	1,5M de NaI	20 mA cm ⁻²	1,8 V	Ito <i>et al.</i> , 2019
Graphite felt	6,5M de NH ₄ I	20 mA cm ⁻²	1,6 V	Mousavi <i>et al.</i> , 2020
Carbon felt	1M de KI	20 mA cm ⁻²	1,7 V	Yang <i>et al.</i> , 2021

Fonte: AUTOR, 2023

Finalmente, a utilização de fotoeletrodos, em ZIRB, pode aperfeiçoar o aproveitamento de energia solar através das cargas fotogeradas. O emprego de semicondutores heteroestruturados como fotoanodo permite que, sob iluminação, os íons I⁻ sejam oxidados mais rapidamente no decorrer do processo de carga. O mecanismo de movimentação das cargas contribui para reduzir o potencial necessário à carga, elevando a eficiência energética (DONG *et al.*, 2022).

3.3 Semicondutores para construção de fotoeletrodos

3.3.1 Características e classificação dos semicondutores

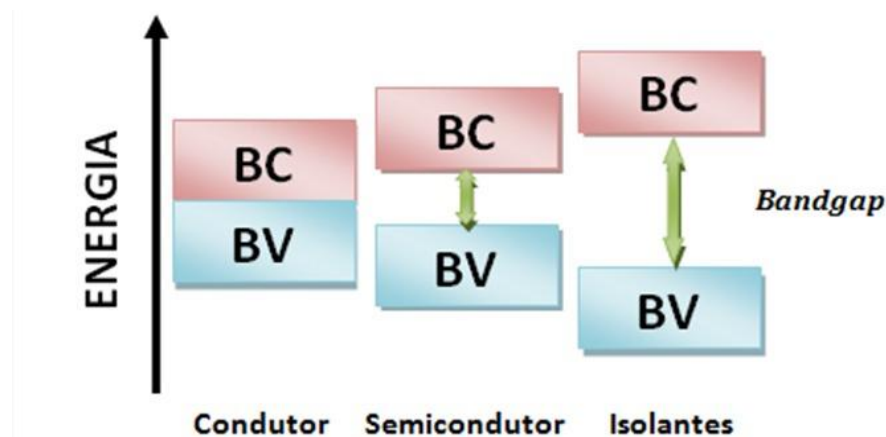
A transformação de energia química em eletricidade é vista como uma alternativa interessante e pode ser realizada por diferentes métodos, como, por exemplo, pelo emprego de fotoeletrodos (ANDRADE *et al.*, 2020). Contudo, ao escolher os materiais para construir dispositivos de aproveitamento de luz solar, uma melhor compreensão da classificação dos sólidos se faz necessária.

Os materiais sólidos podem ser classificados quanto à condutividade elétrica em condutores, semicondutores e isolantes. A diferenciação guarda relações com a movimentação dos elétrons entre as bandas de valência (BV) e a banda de condução (BC). Nos condutores, a diferença do nível de energia entre BV e BC é muito pequena, permitindo que os elétrons se movam livremente na superfície destes materiais. Nos materiais isolantes, ao contrário, esta

diferença é considerável, dificultando os elétrons de passarem de uma região para a outra. Nos semicondutores, a diferença é moderada, sendo possível induzir a promoção dos elétrons da banda de valência para a de condução, de forma ordenada, gerando uma corrente elétrica (BACCARO & GUTZ, 2018).

A diferença do nível de energia entre a banda menos energética (BV) e a banda mais energética (BC) é denominada de energia de *bandgap* (LIU *et al.*, 2021). A figura 5 mostra o esquema para as posições das BV e BC em condutores, semicondutores e isolantes, bem como a energia de *bandgap* para eles.

Figura 5 – Diagrama de bandas em condutores, semicondutores e isolantes



Fonte: AUTOR, 2023

Uma das características fundamentais dos semicondutores e que permite seu uso como fotoeletrodo é a estreita energia de *bandgap*. Quando a luz incide na superfície do semicondutor, os elétrons que se encontram na BV podem ser excitados e, se adquirirem energia necessária para superar o *bandgap*, são promovidos para a BC. Assim, a origem do par elétron (e^-) e buraco (h^+) surge da migração dos elétrons, que gera uma vacância na banda de valência denominada “buraco” (TOLOD, HERNÁNDEZ & RUSSO, 2017). As cargas fotogeradas são utilizadas para promover as reações de oxidação e de redução, nos dispositivos fotoeletroquímicos. Enquanto os elétrons participam das reações de redução, os buracos promovem a oxidação de espécies químicas na superfície do eletrodo (ZHU & ZHOU, 2019).

Os semicondutores podem ser classificados como tipo n ou tipo p dependendo do sentido de movimentação das cargas fotogeradas. Nos materiais do tipo n, após a absorção de luz, os fotoelétrons são gerados na BC e os buracos na BV. Os buracos se movem para interface semicondutor/eletrólito para promover oxidações; os elétrons são coletados pelo

substrato e retirados para o circuito externo até o contra eletrodo para realizar as reduções (KIM & LEE, 2019). Os semicondutores do tipo p são caracterizados por terem, como principais transportadores de carga, os buracos fotogerados, em geral, essa mobilidade está relacionada aos defeitos estruturais, com a vacância ou alguns átomos (FORTUNATO, BARQUINHA & MARTINS, 2012; AL-JAWHARI, 2015).

3.3.2 Heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$

O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um semicondutor promissor. Dentre os vários benefícios associados, destacam-se o baixo custo de produção, baixa toxicidade, inércia ambiental, alta fotoestabilidade, resistência à fotocorrosão e ótima resposta à excitação de luz visível, devida estreita energia de bandgap de 2,4–2,5 eV. (MALATHI *et al.*, 2018; KIM & LEE, 2019). Apesar de ser um material assim promissor, o emprego do BiVO_4 puro, no que se diz a eficiência de conversão energética, ainda é limitada (HERNANDEZ *et al.*, 2015), em razão da separação das cargas fotogeradas (ABDI *et al.*, 2013). Mesmo com as muitas aplicações fotocatalíticas, inclusive na degradação de poluentes orgânicos, o BiVO_4 monofásico tem rápida recombinação de portadores de carga fotoinduzidos, ou seja, os elétrons fotoexcitados (e^-) e os buracos (h^+), restringindo a atividade fotocatalítica. Nas últimas décadas, estratégias foram adotadas para aumentar sua eficiência de separação de cargas (NGUYEN *et al.*, 2020).

Na tentativa de transpor as limitações do material, estudos reportam as atividades fotoelétricas do vanadato de bismuto dopado com tungstênio (W) ou molibdênio (Mo), comparativamente ao material não dopado. Os resultados do potencial e da densidade da fotocorrente aumentam de modo considerável. A razão pela qual ocorre o melhor desempenho fotoeletroquímico está no aumento da densidade de carga e na redução da resistência de transferência de carga. O aumento da condutividade é motivado pela capacidade que os dopantes têm de agirem como doadores, compensando os buracos de cátions ou elétrons. A eficiência da injeção de cargas também é aumentada, de forma significativa, além da melhoria da fotoatividade com a elevação da exportação de buracos fotogerados: a cinética da reação e a melhoria das características de transporte de elétrons resultante do aumento do rendimento da separação elétron-buraco (GAO *et al.*, 2019; TALASILTA *et al.*, 2020).

O semicondutor pentóxido de vanádio (V_2O_5) é outro material muito citado na literatura. Sua ampla utilização está baseada nas propriedades ópticas, em especial, no valor moderado do *bandgap* de cerca de 2,3 eV, que o possibilita absorver a luz no espectro do visível (EYERT & HÖCK, 1998). Uma das aplicações de maior relevância atualmente é

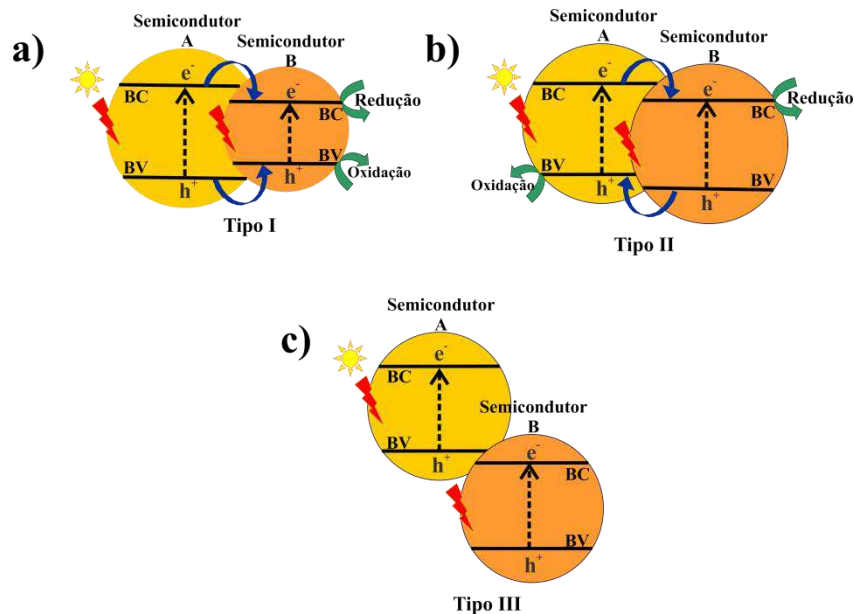
utilizá-lo como material catódico para baterias metálicas. Resulta em uma forma interessante para o armazenamento de energia (MORETTI & PASSERINI, 2016).

Além disso, propriedades como o amplo *gap* óptico, estrutura em camadas, boa estabilidade química e térmica e propriedades termoelétricas e eletrocromáticas favoráveis garantem ampla faixa de aplicação dos filmes fino de V_2O_5 . Trata-se, pois, de um material promissor em aplicações industriais, dispositivos eletrocromáticos que mudam de coloração ao se aplicar um potencial elétrico, sensores de gás e materiais catódicos reversíveis para baterias (BEKE, 2011). Apesar disso, o pentóxido de vanádio puro é considerado um semicondutor de fraca performance fotoeletroquímica (GROMBONE *et al.*, 2016), sendo necessário, bem como em outros semicondutores, metodologias para destacar essa característica. A heterojunção pode ser uma das alternativas mais simples e viáveis para superar o problema, uma vez que melhorar a separação elétron-buraco, ao reduzir sua recombinação, aumenta a fotocorrente para elevar a atividade fotoeletônica e prolonga a vida útil do eletrodo (LE, KANG & KIM, 2019).

De modo geral, a construção de dispositivos fotoelétricos contendo um único material semicondutor não leva a eficiências energéticas muito satisfatórias, por causa da baixa taxa de produção e separação eficiente das cargas fotogeradas. A alternativa de associar mais de um material, em uma heterojunção, tem-se mostrado promissora. O método está baseado em combinar dois ou mais materiais com diferentes propriedades elétricas para melhorar as propriedades individuais de cada um (WANG *et al.*, 2014).

Deste modo, a heterojunção se define na interface dos materiais semicondutores que apresentam diferenças nos níveis da banda de valência e condução, podendo resultar nos alinhamentos das bandas. De acordo com a posição das bandas, as heterojunções podem ser classificadas em três tipos. Considerando a associação entre os semicondutores A e B, pode-se compreender que o primeiro caso, tipo I, se caracteriza pela BV de A mais baixa que B, ao passo que a sua BC seja mais alta. Os pares elétron-buraco migram para B, onde participam das reações de oxirredução. Na heterojunção do tipo II, as bandas estão compreendidas em posições intercaladas, em outras palavras, BV e BC de A são mais altas do que as respectivas bandas de B, fazendo com que os elétrons migrem de A para B e, os buracos movimentem-se no sentido oposto. Por sua vez, na configuração da heterojunção tipo III, as posições das bandas constituem uma separação muito grande, de modo que os *bandgaps* não se sobrepõem. São, pois, inadequados, quando se pretende melhorar a separação dos pares elétron-buraco. A migração e a separação das cargas fotogeradas correspondentes não podem ocorrer entre os dois semicondutores, assim como ilustrado na figura 6 (LOW *et al.*, 2017).

Figura 6 – Tipos de heterojunções baseados na posição das bandas de valência (BV) e condução (BC)



Fonte: AUTOR, 2023

A alternativa de se intensificar a fotocorrente com a heterojunção é uma boa alternativa, que tem se comprovado factível em muitas situações. Como exemplo de materiais heteroestruturados empregados para promover a evolução de H_2 fotoassistida, é possível citar $BiVO_4/WO_3$ (CHEN *et al.*, 2013); $CdS/BiVO_4$ e $BiVO_4/CdS$ (JIANG *et al.*, 2013) e $BiVO_4@Fe_2O_3$ (LI *et al.*, 2019). Heterojunções com pentóxido de vanádio também foram estudadas para o aumento da fotocorrente. A $Ag_2O/TiO_2/V_2O_5$ tem considerável eficiência, na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos (WANG *et al.*, 2014). Também o são nanofolhas de óxido de grafeno reduzidas e arranjadas com nanopartículas de Fe_3O_4 e V_2O_5 ($Fe_3O_4@V_2O_5/rGO$) para a degradação de corantes catiônicos nocivos Bismarck Brown (BB) e ácido aniônico laranja 7 (AO), sob irradiação direta da luz solar (BORUAH *et al.*, 2018). Também foram reportada as atividades fotocatalíticas de V_2O_5/ZnO em diferentes proporções. A heteroestrutura foi utilizada para remediação ambiental na degradação de poluentes orgânicos como azul de metileno e aplicações antimicrobianas para matar a bactéria patogênica *Staphylococcus aureus* (GANESAN *et al.*, 2021).

O semicondutor $BiVO_4$, com estrutura monoclnica, tem sido considerado um material promissor em fotoeletroquímica (S.S. KALANUR *et al.*, 2021). O bom desempenho em atividades fotocatalíticas do vanadato de bismuto está diretamente associado à sua fase monoclnica, com boa absorção de luz visível, na medida em que tem um *bandgap* pequeno 2,4 eV (A. WALID *et al.*, 2021).

Investigações do efeito da morfologia dos cristais sobre o desempenho fotocatalítico já foram comprovados, por exemplo, na fotodegradação de compostos. Assim, nem os valores da área de superfície, nem as proporções dos fotocatalisadores exercem tanta influência no desempenho fotocatalítico quanto as configurações estruturais (DONG *et al.*, 2014). Portanto, as propriedades eletrônicas e os resultados experimentais observados demonstram-se interessantes para os semicondutores, como BiVO₄ monoclinico, capazes de absorver luz visível (REGMI *et al.*, 2018).

Para o semicondutor V₂O₅, a estrutura mais trabalhada em estudos fotoquímicos é a ortorrômbica. Sua estrutura já foi utilizada por Colaítis, Lebas & Lécaille (1973), para explicar a estrutura cristalina do óxido de rênio Re₂O₅ com base nos padrões de difração e de acordo com o esquema estrutural do pentóxido de vanádio. Em relação à estrutura ortorrômbica do V₂O₅, são reportados trabalhos de caracterização do material em associação a outros compostos, determinando planos cristalográficos, parâmetros de rede e o tamanho dos cristalitos (RAJESH *et al.*, 2021). Outros estudos demonstraram a capacidade de absorção de luz na região do visível (MANE & MOHOLKAR, 2017).

Estima-se que o BiVO₄ puro absorva luz em faixa de comprimento de onda que se estende da região do UV até o visível, a cerca de 550 nm (XU *et al.*, 2008). Esse é um comportamento característico da estrutura monoclinica, que não é alterado quando em associação a outros materiais (YU & KUDO, 2006). A fase ortorrômbica do V₂O₅ tem absorção na região visível, em aproximadamente 466 nm. Quando empregado em associação com outros semicondutores, pode usar mais eficientemente a luz visível e, assim, apresentar vantagens para fins fotocatalíticos (SARAVANAN *et al.*, 2013).

Finalmente, a construção de filmes finos de BiVO₄/V₂O₅ foram estudados como fotoeletrodos de boa performance. A heterojunção do tipo II entre os semicondutores, ambos do tipo n, demonstrou atividade fotocatalítica melhorada quando comparada aos materiais puros, evidenciando sua aplicabilidade em dispositivos fotoeletroquímicos (OLIVEIRA *et al.*, 2018; ANDRADE *et al.*, 2020; SENA *et al.*, 2020; SANTOS NETO, 2021). A incidência da radiação solar promove a fotoexcitação dos elétrons, que migram da banda de valência para a de condução com a formação do par elétron-buraco (KANG *et al.*, 2015). Analisando a posição da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC) para os semicondutores, é possível compreender-se a movimentação dos elétrons e buracos internamente, uma vez que BiVO₄ tem BV ~2,7 eV e BC ~0,0 eV (LAMM *et al.*, 2017) e V₂O₅ BV ~3,24 eV e BC ~0,94 eV (OLIVEIRA *et al.*, 2018), permitindo ao eletrodo melhor desempenho fotocatalítico (RATHI, PANNEERSELVAM & SATHIYAPRIYA, 2020).

3.4 Caracterização estrutural, óptica e morfológica

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X se baseia no processo de interação que ocorre entre os raios X incidentes e os elétrons dos átomos que constituem o material. Os átomos causam a dispersão do feixe de radiação incidente, sem, no entanto, causar mudança no comprimento de onda, sendo obedecidas condições geométricas específicas. Deste modo, os raios X são espalhados sem perda de energia. Como a dispersão está relacionada ao número de elétrons presente na amostra, sua intensidade varia com o ângulo de incidência do feixe de radiação (LEVINE, 2008). Em materiais com estruturas cristalinas, nos quais os átomos são ordenados de forma periódica no espaço, o fenômeno de difração obedece a um espalhamento que satisfaça a lei de Bragg (equação 11).

$$n \lambda = 2 d \sin 2\theta \quad (11)$$

Onde, “n” é a ordem de difração, “λ” o comprimento de onda que incide sobre o cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal. A aplicação mais relevante da difração de raios X está associada à identificação de compostos orgânicos ou inorgânicos, que apresentam cristalinidade, por meio de padrões difratométricos específicos para cada composto. Visto que, os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares e as densidades atômicas ao longo de cada plano são únicas (CALLISTER, 2014).

3.4.2 Reflectância Difusa (RD) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis

Os dados da espectroscopia de reflectância difusa (ERD) mostram a capacidade dos materiais em absorver a luz. Indicando a faixa do espectro luminoso que pode ser absorvida, ou seja, a determinação do comprimento de onda da luz, podendo o fenômeno ocorrer na região do ultravioleta (UV), do visível ou infravermelho. Por essa razão, o ERD é um instrumento útil para caracterizar os estados eletrônicos de materiais semicondutores (YU & KUDO, 2006).

