

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
ATIVIDADE FOTOELETROCATALÍTICA DE FILMES
FINOS DE Sb_2S_3 ”**

Moisés Albuquerque de Araújo*

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS,
área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lucia Helena Mascaro Sales

*** bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP
2020**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Moisés Albuquerque de Araújo, realizada em 27/08/2020.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCar)

Profa. Dra. Susana Inés Córdoba de Torresi (USP)

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (UFC)

Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira (UNICAMP)

Prof. Dr. Nerilso Bocchi (UFSCar)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Dedico esta tese aos meus queridos pais Osmar Alves de Araújo e Maria Alice Albuquerque de Araújo e aos meus irmãos Oséias Albuquerque de Araújo (*in memoriam*) e Raquel Albuquerque de Araújo.

“... Porque ter a mente boa não é o bastante; o principal é aplicá-la bem. As maiores almas são capazes tanto das maiores virtudes quanto dos maiores vícios, e aqueles que marcham lentamente podem avançar muito mais, se seguirem o caminho certo, do que os que correm, porém dele se afastam.”

Descartes, Discurso sobre o Método, Parte I.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre estar nos meus caminhos.

Aos meus pais, Osmar Alves de Araújo e Maria Alice Albuquerque de Araújo, pelo apoio e por me ensinarem os verdadeiros valores da vida. Sou eternamente grato por tudo;

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Lucia Helena Mascaro Sales, pela orientação, ensinamentos e contribuição na minha formação. Sou imensamente grato pela oportunidade e apoio no desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Frank Marken pela supervisão e ensinamentos durante o período de estágio de doutorado na *University of Bath*, Inglaterra;

Aos Profs. Valmor Roberto Mastelaro e Renato Vitalino Gonçalves pela realização das medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X;

À Prof.^a Dr.^a Sandra Andrea Cruz e à Luíza Melchert Bozzo pelas medidas de ângulo de contato estático da água;

Gostaria de agradecer em especial à minha querida amiga Camila Daiane Ferreira da Silva (*in memoriam*) pela mais pura, verdadeira e sincera amizade que tivemos durante esses seis anos em São Carlos. Muito obrigado por estar sempre presente nos momentos de alegrias e também pelo apoio nos momentos de dificuldades. Camila, você foi e é uma mulher incrível!;

Ao Carlos, à Lorena, ao Magno, à Jussara, ao Willian, à Alessandra, à Helena, à Mariana e à Josiane pela amizade, momentos de descontração e ajuda;

Aos amigos de Sanca e Fortaleza: Thales, Alan, Tiago, Vanessa, Karina, Ricardo, Amilcar, Samyris, Dany, Mayara, Jhonys, Nicololy, Letícia, Chico, Robério, Daniel, Jefferson, Aurélio, Davi e Vítor pelos bons momentos;

Aos amigos de Bath: Rosemary (Rose), Karen, Naiara, Vincenzo, Gavin, Amy, Mark, Elena, Amelia, Sara, Barak, Nicole e Zuhayr (Zo) pela companhia e apoio;

Aos colegas de laboratório pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho;

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite;

Às secretárias da Pós-Graduação por estarem sempre dispostas em ajudar;

Aos técnicos: Ademir, Edilson e Rorivaldo pelas contribuições no desenvolvimento deste trabalho;

Às agências de fomento FAPESP (projeto nº 2016/12681-0), CAPES (projeto nº 71/2013 (PVE) e 88887.117085/2016-00 (CSF-PVE-S)) e CNPq (projeto nº 165277/2015-7) pelo apoio financeiro;

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta, muito obrigado.

LISTA DE ABREVIATURAS

AM1.5G	<i>Air mass 1.5 global</i>
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
ca.	<i>Circa</i> (a cerca de)
CE	Contra eletrodo
CFE	Célula fotoeletroquímica
cf.	<i>Confer</i> (confira)
DRX	Difração de raios X
e_{BC}^-	Elétrons fotogerados na banda de condução
E_{BC}	Potencial de borda da banda de condução
E_{bp}	Potencial de banda plana
E_{BV}	Potencial de borda da banda de valência
E_{ca}	Potencial de circuito aberto
$E_{deposição}$	Potencial de deposição
EDX	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
EFC	Elemento de fase constante
EFC_{CE}	Elemento de fase constante relacionado à pseudocapacitância da região de carga espacial do semicondutor
EFC_{dc}	Elemento de fase constante relacionado à pseudocapacitância da dupla camada elétrica da interface semicondutor eletrólito
E_F	Nível de Fermi
$E_{F,n}^*$	Nível de quase Fermi dos elétrons
$E_{F,p}^*$	Nível de quase Fermi dos buracos
e.g.	<i>Exempli gratia</i> (por exemplo)
E_g	<i>Bandgap</i> (largura da banda proibida)
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EMBC	Energia mínima da banda de condução

EMBV	Energia máxima da banda de valência
E_{onset}	Potencial de <i>onset</i>
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
ER	Eletrodo de referência
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
ET	Eletrodo de trabalho
FTO	<i>Fluorine-doped tin oxide</i> (óxido de estanho dopado com flúor)
h_{BV}^+	Buracos fotogerados na banda de valência
i.e.	<i>Id est</i> (isto é)
JCPDS	<i>Joint committee on powder diffraction standards</i>
j_{foto}	Densidade de fotocorrente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m_{ce}	Índice relacionado com o quão próximo o EFC_{ce} se aproxima da condição de um capacitor ideal, sendo a condição ideal expressa por m assumindo o valor unitário
m_{dc}	Índice relacionado com o quão próximo o EFC_{dc} se aproxima da condição de um capacitor ideal, sendo a condição ideal expressa por m assumindo o valor unitário
PA	Para análise
R^2	Coefficiente de determinação
RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
R_s	Resistência da solução
R_{tc}	Resistência à transferência de carga
$R_{tc,ce}$	Resistência à transferência de carga da região de carga espacial do semicondutor
$R_{tc,dc}$	Resistência à transferência de carga da dupla camada elétrica da interface semicondutor eletrólito
vs.	<i>Versus</i>

XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)
χ^2	Qui-quadrado

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Listagem dos reagentes utilizados e sua procedência.....	29
TABELA 4.1 – Valores de E_g óptico dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição.....	57
TABELA 4.2 – Valores de E_g óptico, E_{bp} , EMBV e EMBC dos filmes de Sn, Sb e SbSn sulfurizados.....	72
TABELA 4.3 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.....	79
TABELA 4.4 – Percentual atômico dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por diferentes tempos.....	108
TABELA 4.5 – Parâmetros da EIE em $-0,20$ V e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) do filme de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).....	119
TABELA 4.6 – Valores de densidade de fotocorrente em $-0,20$ V dos filmes tratados de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min antes e após delimitação da área geométrica. O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2}	122

TABELA A1 – Erro percentual dos parâmetros da EIE sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) do filme de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado)..143

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 – Representação esquemática de uma CFE constituída por um semicondutor do tipo p como ET e um eletrodo metálico como CE. Fonte: adaptado de HISATOMI et al.¹³6
- FIGURA 1.2 – Representação esquemática da posição relativa do E_{BC} e do E_{BV} em relação ao potencial da RDH e RDO.....9
- FIGURA 1.3 – (a) Destaque das duas estruturas moleculares do tipo pirâmide trigonal e quadrada de uma única fita de $(Sb_4S_6)_n$ e (b) estrutura cristalina do Sb_2S_3 projetada no plano (001). Fonte: adaptado de KONDROTAS et al.²³12
- FIGURA 1.4 – Diagrama de bandas do Sb_2S_3 . Fonte: adaptado de JIANG et al.⁴¹14
- FIGURA 1.5 – Possíveis alinhamentos de bandas de dois semicondutores em uma heteroestrutura. Fonte: adaptado de ZHANG e JARONIEC⁶⁷20
- FIGURA 3.1 – Fotografia da célula eletroquímica empregada para o estudo do comportamento eletroquímico e eletrodeposição dos filmes.....31
- FIGURA 3.2 – Representação esquemática do preparo dos filmes para o estudo do efeito do potencial de deposição.....33
- FIGURA 3.3 – Representação esquemática do sistema de sulfurização.....34
- FIGURA 3.4 – Representação esquemática do preparo dos filmes para o estudo do efeito do plasma de nitrogênio.....39