A utilização da técnica de Reflectância Difusa acoplada ao espectrômetro UV-vis se justifica pelo fato de ser possível, por meio dela, avaliar a estrutura eletrônica dos filmes sintetizados, além de permitir avaliar, nos semicondutores, parâmetros como a absorção óptica, que por sua vez, relaciona-se à energia de *bandgap* do material (SENA *et al.*, 2020).

O teste consiste em incidir um feixe de luz branca na amostra que é parcialmente refletido na superfície da amostra por reflexão especular (mesmo ângulo de incidência) e parcialmente transmitido através dela. Assim, ele é difusamente disperso/refletido (em ângulos diversos). Este, por sua vez, possui informações sobre o *bandgap* do material (GARD, 2021).

Kubelka e Munk propuseram a teoria que tornou possível a utilização de espectros de reflectância difusa. Em uma amostra cuja espessura seja grande o suficiente para que a espessura do substrato suporte não tenha influência sobre o valor da reflectância (R), a equação de Kubelka-Munk (12) é válida em qualquer comprimento de onda (MORALES; MORA & PAL, 2007). Sendo descrita como:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (12)$$

Onde:

$F(R_{\infty})$ é a reflectância da amostra;

k é a constante de absorção;

s é o coeficiente de espalhamento.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Por meio da microscopia é possível obter informações importantes da composição e da organização da estrutura dos materiais. Em especial, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita a caracterização dos materiais semicondutores a partir da observação de sua morfologia, distribuição das fases existentes, profundidade das camadas superficiais, espessura, bem como, falhas e ou defeitos morfológicos (DEDAVID, GOMES & MACHADO, 2007).

De acordo com o tipo de sinal usado durante a análise, pode-se formar imagem com informações distintas. De forma geral, os sinais, que resultam da interação do feixe de elétrons incidente com a amostra, encontram-se nas categorias de interações elásticas e interações inelásticas (ZHOU *et al*, 2006). Para este estudo focaremos na dispersão inelástica. Em particular, nas interações responsáveis por gerar os elétrons secundários (ES). Os elétrons secundários surgem da interação do feixe de elétrons primários que atingem a superfície da amostra, transferindo a ela uma considerável quantidade de energia. Isso faz com que os elétrons dos átomos da amostra sejam excitados e escapem com uma energia menor do que

50 eV. Eles são usados para produzir as imagens topográficas, que via de regra, proporcionam imagem de considerável resolução espacial, já que sua origem se dá nas camadas rasas do material (VERNON-PARRY, 2000; ZHOU *et al*, 2006).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) pode ser usada para obter imagens de amostras finas de resolução atômica. Ela permite analisar a microestrutura interna das amostras, além de nanoestruturas tais como imagens atômicas, fibras, partículas e filmes finos. (RUSKIN; YU & GRIGORIEFF, 2013; INKSON, 2016). Para isso, um feixe de elétrons é transmitido e passa através do material. Após a passagem eles são focalizados por lentes para a formação de imagens. A geometria de incidência, a dispersão dos elétrons no interior do material e a trajetória dos elétrons transmitidos pelas lentes definem o contraste nas imagens obtidas (INKSON, 2016).

De modo geral, para que o feixe atravesse a amostra sua espessura deve estar na faixa de 10 nm. Fatores como a densidade e a composição desta amostra também influenciam na transmissão do feixe de elétrons. Em regiões mais densas, por exemplo, a passagem dos elétrons seria mais difícil e em menor quantidade do que em regiões mais porosas (TANG & YANG, 2017).

O modo pelo qual as imagens são formadas, campo claro ou campo escuro, está diretamente relacionado à transmissão ou difração dos elétrons. Em campo claro, o resultado das imagens formadas se baseia na perda de energia do feixe de elétrons direto ao passarem pela amostra e na mudança do ângulo de trajetória em relação ao eixo do feixe de elétrons. Sendo que em regiões mais espessas e as inclusões de átomos resultam áreas escuras na tela. (INKSON, 2016; TANG & YANG, 2017).

Outro fato interessante que se observa nas imagens do MET, diz respeito à densidade dos materiais, que pode gerar nítida diferença na tonalidade entre os compostos da amostra analisada. Este fenômeno está relacionado à interação do feixe de elétrons ao transpassar a amostra. Quando o feixe atinge a amostra em uma região de baixa densidade, ou seja, com a existência de pouco átomos ou elétrons, ele não encontra grandes dificuldades para passar e resulta em pontos mais claros. O oposto acontece quando a amostra apresenta maior densidade. A interação do feixe com os átomos e elétrons do material impede a passagem dos elétrons incidentes, formando regiões mais escuras (TANG & YANG, 2017).

3.5 Caracterização Fotoeletroquímica

3.5.1 Potencial de circuito aberto - PCA

Ao realizar trabalhos que envolvam baterias, é relevante que seja realizada a avaliação do potencial de circuito aberto (PCA), pois ele permite a identificação de parâmetros intrínsecos à bateria (LI *et al.*, 2021). O teste avalia o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, sem que uma corrente externa esteja fluindo através da bateria e seus processos internos estejam estáveis, ou seja, quando não há aplicação de potencial e nem corrente e, assim, verifica-se o tempo de estabilização do eletrodo (variação do potencial) em função do tempo. Portanto, o PCA da bateria pode ser compreendido como a diferença de potencial do eletrodo positivo (EP) e o eletrodo negativo (EN) (MICHELON 2014; LI *et al.*, 2021).

Através das observações do PCA é possível, além de acompanhar a evolução do potencial com o tempo, visualizar como a superfície metálica sofre modificações quando exposta a solução eletrolítica, verificar a influência do pH sob o potencial e analisar dados termodinâmicos de interface, que por comparação, permitem apurar se a interface se encontra em equilíbrio, ou mesmo seu estado de polarização (AGOSTINHO; JAIMES & BARBOSA 2010).

3.5.2 Voltametria linear e cíclica

A voltametria, em estudos eletroquímicos, é uma das técnicas mais utilizadas, por causa de sua praticidade e a capacidade de fornecer informações qualitativas e quantitativas de espécies químicas. Os dados são registrados em forma das curvas de corrente (I) versus potencial (E), baseando-se nas reações nas reações de eletrólise que ocorrem em uma célula eletroquímica formada por no mínimo dois eletrodos. As informações geradas são capazes de fornecer um panorama geral dos processos redox, ou seja, as reações de redução e oxidação que ocorrem nos eletrodos, resultante de sua polarização eletroquímica (BOND *et al.*, 2005).

A análise se dá pela aplicação do potencial em forma de um varrimento, isso significa que é aplicado um potencial inicial que pode ser aumentado ou diminuído de forma gradual, obedecendo a uma taxa de variação constante, geralmente em $V.s^{-1}$, denominada velocidade de varredura. Quando se realiza a análise em um único sentido, ou seja, do potencial inicial (E_i) até o potencial final (E_f), diz-se que a voltametria é linear (VL). No entanto, quando se efetua o varrimento do potencial inicial até um potencial final e, posteriormente, retornando ao potencial inicial, a curva I vs E gerada é chamada de

voltamograma cíclico (VC). Assim, quando a taxa de variação do potencial é positiva e o potencial aumenta com o tempo, é possível verificar a existência de reações anódicas. Já para conferir se há reações catódicas, ocorre uma inversão do sentido de variação do potencial, que neste caso, diminui com o tempo (FONSECA, PROENCA & CAPELO, 2015; ALEIXO, 2003).

3.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) possui grande versatilidade para o estudo de diversos materiais empregados como eletrodos. A técnica permite avaliar características dos eletrodos formados por heterojunção ou usados em baterias de íons de metal e eletro/fotocatálise. Baseado na resposta da frequência a um potencial modulado, a EIS é capaz de diferenciar múltiplas interfaces, ou seja, a interação entre sólido/eletrólito ou sólido/sólido. Com isso, é possível a separação de componentes resistivos e capacitivos do circuito (BREDAR *et al.*, 2020).

Dentro do contexto das baterias, é importante minimizar a resistência interna, e com a técnica é possível avaliar essa resistência, além de modelá-la com um circuito elétrico equivalente para compreender melhor as causas da impedância dentro dos componentes da bateria. Ao realizar as medições no modo potenciostático, as propriedades observadas no gráfico de *Nyquist* podem ajudar a identificar os parâmetros necessários para o ajuste do circuito equivalente, que por sua vez, quantifica fatores como a resistência do meio (R_S), a resistência da camada interfacial (R_F), a resistência à transferência de cargas através da interface do eletrodo/eletrólito (R_{TC}) e o elemento de fase constante na interface eletrodo/eletrólito (Q) (TRÖLTZSCH; KANOUN & TRÄNKLER, 2006).

Os resultados obtidos experimentalmente permitem a plotagem do diagrama de *Nyquist*, no qual se encontra a impedância imaginária (Z'') *versus* a impedância real dos sistemas eletroquímicos (Z'). O diagrama tende à formação de retas que associadas aos processos de difusionais de espécies químicas em solução, ou à formação de semicírculos, únicos ou múltiplos, que estão associados à resistência a transferência das cargas. Em geral o diâmetro dos semicírculos é diretamente proporcional à resistência medida, (BARSOUKOV & MACDONALD, 2005).

3.5.4 Cronopotenciometria - Carga e Descarga

Em essência, as análises de carga e descarga são técnicas de cronopotenciometria. Na qual, ao longo do tempo, se avalia a variação do potencial do sistema ao se aplicar uma

corrente fixa no eletrodo (GIROTTI & DE PAOLI, 1999; REYES & MENDONZA, 2011). Uma vez que a corrente é mantida em um valor constante, as espécies que participam das reações eletroquímicas variam as concentrações na superfície do eletrodo, sendo a velocidade das reações constantes (REYES; MENDONZA, 2011).

O teste de carga e descarga propriamente dito consiste em aplicar correntes fixas na bateria. Uma corrente positiva é usada, de modo que, durante a carga, ocorram reações de oxidação no anodo e transferência de elétrons para o catodo, onde ocorrem as reações de redução. Após o ciclo de carregamento, uma segunda corrente é aplicada, porém com valor negativo. Por consequência, ocorre a descarga da bateria e inversão dos processos de oxirredução. As espécies no anodo oxidam enquanto no catodo reduzem (XIE *et al.*, 2019).

4. METODOLOGIA

4.1 Síntese do semicondutor BiVO₄

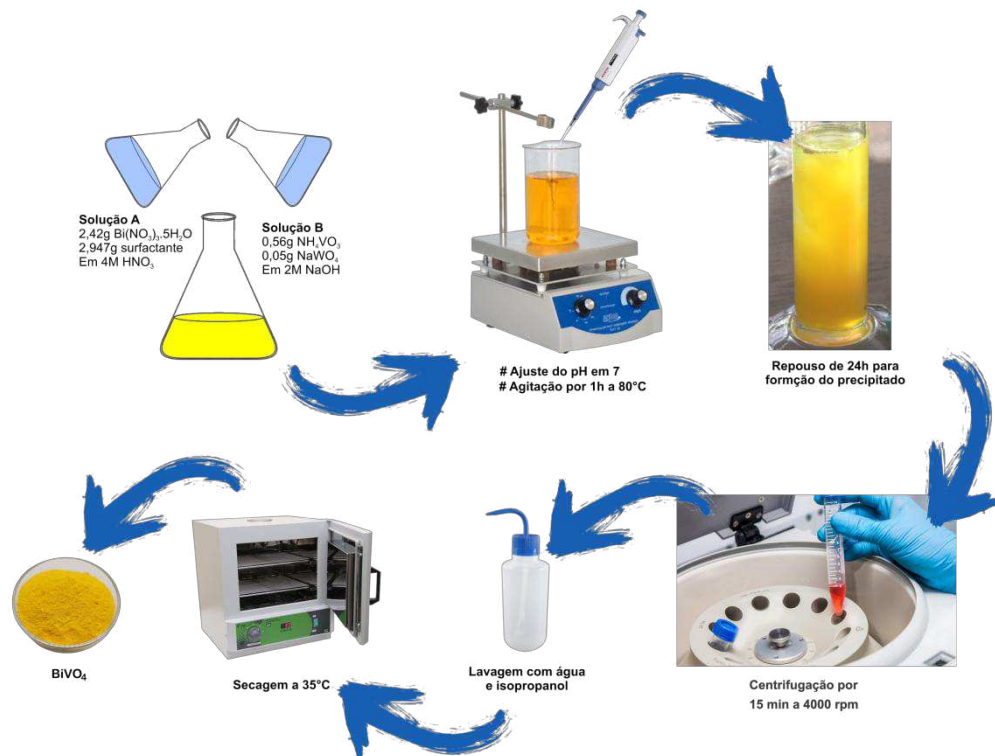
A síntese do semicondutor BiVO₄ foi realizada tendo por base a metodologia descrita por Zhang; Chen; Jiao, (2006) e Oliveira *et al.* (2018). Como demonstrado na figura 7. Inicialmente, preparou-se 50 ml de uma solução 4,0M de ácido nítrico HNO₃ (Anidrol 70%). Em seguida, 2,425 g de nitrato de bismuto III pentahidratado Bi(NO₃)₃.5H₂O (Sigma-Aldrich 98%) e 2,947 g do surfactante Lauril C₁₂H₂₅NaO₄S (Sigma-Aldrich 90%) foram dissolvidos nos 50 ml de HNO₃ (4,0M) para formar a solução rotulada de A. Posterior a isso, preparou-se 50 ml de uma solução 2,0M de hidróxido de sódio NaOH (Synth 85%). Na sequência, 0,5673 g de metavanadato de amônio NH₄VO₃ (Neon 98%) e 0,0495 g de Tungstato de sódio Na₂WO₄ (Cromoline 98%) foram dissolvidos em 50 mL de NaOH (2,0M) para formar a solução rotulada de B. A síntese seguiu-se com o gotejamento da solução “B” em um Erlenmeyer contendo a solução “A” sob constante agitação. Deste modo, houve a formação de uma solução de coloração amarelada.

A solução formada, ao fim da junção das soluções precursoras, apresentou pH próximo a 0,5. Para realizar o ajuste deste pH em 7,0 fez-se o uso de uma solução 0,5M de NaOH previamente preparada. Finalmente, após a correção do pH, um precipitado amarelo formou-se, apontando o fato de que o substrato é solúvel em meio ácido. A solução ainda foi mantida sob agitação em chapa aquecedora a 80°C por mais 1 hora. Após este tempo, houve o repouso, à temperatura ambiente, por 24 h.

O precipitado formado foi centrifugado durante 15 min a 4000 rpm. O sólido amarelo (BiVO₄) coletado da centrifugação foi lavado com água destilada (3X) e álcool isopropil (1X) e posto na estufa a 35°C durante 12 h para a secagem.

Na figura 7 está representado o esquema que resume o processo de síntese das nanopartículas de BiVO₄.

Figura 7 – Rota de síntese das nanopartículas de BiVO₄



Fonte: AUTOR, 2023

4.2 Produção do fotoanodo BiVO₄/V₂O₅

Para obter a heteroestruturados e a preparação dos filmes de BiVO₄/V₂O₅ seguiu-se a metodologia empregada por Andrade *et al.* (2020) e Sena *et al.* (2020), substituindo o banho ultrassônico pelo sonicador de ponteira ultrassônico. Aqui, os valores descritos são proporcionais para o recobrimento de uma área de 1,0 cm² do substrato, placas de vidro recobertas com óxido de estanho dopado com flúor – FTO, (10 × 20 × 2 mm, 16 Ω cm⁻²).

Assim, 4,0 mg de BiVO₄ sintetizada e V₂O₅ (Sigma-Aldrich 98%) comercial, na proporção de 1:1, foram pesados e diluídos em 400 μL de álcool isopropil (CH₃)₂CHOH (Neon, 99,5%). A mistura foi levada ao Sonicador de ponteira ultrassônico por 5 min. Após este tempo, a solução foi depositada no substrato aquecido a 45°C, por seguidas pipetagens de 25 μL através da técnica de *drop casting*. Após a deposição, as placas foram levadas à calcinação por 2 h a 500°C.

4.3 Caracterização morfológica e estrutural do fotoanodo

As caracterizações morfológicas e estruturais foram realizadas em colaboração com a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de Difração de raios X (DRX) procedeu-se em uma faixa de 2θ variando de 10 a 80°, com velocidade de varredura de 2,0 grau.min⁻¹, com radiação CuK α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), a 30 kV e 30 mA, utilizando um difratômetro Rigaku Miniflex 600. Os dados foram analisados e refinados através dos *Softwares Search Match e FullProf Suit*.

4.3.2 Reflectância Difusa (RD) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis

Os testes de Reflectância Difusa foram realizados por meio do espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV 2700) em uma faixa de comprimento de onda 200-800 nm.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a obtenção das imagens por MEV do filme BiVO₄/V₂O₅ o equipamento, microscópio Hitachi TM – 300, foi configurado para operar com um potencial de 5,0 kV, com ampliações de 5.000 e 15.000x, no modo ES. A distância de trabalho entre o canhão de elétrons e a amostra de 7,1 mm com e spot de 3,0.

A morfologia ainda foi estudada através do MET em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20-SuperTwin FEI. As imagens observadas neste trabalho foram obtidas pelo espalhamento do feixe direto em campo claro, a uma aceleração de 10 kV.

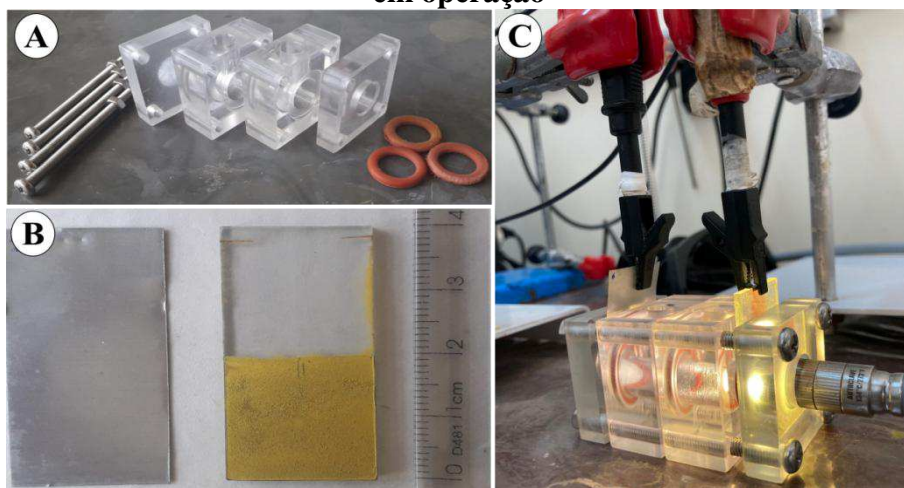
4.4. Caracterização fotoeletroquímica do fotoanodo

Todos os testes fotoeletroquímicos foram realizados por meio de um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 128 N, acoplado ao *Software NOVA*[®] 2.0.1 *copyright* 2016, Metrohm Autolab B.V. Para a simulação da radiação solar trabalhou-se com uma lâmpada de Xe (100 mW cm², $\lambda > 400 \text{ nm}$, A.M 1,5 G). Ela serviu como fonte de radiação para excitação do fotoanodo. A iluminação do fotoeletrodo deu-se de forma direta, contudo, a luz atingiu primeiro a parte posterior do filme, ou seja, em *backside*, fazendo como que luz passasse pelo FTO (óxido de estanho dopado com flúor) e depois pelo material. A fim de melhorar o contato elétrico, durante os testes, ao fotoanodo foi afixada uma fita de cobre, de modo que ela não interagisse com a solução, mas apenas proporcionasse melhor condução elétrica.

4.4.1. Configuração da bateria Zn-Iodo fotoassistida

Para este estudo, utilizou-se uma célula com duas repartições separadas por uma membrana semipermeável, como mostrado na figura 8. O catodo foi constituído com um eletrodo de zinco metálico (Zn) em um eletrólito contendo $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de zinco $\text{Zn}(\text{AC})_2$ (Neon 98%) e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de potássio KOH (Dinamica 99,5%), ou seja, em meio básico, $\text{pH} \sim 13,2$. Como anodo, foi utilizado um fotoeletrodo a partir da heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de iodeto de potássio KI (Fmaia 99%) como eletrólito e $\text{pH} \sim 8,30$.

Figura 8 – Componentes e Configuração da bateria (A) Reator de acrílico para montagem da bateria (B) Eletrodo de zinco e eletrodo $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ (C) Sistema completo em operação



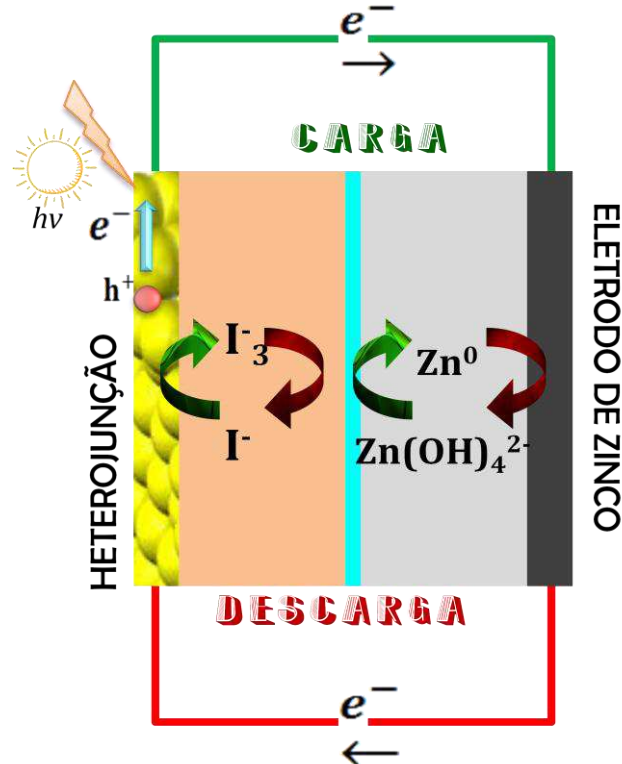
Fonte: AUTOR, 2023

Na figura 8A, é mostrado os componentes para a montagem da célula de dois compartimentos com capacidade volumétrica de 4 ml. A figura 8B mostra o eletrodo de zinco (cinza) usado como catodo e o fotoeletrodo de $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ (amarelo) usado como anodo. O sistema montado e em operação apresentado na figura 8C com iluminação do fotoanodo em *backside*.

O esquema mostrado na figura 9 apresenta o mecanismo de funcionamento da bateria. Durante a carga fotoassistida, os buracos fotogerados auxiliam no processo de oxidação dos íons iodetos (I^-) na superfície do eletrodo constituído da heterojunção. Como produto da oxidação dos íons iodetos ocorre a formação de íons tri-iodetos (I_3^-). Os elétrons provenientes da fotoexcitação do eletrodo $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ e da oxidação do iodeto são conduzidos por um circuito externo até o eletrodo de zinco. Os elétrons são utilizados para

promoverem a redução dos íons zincato ($Zn(OH)_4^{2-}$) a zinco metálico (Zn^0) na superfície do eletrodo de zinco.

Figura 9 – Representação esquemática do funcionamento da fotobateria aquosa de zinco-iodo com fotoanodo $BiVO_4/V_2O_5$



Fonte: AUTOR, 2023

4.4.2. Potencial de circuito aberto - PCA

Neste trabalho, o PCA da bateria foi medido na ausência de luz por 600 s. Ao término deste tempo, o fotoanodo foi iluminado pelo mesmo tempo, a fim de verificar o efeito causado pela luz os valores PCA.

4.4.3. Voltametria linear e cíclica

Os testes de voltametria linear foram realizados na bateria em uma configuração de dois eletrodos. O fotoanodo foi empregado como eletrodo de trabalho e testado na ausência e na presença de luz. Como contra-eletrodo e eletrodo de referência, utilizou-se uma folha de zinco. A bateria foi analisada com três anólitos diferentes. Primeiro uma solução de 0,5M de KI, posteriormente uma solução de 0,5M de KI + 1M de $C_3H_8O_3$ (Synth 99,5%) e outra de 0,5M de KI + 1M de $C_6H_{12}O_6$ (Neon 99,5%).

A voltametria cíclica foi conduzida em uma célula eletroquímica de três eletrodos, usando o eletrodo de prata-cloreto de prata $Ag/AgCl$ (3,0M KCl) como referência e Platina

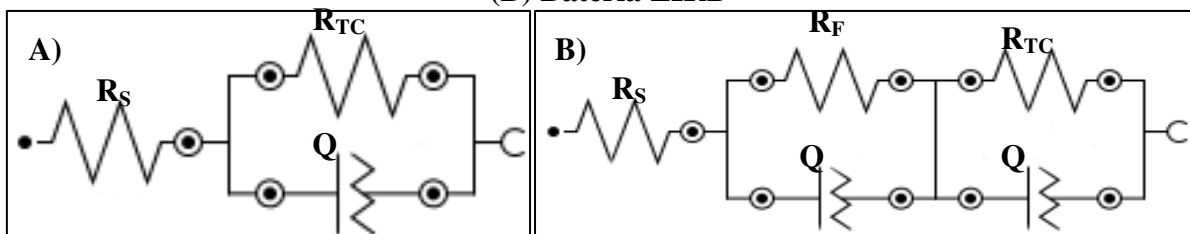
(Pt) como eletrodo de trabalho (WE) e o contra-eleto (CE). Os voltamogramas cíclicos referem-se à solução de 0,2M de $Zn(Ac)_2$ + 1M de KOH e 10mM de KI 0,75M de H_2SO_4 respectivamente. O teste destinou-se a observar os processos de oxidação e redução das espécies químicas eletroativas dos eletrólitos.

4.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As análises da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram conduzidas em duas configurações, ambas na frequência de 0,1 a 10^5 Hz. Em uma célula unitária com 0,5M de KI, foi montado um sistema de três eletrodos, sendo o fotoanodo o WE, Platina CE e Ag/AgCl a referência. Os gráficos de Nyquist foram obtidos em -0,5; 0,0; 0,38 e 0,54 V vs Ag/AgCl. A EIE também foi realizada na bateria em 1,6; 1,8 e 2, 0 V vs Zn em 0,5M de KI; 0,5M de KI + 1M de $C_3H_8O_3$ e 0,5M de KI + 1M de $C_6H_{12}O_6$.

As figuras 10A e 10B representam, respectivamente, os esquemas para os circuitos equivalentes de Randles das análises de dois e três eletrodos. Onde R_S é a resistência do meio, R_F a resistência da camada interfacial, R_{TC} é a resistência à transferência de cargas através da interface do eletrodo/eletrólito e Q é o elemento de fase constante na interface eletrodo/eletrólito.

Figura 10 – Circuitos equivalentes de Randles para (A) Célula unitária de três eletrodos (B) Bateria ZIRB



4.4.5. Cronopotenciometria – teste de carga da bateria

As correntes selecionadas, para averiguar a resposta da bateria nos processos de carga, foram obtidas a partir dos resultados de voltametria linear com dois eletrodos realizados na presença e na ausência de luz. Neste sentido, foram realizados inicialmente ciclos de carga de 1 h. Os testes foram conduzidos com a aplicação de três densidades de correntes distintas: $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$; $0,22 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$. Em todos os casos, realizou-se os ciclos no escuro e sob iluminação, com o objetivo de verificar o efeito da luz sobre a variação do potencial nestes processos. Posteriormente, definiu-se a densidade de corrente de $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$ para executar 200 ciclos consecutivos de carga e descarga, sendo possível

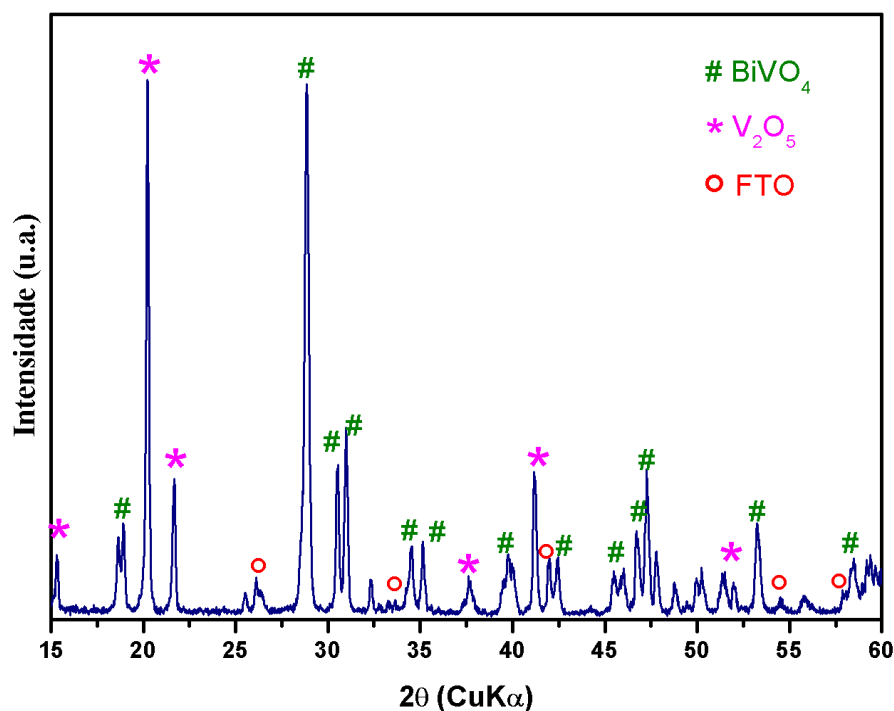
observar a estabilidade do sistema e a influência da iluminação nos potenciais de carga bateria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difratometria de raio-X (DRX)

A figura 11 a seguir mostra o padrão de difração encontrado para o filme formado pela heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ após a calcinação a 500°C .

Figura 11 – Padrão de DRX do filme formado pela heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$

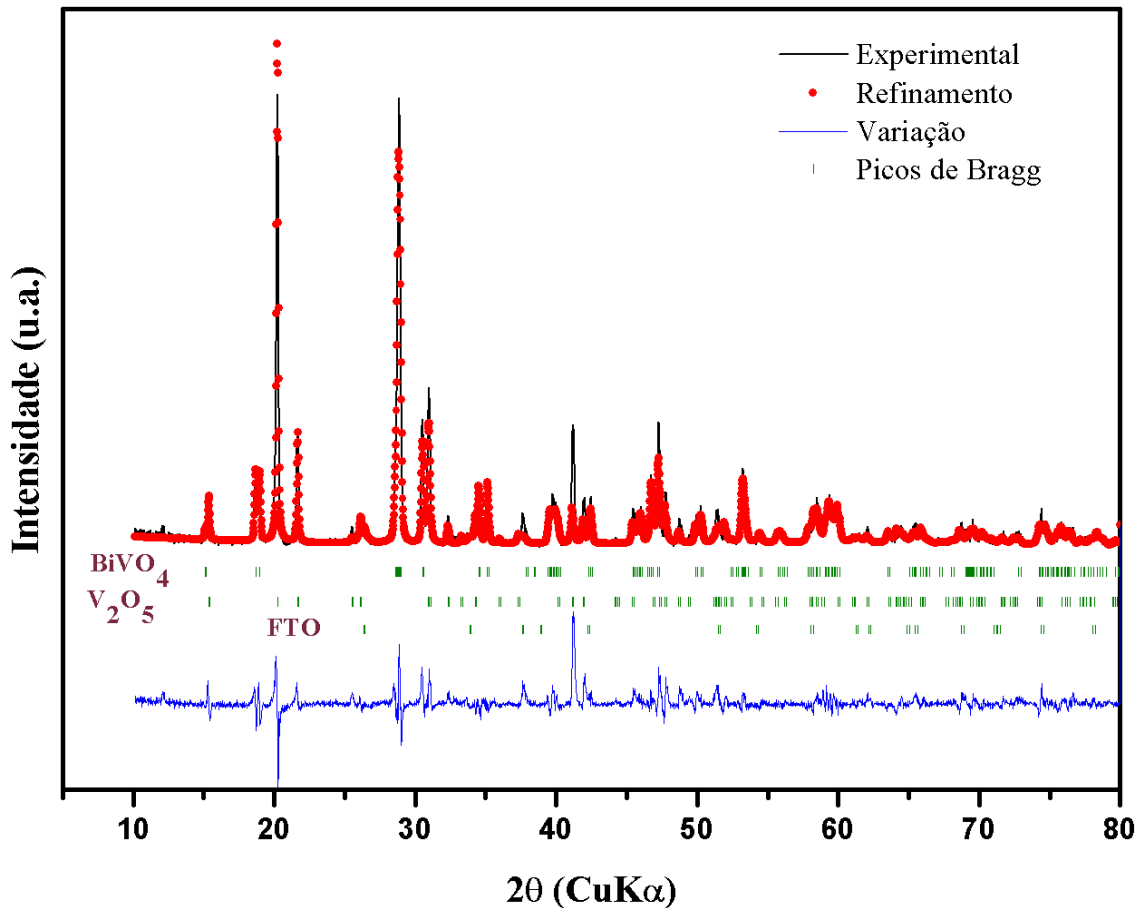


Fonte: AUTOR, 2023

Os dados obtidos pelo DRX possibilitaram, por meio do *software Search Match*, realizar a identificação das fases presentes na amostra. Além do substrato (FTO) utilizado, duas outras fases foram identificadas. Para o BiVO_4 , os picos nos ângulos 2θ $18,87^\circ$; $28,72^\circ$ e $30,52^\circ$ correspondem aos índices de Miller (101), (-121) e (004) e confirmaram a presença da fase monoclinica, indexado como JCPDS nº 14-688 com grupo espacial $I2/a$ (15). A segunda fase presente no filme da heterojunção pertence ao V_2O_5 . Os planos cristalográficos (200), (001) e (101) desta fase correspondentes aos ângulos 2θ $15,27^\circ$; $20,16^\circ$ e $21,61^\circ$ e indicam a formação de uma estrutura ortorrômbica, indexada com JCPDS nº 41-1426 com grupo espacial $Pmmn$ (59). As indexações identificadas para as fases tanto do BiVO_4 , quanto do V_2O_5 estão em conformidade com os padrões apresentados na literatura (CAO, 2005; BASAVALINGAIAH *et al.*, 2019).

O refinamento de *Rietveld* possibilitou obter os dados para análise quantitativa do filme. Fatores como parâmetros de rede, densidade e volume puderam ser mensurados por meio da técnica. A figura 12 mostra o gráfico do refinamento da amostra contendo as três fases. O resultado final do refinamento obteve $\chi^2 = 3,18$ e um indicador de qualidade de ajuste $S = 1,79$, não muito distante do valor ideal de 1.

Figura 12– Refinamento de Rietveld para o padrão de DRX do filme de $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$



Fonte: AUTOR, 2023

A tabela 2 apresenta um resumo com alguns parâmetros de cada uma das fases da amostra. Além dos parâmetros de rede, os valores de R_B (Bragg factor) e R_F (factor), indicadores de qualidade de ajuste do modelo estrutural, podem ser observados. A fração de BiVO_4 e V_2O_5 representa quase 97% da amostra, sendo os 3% restante da fase tetragonal do FTO. A análise revelou também, que a densidade do BiVO_4 é $6,964 \text{ g cm}^{-3}$, duas vezes maior do que a densidade do V_2O_5 , $3,368 \text{ g cm}^{-3}$, de acordo com o esperado para ambos os matérias. Os ângulos α , β e γ também estão em conformidade com os valores descritos na literatura, onde a classificação monoclinica do BiVO_4 é confirmada pela pequena distorção no ângulo γ .

Tabela 2 – Parâmetros quantitativos do Refinamento de *Rietveld* para o filme de $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$

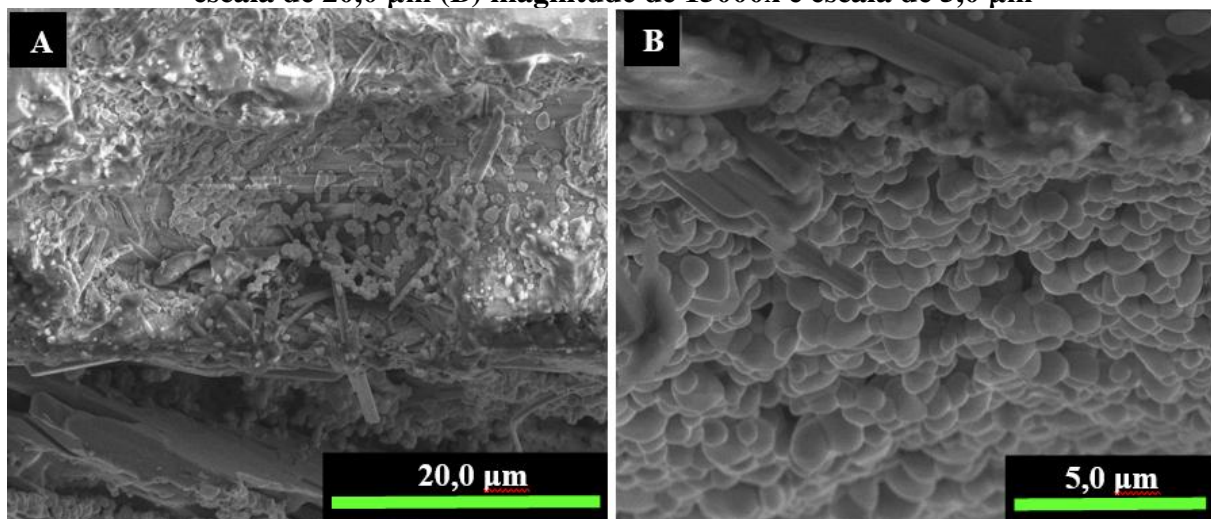
	FASE	BiVO_4	V_2O_5	FTO
		monoclínico	ortorrômbico	tetragonal
	R_B	9,14	18,1	25,2
	R_f	6,79	12,5	14,9
Parâmetros de rede	a (Å)	5,184475	11,505939	4,772475
	b (Å)	5,096570	3,563474	4,772475
	c (Å)	11,692498	4,374420	3,180265
	α (°)	90,000	90,000	90,000
	β (°)	90,000	90,000	90,000
	γ (°)	90,393	90,000	90,000
	Fração (%)	30,17	66,45	3,37
	Volume (Å ³)	308,944	179,356	72,435
	Densidade (g cm ⁻³)	6,964	3,368	6,909

Fonte: AUTOR, 2023

5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização da morfologia dos filmes compostos pela heterojunção de $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ é mostrada a abaixo nas figuras 13 A e B. Ambas as imagens foram obtidas utilizando o modo de elétrons secundários (ES) a um potencial de 5,0 kV. Na figura 13A, é mostrado um aumento de magnitude de 5000x com escala de 20,0 μm , enquanto em 13B, o aumento da magnitude foi de 15000x com escala de 5,0 μm .