FIGURA 3.5 – Fotografias da (a) célula eletroquímica empregada nos ensaios fotoeletroquímicos e do (b) sistema fotoeletroquímico.....	40
FIGURA 3.6 – Representação esquemática do preparo dos filmes para o estudo do efeito do MoS_x	41
FIGURA 4.1 – Voltamogramas cíclicos sobre FTO a 20 mV s^{-1} dos banhos de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SnCl_2 , $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$ e a mistura $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SnCl_2 + $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$. O eletrólito de suporte foi $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ em pH 6,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído). Todos os voltamogramas foram obtidos à temperatura ambiente.....	46
FIGURA 4.2 – Difratoformas de DRX dos filmes de SbSn não sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição. Os picos de difração designados com “#” são atribuídos ao substrato de FTO.....	50
FIGURA 4.3 – Espectros Raman dos filmes de SbSn não sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição.....	52
FIGURA 4.4 – Difratoformas de DRX dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição. Os picos de difração designados com “#” são atribuídos ao substrato de FTO.....	53
FIGURA 4.5 – Espectros Raman dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição.....	54
FIGURA 4.6 – Gráficos de τ_{auc} dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição.....	56

FIGURA 4.7 – Micrografias de MEV antes e após sulfurização dos filmes de SbSn obtidos em diferentes potenciais de deposição.....	58
FIGURA 4.8 – Densidade de fotocorrente dos transientes em $-0,32$ V dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2}	60
FIGURA 4.9 – Reação de fotoeletrorredução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Fonte: adaptado de DEVI e MANDAL ¹³³	61
FIGURA 4.10 – Valores de densidade de fotocorrente em $-0,32$ V dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2}	62
FIGURA 4.11 – Mapa composicional dos elementos Sn, Sb e S obtidos por EDX do filme de SbSn sulfurizado obtido em $-1,14$ V.....	63
FIGURA 4.12 – Micrografia de MEV da secção transversal do filme de SbSn sulfurizado obtido em $-1,14$ V.....	64
FIGURA 4.13 – Difratoogramas de DRX dos filmes de (a) Sn e (b) Sb antes e após sulfurização. Os picos de difração designados com “#” são atribuídos ao substrato de FTO.....	66

FIGURA 4.14 – Espectro Raman do filme de Sn (a) antes e (b) após sulfuração.....	66
FIGURA 4.15 – Espectro Raman do filme de Sb (a) antes e (b) após sulfuração.....	67
FIGURA 4.16 – Gráfico de Tauc do filme de (a) Sn e (b) Sb sulfurizados.....	67
FIGURA 4.17 – Micrografias de MEV dos filmes de Sn e Sb antes e após sulfuração.....	68
FIGURA 4.18 – Densidade de fotocorrente dos transientes em $-0,32$ V sob iluminação solar pulsada (100 mW cm^{-2}) dos filmes de Sn, Sb e SbSn sulfurizados. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído).....	69
FIGURA 4.19 – Gráficos de Mott-Schottky no escuro dos filmes de Sn, Sb e SbSn sulfurizados. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído).....	70
FIGURA 4.20 – Diagrama de bandas dos filmes de SnS e Sb_2S_3 obtido a partir de ensaios de Mott-Schottky e dos valores de E_g óptico indireto (permitido)....	73
FIGURA 4.21 – Voltamogramas lineares a 50 mV s^{-1} no escuro e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos. O eletrólito utilizado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído).....	75

FIGURA 4.22 – Valores de densidade de fotocorrente em $-0,32$ V do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2}	76
FIGURA 4.23 – Difratomogramas de DRX do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos. Os picos de difração designados com “#” são atribuídos ao substrato de FTO.....	78
FIGURA 4.24 – Valores de $I_{(\text{tratado})} / I_{(\text{não tratado})}$ dos filmes de Sb_2S_3 tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.....	80
FIGURA 4.25 – Fotografias do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.....	81
FIGURA 4.26 – Gráficos de Tauc do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.....	82
FIGURA 4.27 – Imagens de ângulo de contato estático da água sobre o filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.....	83
FIGURA 4.28 – Micrografias de MEV do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.....	85
FIGURA 4.29 – Espectros de XPS de alta resolução na região do Sb 3d do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.....	87

FIGURA 4.30 – Espectros de XPS de alta resolução na região do S 2p do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.....89

FIGURA 4.31 – Espectros de XPS de alta resolução na região do N 1s do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.....90

FIGURA 4.32 – Representação esquemática do efeito do plasma de nitrogênio na fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 para produção de H_294

FIGURA 4.33 – Voltamogramas lineares a 50 mV s^{-1} no escuro e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) dos filmes de Sb_2S_3 (não plasma)/ MoS_x e Sb_2S_3 (plasma)/ MoS_x . O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).....96

FIGURA 4.34 – Voltamogramas lineares a 50 mV s^{-1} no escuro e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos. O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).....98

FIGURA 4.35 – Valores de densidade de fotocorrente em $-0,20 \text{ V}$ dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos. O eletrólito empregado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2} 99

FIGURA 4.36 – Densidade de fotocorrente dos transientes em $-0,20$ V dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos. O eletrólito empregado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2}101

FIGURA 4.37 – Difractogramas de DRX dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 e 20 min. Os picos de difração designados com “#” são atribuídos ao substrato de FTO.....102

FIGURA 4.38 – Gráficos de Tauc dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por diferentes tempos.....104

FIGURA 4.39 – Micrografias de MEV dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por diferentes tempos.....106

FIGURA 4.40 – Espectros de EDX dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por diferentes tempos.....107

FIGURA 4.41 – Mapa composicional dos elementos Sb, S e Mo obtidos por EDX dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por diferentes tempos.....109

FIGURA 4.42 – Espectros de XPS de alta resolução na região do Sb 3d do filme de Sb₂S₃ tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min.....110

FIGURA 4.43 – Espectro de XPS de alta resolução na região do Mo 3d do filme de Sb₂S₃ tratado em plasma de nitrogênio contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min.....111

FIGURA 4.44 – Espectros de XPS de alta resolução na região do S 2p do filme de Sb₂S₃ tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min.....112

FIGURA 4.45 – Espectros de XPS de alta resolução na região do N 1s do filme de Sb₂S₃ tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min.....114

FIGURA 4.46 – Gráficos de Mott-Schottky no escuro do filme de Sb₂S₃ tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. O eletrólito empregado foi 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em pH 0,60 (pH mensurado).....116

FIGURA 4.47 – Diagramas de Nyquist em -0,20 V e sob iluminação solar (100 mW cm⁻²) do filme de Sb₂S₃ tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. O eletrólito utilizado foi 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em pH 0,60 (pH mensurado).....118

FIGURA 4.48 – Voltamogramas lineares a 50 mV s^{-1} no escuro e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) dos filmes tratados de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min antes e após delimitação da área geométrica. O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).....121

FIGURA A1 – Densidade de fotocorrente dos transientes em $-0,32 \text{ V}$ dos filmes de SbSn sulfurizados em diferentes temperaturas e tempos. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2} . Os filmes de SbSn foram obtidos potenciostaticamente em $-1,14 \text{ V}$ e com densidade de carga de deposição de -332 mC cm^{-2} . O banho de deposição continha $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SnCl_2 e $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$ dissolvidos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ em pH 6,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído).....141