Figura 13– MEV do filme com a heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ (A) magnitude de 5000x e escala de 20,0 μm (B) magnitude de 15000x e escala de 5,0 μm



Fonte: AUTOR, 2023

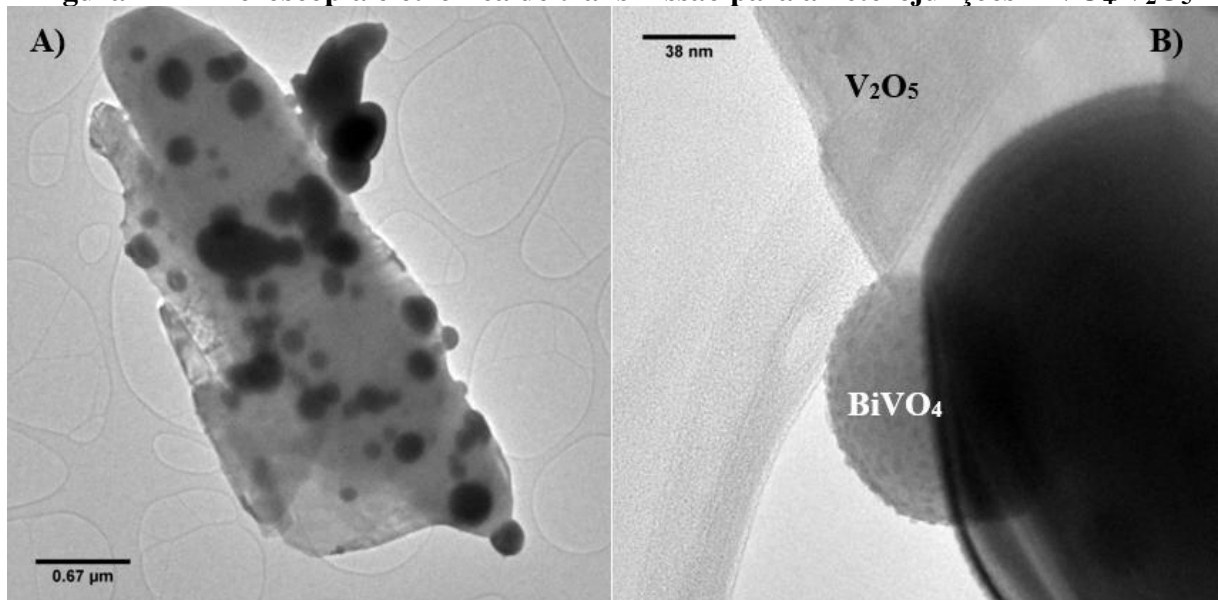
A primeira figura apresenta a topologia do filme. Trata-se de uma superfície porosa e irregular. As regiões mais claras indicam os pontos da superfície que são mais elevados, ao passo que, as regiões mais escuras indicam pontos de maior profundidade. Essa diferença no relevo permite que haja maior área de contato entre o eletrodo e o eletrólito, aumentando os sítios para a realização das reações Redox desejadas.

Na figura 13A, ainda é possível observar estruturas com formato diferentes que estão distribuídas de forma desigual pelo filme. Estas estruturas estão mais bem demonstradas na figura 13B. A ampliação possibilitou visualizar com mais clareza duas estruturas distintas. Sendo que, as estruturas maiores em forma de bastonete irregular e bem definido pertencem ao V_2O_5 e, as estruturas esféricas menores diz respeito ao $BiVO_4$. Assim, foi possível notar que há uma tendência do material esférico em formar aglomerações e se associar a superfície dos bastonetes seguindo o mesmo padrão observado por Oliveira *et al.* (2018).

5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens obtidas da MET auxiliam na análise e confirmação da heterojunção formada. Na figura 14, têm-se as imagens em duas ampliações que permitiram verificar a associação dos semicondutores, bem como o tamanho e a morfologia das micro e das nanopartículas dos materiais estudados.

Figura 14 – Microscopia eletrônica de transmissão para a heterojunções $BiVO_4/V_2O_5$



Fonte: AUTOR, 2023

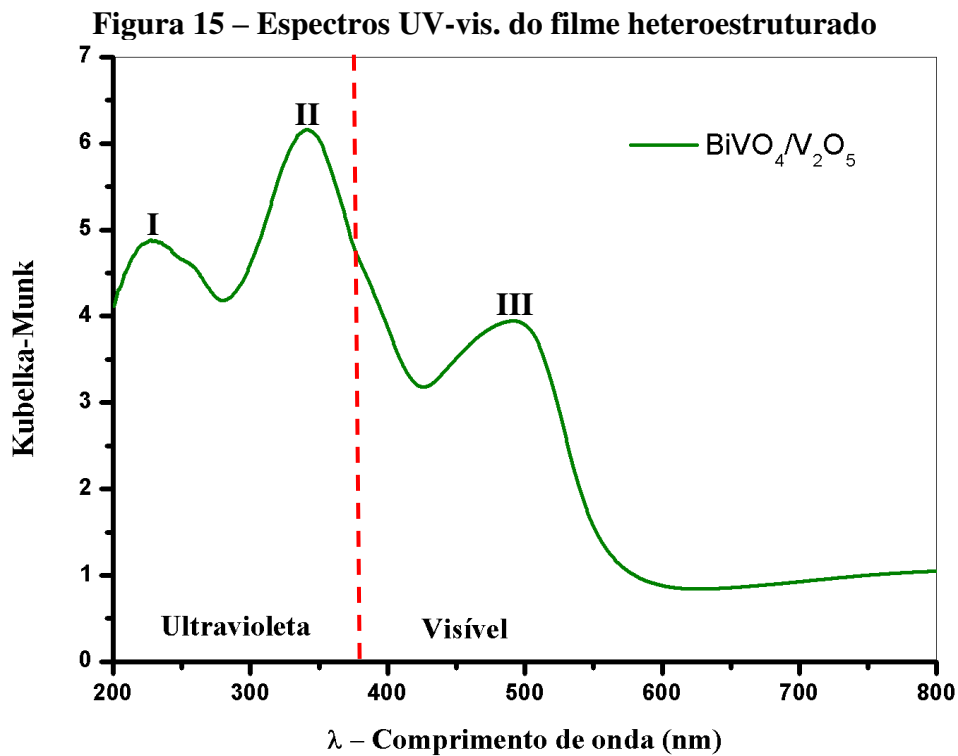
A micrografia apresentada na figura 14A, mostra a tendência das estruturas esféricas do $BiVO_4$, tonalidade mais escura, em se agregarem sobre a superfície dos bastonetes de V_2O_5 , estrutura de tonalidade mais claro. Como puderam ser visualizadas, as

nanopartículas esféricas, não se distribuem de forma homogênea, sendo que, em algumas regiões, há uma maior concentração, gerando aglomerações maiores apresentados como nanoflocos.

A figura 14B ajuda a confirmar o êxito na formação da heterojunção. As informações propiciaram ainda obter dados das dimensões dos cristalitos. Como o auxílio das escalas, pode-se verificar que V_2O_5 forma cristalitos com proporções micrométricas e, $BiVO_4$ constitui partículas em dimensões nanométricas, nas quais, algumas estruturas podem ser cerca de 50 vezes menores do que as microbastonetes do pentóxido de vanádio. A tonalidade mais escura das nanopartículas de $BiVO_4$ está associada a sua maior densidade, que pode ser verificado no refinamento de *Rietveld*. A maior proximidade dos átomos dificulta a passagem do feixe de elétrons, e a consequência é ocorrência de regiões mais escuras.

5.4 Microscopia Reflectância Difusa (MRD) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis

A figura 15 apresenta o gráfico *Kubelka-munk vs.* comprimento de onda (λ). Nele está o resultado do MRD para a heterojunção $BiVO_4/V_2O_5$, que avaliou o comportamento de absorção do filme em uma faixa do espectro eletromagnético de 200 a 800 nm.



Fonte: AUTOR, 2023

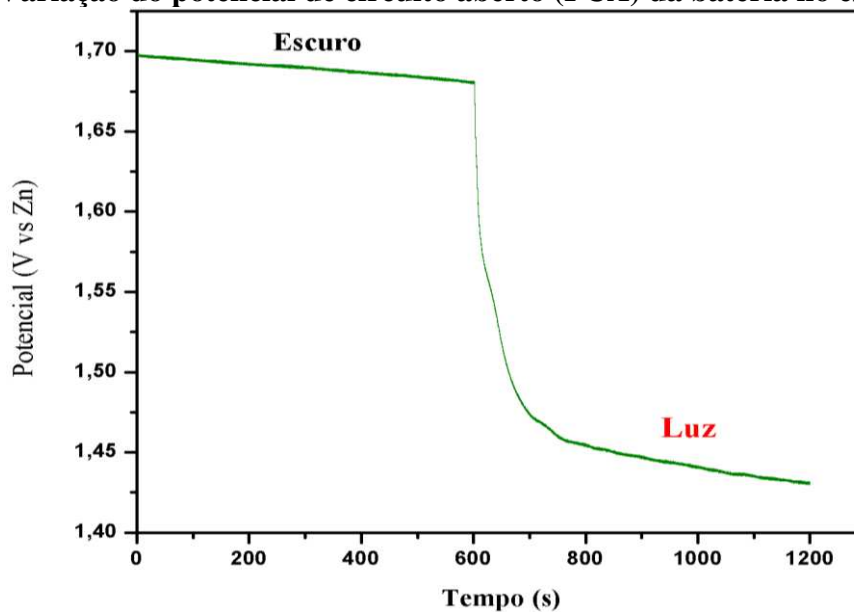
Observa-se a capacidade da heterojunção em absorver a luz numa faixa interessante, formando uma banda que varia de 200 a 550 nm. Sendo, portanto, capaz de

utilizar a luz visível e ultravioleta, o que torna a sua aplicação como um fotoeletrodo atraente. Dentro da banda de absorção verificada, notou-se a existência de três picos distintos. Eles indicaram os comprimentos de onda nos quais ocorre maior absorção. Os picos I e II, na região do ultravioleta, encontram-se em $\lambda = 230 \text{ nm}$ e $\lambda = 340 \text{ nm}$ respectivamente. Por sua vez, o pico III está localizado na região da luz visível no $\lambda = 490 \text{ nm}$.

5.5 Potencial de Circuito Aberto (PCA)

A tensão de equilíbrio entre as reações de redução e oxidação, que ocorrem no catodo e no anodo, é denominada “potencial de circuito aberto” da bateria. A tensão teórica da bateria em questão deve ser igual a 1,796 V vs. EPH, devido à diferença entre o potencial de oxidação do zinco em solução alcalina ($-1,26 \text{ V vs. EPH}$) e o potencial de redução do iodeto ($0,536 \text{ V vs. EPH}$). Na figura 16, tem-se o PCA do sistema inicialmente no escuro seguido de sua iluminação.

Figura 16– Variação do potencial de circuito aberto (PCA) da bateria no escuro e na luz



Fonte: AUTOR, 2023

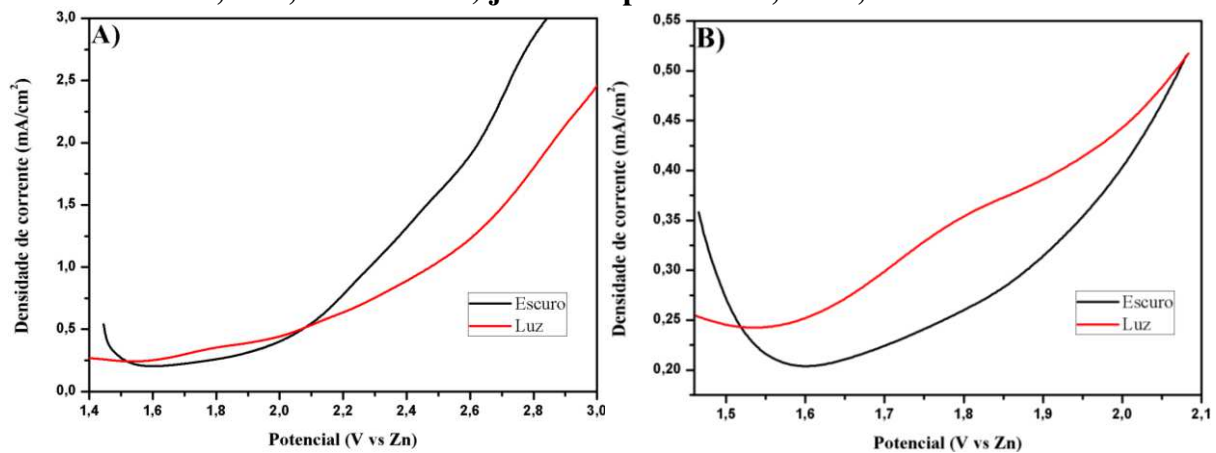
O valor inicial do PCA da bateria foi 1,696 V vs. Zn, aproximadamente 6% do teórico calculado. Durante os 600 segundos iniciais, com o sistema mantido no escuro, houve uma redução do potencial de 0,6%. A queda espontânea que ocorreu tem relação com as reações de desgaste do eletrodo metálico. Com o acionamento da iluminação sob o sistema, observou-se queda vertiginosa do potencial, indicando o efeito das cargas fotogeradas. Isso quer dizer que parte da diferença do potencial eletroquímico entre os eletrodos foi suprida pelo sistema fotoeletroquímico na formação do par elétron-buraco.

Ao final dos 600 s com a iluminação incidindo sobre o fotoanodo, o valor de PCA passou para 1,435 V vs. Zn, uma redução próxima a 15,4% do valor de início. Ao ser comparado com os valores obtidos por Dong *et al.* (2022), queda de 2,1% no valor de PCA da bateria Zn-I₂ construída com fotoanodo BiVO₄/TiO₂/SnO₂ heteroestruturado, estes resultados possuem uma expressividade significativa.

5.6 Voltametria Cíclica (VC) e Voltametria Linear (VL)

O teste de voltametria linear foi conduzido na bateria em um sistema de dois eletrodos. O eletrodo de zinco atuou como o catodo em uma solução de acetato de zinco (Zn(Ac)₂) e hidróxido de potássio (KOH), enquanto a heterojunção foi empregada no anodo em solução de iodeto de potássio (KI). O teste foi realizado na ausência e na presença de luz, e analisou a resposta da bateria em cada potencial, que pode ser verificado da figura 17. A figura 17A apresenta as curvas de polarização da bateria na janela de potencial 1,4 a 3,0 V vs. Zn. Na figura 17B, encontra-se um recorte das curvas obtidas em 17A, na janela potencial de 1,52 e 2,08 V vs. Zn.

Figura 17– Curvas de polarização da bateria na luz e no escuro A) janela de potencial 1,4 a 3,0 V vs. Zn B) janela de potencial 1,52 e 2,08 V vs. Zn



Fonte: AUTOR, 2023

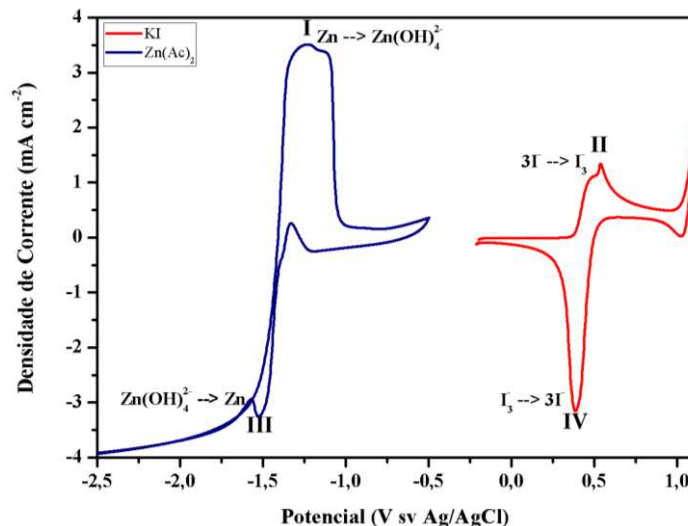
As curvas obtidas pela VL, representadas na figura 17, serviram para a determinação das densidades de corrente que foram utilizadas nos testes de carga. O sentido positivo da variação do potencial indica o carregamento da bateria e formação de corrente anódica. Neste caso, a corrente está relacionada à oxidação do iodeto I^-/I_3^- , uma vez que o eletrodo formado pelos semicondutores foi estudado como eletrodo de trabalho.

Visto que este trabalho buscou reduzir o potencial de carga da bateria usando energia luminosa, a janela de potencial de maior interesse, nesta investigação, mostrou-se

entre 1,52 e 2,08 V vs. Zn, apresentada na figura 17B. Neste intervalo, verificou-se que a corrente gerada quando há incidência de luz é superior àquela gerada pelo sistema no escuro. Assim, podem ser feitas duas considerações. Primeiro, em um mesmo potencial, é possível produzir mais energia no claro do que no escuro, segundo, para que se alcance uma determinada corrente, com o auxílio da luz, é necessário que seja aplicado um potencial menor se comparado no escuro.

A figura 18 mostra os voltamogramas cíclicos para determinação dos potenciais de oxidação e redução para zinco e iodo. Visto que a bateria possui o funcionamento baseado em reações redox, é importante que as espécies utilizadas apresentem boa reversibilidade nos processos de oxirredução.

Figura 18 – Voltamograma cíclico de três eletrodos para identificação dos picos redox de zinco e iodo



Fonte: AUTOR, 2023

As regiões I e II indicam os processos de oxidação do zinco e do iodo nesta ordem. A transformação do par redox $Zn/Zn(OH)_4^{2-}$ é indicada no pico I, potencial -1,22 V. No pico II, a oxidação, em 0,54 V, corresponde ao par I^- / I_3^- . Estão indicadas, em III e IV, as reações inversas, ou seja, os processos de redução. O retorno do íon $Zn(OH)_4^{2-}$ a forma metálica Zn em -1,52 V e a redução, no potencial 0,38 V, de I_3^- a I^- são apresentados em II e IV respectivamente.