FIGURA A2 – Micrografia de MEV do filme de FTO.....142

RESUMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOELECTROCATALÍTICA DE FILMES FINOS DE Sb_2S_3 . As células fotoeletroquímicas (CFEs) têm se mostrado como um sistema promissor para geração de H_2 a partir da fotoeletrolise da água. Dentre os materiais semicondutores estudados para CFEs, o Sb_2S_3 se destaca por apresentar excelentes propriedades fotoeletrocatalíticas e conter elementos abundantes e de baixa toxicidade. Perante o exposto, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de filmes finos de Sb_2S_3 puros e modificados para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) via fotoeletrolise da água. As modificações desse material consistiram na obtenção da heteroestrutura $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$, tratamento dos filmes de Sb_2S_3 com plasma de nitrogênio e a deposição do sulfeto de molibdênio (MoS_x) sobre os filmes de Sb_2S_3 . Inicialmente foi estudado o $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$, a síntese desse sistema consistiu em obter filmes de SbSn por eletrodeposição em diferentes potenciais sobre substrato de vidro contendo FTO. Posteriormente esses filmes foram sulfurizados em atmosfera de enxofre sublimado e caracterizados quanto às suas propriedades física, química e óptica. Sobre os ensaios fotoeletroquímicos, obteve-se uma densidade de fotocorrente (j_{foto}) de $-0,12 \pm 0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ em $-0,32 \text{ V}$ para os filmes sulfurizados de $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ obtidos em $-1,14 \text{ V}$. Esse valor de j_{foto} foi 40 e 12 vezes superior em relação aos filmes puros de SnS e Sb_2S_3 , respectivamente. Estudos adicionais baseados em diagramas de bandas dos filmes de SnS e Sb_2S_3 indicaram a formação de uma heteroestrutura do tipo II, o que favoreceu o transporte de elétrons e buracos fotogerados. Visando obter valores de j_{foto} maiores, avaliamos o efeito do tempo de tratamento dos filmes de Sb_2S_3 em plasma de nitrogênio. Os filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio por apenas 10 s apresentaram uma j_{foto} de $-0,48 \pm 0,04 \text{ mA cm}^{-2}$ em $-0,32 \text{ V}$, isso correspondeu um aumento de 24 vezes em relação ao filme não tratado. Essa melhora da fotoresposta pode estar relacionada com o aumento do grau de molhabilidade, pois medidas de ângulo de contato indicaram comportamento super-hidrofóbico para o filme não tratado e hidrofílico uma vez tratado. Com base nas análises de XPS, constatamos ainda que a hidrofobicidade se deve provavelmente à formação do grupamento polar S-N na superfície do filme de Sb_2S_3 . Visando melhorar ainda mais a fotoeletroatividade do Sb_2S_3 , estudamos o efeito da presença do MoS_x sobre o filme de Sb_2S_3 tratado. O filme de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ apresentou j_{foto} igual a $-0,89 \pm 0,16 \text{ mA cm}^{-2}$ em $-0,20 \text{ V}$, isso correspondeu um aumento de 2,2 vezes. Conforme observado nos ensaios de impedância, esse ganho de j_{foto} está relacionado com a diminuição da R_{tc} . A presença do MoS_x resultou também no deslocamento do E_{onset} e E_{bp} em ca. 100 e 280 mV, respectivamente, para valores menos negativos, o que indicou comportamento cocatalítico desse material para a RDH. Por fim, obtivemos valor de j_{foto} ainda mais expressivo igual a $-2,15 \text{ mA cm}^{-2}$ em $-0,20 \text{ V}$ ao delimitar a área geométrica do filme de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ com uma máscara de teflon.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERISATION, AND ASSESSMENT OF THE PHOTOELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE Sb_2S_3 THIN FILMS. Photoelectrochemical cells (PECs) have been shown to be a promising system for H_2 generation from photoelectrolysis of water. Among the semiconductors materials that have been studied for PECs, Sb_2S_3 stands out due to its superlative photoelectrocatalytic properties, and for having abundant and low toxicity elements. In the light of this, herein we proposed the synthesis and characterisation of the bare and modified Sb_2S_3 thin films for the hydrogen evolution reaction (HER) via photoelectrolysis of water. The modifications of this material consisted of obtaining the $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ heterostructure, treating the Sb_2S_3 films under nitrogen plasma, and depositing molybdenum sulphide (MoS_x) upon the Sb_2S_3 films. Initially we studied the $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$, the synthesis of this system involved obtaining the SbSn films by electrodeposition at different potentials on glass-coated FTO substrate. Subsequently, the films were sulphurised under sublimated sulphur atmosphere and characterised in terms of their physical, chemical, and optical properties. Regarding the photoelectrochemical assessment, we achieved a photocurrent density (j_{photo}) of $-0.12 \pm 0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ at -0.32 V for the sulphurised $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ films which were obtained at -1.14 V . This j_{photo} value was 40 and 12 times higher than the pure SnS and Sb_2S_3 films, respectively. Additional studies based on band diagrams of the SnS and Sb_2S_3 films indicated the formation of the type II heterostructure, which favoured transportation of the photogenerated electron and holes. Aiming to obtain higher values of j_{photo} , we evaluated the effect of treating the Sb_2S_3 films under nitrogen plasma at different span times. The Sb_2S_3 films treated under nitrogen plasma for only 10 s had a j_{photo} of $-0.48 \pm 0.04 \text{ mA cm}^{-2}$ at -0.32 V ; this corresponded to a 24-fold increase compared to the untreated film. This photoresponse enhancement may be linked to the increased degree of wettability as the contact angle measurements indicated a superhydrophobic behaviour for the untreated film and hydrophilic once treated. Based on the XPS analysis, we also found that the hydrophilicity behaviour is probably due to the formation of the S-N polar group on the surface of the Sb_2S_3 films. Intending to further improve the photoelectroactivity of the Sb_2S_3 films, we studied the effect of the presence of MoS_x on the plasma-treated Sb_2S_3 films. The j_{photo} for the $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ film was $-0.89 \pm 0.16 \text{ mA cm}^{-2}$ at -0.20 V and that corresponded to a 2.2-fold increase. The j_{photo} gain is due to the reduction of the R_{ct} as observed from the impedance experiments. The presence of the MoS_x also resulted in a shift of ca. 100 and 280 mV towards less negative values of the E_{onset} and the E_{fb} , respectively. This suggested that the MoS_x behaved as a cocatalyst for the HER. At last, we achieved an even more substantial j_{photo} of -2.15 mA cm^{-2} at -0.20 V for the $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ film having a delimited geometrical area by placing a teflon mask.

SUMÁRIO

PREÂMBULO.....	1
CAPÍTULO 1.....	3
1 – INTRODUÇÃO.....	3
1.1 – Célula fotoeletroquímica.....	5
1.2 – Sulfeto de antimônio(III).....	10
1.3 – Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do Sb_2S_3	12
1.4 – Estado da arte sobre a obtenção de filmes finos de Sb_2S_3 por eletrodeposição.....	15
1.5 – Estado da arte sobre a aplicação dos filmes de Sb_2S_3 em CFEs.....	18
CAPÍTULO 2.....	27
2 – OBJETIVOS.....	27
CAPÍTULO 3.....	28
3 – REAGENTES E MÉTODOS.....	28
3.1 – Reagentes.....	28
3.2 – Metodologias.....	29
3.2.1 – Limpeza e hidrofilição do substrato.....	29
3.2.2 – Estudo do comportamento eletroquímico.....	30
3.2.3 – Eletrodeposição dos filmes de SnSb: estudo do efeito do potencial de deposição.....	32
3.2.4 – Sistema de sulfurização dos filmes eletrodepositados.....	33
3.2.5 – Modificação da superfície dos filmes de Sb_2S_3	34
3.2.5.1 – Tratamento do filme de Sb_2S_3 com plasma de nitrogênio.....	37
3.2.5.2 – Fotoeletrodeposição do MoS_x sobre o filme de Sb_2S_3	39
3.2.6 – Caracterização física e química dos filmes.....	41
3.2.7 – Estudo da atividade fotoeletroquímica.....	43
CAPÍTULO 4.....	45
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 – Comportamento eletroquímico.....	45

4.2 – Efeito do potencial de deposição na fotoeletroatividade dos filmes de SnS/Sb ₂ S ₃	50
4.2.1 – Caracterização física e química.....	50
4.2.2 – Estudo da fotoeletroatividade dos filmes sulfurizados.....	59
4.3 – Efeito do plasma de nitrogênio na fotoeletroatividade dos filmes de Sb ₂ S ₃	74
4.3.1 – Estudo da fotoeletroatividade dos filmes de Sb ₂ S ₃ tratados em plasma de nitrogênio.....	74
4.3.2 – Caracterização física e química dos filmes de Sb ₂ S ₃ tratados em plasma de nitrogênio.....	77
4.4 – Estudo da fotoeletroatividade dos filmes de Sb ₂ S ₃ e Sb ₂ S ₃ /MoS _x	95
4.4.1 – Estudo da fotoeletroatividade dos filmes de Sb ₂ S ₃ /MoS _x	95
4.4.2 – Caracterização física e química dos filmes de Sb ₂ S ₃ e Sb ₂ S ₃ /MoS _x	102
4.4.3 – Curvas de Mott-Schottky e EIE dos filmes de Sb ₂ S ₃ e Sb ₂ S ₃ /MoS _x	115
4.4.4 – Efeito da delimitação da área geométrica na fotoeletroatividade dos filmes de Sb ₂ S ₃ e Sb ₂ S ₃ /MoS _x	120
CAPÍTULO 5.....	124
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	124
5.1 – Efeito do potencial de deposição na fotoeletroatividade dos filmes de SnS/Sb ₂ S ₃	124
5.2 – Efeito do plasma de nitrogênio na fotoeletroatividade dos filmes de Sb ₂ S ₃	125
5.3 – Estudo da fotoeletroatividade dos filmes de Sb ₂ S ₃ e Sb ₂ S ₃ /MoS _x	125
CAPÍTULO 6.....	127
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127
APÊNDICE A.....	141
APÊNDICE B.....	144

B – PERFIL DO CANDIDATO.....144

PREÂMBULO

Os problemas ambientais advindos do uso demasiado dos combustíveis fósseis têm impulsionado o desenvolvimento de novas tecnologias para geração de energia que, acima de tudo, sigam os preceitos dos doze princípios da química verde¹. Dentre as tecnologias alternativas em estudo, as células fotoeletroquímicas (CFEs) se destacam como dispositivos promissores para geração de combustíveis a partir da energia solar, fonte essa caracterizada como abundante. Tendo isso em mente, este trabalho teve como principal motivação a síntese de filmes finos de sulfeto de antimônio(III) (Sb_2S_3) por eletrodeposição para geração de gás hidrogênio (H_2) em CFEs. Baseado nessa motivação, vale ressaltar que aliado à escolha de um material com excelentes propriedades optoeletrônicas e considerado abundante e quimicamente amigável, foi proposto obter o Sb_2S_3 por eletrodeposição, método esse econômico.