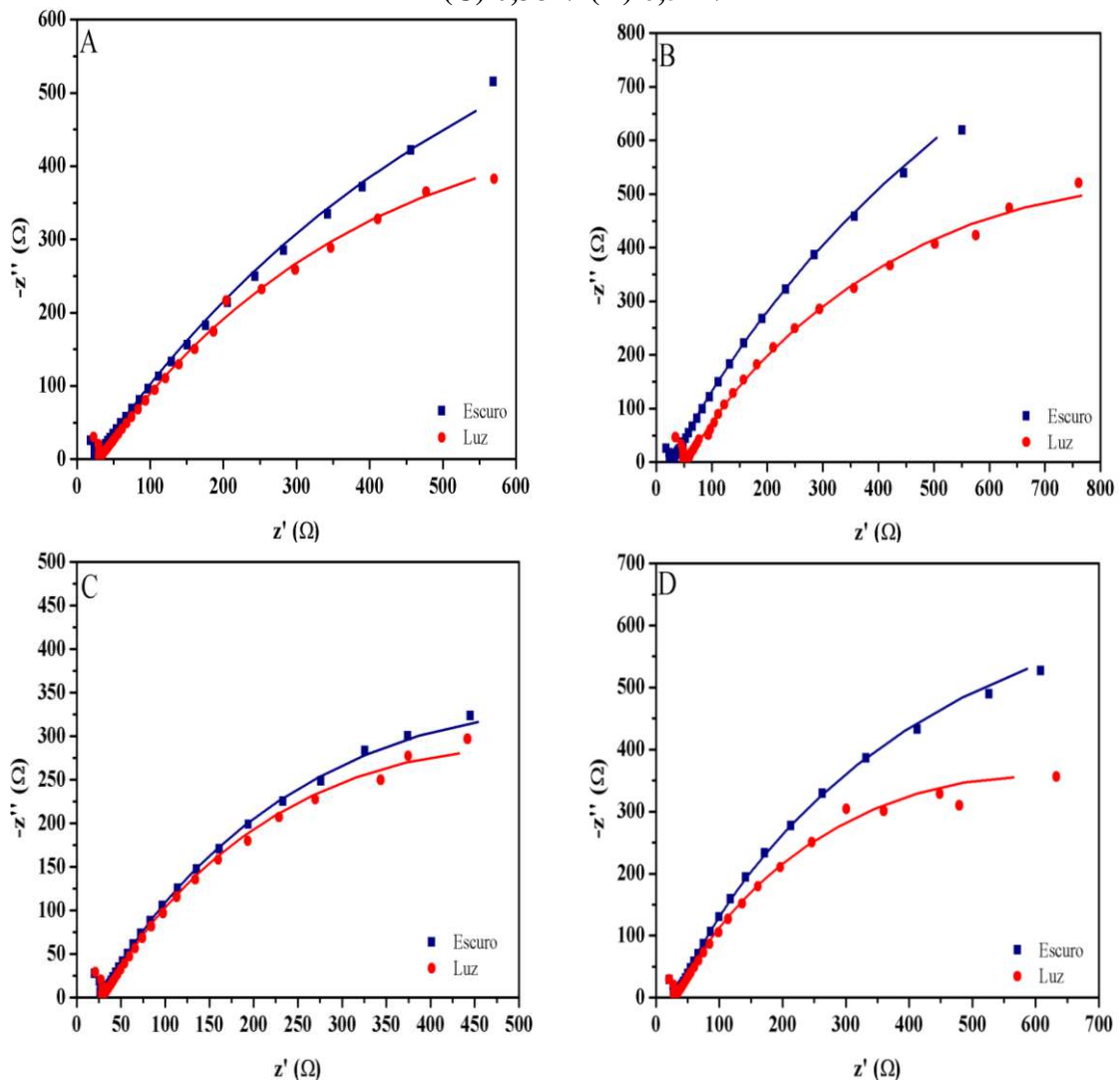
Observou-se, em toda a faixa de varredura, que o perfil do Zn(Ac)₂ mostrado pelo voltamograma típico da eletrodeposição de zinco não exibe picos de evolução de hidrogênio. Além disso, o voltamograma cíclico gerado por KI mostra os pares redox do iodo sem nenhuma reação de evolução de oxigênio. Tais características evidenciaram a viabilidade das

espécies em baterias e ZIRB, em conformidade a outros trabalhos pautados no mesmo princípio redox (LI *et al.*, 2015; WENG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2019).

5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A caracterização das propriedades elétricas do filme se deu por meio da técnica de impedância. O teste avaliou a transferência de carga entre o fotoanodo, $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, e a solução eletrolítica, 0,5M de KI, e os resultados da resistência na interface eletrodo/eletrólito estão representados nas figuras 19 (A-D) nos Diagramas de *Nyquist*. Os potenciais foram selecionados da voltametria cíclica da solução de KI, o qual apresentou picos Redox em 0,38 e 0,54 V para os íons de iodo.

Figura 19 – Diagrama de *Nyquist* para $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ em 0,5M de KI (A) -0,5 V (B) 0,0 V (C) 0,38 V (D) 0,54 V



Fonte: AUTOR, 2023

O diagrama de *Nyquist* revela a tendência de formar, respectivamente, retas e semicírculas que estão associados à difusão e transferência de cargas entre o eletrólito e o eletrodo. Nos potenciais observados, verificou-se a redução do semicírculo característico do diagrama quando se compara o estado de ausência de luz com o estado iluminado. A redução do diâmetro do arco indicou o efeito da luz sobre a resistência na transferência das cargas, de modo que, a fotoativação do semicondutor facilitou a transferência das cargas ao diminuir a resistência do processo. Na tabela 3, estão os valores para R_{TC} encontrados pelo circuito equivalente de *Randles* para os dados experimentais obtidos.

Tabela 3 – Valores de R_{TC} ($K\Omega$) para $BiVO_4/V_2O_5$ em 0,5M de KI no escuro e na luz

Potencial/V	Resistência à Transferência de Cargas, $R_{TC}/k\Omega$	
	Escuro	Luz
-0,50	2,41	1,58
0,00	3,36	1,73
0,38	1,06	0,92
0,54	1,83	1,12

Fonte: AUTOR, 2023

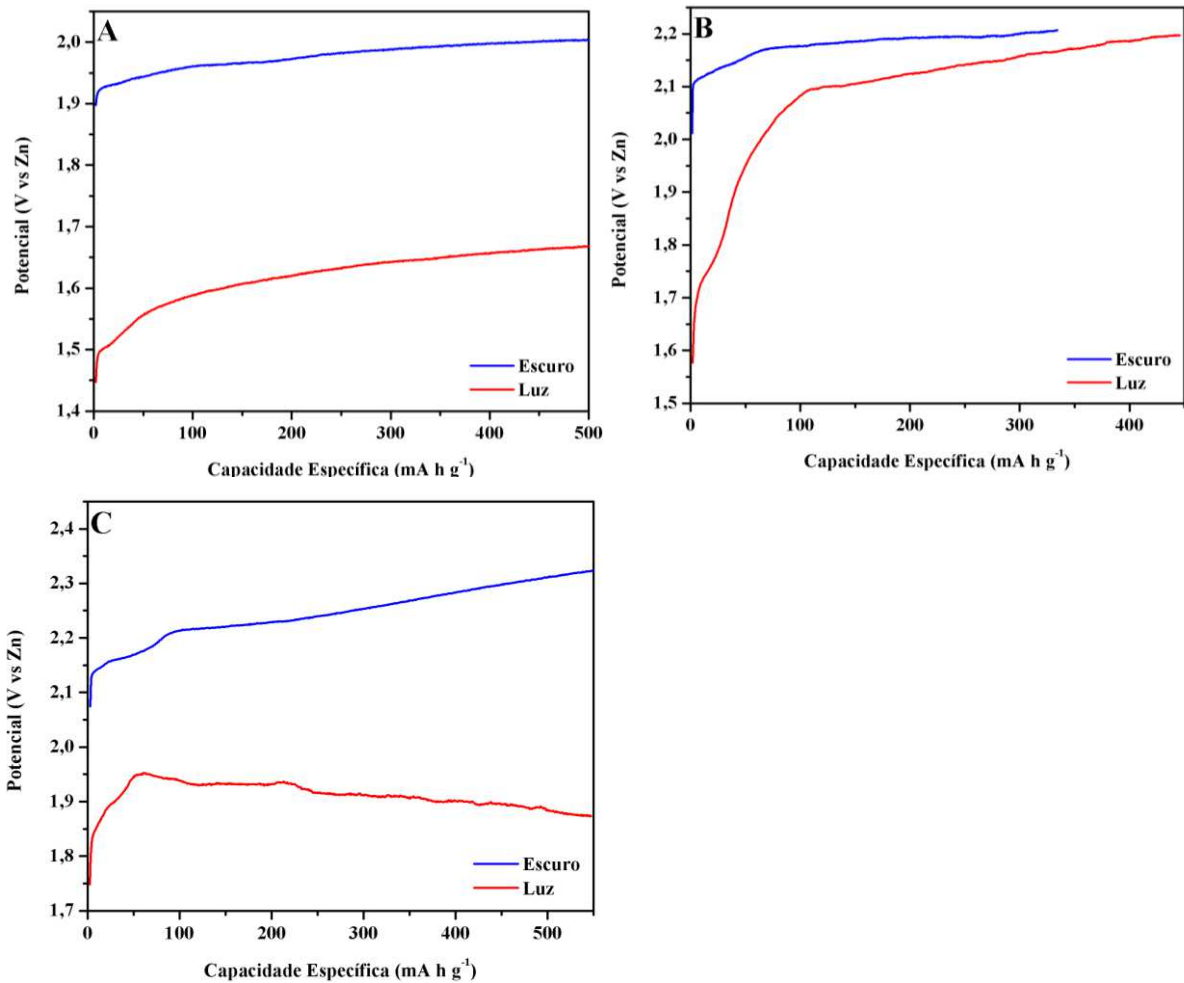
Os valores obtidos mostraram que a incidência da luz provocou a redução da resistência na transferência de cargas. De modo especial, nos potenciais positivos, isto indica que a luz facilita a migração dos elétrons para o substrato, ao mesmo tempo em que causa a promoção dos buracos para a superfície do eletrodo. Esta movimentação dos portadores de carga provocada pela luz provoca maior eficiência nos processos de oxidação dos íons iodeto, que por consequência facilita o processo de carga da bateria.

A impedância realizada a polarização de 0,54 V, ou seja, no potencial de oxidação de oxidação do iodeto, o valor de R_{TC} foi de 1,83 no escuro, já na presença de luz houve uma redução para 1,12. O mesmo comportamento se observou para os demais potenciais.

5.8 Cronopotenciometria - teste de carga da bateria

Os resultados da voltametria linear demonstraram que o sistema responde de forma positiva ao estímulo da luz. Assim, foi possível realizar os testes de carregamento da bateria na presença e ausência de iluminação. Para isso foram utilizadas três densidades de correntes em ciclos de 1 h. As curvas de potencial versus a capacidade de carga normalizada pela massa ativa de zinco estão representadas na figura 20.

Figura 20 – Capacidade específica de carga no escuro e na luz (A) $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$ (B) $0,22 \text{ mA cm}^{-2}$ (C) $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$



Fonte: AUTOR, 2023

O ciclo de 1 h apresentado na figura 20A mostra que a bateria alcançou a capacidade específica de carregamento de 500 mA h g^{-1} em potenciais bastante distintos entre os estados de luz e escuridão. Em ambos os casos, foi Aplicada a densidade de corrente de $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$ para realizar o carregamento. Durante a carga, constatou-se a elevação do potencial até atingir a estabilidade à $2,0 \text{ V}$, em um período, aproximadamente, de 40 min. Sob iluminação, notou-se uma redução considerável do potencial de carregamento. O valor final de $1,67 \text{ V}$ alcançado representa redução de $16,7\%$ no potencial de carga, comparado a carga sem a iluminação.

Os resultados expostos na figura 20B, correspondentes ao carregamento a $0,22 \text{ mA cm}^{-2}$, demonstraram que o potencial de carga não apresentou diferença significativa entre os ciclos no escuro e na luz. No entanto, avaliando-se a capacidade específica de carregamento, verificou-se o seu prolongamento com a utilização da luz, de modo que, ao atingir $2,2 \text{ V}$ a capacidade foi de 333 mA h g^{-1} e 445 mA h g^{-1} no escuro e na luz nessa ordem.

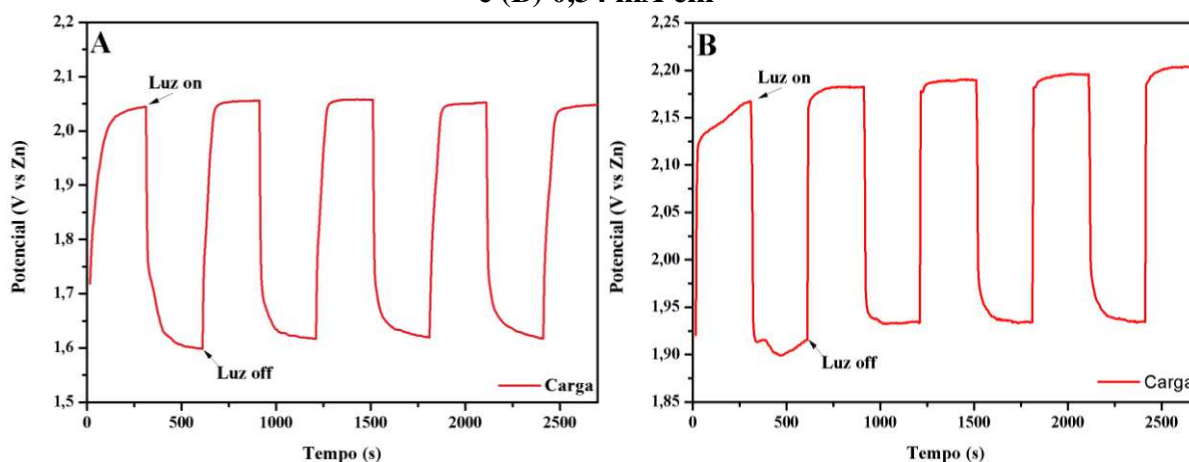
O desempenho de operação da bateria ainda foi avaliado com a aplicação de uma densidade de corrente de $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$. Nas condições utilizadas, assim como nos casos anteriores, notou-se que a carga ocorreu em diferentes potenciais, conforme mostrado na figura 20C. Na ausência da iluminação, verificou-se que o sistema alcançou 2,35 V, já quando o carregamento foi auxiliado pela iluminação, houve redução de 0,48 V, ou seja, uma economia de 20% após 1 h. Em relação à capacidade entregue pelo sistema, para alcançar 500 mA h g^{-1} , no escuro, foi necessária uma tensão de 2,3 V, ao passo que o mesmo valor na luz foi atingido com uma tensão de 1,9 V. Com a simulação da iluminação solar, os testes demonstraram mais do que expressiva redução nos níveis de tensão, mas também revelaram apreciáveis valores de capacidade carga específica.

Diante desses resultados, os valores encontrados se mostram notáveis frente a outros estudos vistos na literatura. Recentemente, foi reportado por Li *et al.* (2019) um sistema similar ao estudado neste trabalho. Aplicando uma pequena densidade de corrente de $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ o grupo de pesquisa obteve uma redução do potencial de carregamento, passando de 1,29 V, no escuro, para 0,56 V sob iluminação. Também foi divulgado do Dong *et al.* (2022) uma bateria de fluxo redox baseada nos pares de zinco e iodo, na qual, usando fotoanodo de $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ alcançou-se potencial de carga $\sim 2,05 \text{ V}$ a uma densidade de corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ sob iluminação. Posto isso, os resultados apresentados na figura 20 se mostram promissores, apontando para um caminho de grande interesse na área da fotoeletroquímica, pesquisas voltadas ao desenvolvimento de dispositivos capazes de, simultaneamente, gerar e armazenar energia.

O mecanismo de ação, que possibilita a redução do potencial de carga, é mesmo em todos os casos. Vale destacar que durante a carga ocorre, na superfície do fotoanodo, a oxidação de I^- a I_3^- e a redução dos íons $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ a zinco metálico Zn no eletrodo de zinco. Portanto é necessário gasto de energia para que as reações aconteçam, pois não se trata de reações espontâneas. No entanto, quando o gasto energético referido possui origem em geradores elétricos de fontes renováveis, como solar ou eólica, pode-se considerar que há o armazenamento da energia utilizada. Para além deste fato, a utilização de semicondutores como eletrodos, assim como reportado neste trabalho, viabiliza o aproveitamento direto da luz solar para fornecer energia extra ao sistema.

Após a análise do comportamento do sistema nas densidades de correntes descritas, avaliou-se a velocidade na qual ele respondia à incidência da iluminação durante os processos de carregamento, e os efeitos da luz são apresentados na figura 21

Figura 21 – Efeito da luz durante o carregamento da bateria aplicando (A) $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$ e (B) $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$



Fonte: AUTOR, 2023

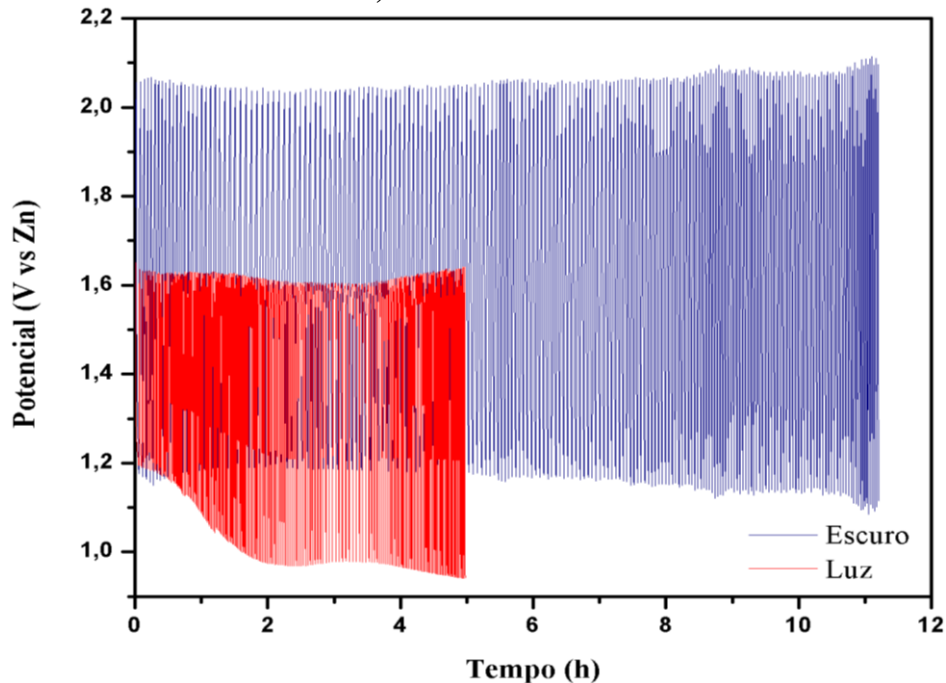
Na figura 21A, é mostrado o efeito causado pela luz no ciclo de carga a uma densidade de corrente de $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$. Enquanto em 17B foi aplicado densidade de corrente de $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$. Em ambos os casos, ficou evidente a rápida resposta do sistema em reduzir o potencial de carga quando era incidida sobre ele a iluminação (luz on). Também foi identificado que a variação entre os estados de luz e escuro não causaram perdas na velocidade ou no potencial alcançado, ou seja, percebeu-se uma boa estabilidade mesmo após quase 1 h de alternância da luz.