Este trabalho teve também como motivação o desenvolvimento de estratégias de modificação dos filmes de Sb_2S_3 ainda não relatadas na literatura para o propósito de melhorar a fotoeletroatividade dos mesmos. Esperávamos com as novas modificações propostas poder relatar na literatura possibilidades de como melhorar a atividade fotoeletrocatalítica dos filmes de Sb_2S_3 para produção de H_2 .

A fim de uma melhor compreensão do estudo proposto, dividimos este trabalho em capítulos. No capítulo 1 será inicialmente enunciado a temática onde este trabalho está inserido e em seguida será definido e explanado o funcionamento de uma CFE. Posteriormente descreveremos as características físico-químicas do Sb_2S_3 bem como o estado da arte sobre o preparo e aplicação de filmes de Sb_2S_3 em CFEs. Em seguida, no capítulo 2, apresentaremos os objetivos deste trabalho.

No capítulo 3 descreveremos a respeito dos reagentes empregados e das metodologias de síntese e caracterização utilizadas no desenvolvimento do

trabalho. No capítulo 4 apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos e no capítulo 5 as considerações finais acerca dos dados obtidos. Por fim, no capítulo 6 apresentaremos as referências bibliográficas utilizadas como base no desenvolvimento deste trabalho e nos apêndices constarão alguns resultados complementares e uma descrição do perfil acadêmico do candidato.

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

Com base no relatório das Nações Unidas de 2019, a população mundial no fim do primeiro semestre de 2019 foi cerca de 7,7 bilhões de habitantes, o que, em comparação com meados da década de 1990, representou um aumento de 2 bilhões de pessoas². Estudos indicam que para 2100 a população mundial será aproximadamente 10,9 bilhões de pessoas² e em termos de taxa de consumo energético, serão necessários 43,0 TW³. Essa crescente demanda energética poderá resultar no futuro em uma diminuição expressiva ou até mesmo no esgotamento das fontes de combustíveis fósseis disponíveis, as quais são as principais fontes de energia no momento. Além disso, a queima de combustíveis fósseis para a produção de energia emite uma expressiva quantidade de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. Tem-se observado que o crescente acúmulo de CO₂ na atmosfera está relacionado com uma série de problemas ambientais, entre os quais a intensificação do aquecimento global⁴. De acordo com o relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), a temperatura superficial global poderá exceder em 1,5-2 °C até o final do século XXI⁵. Estudos ainda apontam que o aumento do aquecimento global antropogênico poderá ocasionar, e.g., até 2100, aumento do nível do mar em 50-60 cm, inundações e alterações climáticas acentuadas^{4,6}.

Tendo em vista essas questões levantadas, busca-se encontrar novas fontes de energia caracterizadas como abundantes, renováveis, sustentáveis e com o mínimo impacto ambiental. Dentre as diversas fontes de energia alternativa disponíveis, o sol possui o título de ser a fonte energética mais abundante e limpa. Estima-se que o sol emite anualmente na superfície da terra 3×10^{24} J, o que equivale a 10^4 vezes mais do que a humanidade necessita atualmente^{7,8}. Em vista dessa colossal quantidade de energia, o sol é o candidato mais promissor de se tornar a principal fonte de energia do futuro. Atualmente, tecnologias à base de materiais semicondutores estão sendo empregadas na

captação da energia solar para conversão em energia elétrica. Tais tecnologias são conhecidas como células fotovoltaicas, sendo as constituídas de silício (Si) uma das mais utilizadas em escala comercial até o momento⁹. Além das células fotovoltaicas, os materiais semicondutores podem ser utilizados na conversão da energia solar em energia química, ou seja, combustíveis. Um desses combustíveis é o H₂ o qual pode ser obtido a partir da fotoeletrolise da água em CFEs. Esse combustível se destaca especialmente como sendo uma fonte de energia limpa e sustentável para utilização em células a combustível. Além de não emitir gases poluentes, o rendimento energético da combustão do H₂ (ca. 122 kJ g⁻¹) é quase três vezes superior em relação aos combustíveis fósseis¹⁰.

Atualmente, grande parte da produção de H₂ (~95%) em escala comercial ainda é dependente de fontes de origem fóssil¹⁰. A obtenção de H₂ a partir dessas fontes se dá principalmente por meio da reforma a vapor do gás natural e gaseificação do carvão^{10,11}. Além desses processos demandarem altas temperaturas de operação (800-1000 °C), ou seja, alto custo operacional, a emissão de gases poluentes na atmosfera se mostra como um agravante. Estima-se que para cada tonelada de H₂ gerado a partir do carvão e gás natural, cerca de 5 e 2,5 toneladas de CO₂ são emitidos na atmosfera, respectivamente¹⁰.

Outro método de produção de H₂ é via eletrólise da água, o que corresponde a 4% da produção mundial¹⁰. A produção de H₂ por meio desse método consiste na quebra das ligações da molécula de água por intermédio do fornecimento de corrente elétrica¹¹, conforme descrito na EQUAÇÃO 1.1. Como subproduto desse processo é também gerado gás oxigênio (O₂).



A eletrólise se mostra vantajosa em razão de não emitir gases poluentes na atmosfera; porém, o elevado sobrepotencial de oxidação da água requer um grande fornecimento energético, sendo esse ainda o principal fator limitante. Essa situação poder ser contornada utilizando eletrodos revestidos, por

exemplo, com platina (Pt), no entanto, isso tornaria o processo oneroso, fator esse indesejável¹⁰.

Diante disso, desenvolver uma tecnologia para a produção de H₂ baseada nas premissas de baixo custo operacional e reduzido impacto ambiental tem sido o objeto de estudo ao longo dos anos. Tendo isso em mente, as CFEs despontam-se como uma alternativa promissora no quesito baixo custo de operação, pois o seu funcionamento se baseia na captação da energia solar por um material semiconductor para a produção de H₂. Vale ainda frisar que esse tipo de sistema não emite gases poluentes ao meio ambiente.

1.1 – Célula fotoeletroquímica

CFE é definida como um dispositivo para conversão de energia radiante ou energia solar em energia química, i.e., energia estocada em ligações químicas. Uma CFE possui como configuração básica um eletrodo de trabalho (ET) composto por um semiconductor (tipo p ou n) fotoativo e um contra eletrodo (CE), sendo esse um metal (e.g., Pt) ou um semiconductor. Esses eletrodos estão conectados por um fio condutor externo e imersos em um eletrólito contendo um par redox de interesse¹². A FIGURA 1.1 ilustra uma CFE em operação para a fotoeletrólise da água. O ET é um semiconductor do tipo p e o CE é um eletrodo metálico.