Verifica-se, na figura 17A, que ao acionar a luz a tensão obteve uma queda de $0,43 \text{ V}$, ou seja, a variação no potencial de carga usando $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$ foi de $\sim 21\%$. Similar a esse comportamento, a tensão de carga da bateria a $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$ reduziu $\sim 11,9\%$, caindo de $2,19 \text{ V}$ para $1,93 \text{ V}$. Isso indica que as cargas fotogeradas (par elétron-buraco) estão sendo produzidas em quantidade satisfatória e que estes transportadores promovem as transferências de carga de forma a evitar a obstrução do fotoanodo. Ocorre que durante a carga, os elétrons fotoexcitados migram da BC do BiVO_4 para BC do V_2O_5 e são conduzidos pelo circuito externo para o eletrodo de zinco, onde ocorre a redução dos íons zincato. Ao mesmo tempo os buracos formados na BV do V_2O_5 movimentam-se para a BV do BiVO_4 . Estes buracos são responsáveis por acelerar a reação de oxidação dos íons I^- . Desta norma, a economia energética se dá por meio da utilização dos pares elétrons buraco como catalisadores das reações de oxirredução no anodo da bateria fotoassistida de Zn-I_2 .

Também foi avaliado o desempenho da bateria ao realizar ciclos de carga e descarga consecutivos. O intuito foi verificar a estabilidade de carregamento do sistema ao

longo dos ciclos, e o resultado para os 200 ciclos a uma densidade de corrente de $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$, no escuro e na luz, são apresentados na figura 22.

Figura 22 – Desempenho da bateria em 200 ciclos de carga e descarga na densidade de corrente $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$ no escuro e na luz



Fonte: AUTOR, 2023

Em ambos os testes, limitou-se o potencial máximo e mínimo a fim de avaliar o grau de estabilidade da bateria. No escuro utilizou-se $E_{\max} = 2,0 \text{ V}$ e $E_{\min} = 1,2 \text{ V}$, enquanto na luz, $E_{\max} = 1,6 \text{ V}$ e $E_{\min} = 1,2 \text{ V}$. O tempo de conclusão dos 200 ciclos, no escuro, foi aproximadamente 11 h. Neste período houve uma estabilidade considerável nos potenciais de carga e descarga, com variando, em média, entre 2,05 V e 1,15 V de modo respectivo. Portanto, como pequena extrapolação dos potenciais limites estabelecidos. Ao passo que os ciclos assistidos pela iluminação tiveram duração próxima à 5 h, devido ao menor tempo de carregamento. Também foi observada pequena extrapolação da potência de carga, em torno de 1,61 V. Assim, uma notória diferença no potencial de carregamento foi observada, uma redução aproximada de 21%, mesmo após os 200 ciclos.

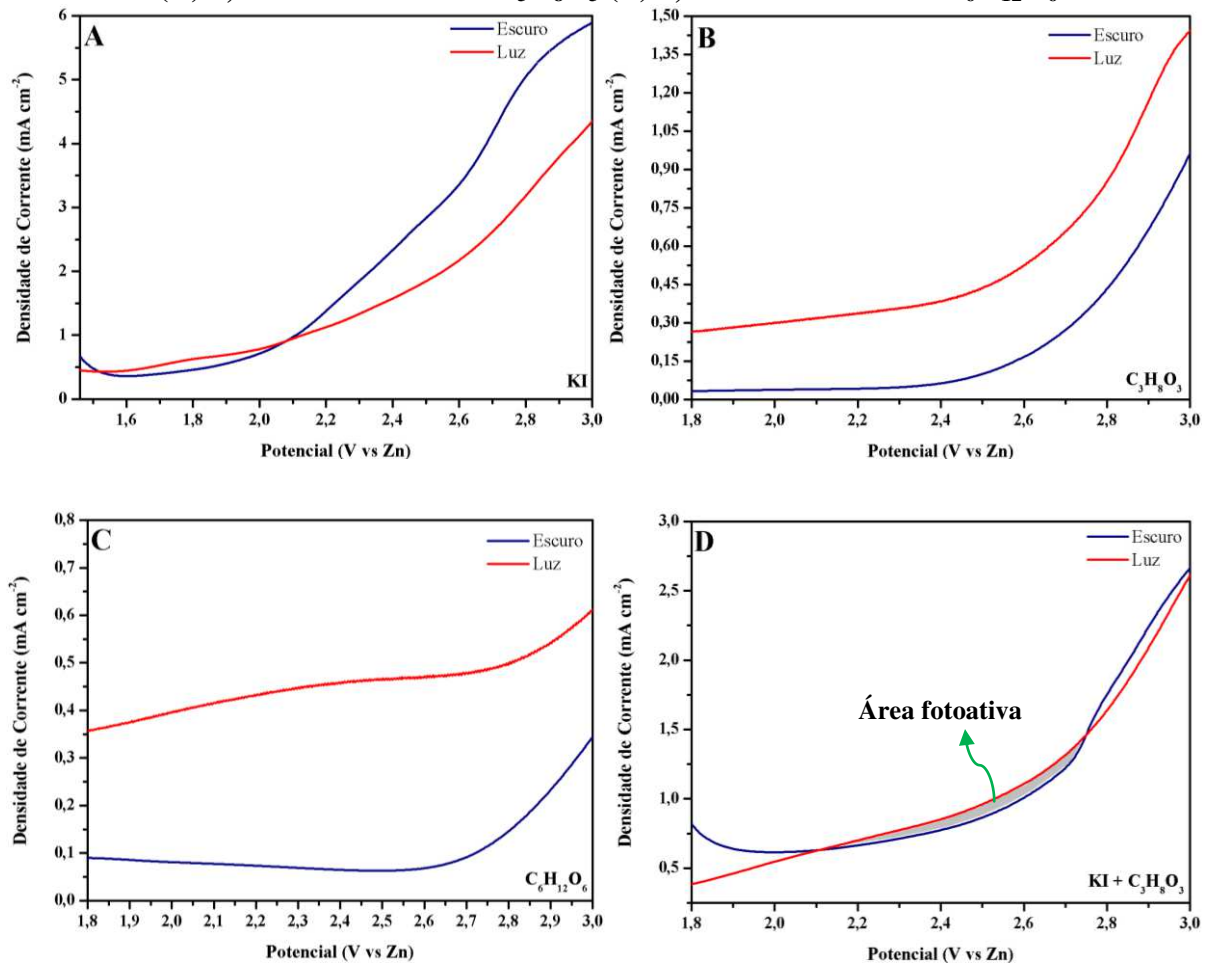
Em relação aos valores encontrados durante os ciclos de descarregamento fotoassistido, verificou-se redução gradual no potencial de descarga da bateria. Ao fim das 5 h, o potencial atingiu o valor de 0,94 V. A queda observada se dá pelo fato dos semicondutores, BiVO_4 e V_2O_5 , usados na heterojunção não apresentarem comportamento bifuncional, sendo ambos os materiais do tipo n, sua atuação é melhor durante o processo de

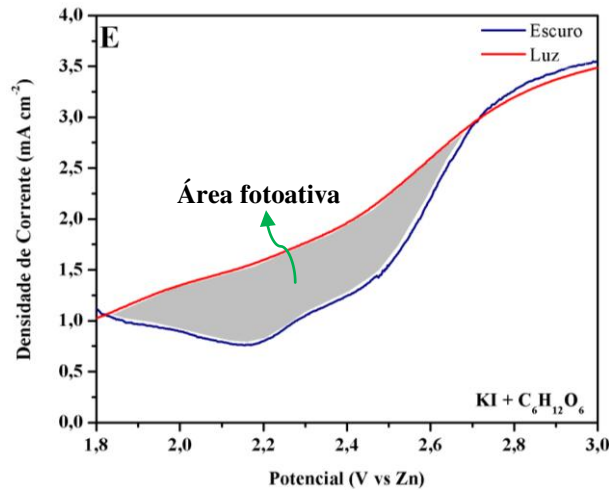
carregamento quando ele está empregado como fotoanodo, e as cargas fotogeradas na superfície do eletrodo auxiliam na oxidação dos íons iodeto presentes no eletrólito.

5.9 Adição de glicerol e glicose à bateria

A incorporação de compostos orgânicos às ZIRBs pode ocorrer por razões variadas. Aqui, como ensaio inicial, buscou-se analisar se o efeito da luz se manteria, após o acréscimo de glicerol ($C_3H_8O_3$) e glicose ($C_6H_{12}O_6$) à solução anódica contendo iodeto de potássio. A utilização desse tipo de molécula pode provocar o efeito de duplicação da densidade de corrente, uma vez que o eletrodo pode oxidá-las ao mesmo tempo em que os íons iodeto. Assim, obtém-se maior volume de elétrons para o preenchimento dos buracos fotoinduzidos na banda de condução e, por consequência, o aumento da fotocorrente (LIANOS, 2011). Os testes ocorreram após se avaliar e confirmar o efeito da luz sobre o potencial de carga da bateria zinco-iodo. A figura 23 (A-E) mostra as curvas de polarização da bateria para as diferentes soluções, com e sem iluminação.

Figura 23 – Curvas de polarização da bateria na presença e ausência de luz em diferentes soluções anódicas (A) 0,5M de KI (B) 1M de $C_3H_8O_3$ (C) 1M de $C_6H_{12}O_6$ (D) 0,5M de KI + 1M de $C_3H_8O_3$ (E) 0,5M de KI + 1M de $C_6H_{12}O_6$



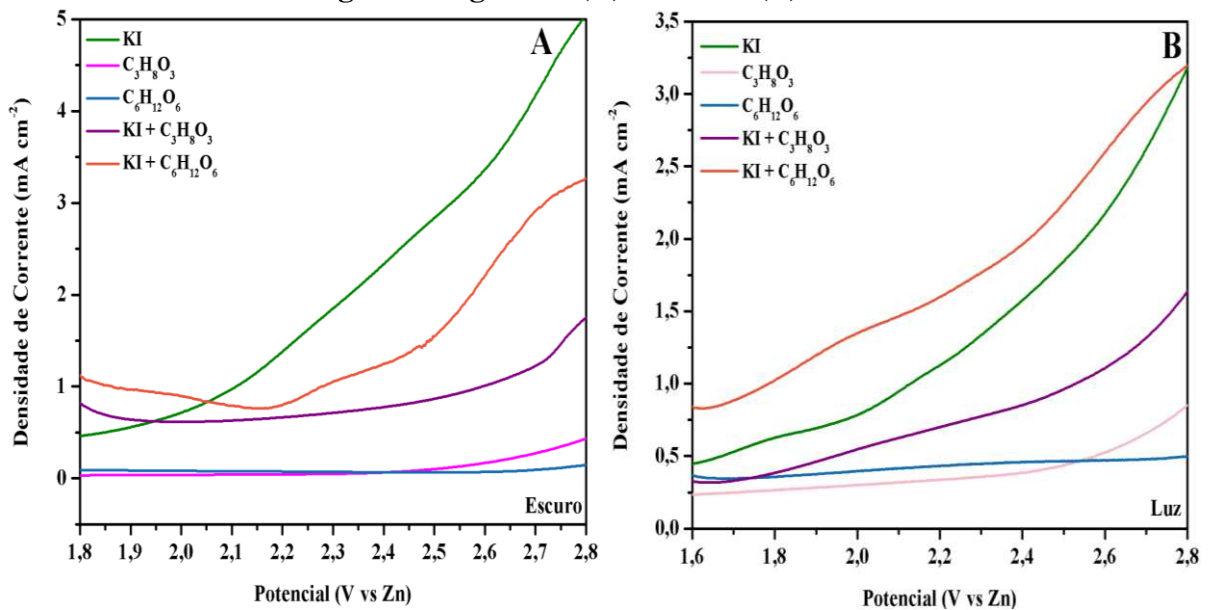


Fonte: AUTOR, 2023

Nas figuras 23B e 23C, são apresentadas as curvas de polarização da bateria composta pelas soluções de glicerol e glicose em meio básico respectivamente. Esta configuração foi empregada como parâmetro de controle, assim seria possível avaliar melhor a resposta da bateria ao adicionar, ambos os compostos, ao iodeto de potássio. Foi observado que a oxidação das moléculas de glicose demonstrou melhor desempenho. O fenômeno pode estar relacionado aos potenciais de oxidação de cada molécula, 0,2 V vs EPH para o glicerol (COUTANCEAU, BARANTON & KOUAMÉ, 2019) e -0,43 V vs EPH para a glicose, ou seja, a oxidação da glicose é mais facilmente alcançada frente a oxidação do glicerol.

As curvas de polarização resultantes da união do iodeto de potássio aos dois compostos são mostradas nas figuras 23D e 23E, glicerol e glicose nesta ordem. A princípio, os valores obtidos com a adição do glicerol não se mostraram promissores comparados ao uso da glicose. Verificou-se que a resposta foi muito diferente em cada configuração, de forma mais específica, houve uma mudança considerável na faixa potencial de fotoatividade, como pode ser visualizado nas regiões hachuradas. Na figura 24, é apresentada uma comparação entre as curvas de polarização obtidas para as diferentes soluções anódicas. Em 24A, as curva na ausência de luz, em 24B as curvas com iluminação.

Figura 24 – Comparação das curvas de polarização da bateria com e sem adição de glicerol e glicose: (A) Escuro e (B) Luz

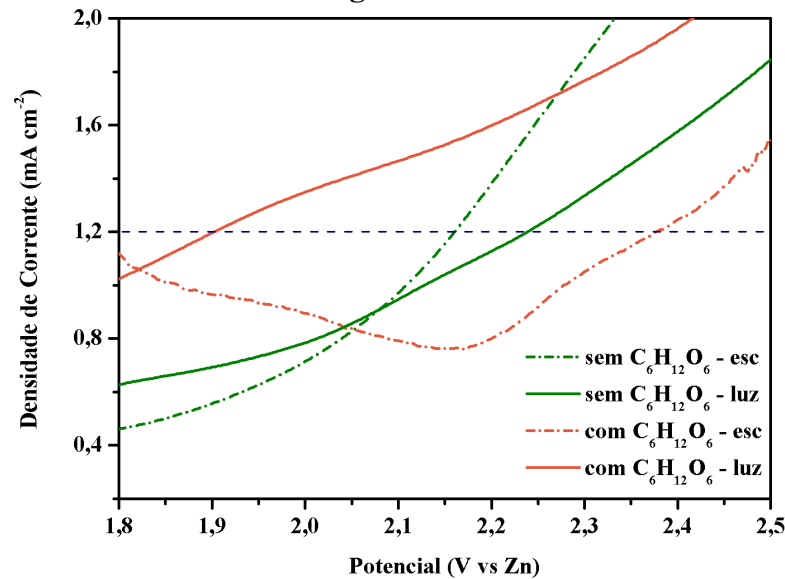


Fonte: AUTOR, 2023

A comparação, vista na figura 24A, deixou evidente que o comportamento da bateria, no escuro, foi melhor com o eletrólito iodeto-glicose (curva laranja) do que em iodeto-glicerol (curva roxa). O mesmo comportamento foi observado para os testes feitos com a iluminação, indicando que o uso de glicerol para este sistema não é adequado.

Quanto ao efeito da luz sobre o potencial de carga, procurou-se estabelecer uma comparação entre o sistema sem nenhuma adição e com a glicose. Vale reforçar que os testes anteriores às adições de glicose foram realizados em baixas correntes, com aplicações entre 0,11 e 0,34 mA cm⁻². Na figura 25, são mostradas curvas de polarização geradas no escuro e na luz antes e após adição de glicose. Avaliando a operação da bateria com adição de glicose em uma densidade de corrente de 1,2 mA cm⁻², verificou-se uma redução, na luz, de 20% do potencial em relação ao escuro. Notou-se ainda, que para operar com a mesma densidade de corrente, seria necessário um potencial maior para o sistema sem a glicose. Aparentemente, os resultados apontam que seria possível realizar o carregamento da bateria com correntes mais altas em potenciais parecidos com os observados anteriormente, quando utilizado densidades de corrente entre 0,11 e 0,34 mA cm⁻².

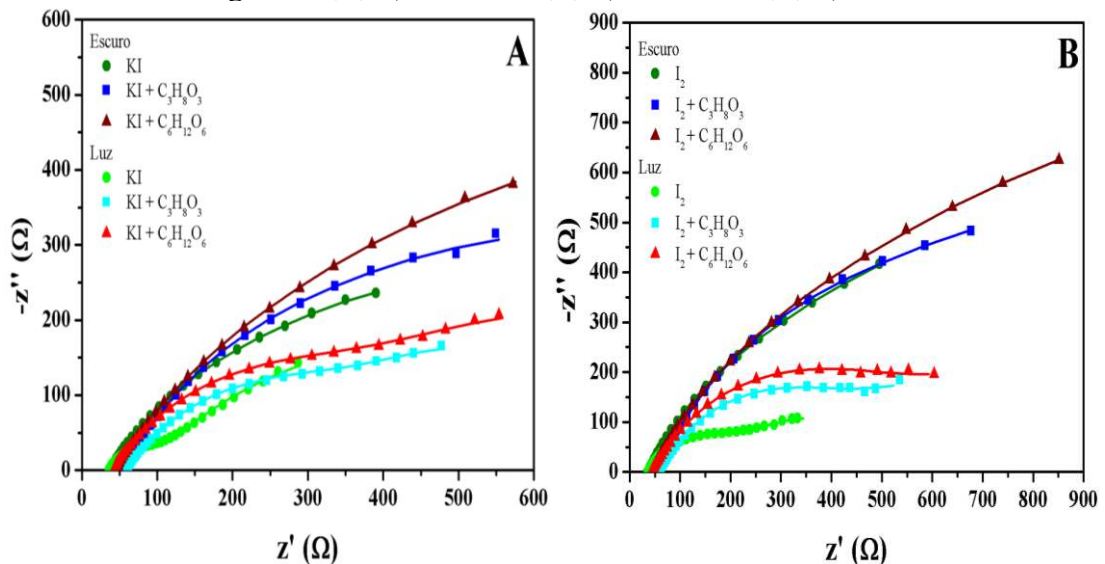
Figura 25 – Comparação das curvas de polarização da bateria com e sem adição de glicose

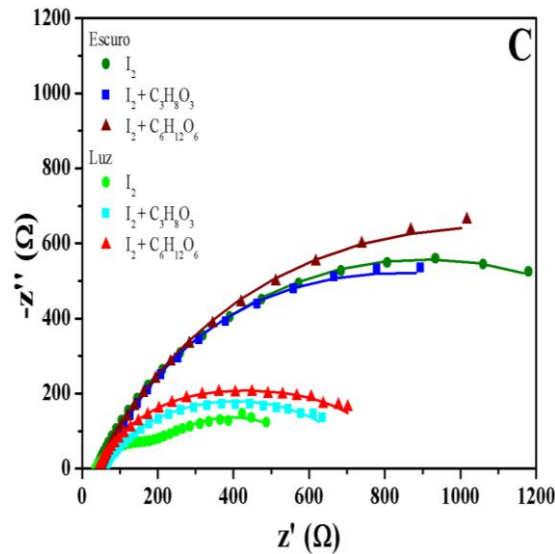


Fonte: AUTOR, 2023

A performance da bateria também foi investigada através da impedância potenciostática. Usando uma configuração de dois eletrodos, onde o fotoanodo funcionou como eletrodo de trabalho, os diagramas de *Nyquist*, representados na figura 26, foram gerados em 1,6; 1,8 e 2,0 V vs Zn, no escuro e na luz.

Figura 26 – Diagramas de Nyquist da bateria com usando iodeto; iodeto-glicerol e iodeto-glicose (A) 1,6 V vs Zn (B) 1,8 V vs Zn (C) 2,0 V vs Zn





Fonte: AUTOR, 2023

O circuito equivalente para os diagramas demonstrado foi apresentado na seção 4.4.4. O experimento buscou mensurar o efeito da luz nos elementos de resistência R_{TC} e R_F , ou seja, avaliar se ao iluminar o fotoanodo, a resistência à transferência de cargas através da interface do eletrodo/eletrólito diminuiria. Os parâmetros quantitativos dos dados da impedância estão na tabela 4. Nela é possível observar a mudança nos valores de resistência para os três eletrólitos quando a luz era incidida sobre a superfície do fotoanodo.

Tabela 4 – Valores de R_{TC} em 1,6; 1,8 e 2,0 V vs Zn no escuro e na luz para iodeto, iodeto-glicerol e iodeto-glicose

Anólito	1,6V		1,8V		2,0V		Estado
	R_F (Ω)	R_{TC} (Ω)	R_F (Ω)	R_{TC} (Ω)	R_F (Ω)	R_{TC} (Ω)	
KI	201	1,08K	201	1,71K	17,5	1,71K	Escuro
	720	55,1	378	159	409	174	Luz
KI + $C_3H_8O_3$	204	994	321	1,92K	290	1,51K	Escuro
	372	296	290	1,05K	493	315	Luz
KI + $C_6H_{12}O_6$	336	1,36K	334	2,31K	1,37K	1,40K	Escuro
	608	354	1,46K	440	424	373	Luz

Fonte: AUTOR, 2023

Os valores retirados do circuito equivalente demonstraram que houve redução do R_{TC} na luz em todos os casos. A redução da resistência ao transporte de carga indica que o filme de $BiVO_4/V_2O_5$ mantém sua capacidade de produzir cargas fotogeradas, mesmo com

adição das moléculas orgânicas ao eletrólito. Os valores de R_F é outro ponto que deve ser destacado. Verificou que a incidência da luz causou o aumento deste parâmetro. Uma vez que R_F está possui relação com a camada de passivação da superfície do eletrodo, é razoável a ideia de que seus valores aumentem. Em outras palavras, a reações de passivação, formação de ZnO, ocorre de modo mais rápido na luz devido a maior transferência de carga, o que causa o aumento dos valores da resistência.

Além da possibilidade do efeito de duplicação da densidade de corrente, um fato importante a ser pontuado é que compostos orgânicos, como o glicerol e a glicose, podem reagir de formas diferentes a depender do meio, por isso vale ressaltar que a interação das espécies de iodo com as moléculas orgânicas abre um vasto campo de discussão dentro do tema de baterias. Um exemplo disso é a possibilidade, durante a carga, das moléculas de iodo (I_2) formadas a partir da oxidação do íon iodeto (I^-) reajam com a glicose ($C_6H_{12}O_6$). Na reação, a glicose atua como agente redutor do I_2 . O resultado é a formação de ácido glucônico ($C_6H_{10}O_7$) e a liberação de I^- ao meio podendo ser oxidados no anodo da bateria novamente, fomentando melhora no processo de carga.

Por fim, os resultados averiguados mostraram que a associação de moléculas orgânicas a fotobaterias de Zn-iodo abrem caminho para discussões futuras sobre o potencial de aplicação do sistema em diferentes configurações.

6 CONCLUSÃO

A confecção de uma bateria aquosa redox de zinco-iodo, associada ao fotoanodo $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, foi a proposta deste trabalho, de modo que essa combinação resultasse em um dispositivo capaz de gerar economia energética. Mediante os dados apresentados, pode-se reconhecer que houve êxito, com ganho de eficiência energética, em resposta ao desenvolvimento tecnológico proposto: o sistema baseado nas reações de oxidação e redução dos pares redox $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e I^-/I_3^- mostrou ser uma alternativa interessante para o armazenamento de carga em sistemas eletroquímicos. Além disso, a utilização de semicondutores acoplados, como anodo, foi eficaz ao realizar o aproveitamento direto da energia solar ao reduzir a energia necessária para o carregamento da bateria.

Inicialmente, obteve-se para o potencial de circuito aberto redução de 15,4% sob iluminação, sinalizando o efeito da luz no sistema. Testes de voltametria e carga comprovaram os efeitos da iluminação sobre o potencial de carga. Para as densidades de corrente de $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$, observaram-se quedas de 16,7% no potencial de carregamento quando comparada à bateria no escuro e na luz. O mesmo teste aplicando a densidade de corrente de $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$ resultou em redução do potencial de 21%, resultando na capacidade específica de carregamento de 500 mA h g^{-1} . Verificou-se ainda que a alternância entre a entre os estados de luz e escuro apresentou rápida resposta e boa estabilidade. Isso demonstra que as cargas fotogeradas foram suficientemente eficientes para a oxidação dos íons iodeto, suprimindo parte da demanda energética necessária ao carregamento.

O teste de carga e descarga em 200 ciclos possibilitou avaliar a estabilidade da bateria. Na presença da luz, os ciclos de carga exibiram boa estabilidade com pequenas variações no potencial. Mesmo após os 200 ciclos, o potencial de carga, com a iluminação, se manteve abaixo do potencial tingido no escuro, mais uma vez reforçando a eficiência do fotoeletrodo $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ em gerar cargas que auxiliaram no carregamento da bateria.

Foi, também, avaliada a influência da adição de glicerol e glicose sobre o potencial de carga da bateria. As curvas de polarização revelaram que a união do iodeto com a glicose, aparentemente, amplia a janela de corrente produzida pela bateria, além expandir a área de fotoatividade do sistema em comparação à configuração inicial, somente como iodeto em solução. Isso propicia debates futuros sobre a aplicação de moléculas orgânicas de ZIRBs.

Diante desse cenário, tem-se por perspectivas futuras a avaliação de novas configurações de eletrólitos, incluindo compostos orgânicos com características redox

interessantes às baterias. Da mesma forma, planeja-se o estudo de diferentes semicondutores capazes de atuar com eficiência sob os potenciais de carga e descarga em baterias redox.

REFERÊNCIAS

- ABDI, F. F et al. Efficient Solar Water Splitting By Enhanced Charge Separation In A Bismuth Vanadate-Silicon Tandem Photoelectrode. **Nature Communications**, v. 4, p. 2195, 2013.
- AGOSTINHO, Silvia Maria L., JAIMES, Ruth F.V.V. & BARBOSA, Luís Gustavo N. O que se pode aprender a partir de medidas de potencial de circuito aberto?. **INTERCORR**, Fortaleza – CE. Fortaleza, 2010.
- ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1-21, 2003.
- AL-JAWHARI, H. AA. review of recent advances in transparent p-type Cu₂O-based thin film transistors. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 40, 241–252. , 2015.
- AMBROSIO, R. C., & TICIANELLI, E. A. Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel-cádmio. **Química Nova**, 24(2), 243–246, 2001.
- ANDRADE et al. A photoassisted hydrogen peroxide fuel cell using dual photoelectrodes under tandem illumination for electricity generation **Journal of Electroanalytical Chemistry** 881, 114948, 2021.
- AQUINO, P. S. A.; SILVA, J. D. C. Geração solar/Solar energy. **Brazilian Applied Science Review**, v. 3, n. 1, p. 370-378, 2019.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.
- BAE, S., LEE, J., & KIM, D. S. The effect of Cr³⁺-Functionalized additive in zinc-bromine flow battery. **Journal of Power Sources**, 413, 167–173, 2019.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. Empresa de Pesquisa Energética. **Relatório**. Rio de Janeiro, 2022.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. **Impedance spectroscopy Theory, experimental, and Applications**. 2. ed. New Jersey: John Wiley, 2005
- BASAVALINGAIAH, K. R., UDAYABHANU, HARISHKUMAR, S., NAGARAJU, G., & CHIKKAHANUMANTHARAYAPPA. Uniform deposition of silver dots on sheet like BiVO₄ nanomaterials for efficient visible light active photocatalyst towards methylene blue degradation. **FlatChem**, 100142, 2019.
- BEKE, S. A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010. **ThinSolid Films**, 519(6), 1761–1771, 2011.
- BOND, Alan M. et al. Changing the look of voltammetry. **Analytical chemistry**, v. 77, n. 9, p. 186 A-195 A, 2005.

BORUAH, P. K., SZUNERITS, S., BOUKHERROUB, R., & DAS, M. R. Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@V_2\text{O}_5$ /rGO nanocomposite as a recyclable photocatalyst for dye molecules degradation under direct sunlight irradiation. **Chemosphere**, 191, 503–513, 2018.

BREDAR, A. R. C., CHOWN, A. L., BURTON, A. R., & FARNUM, B. H. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. **ACS Applied Energy Materials**. 2020.

BRONZATTI, Fabricio Luiz & NETO, Alfredo Iarozinski. Matrizes energéticas no Brasil: cenário 2010-2030. **XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, v. 28, p. 13-16. Rio de Janeiro, 2008.

CALLISTER, William D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**; tradução Sérgio Murilo Stamile Soares; revisão técnica Paulo Emílio Valadao de Miranda. 2º Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

CAO, A.-M., HU, J.-S., LIANG, H.-P., & WAN, L.-J. Self-Assembled Vanadium Pentoxide (V_2O_5) Hollow Microspheres from Nanorods and Their Application in Lithium-Ion Batteries. **Angewandte Chemie International Edition**, 44(28), 4391–4395, 2005.

CAO, Z., ZHUANG, P., ZHANG, X., YE, M., SHEN, J., & AJAYAN, P. M. Strategies for Dendrite-Free Anode in Aqueous Rechargeable Zinc Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, 2001599, 2020.

CHEN, L., ALARCÓN-LLADÓ, E., HETTICK, M., SHARP, I. D., LIN, Y., JAVEY, A., & AGER, J. W. Reactive Sputtering of Bismuth Vanadate Photoanodes for Solar Water Splitting. **The Journal of Physical Chemistry C**, 117(42), 21635–21642, 2013.

CHU, S., & MAJUMDAR, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. **Nature**, 488(7411), 294–303, 2012.

COLAÏTIS, D., LEBAS, D., & LÉCAILLE, C. Un oxyde de rhenium en relation de structure avec V_2O_5 . **Materials Research Bulletin**, 8(6), 627–634, 1973.

COUTANCEAU, C., BARANTON, S., & KOUAMÉ, R. S. B. Selective Electrooxidation of Glycerol Into Value-Added Chemicals: A Short Overview. **Frontiers in Chemistry**, 7. 2019.

Cunha, Á., Martins, J., Rodrigues, N. & Brito, F. P.. Vanadium redox flow batteries: a technology review. **International Journal of Energy Research**, 39(7), 889–918. 2015.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. **EdiPUCRS**, 2007.

DONG M, WANG Y, LI A, CHENG C. Three-dimensional BiVO_4 -based semiconductor photocathode for high efficiency photo-assisted Zn-iodine redox flow batteries. **Nanotechnology**. 7;33(26). 2022.

DONG, S., FENG, J., LI, Y., HU, L., LIU, M., WANG, Y., ... SUN, J. Shape-controlled synthesis of BiVO₄ hierarchical structures with unique natural-sunlight-driven photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, 152-153, 413–424, 2014.

EYERT, V., & HÖCK, K.-H. Electronic structure of V₂O₅: Role of octahedral deformations. **Physical Review B**, 57(20), 12727–12737, 1998.

FISCHER, P.; MAZÚR, P.; KRAKOWIAK, J. Family Tree for Aqueous Organic Redox Couples for Redox Flow Battery Electrolytes: A Conceptual Review. **Molecules**, 27, 560, 2022.

FONSECA, I.; PROENCA, L. y CAPELO, S..A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caraterização de processos de corrosão. **Corros. Prot. Mater.** [online]., vol.34, n.1, pp.12-21. ISSN 2182-6587, 2015.

FOROOZAN, T., YURKIV, V., SHARIFI-ASL, S., ROJAEI, R., MASHAYEK, F., & SHAHBAZIAN-Yassar, R. Non-Dendritic Zn Electrodeposition Enabled by Zincophilic Graphene Substrates. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2019.

FORTUNATO, E., BARQUINHA, P., & MARTINS, R. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. **Advanced Materials**, 24(22), 2945–2986, 2012.

FU, J., CANO, Z. P., PARK, M. G., YU, A., FOWLER, M., & CHEN, Z. Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. **Advanced Materials**, 29(7), 1604685, 2016.

GANESAN, S., GURUNATHAN, R., PASUPULETI, R. R., DAHMS, H.-U., ARUL PRAGASAN, L., SENTHILKANNAN, K., & PONNUSAMY, V. K. Green synthesis of V₂O₅/ZnO nanocomposite materials for efficient photocatalytic and anti-bacterial applications. **Applied Nanoscience**, 2021.

GAO, L., LONG, X., WEI, S., WANG, C., WANG, T., LI, F., ... JIN, J. Facile growth of AgVO₃ nanoparticles on Mo-doped BiVO₄ film for enhanced photoelectrochemical water oxidation. **Chemical Engineering Journal**, 378, 122193, 2019.

GARD, F. S., Desarrollo de Hardware y Software de un Sistema de Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) para Medir la Temperatura del Sustrato Semiconductor in-situ. **Revista Tecnología Y Ciencia**, (41), 118–134, 2021.

GEHRKE, Poleana; GORETTI, Ana Alice Timm; AVILA, Lucas Veiga. Impacts Of The Energy Matrix On Brazilian Sustainable Development. **Revista de Administração da UFSM**, v. 14, p. 1032-1049, 2021.

GIROTTI, Emerson M.; DE PAOLI, Marco-A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química nova**, v. 22, p. 358-368, 1999.

GROMBONI, M.F.; ARAÚJO, M. A.; DOWNEY, E.; MARKEN, F.; MASCARO, L. H. J. **Solid State Electrochem.**, 20, 273, 2016.

- HAN, L., HUANG, H., LI, J., YANG, Z., ZHANG, X., ZHANG, D.-F., ... PAN, L. Novel zinc-iodine hybrid supercapacitors with boosted energy density using redox iodide ion electrolyte and B, N dual doped carbon electrode. **Journal of Materials Chemistry A**. 2019.
- HE, Y., LIU, M., & ZHANG, J. Rational Modulation of Carbon Fibers for High-Performance Zinc–Iodine Batteries. **Advanced Sustainable Systems**, 4(11), 2000138, 2020.
- HEARD, D. M., & LENNOX, A. J. J. Electrode Materials in Modern Organic Electrochemistry. **Angewandte Chemie**. 132. , 2 – 21, 2020.
- HERNANDEZ, S. et al. Considerations on oxygen bubbles formation and evolution on BiVO₄ porous anodes used in water splitting photoelectrochemical cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 9916–9925, 2015, 2020.
- HOLZHÄUSER, F. J., MENSAH, J. B., & PALKOVITS, R. (Non-)Kolbe electrolysis in biomass valorization – a discussion of potential applications. **Green Chemistry**, 2020.
- HOLZHÄUSER, F. J., MENSAH, J. B., & PALKOVITS, R. (Non-)Kolbe electrolysis in biomass valorization – a discussion of potential applications. **Green Chemistry**., 22, 286, 2020.
- IEA World Energy Outlook 2022. **Relatório**. Paris, 2022. CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0 (Annex A).
- INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**, 17–43, 2016.
- ITO, Shota et al. Formation of a hydrophobic polyiodide complex during cathodic oxidation of iodide in the presence of propylene carbonate in aqueous solutions, and its application to a zinc/iodine redox flow battery. **Electrochimica Acta**, v. 319, p. 164-174, 2019.
- JIAN, Q.P.; WU, M.C.; JIANG, H.R.; LIN, Y.K.; ZHAO, T.S. A trifunctional electrolyte for high-performance zinc-iodine flow batteries. **Journal of Power Sources**, (), 229238–, 2020.
- JIANG, J., WANG, M., LI, R., MA, L., & GUO, L. Fabricating CdS/BiVO₄ and BiVO₄/CdS heterostructured film photoelectrodes for photoelectrochemical applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38(29), 13069–13076, 2013.
- JORNÉ, J., KIM, J. T., & KRÁLIK, D. The zinc-chlorine battery: half-cell overpotential measurements. **Journal of Applied Electrochemistry**, 9(5), 573–579, 1979.
- KABIRE.; KUMAR,P.; KUMAR,S.; ADELODUN, A. A.; KIM, K.;.Solar Energy: Potential and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.82, p. 894-900, 2018.
- KALANUR, S. S., LEE, Y. J., & SEO, H. A versatile synthesis strategy and band insights of monoclinic clinobisvanite BiVO₄ thin films for enhanced photoelectrochemical water splitting activity. **Applied Surface Science**, 562, 150078, 2021.

KANG, D., KIM, T. W., KUBOTA, S. R., CARDIEL, A. C., CHA, H. G., & CHOI, K.-S. Electrochemical Synthesis of Photoelectrodes and Catalysts for Use in Solar Water Splitting. **Chemical Reviews**, 115(23), 12839–12887. , 2015.