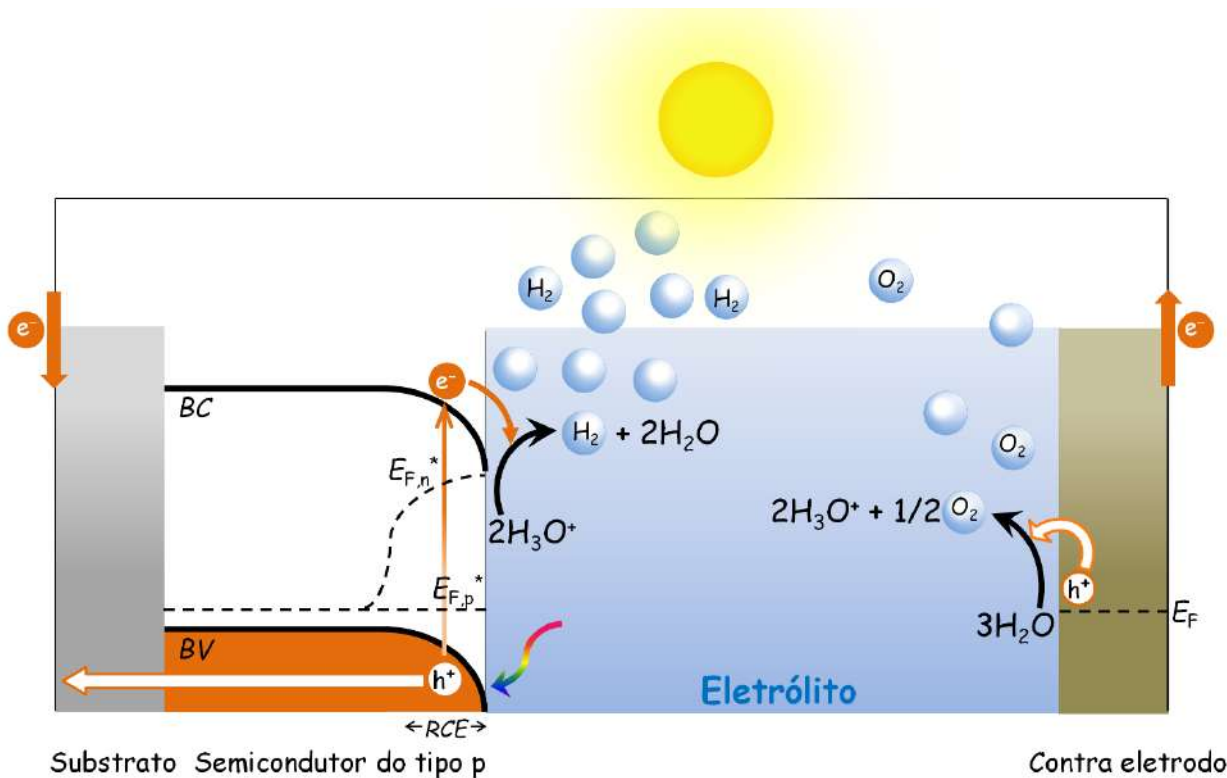


FIGURA 1.1 – Representação esquemática de uma CFE constituída por um semiconductor do tipo p como ET e um eletrodo metálico como CE. Fonte: adaptado de HISATOMI et al.¹³.

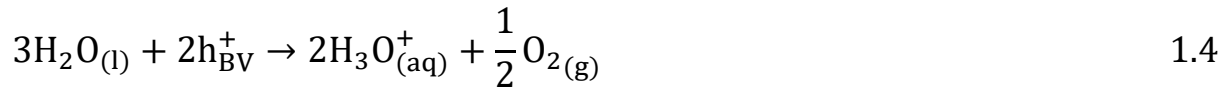
Tomando como base a FIGURA 1.1, o funcionamento de uma CFE consiste inicialmente em iluminar o material semiconductor do tipo p com energia radiante ($h\nu \geq E_g$) para a fotogeração de elétrons na banda de condução (e_{BC}^-) e buracos na banda de valência (h_{BV}^+), EQUAÇÃO 1.2¹⁴.

$$2h\nu \rightarrow 2e_{BC}^- + 2h_{BV}^+ \quad 1.2$$

em que $h\nu$ é a energia incidente do fóton para geração de e_{BC}^- e h_{BV}^+ em um semiconductor.

Graças ao campo elétrico existente na região de carga espacial (RCE) do semiconductor, os e_{BC}^- e h_{BV}^+ fotogerados são espacialmente separados por migração¹⁴. Os e_{BC}^- , sendo esses os portadores minoritários, i.e., presentes em menor concentração em relação aos h_{BV}^+ em um semiconductor do tipo p¹⁵,

migram em direção à interface semiconductor|eletrólito para reduzir algo, e.g., os íons hidrônios (H_3O^+) em solução, EQUAÇÃO 1.3. Já os h_{BV}^+ , portadores majoritários, isto é, presentes em maior concentração do que os e_{BC}^- em um semiconductor do tipo p¹⁵, uma vez na interface CE|eletrólito, os mesmos podem oxidar, por exemplo, a água, EQUAÇÃO 1.4.



A ocorrência do processo descrito pela EQUAÇÃO 1.3 gera uma densidade de fotocorrente catódica, a qual é um parâmetro indicativo de eficiência do semiconductor. Isso significa, para o caso da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), que a resposta de densidade de fotocorrente catódica é diretamente proporcional à quantidade de H_2 desprendida da superfície do semiconductor. Vale ainda mencionar que um semiconductor do tipo p é também classificado em CFEs como fotocátodo em virtude da ocorrência de reações de redução em sua superfície pelos e_{BC}^- . Por outro lado, os semicondutores do tipo n são classificados como fotoanodos devido aos h_{BV}^+ presentes em sua superfície participarem de reações de oxidação.

Combinando as semirreações descritas pelas EQUAÇÕES 1.3 e 1.4 com a EQUAÇÃO 1.2 tem-se a reação global (vide EQUAÇÃO 1.5).



Tomando os valores de potenciais em meio ácido (pH 0) iguais a 0,00 e $-1,23$ V vs. EPH das semirreações das EQUAÇÕES 1.3 e 1.4, respectivamente, obtêm-se uma diferença de potencial (ΔE) igual a $-1,23$ V vs. EPH para a reação global. Esse ΔE pode ser correlacionado com a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) da reação global por meio da EQUAÇÃO 1.6¹⁶.

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

1.6

em que n é o número de elétrons da reação, sendo esse igual a 2 e F a constante de Faraday (96 485,3 C mol⁻¹).

Empregando a EQUAÇÃO 1.6 e considerando as condições padrões (atividade unitária e pressão de 1 bar) e a 298,15 K, tem-se um ΔG para a reação global igual a 237 kJ mol⁻¹. Valor de $\Delta G > 0$ indica que o processo de decomposição da água para geração de O₂ e H₂ (vide EQUAÇÃO 1.5) é um fenômeno não espontâneo e necessita do fornecimento de -1,23 V vs. EPH para ocorrência dessa reação. Em termos de valor de energia isso corresponde a 1,23 eV. Posto isso, o material semicondutor necessita ter teoricamente uma energia de *bandgap* (E_g) mínima igual a 1,23 eV. Considerando as perdas termodinâmicas (0,3-0,4 eV) e a imposição de um sobrepotencial para assegurar uma rápida cinética de transferência dos portadores (0,4-0,6 eV), o E_g deve ser pelo menos igual a 1,9 eV¹⁶. Vale mencionar que as perdas termodinâmicas podem estar relacionadas a vários fenômenos, sendo um desses o fenômeno de recombinação, o qual pode ser do tipo radiativo (emissão de fótons) e/ou não radiativo (emissão de fônons, i.e., calor). Outro fenômeno que pode estar relacionado com as perdas termodinâmicas é a ocorrência de resistências internas ao transporte dos portadores no material semicondutor¹⁷.

Além de possuir esse valor de E_g (1,9 eV) é necessário que o potencial de borda da banda de condução (E_{BC}) seja mais negativo do que o potencial da RDH (0 V vs. EPH) para a ocorrência desse processo sobre um fotocátodo (semicondutor do tipo p), vide FIGURA 1.2a. No caso da ocorrência da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) sobre o fotoanodo (semicondutor do tipo n), o potencial de borda da banda de valência (E_{BV}) deve ser mais positivo do que 1,23 V vs. EPH, vide FIGURA 1.2b.