KIM, H.-T., KIM, S.-I., CHOI, H.-L., PARK, W.-I., & KIM, C.-S. Effect of Zn/NaCl ratios on the charge/discharge performance in Na-ZnCl₂ battery. **Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology**, 25(2), 74–79, 2015.

KIM, J. H., & LEE, J. S. Elaborately Modified BiVO₄ Photoanodes for Solar Water Splitting. **AdvancedMaterials**, 1806938, 2019.

KIM, J.-H., HWANG, I., KIM, S.-H., PARK, J., JIN, W., SEO, K., & LEE, S.-Y. Voltage-tunable portable power supplies based on tailored integration of modularized silicon photovoltaics and printed bipolar lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, 2020.

LAMM, B., TRZEŚNIEWSKI, B. J., DÖSCHER, H., SMITH, W. A., & STEFIK, M. Emerging Postsynthetic Improvements of BiVO₄ Photoanodes for Solar Water Splitting. **ACS Energy Letters**, 3(1), 112–124, 2017.

LE, T. K., KANG, M., & KIM, S. W. A review on the optical characterization of V₂O₅ micro-nanostructures. **CeramicsInternational**, 2019.

LEVINE, IRA N. **Physical chemistry**. McGraw-Hill Science/Engineering/Math; 6th Revised ed. 2008.

LI, B., & LIU, J. Progress and directions in low-cost redox flow batteries for large-scale energy storage. **National Science Review**, nww098, 2017.

LI, B., NIE, Z., VIJAYAKUMAR, M., LI, G., LIU, J., SPRENGLE, V., & WANG, W. Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery. **Nature Communications**, 6(1), 2015.

LI, Junfu et al. A mathematical method for open-circuit potential curve acquisition for lithium-ion batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 895, p. 115488, 2021.

LI, L.-P., LIU, M., & ZHANG, W.-D. Electrodeposition of CdS onto BiVO₄ films with high photoelectrochemical performance. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 22(8), 2569–2577, 2018.

LI, N., MAN, Y., HAO, Q., CHEN, F., WANG, Y., LIU, T., & LIU, F.. A photo-assisted chargeable aqueous zinc-iodine battery. **ChemElectroChem**. 2019.

LI, Y., LIU, L., LI, H., CHENG, F., & CHEN, J. Rechargeable aqueous zinc–iodine batteries: pore confining mechanism and flexible device application. **Chemical Communications**, 54(50), 6792–6795, 2018.

LI, Y., LIU, Y., HAO, Y., WANG, X., LIU, R., & LI, F. Fabrication of core-shell BiVO₄@Fe₂O₃ heterojunctions for realizing photocatalytic hydrogen evolution via conduction band elevation. **Materials & Design**, 108379, 2019.

LIANOS, P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: the concept of the photofuelcell: a review of a re-emerging research field. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2, p. 575-590, 2011.

LIN, K., GÓMEZ-Bombarelli, R., BEH, E. S., TONG, L., CHEN, Q., VALLE, A., ... GORDON, R. G. A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte. **Nature Energy**, 1(9), 16102, 2016.

LIMA, M. A., MENDES, L. F. R., MOTHÉ, G. A., LINHARES, F. G., DE CASTRO, M. P. P., DA SILVA, M. G., & STHEL, M. S.. Renewable energy in reducing greenhouse gas emissions: Reaching the goals of the Paris agreement in Brazil. **Environmental Development**, 33, 100504, 2020.

LIU, J., MA, T., ZHOU, M., LIU, S., JIN, X., TAO, Z., & CHEN, J. MoS₂-modified Graphite Felt as High Performance Electrode Material for Zinc-polyiodide Redox Flow Battery. **Inorganic Chemistry Frontiers**, 2019.

LIU, YUCHEN; YI, XIN; NICHOLAS J. BAILEY; ZHIZEZHOU; THOMAS B. O. ROCKETT; LEH W. LIM; CHEE H. TAN; ROBERT D. RICHARDS; JOHN P. R. DAVID; Valence band engineering of GaAsBi for low noise avalanche photodiodes. **Nature Communications**, (), -, 2021.

LOW, J., YU, J., JARONIEC, M., WAGEH, S., & AL-GHAMDI, A. A. Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, 29(20), 1601694. 2017.

MA, L., YING, Y., CHEN, S., HUANG, Z., LI, X., HUANG, H., & ZHI, C. Electrocatalytic Iodine Reduction Reaction Enabled by Aqueous Zinc-Iodine Battery with Improved Power and Energy Densities. **Angewandte Chemie International Edition**, 2020.

MALATHI, A., J., M., ASHOKKUMAR, M., & ARUNACHALAM, P. A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. **Applied Catalysis A: General**, 555, 47-74, 2018.

MANE, A.A. & MOHOLKAR, A.V. Effect of film thickness on NO₂ gas sensing properties of sprayed orthorhombic nanocrystalline V₂O₅ thin films, **Applied Surface Science**, 2017.

MARTINS, F. R. et al. Mapas de Irradiação Solar para o Brasil – Resultados do Projeto SWERA. In: **Simpósio Brasileiro De Sensoriamento Remoto**, 12., 2005, Goiânia. Anais... São José dos Campos: INPE, p. 3137-3145, 2005.

MICHELON, Elisane **Avaliação do potencial de aplicação do sistema Ti/TiO₂ como sensor de hidrogênio permeado**/ Elisane Michelon,- Curitiba, 124 f. : il. color.; 30 cm, 2014.

MORALES, A. Escobedo; MORA, E. Sanchez; PAL, Umapada. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista mexicana de física**, v. 53, n. 5, p. 18-22, 2007.

MORETTI, A., & PASSERINI, S. Bilayered Nanostructured V₂O₅·nH₂O for Metal Batteries. **Advanced Energy Materials**, 6(23), 1600868, 2016.

MOSELEY, Patrick T.; GARCHE, Jurgen (Ed.). **Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing**. Newnes, 2014.

MOUSAVI, M., JIANG, G., ZHANG, J., KASHKOOLI, A. G., Dou, H., Silva, C. J., ... Chen, Z. Decoupled low-cost ammonium-based electrolyte design for highly stable zinc-iodine redox flow batteries. **Energy Storage Materials**. 2020.

NAVEED, A., YANG, H., SHAO, Y., YANG, J., YANNA, N., LIU, J., ... WANG, J. A Highly Reversible Zn Anode with Intrinsically Safe Organic Electrolyte for Long-Cycle-Life Batteries. **Advanced Materials**, 31(36), 1900668, 2019.

NGUYEN, T. D., NGUYEN, V.-H., NANDA, S., VO, D.-V. N., NGUYEN, V. H., VAN TRAN, T., ... VAN NGUYEN, T. BiVO₄ photocatalysis design and applications to oxygen production and degradation of organic compounds: a review. **Environmental Chemistry Letters**, 2020.

NIKIFORIDIS, G., TAJIMA, K., & BYON, H. R. High Energy Efficiency and Stability for Photoassisted Aqueous Lithium-Iodine Redox Batteries. **ACS Energy Letters**, 1(4), 806–813, 2016.

NILGES, P., DOS SANTOS, T. R., HARNISCH, F., & SCHRÖDER, U. Electrochemistry for biofuel generation: Electrochemical conversion of levulinic acid to octane. **Energy Environ. Sci.**, 5(1), 5231–5235, 2012.

OLIVEIRA, A. T., RODRIGUEZ, M., ANDRADE, T. S., DE SOUZA, H. E. A., ARDISSON, J. D., OLIVEIRA, H. S., ... PEREIRA, M. C. High Water Oxidation Performance of W-Doped BiVO₄ Photoanodes Coupled to V₂O₅ Rods as a Photoabsorber and Hole Carrier. **Solar RRL**, 2(8), 1800089, 2018.

PAN, H., ELLIS, J. F., LI, X., NIE, Z., CHANG, H. J., & REED, D. Electrolyte Effect on the Electrochemical Performance of Mild Aqueous Zinc-Electrolytic Manganese Dioxide Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 11(41), 37524–37530, 2019.

PARASURAMAN, A., LIM, T. M., MENICTAS, C., & SKYLLAS-KAZACOS, M. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. **Electrochimica Acta**, 101, 27–40, 2013.

PARK, M., RYU, J., WANG, W., & CHO, J. Material design and engineering of next-generation flow-battery technologies. **Nature Reviews Materials**, 2(1), 2016.

RAJESHA, V., VEERAMUTHUA, K. & SHIYAMALAB, C. Investigation of the morphological, optical and electrochemical capabilities of V₂O₅/MWCNT nanoparticles synthesized using a microwave autoclave technique. **JCIS Open**. 4, 2021.

RATHI, V., PANNEERSELVAM, A., & SATHIYAPRIYA, R. A novel hydrothermal induced BiVO₄/g-C₃N₄ heterojunctions visible-light photocatalyst for effective elimination of aqueous organic pollutants. **Vacuum**, 109458, 2020.

REGMI, C., KSHETRI, Y. K., DHAKAL, D., KYUNG SOHNG, J., ROSEI, F., & WOHN LEE, S. Insight into phosphate doped BiVO₄ heterostructure for multifunctional photocatalytic performances: A combined experimental and DFT study. **Applied Surface Science**, 2018.

REYES, A. B.; MENDONZA, A.J.G. **Princípios de eletroquímica analítica**. UNAM, 2011.

RUIZ, SERRANO, J. C., & DUMESIC, J. A, Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. **Energy Environ. Sci.**, 4(1), 83–99, 2011.

RUSKIN, Rachel S.; YU, Zhiheng; GRIGORIEFF, Nikolaus. Quantitative characterization of electron detectors for transmission electron microscopy. **Journal of structural biology**, v. 184, n. 3, p. 385-393, 2013.

SANTOS NETO, Antero Ricardo. **Fotoanodo heteroestruturado de BiVO₄/V₂O₅ obtidos a partir da reação de estado sólido entre o Bi₂O₃ e V₂O₅ para uso em células fotoeletroquímicas de clivagem da água**. 2021. 81p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Teófilo Otoni, 2021.

SARAVANAN, R., JOICY, S., GUPTA, V. K., NARAYANAN, V., & STEPHEN, A. Visible light induced degradation of methylene blue using CeO₂/V₂O₅ and CeO₂/CuO catalysts. **Materials Science and Engineering: C**, 33(8), 4725–4731, 2013.

SENA, I. C., SALES, D. DE O., ANDRADE, T. S., RODRIGUEZ, M., DA SILVA, A. C., NOGUEIRA, F. G. E., ... PEREIRA, M. C. Photoassisted chemical energy conversion into electricity using a sulfite-iron photocatalytic fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 881, 114940, 2020.

SEVOV, C. S., HICKEY, D. P., COOK, M. E., ROBINSON, S. G., BARNETT, S., MINTEER, S. D., ... SANFORD, M. S. Physical Organic Approach to Persistent, Cyclable, Low-Potential Electrolytes for Flow Battery Applications. **Journal of the American Chemical Society**, 139(8), 2924–2927, 2017.

SINIGAGLIA, Tiago et al. Dimensionamento da produção energética de um coletor solar plano para aquecimento de água. **Revista GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 6, n. 4, p. 3487-3498, 2016.

SKYLLAS-KAZACOS, M., KAZACOS, G., POON, G., & VERSEEMA, H. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries. **International Journal of Energy Research**, 34(2), 182–189, 2010.

SONG, CHUNLAI et al. High performance Zn-I₂ battery with acetonitrile electrolyte working at low temperature. **Nano Research**, p. 1-8, 2021.

STOUGIE L, GIUSTOZZI N, VAN DER KOOI H, STOPPATO A. Environmental, economic and exergetic sustainability assessment of power generation from fossil and renewable energy sources. **Int J Energy Res**. 1–11, 2018.

TALASILA, G., SACHDEV, S., SRIVASTVA, U., SAXENA, D., & RAMAKUMAR, S. S. V. Modified synthesis of BiVO₄ and effect of doping (Mo or W) on its photoelectrochemical performance for water splitting. **Energy Reports**, 6, 1963–1972, 2020.

TANG, C. Y.; YANG, Z. Transmission electron microscopy (TEM). In: Membrane characterization. **Elsevier**. p. 145-159 , 2017.

TOLOD, K. R., HERNÁNDEZ, S., CASTELLINO, M., DEORSOLA, F. A., DAVARPANAH, E., & RUSSO, N. Optimization of BiVO₄ photoelectrodes made by electrodeposition for sun-driven water oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2019.

TOLOD, K., HERNÁNDEZ, S., & RUSSO, N. Recent Advances in the BiVO₄ Photocatalyst for Sun-Driven Water Oxidation: Top-Performing Photoanodes and Scale-Up Challenges. **Catalysts**, 7(12), 13. , 2017.

TRÖLTZSCH, Uwe; KANOUN, Oifa; TRÄNKLER, Hans-Rolf. Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy. **Electrochimica acta**, v. 51, n. 8-9, p. 1664-1672, 2006.

VALLÊRA, António M & BRITO, Miguel Centeno. Meio Século de História Fotovoltaica, **Gazeta Da Física**, 29(1-2) p. 10 – 15, 2006.

VERNON-PARRY, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. **III-Vs Review**, v. 13, n. 4, p. 40-44, 2000.

WALID, A., SOEPARMAN, S., WAHYUDI, S., & SASONGKO, M. N. The effect of nickel doped Bismuth Vanadium Oxide on microstructures and electric properties towards BiVO₄-NiO composite. **Materials Chemistry and Physics**, 265, 124452, 2021.

WANG, F. et al. A Stimulus-Responsive Zinc–Iodine Battery with Smart Overcharge Self-Protection Function. **Advanced materials**, v. 32, n. 16, p. 2000287, 2020.

WANG, H., ZHANG, L., CHEN, Z., HU, J., LI, S., WANG, Z., ... WANG, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, 43(15), 5234, 2014.

WAN, F., ZHANG, L., DAI, X., WANG, X., NIU, Z., & CHEN, J. Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers. **Nature Communications**, 9(1), 2018.

WANG, Y., LIU, L., XU, L., CAO, X., LI, X., HUANG, Y., ... ZHU, W. Ag₂O/TiO₂/V₂O₅ one-dimensional nanoheterostructures for superior solar light photocatalytic activity. **Nanoscale**, 6(12), 6790, 2014.

WENG, G.-M., LI, Z., CONG, G., ZHOU, Y., & LU, Y.-C. Unlocking the capacity of iodide for high-energy-density zinc/polyiodide and lithium/polyiodide redox flow batteries. **Energy & Environmental Science**, 10(3), 735–741, 2017.

WRIGHT, Stephen W. Testing for iodide in Table Salt. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 10, p. 1616A, 2007.

WU, Y., HUANG, P.-W., YAN, Y., HOWE, J. D., MARTINEZ, J., MARIANCHUK, A., ... LIU, N. In operando visualization of the electrochemical formation of liquid polybromide microdroplets. **Angewandte Chemie International Edition**, 2019.

XIA, C., GUO, J., LI, P., ZHANG, X., & ALSHAREEF, H. N. Highly Stable Aqueous Zinc-Ion Storage Using a Layered Calcium Vanadium Oxide Bronze Cathode. **Angewandte Chemie International Edition**, 57(15), 3943–3948, 2018.

XIE, C., LIU, Y., LU, W., ZHANG, H., & LI, X. Highly Stable Zinc-Iodine Single Flow Battery with Super High Energy Density for Stationary Energy Storage. **Energy & Environmental Science**, 2019.

XING, M., ZHAO, Z., ZHANG, Y., ZHAO, J., CUI, G., & DAI, J. Advances and issues in developing metal-iodine batteries. **Materials Today Energy**, 100534, 2020.

XU, H., LI, H., WU, C., CHU, J., YAN, Y., & SHU, H. Preparation, characterization and photocatalytic activity of transition metal-loaded BiVO₄. **Materials Science and Engineering: B**, 147(1), 52–56, 2008.

XU, W., ZHAO, K., HUO, W., WANG, Y., YAO, G., GU, X., ... WANG, X. Diethyl ether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqueous zinc ion batteries. **Nano Energy**, 2019.

YADAV, G. G., TURNEY, D. E., HUANG, J., WEI, X., & BANERJEE, S. Breaking the 2V barrier in Aqueous Zinc Chemistry: Creating 2.45V and 2.8V MnO₂-Zn aqueous batteries. **ACS Energy Letters**, 2019.

YANG, Y., LIANG, S., & ZHOU, J. Progress and prospect of the zinc-iodine battery. **Current Opinion in Electrochemistry**, 30, 100761, 2021.

YU, F., PANG, L., WANG, X., WACLAWIK, E. R., WANG, F., OSTRIKOV, K. (KEN), & WANG, H. Aqueous alkaline-acid hybrid electrolyte for zinc-bromine battery with 3V voltage window. **Energy Storage Materials**, 2019.

YU, J., & KUDO, A. Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO₄. **Advanced Functional Materials**, 16(16), 2163–2169, 2006.

YU, L., & AKOLKAR, R. Lead underpotential deposition for the surface characterization of silver ad-atom modified gold electrocatalysts for glucose oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 792, 61–65. 2017.

YU, M., MCCULLOCH, W. D., BEAUCHAMP, D. R., HUANG, Z., REN, X., & WU, Y. Aqueous Lithium-Iodine Solar Flow Battery for the Simultaneous Conversion and Storage of Solar Energy. **Journal of the American Chemical Society**, 137(26), 8332–8335, 2015.

YUAN, Z., DUAN, Y., LIU, T., ZHANG, H., & LI, X. Toward a Low-Cost Alkaline Zinc-Iron Flow Battery with a Polybenzimidazole Custom Membrane for Stationary Energy Storage. **iScience**, 3, 40–49, 2018.

ZHANG, J., JIANG, G., XU, P., GHORBANI KASHKOOLI, A., MOUSAVI, M., YU, A., CHEN, Z. An all-aqueous redox flow battery with unprecedented energy density, **Energy Environ. Sci.** 11 2010–2015, 2018.

ZHANG, L.; CHEN, D.; JIAO, X. Monoclinic structured BiVO₄ nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. **Journal of Physical Chemistry B**, 110 (6) 2668-2673, 2006.

ZHANG, Q., LUAN, J., TANG, Y., JI, X., & WANG, H.-Y. Interfacial design of dendrite-free zinc anodes for aqueous zinc-ion batteries. **Angewandte Chemie International Edition**, 2020.

ZHENG, X., AHMAD, T., & CHEN, W. Challenges and strategies on Zn electrodeposition for stable Zn-ion batteries. **Energy Storage Materials**, 39, 365–394, 2021.

ZHOU, Weilie et al. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In: Scanning microscopy for nanotechnology. **Springer, New York, NY**, p. 1-40, 2006.

ZHU, D., & ZHOU, Q. Action and Mechanism of Semiconductor Photocatalysis on Degradation of Organic Pollutants in Water Treatment: A Review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 100255, 2019.