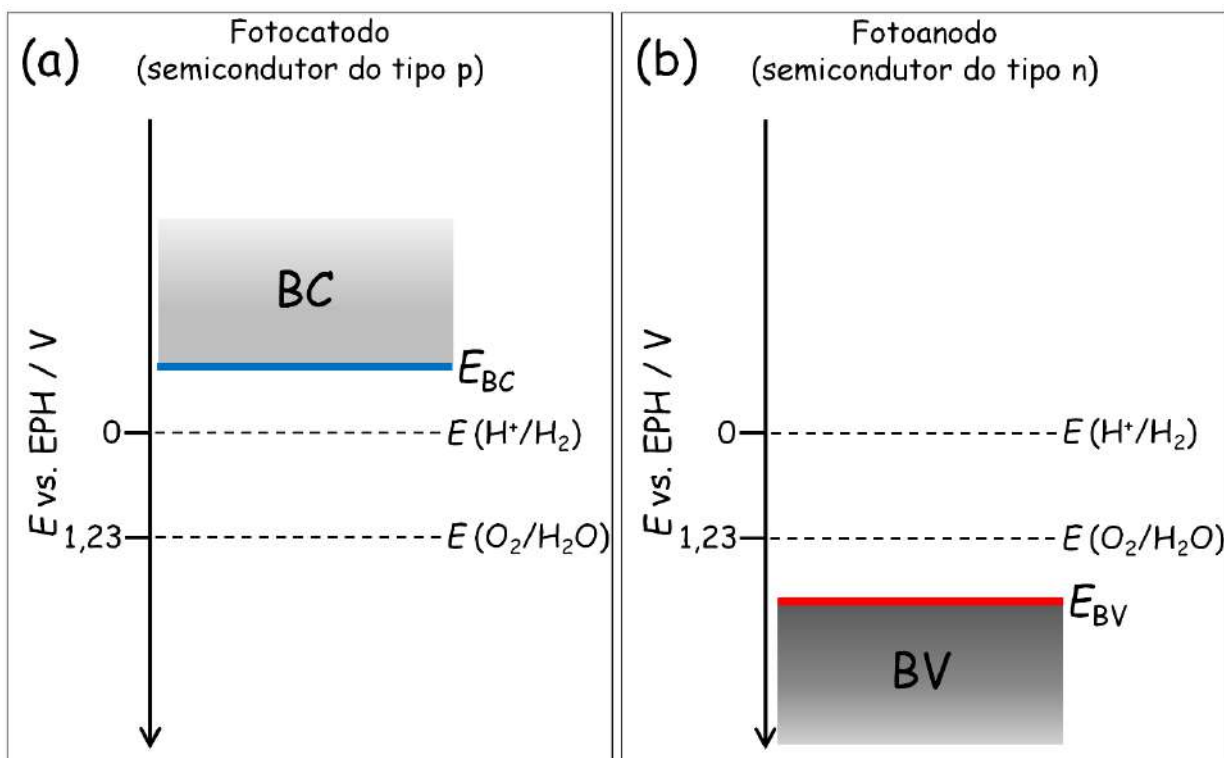


FIGURA 1.2 – Representação esquemática da posição relativa do E_{BC} e do E_{BV} em relação ao potencial da RDH e RDO.

Para que a fotoeletrolise possa ocorrer de forma mais eficiente possível em uma CFE, espera-se também que o material semiconductor seja quimicamente estável na ausência e presença de iluminação, possua baixo sobrepotencial para, e.g., a RDH, e boa eficiência de transferência interfacial dos portadores¹⁶.

Além disso, deseja-se que o semiconductor seja de baixo custo, não tóxico e constituído de elementos abundantes. Apesar de ser desafiador obter um material semiconductor com todas essas características, as pesquisas desenvolvidas nas últimas décadas vem avançado no aprimoramento das propriedades fotocatalíticas dos materiais semicondutores para a RDO e RDH^{18,19}. Dentre os diversos materiais semicondutores propostos para CFEs, o Sb_2S_3 , objeto de estudo deste trabalho, tem-se destacado atualmente como um material promissor para utilização em CFEs²⁰⁻²² bem como em células fotovoltaicas²³⁻²⁵.

1.2 – Sulfeto de antimônio(III)

Historicamente, o estudo da aplicação de materiais semicondutores em CFEs despontou com o trabalho de FUJISHIMA e HONDA em 1972²⁶. Nesse trabalho os autores utilizaram o fotoanodo constituído de óxido de titânio(IV) (TiO_2) para a RDO via fotoeletrolise da água²⁶. Uma das características de destaque do TiO_2 é a ausência de toxicidade, condição essencial para uso comercial. Além do mais, esse material é quimicamente inerte, custo relativamente reduzido e fotoestável²⁷. Apesar de todas essas características positivas, a fotoatividade do TiO_2 é limitada em virtude do seu elevado valor de E_g (ca. 3,2 eV) que permite captação apenas da radiação solar correspondente a faixa do ultravioleta (300 a 400 nm)²⁸. Isso implica um aproveitamento energético máximo de apenas 5% de todo o espectro solar^{28,29}. Idealmente, espera-se que o material semicondutor detenha um E_g que possa absorver radiação solar principalmente na região do visível (400 a 700 nm) onde corresponde a 43% de todo o espectro²⁹. Isto significa um E_g ideal de no mínimo 1,9 eV (conforme discutido na seção 1.1) e no máximo 3,1 eV¹⁶. Vale mencionar que materiais semicondutores com valor de E_g maiores do que 3,1 eV estão limitados à absorção de energia solar apenas na região do ultravioleta, sendo que tal região possui o menor percentual energético (ca. 5%^{28,29}) comparado com todo o espectro. Isso implica, em um baixo desempenho do material semicondutor (com $E_g > 3,1$ eV) para a produção, e.g., de H_2 em CFEs, o que poderia ser desfavorável para uma aplicação comercial.

Dessa maneira, tem-se buscado obter um material semicondutor considerado quimicamente verde, abundante e com E_g que proporcione absorção do máximo possível da energia solar. Dentre os diversos materiais estudados, uma classe de semicondutores denominada de calcogeneto vem ganhando notoriedade no quesito captação eficiente da energia solar. De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), define-se calcogeneto como um composto químico contendo em sua composição pelo

menos um elemento do grupo dos calcogênios, ou seja, oxigênio (O), enxofre (S), selênio (Se), telúrio (Te) ou polônio (Po)³⁰. No entanto, frequentemente a comunidade científica se refere aos calcogenetos como compostos constituídos apenas de S, Se ou Te³¹. No que tange os calcogenetos à base de sulfeto, em particular, o Sb_2S_3 , tem-se destacado recentemente como um absorvedor altamente eficiente da luz solar³².

O Sb_2S_3 ocorre na natureza principalmente no minério *stibnite*. As principais jazidas desse minério estão localizadas na África do Sul, Bolívia, Chile, China e México³³. O Sb_2S_3 ou *stibnite* já era conhecido pelos antigos, no início dos tempos bíblicos esse material era usado como cosmético para maquiagem os olhos das mulheres³³. Relata-se também que foi identificado Sb_2S_3 nas tonalidades cinza de algumas das pinturas de Correggio e em diversas outras pinturas italianas datadas do início do século XVI³⁴. Além disso, o Sb_2S_3 é usado em fósforos de segurança, munição militar, explosivos, produtos pirotécnicos, retardante de chamas em plásticos, pigmento e em vidro rubi³³.

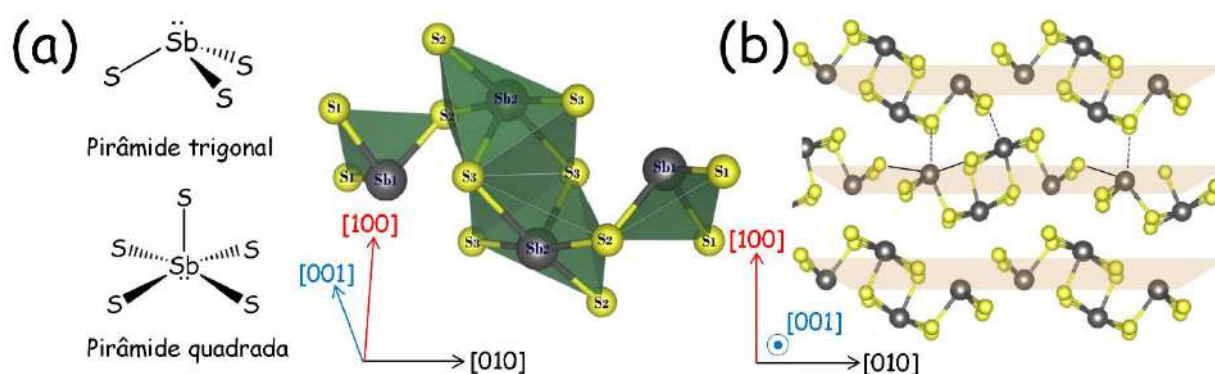
No tocante a abundância dos elementos que compõe o Sb_2S_3 , o antimônio (Sb) é o 61º elemento mais abundante na crosta terrestre, onde há ca. 0,2 ppm desse elemento³³. O S é o 16º em ordem de abundância e existe aproximadamente 340 ppm desse elemento na crosta terrestre³³. Indicando desta forma que os elementos presentes no Sb_2S_3 são superiores em abundância em relação, por exemplo, ao telúrio (Te) (0,002 ppm na crosta terrestre)³³. Tal elemento é um dos constituintes do telureto de cádmio (CdTe), utilizado comercialmente como camada absorvedora em células fotovoltaicas de filmes finos também conhecidas como células de segunda geração³⁵.

No que diz respeito à toxicidade do Sb_2S_3 , relata-se que esse composto bem como os seus elementos são de baixa toxicidade^{23,36} em relação ao CdTe³⁷. Tem-se ainda, segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, que o Sb_2S_3 é classificado como não carcinogênico para seres humanos³⁸.

Com base em todas essas informações e em conjunto com as suas excelentes propriedades estruturais e optoeletrônicas, o Sb_2S_3 é caracterizado como um material promissor para aplicação como fotoeletrodo em CFEs.

1.3 – Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do Sb_2S_3

O Sb_2S_3 cristaliza com estrutura do tipo ortorrômbica, sendo essa a única fase cristalina desse material. A impossibilidade de formação de mais uma fase cristalina para o Sb_2S_3 se mostra profícuo, pois a existência de fases secundárias pode ser um potencial centro de recombinação do par elétron-buraco, situação essa indesejável. A microestrutura do Sb_2S_3 é constituída por infinitas fitas 1D de $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ ao longo da direção $[001]$. Cada fita contém duas estruturas do tipo pirâmide trigonal de SbS_3 e duas do tipo pirâmide quadrada de SbS_5 , sendo esses o bloco de construção fundamental do cristal de Sb_2S_3 (vide FIGURA 1.3a). Essas fitas estão unidas entre si por ligações covalentes fortes de Sb-S (linha contínua na FIGURA 1.3b), formando dessa forma estruturas do tipo zigue-zague (vide FIGURA 1.3b)²³. Ao longo da direção $[100]$, as fitas se mantêm conectadas por interações fracas do tipo van der Waals entre os átomos de S e Sb (linha tracejada na FIGURA 1.3b)^{23,36}.



Vale mencionar que a ocorrência de estruturas do tipo fita para esse material implica em um comportamento anisotrópico. Estudos mostram que o controle do crescimento das fitas em uma determinada direção cristalográfica possui um papel fundamental no favorecimento do transporte dos portadores^{39,40}. Relata-se que o crescimento vertical das fitas, em relação ao substrato, ao longo preferencialmente da direção [hk1] é a condição ideal, pois favorece o transporte dos portadores ao longo das fitas. Por outro lado, o crescimento das fitas paralelo ao substrato, ou seja, ao longo da direção [hk0] resulta no transporte dos portadores entre as fitas, condição esta ineficiente^{39,40}.

Sobre a configuração eletrônica das bandas do Sb_2S_3 , a extremidade superior da banda de valência é constituída principalmente pelo orbital Sb 5s e em parte pelo orbital S 3p. Em relação à extremidade inferior da banda de condução, a mesma é composta majoritariamente pelo orbital Sb 5p e parcialmente pelo orbital S 3p³⁶. Em termos de valores de potencial de banda, o E_{BC} é ca. $-0,27 \text{ V vs. EPH}$, sendo esse mais negativo do que o potencial da RDH (0 V vs. EPH)⁴¹, vide FIGURA 1.4. Isso favorece o transporte dos e_{BC}^- na interface $\text{Sb}_2\text{S}_3|\text{eletrólito}$ para a ocorrência da RDH (vide EQUAÇÃO 1.3). Com relação ao E_{BV} , o mesmo apresenta valor de ca. $1,46 \text{ V vs. EPH}$, sendo esse mais positivo do que o potencial da RDO ($1,23 \text{ V vs. EPH}$)⁴¹, vide FIGURA 1.4. Tal configuração proporciona também o transporte dos h_{BV}^+ para a interface $\text{Sb}_2\text{S}_3|\text{eletrólito}$ para ocorrência da RDO (vide EQUAÇÃO 1.4).

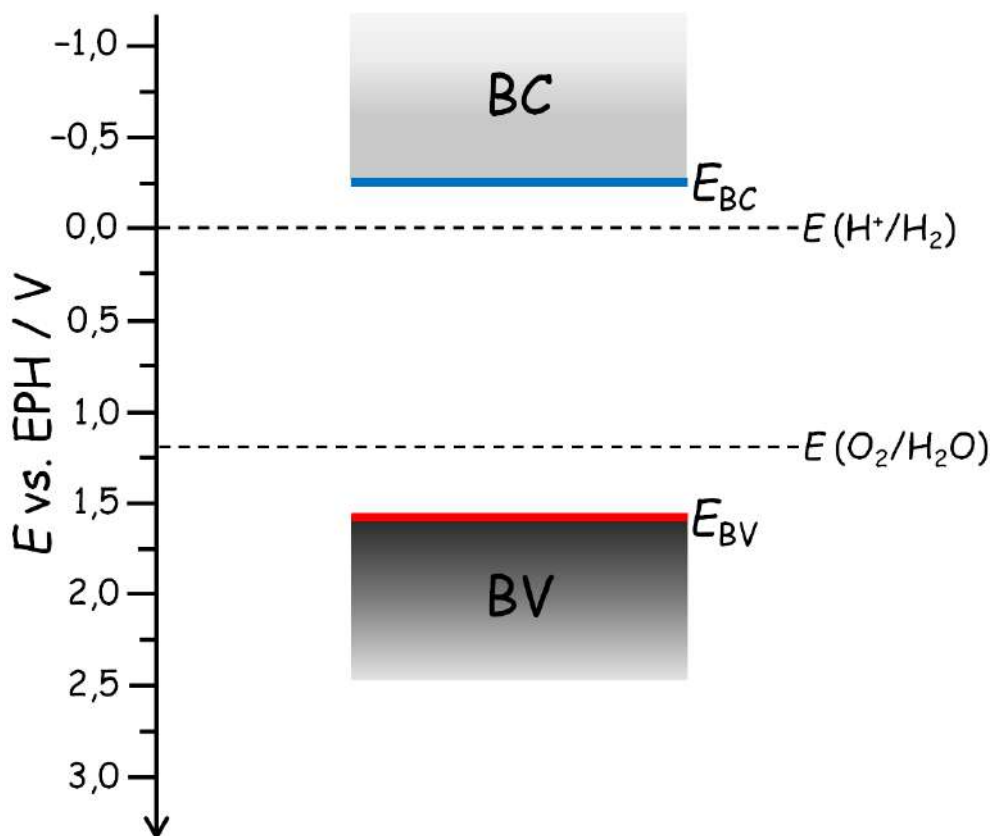


FIGURA 1.4 – Diagrama de bandas do Sb₂S₃. Fonte: adaptado de JIANG et al.⁴¹.

A posição favorável das bandas de condução e valência tornam o Sb₂S₃ um material versátil, pois pode ser usado como fotoanodo para geração de O₂ como também fotocátodo para produção de H₂ em CFEs.

Em respeito às propriedades ópticas, o Sb₂S₃ possui um E_g óptico direto (permitido) e indireto (permitido) de aproximadamente 1,7 e 1,6 eV, respectivamente³⁶, o que permiti absorção de energia solar na faixa do visível do espectro. Estima-se que o E_g óptico do Sb₂S₃ pode gerar uma densidade de fotocorrente máxima de 24,5 mA cm⁻² e uma eficiência teórica de conversão de energia solar em dihidrogênio de ~28%⁴⁰. O Sb₂S₃ possui ainda como característica marcante, um expressivo coeficiente de absorção (α) em torno de 10⁴-10⁵ cm⁻¹ (para fótons com energia maior do que o E_g)³⁶.

Por fim, no que correspondem as propriedades eletrônicas, o Sb₂S₃ é um semicondutor do tipo p ou n dependendo das condições de síntese. A

condutividade intrínseca do tipo p está possivelmente associada com a ocorrência de vacâncias de Sb⁴² e a condutividade do tipo n se deve, provavelmente, à existência de vacâncias de S⁴³. Somado com o posicionamento ideal das bandas, a condutividade do tipo p permite empregar o Sb₂S₃ como fotocátodo enquanto que a condutividade do tipo n propicia usar esse material como fotoanodo em CFEs.

1.4 – Estado da arte sobre a obtenção de filmes finos de Sb₂S₃ por eletrodeposição

Na literatura há relatos de diversos métodos de síntese do Sb₂S₃, tais como: hidrotermal^{44,45}, moagem mecânica (*mechanical alloying*)⁴⁶ e moagem de alta energia⁴⁷. Todos esses métodos têm em comum o fato do Sb₂S₃ ser obtido como pó. Para a aplicação proposta neste trabalho (fotocátodo em CFEs), o Sb₂S₃ deve ser sintetizado na forma de filmes finos sobre substrato condutor. Os métodos relatados na literatura para a obtenção de filmes de Sb₂S₃ são: deposição de camada atômica (*atomic layer deposition*)^{48,49}, deposição química a vapor (*chemical vapour deposition*)⁵⁰, *sputtering*^{51,52} e evaporação térmica (*thermal evaporation*)^{53,54}. Apesar desses métodos proporcionarem a obtenção de filmes finos, uniformes, cristalinos e de alta qualidade, o alto custo envolvido no processo de síntese é um dos principais empecilhos para o emprego dessas técnicas em escala comercial. Alternativamente, relatam-se metodologias consideradas mais econômicas para a obtenção de filmes de Sb₂S₃, sendo estas: deposição por banho químico^{55,56} e *spray pyrolysis*^{57,58}. Além dessas metodologias, a eletrodeposição se mostra bastante promissora no preparo de filmes semicondutores de alta qualidade em uma variedade de substratos com diversas geometrias.

A eletrodeposição se destaca como um processo rápido, econômico, simples (não necessita de equipamentos/sistemas sofisticados) e de fácil uso em larga escala³¹, fator esse essencial para aplicação comercial no futuro. Além do

mais, o processo de eletrodeposição permite controlar a espessura, composição química e o tipo de nanoestruturas dos filmes por meio apenas da modificação dos parâmetros de deposição, tais como, potencial/corrente de deposição, carga/tempo de deposição, pH e temperatura do banho.

O fenômeno de eletrodeposição consiste na descarga de espécies iônicas (M^{z+}) sobre um substrato condutor por meio do fornecimento de um sobrepotencial ou densidade de corrente elétrica. Genericamente esse fenômeno pode ser expresso por meio da EQUAÇÃO 1.7.



Em escala atômica, o processo de eletrodeposição envolve: (i) transporte de M^{z+} do seio da solução para a superfície do substrato ou eletrodo, (ii) descarga de M^{z+} na interface eletrodo|solução e (iii) incorporação dos adátomos no substrato seguido do processo de nucleação e crescimento^{31,59}. Perante o exposto, a qualidade do eletrodepósito formado e o processo de eletrodeposição são controlados pelo transporte de massa e cinética de transferência de carga³¹. O conhecimento e entendimento desses eventos são de suma importância para obtenção de eletrodepósitos com as características que se deseja.

A eletrodeposição permite também a descarga concomitante de múltiplas espécies iônicas para formação de um composto ou liga, porém para que isso ocorra é necessário que os potenciais de redução das espécies sejam similares^{31,60,61}. Caso os potenciais de redução das espécies a serem depositadas sejam muito desiguais, isso pode ser contornado ajustando a atividade iônica (ou concentração) dos sais das espécies do banho ou adicionando um agente complexante^{31,60,61}.

No que tange os estudos sobre a eletrodeposição do Sb_2S_3 , até o momento, existe poucos trabalhos na literatura sobre a síntese do Sb_2S_3 via eletrodeposição⁶²⁻⁶⁶ e isto nos motivou a propor a obtenção de filmes desse

material por esse método. Alguns dos trabalhos relatam a obtenção do Sb_2S_3 a partir da coeletrodeposição potenciostática dos seus reagentes precursores⁶²⁻⁶⁴. Esses reagentes precursores em geral são cloreto de antimônio(III) (SbCl_3) e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) dissolvidos em meio ácido contendo o complexante ácido 2,2',2'',2'''-(etano-1,2-diildinitro)tetraacético, mais conhecido como EDTA (*ethylenediaminetetraacetic acid*)⁶²⁻⁶⁴. Baseado nessas condições de síntese, um dos primeiros relatos sobre a obtenção desse material foi em 1995 por YESUGADE et al.⁶². Nesse trabalho os autores demonstraram que obtiveram o Sb_2S_3 cristalino apenas por coeletrodeposição de seus reagentes precursores em temperatura ambiente. Relata-se ainda um ganho expressivo do grau de cristalinidade do Sb_2S_3 após tratar termicamente a 250 °C por 1 h em atmosfera de gás nitrogênio (N_2)⁶². Em outro trabalho, SUBRAMANIAN et al.⁶³ irradiaram os filmes eletrodepositados de Sb_2S_3 com um feixe de íons de níquel. Os autores constataram mudanças na microestrutura, e.g., os filmes irradiados apresentaram menor tamanho de grão devido ao rompimento dos grãos maiores pelo feixe de íons. Além disso, notaram a formação de microfissuras e aumento da energia do E_g óptico para os filmes irradiados⁶³. SUBRAMANIAN et al.⁶⁴ estudaram também o efeito da adição de polianilina (PANI) no banho de deposição para obtenção do filme de Sb_2S_3 -PANI. Comparado com o filme puro de Sb_2S_3 , a condutividade do filme contendo PANI foi três vezes maior. A presença da PANI resultou também na diminuição do E_g óptico no qual foi atribuída à interação interfacial entre PANI e Sb_2S_3 ⁶⁴.

Além da deposição no modo potenciostático, relata-se também a obtenção de filmes de Sb_2S_3 no modo pulsado. A eletrodeposição pulsada consiste em aplicar um determinado número de pulsos de potencial ou corrente³¹. Esse método tem como vantagem a possibilidade de remover, por meio de um dos pulsos aplicados, elementos depositados em excessos como também elementos fracamente ligados⁶⁵. Empregando a eletrodeposição pulsada e um banho aquoso contendo os reagentes precursores do Sb_2S_3 , GARCIA et

al.⁶⁵ obtiveram filmes de Sb_2S_3 sobre vidro contendo em um dos lados óxido de estanho dopado com flúor, *fluorine-doped tin oxide* (FTO). Nesse trabalho os autores avaliaram o efeito da temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos filmes de Sb_2S_3 . No que tange os resultados obtidos, relata-se que o filme eletrodepositado era amorfo e uma vez tratado termicamente em atmosfera de N_2/S , apresentou-se policristalino. O efeito da temperatura de tratamento resultou no aumento de tamanho de cristalito e diminuição do E_g óptico. Os filmes tratados em 300 °C resultaram em um aumento de 3 vezes no valor de fotossensibilidade comparado com os não tratados⁶⁵.

Na literatura relata-se também a preparação de filmes de Sb_2S_3 por eletrodeposição no modo galvanostático, i.e., aplicando densidade de corrente. HONG et al.⁶⁶ prepararam galvanostaticamente em diferentes valores de corrente de deposição filmes de Sb_2S_3 sobre nanobastões de TiO_2 no qual estavam suportados sobre FTO. O banho de deposição era constituído de SbCl_3 e tiourea em meio de dimetilsulfóxido e os eletrodepósitos obtidos não foram submetidos a tratamento térmico posterior. Em termos de resultados, os autores relataram que o diâmetro das nanopartículas de Sb_2S_3 aumentaram à medida que a corrente de deposição aumentou. Além do mais, o E_g óptico dos filmes tendeu a diminuir com o aumento da corrente de deposição⁶⁶.

1.5 – Estado da arte sobre a aplicação dos filmes de Sb_2S_3 em CFEs

Além do Sb_2S_3 ser um forte candidato para uso em células fotovoltaicas, esse material possui também características optoeletrônicas únicas que o tornam um material versátil para aplicação tanto como fotocátodo como fotoanodo em CFEs. O primeiro relato na literatura sobre a aplicação do Sb_2S_3 como fotoeletrodo em CFEs se deu provavelmente em 2016 por DeANGELIS et al.²⁰. Os autores prepararam filmes de Sb_2S_3 sobre FTO por *thermal evaporation*

com posterior tratamento térmico em atmosfera de argônio (Ar). Os ensaios fotoeletroquímicos mostraram que esse material se comportou como fotoanodo com densidade de fotocorrente de saturação de $600 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 1,0 V vs. ERH, o que correspondeu a 3% da densidade de fotocorrente teórica máxima calculada. Relata-se também que essa baixa eficiência está associada com a alta refletividade e resistividade dos filmes bem como a possível fixação do nível de Fermi (*Fermi level pinning*)²⁰. Recentemente HUANG et al.⁴⁶ prepararam filmes de Sb_2S_3 por *spray casting* e obtiveram uma resposta de densidade de fotocorrente de saturação de $0,69 \text{ mA cm}^{-2}$ em 1,9 V vs. ERH e eficiência de conversão solar de 4,36%. No que diz respeito ao uso de filmes de Sb_2S_3 não modificados como fotocátodo em CFEs, até o momento, não há relatos para tal aplicação.

Apesar da grande potencialidade fotocatalítica do Sb_2S_3 para a RDH e RDO a partir da fotoeletrólise da água em CFEs, existem alguns fatores que limitam o desempenho fotoeletroquímico desse material. Destacam-se como fatores limitantes a ocorrência de recombinação do par elétron-buraco, baixa cinética de transferência dos portadores na interface $\text{Sb}_2\text{S}_3|\text{eletrólito}$ e fotocorrosão²⁰. A fim de explorar ao máximo a fotoatividade do Sb_2S_3 , na literatura relata estratégias que visam eliminar ou minimizar esses problemas, sendo uma delas a obtenção de heteroestrutura.

Heteroestrutura consiste na combinação de dois ou mais materiais semicondutores. Baseado no tipo de semicondutor, tipo p ou tipo n, as heteroestruturas podem ser categorizadas como junção do tipo pp, nn ou pn⁶⁷. As heteroestruturas são também classificadas de acordo com o alinhamento das bandas dos semicondutores, sendo conhecidos três tipos principais de alinhamento⁶⁷ conforme apresentado na FIGURA 1.5.

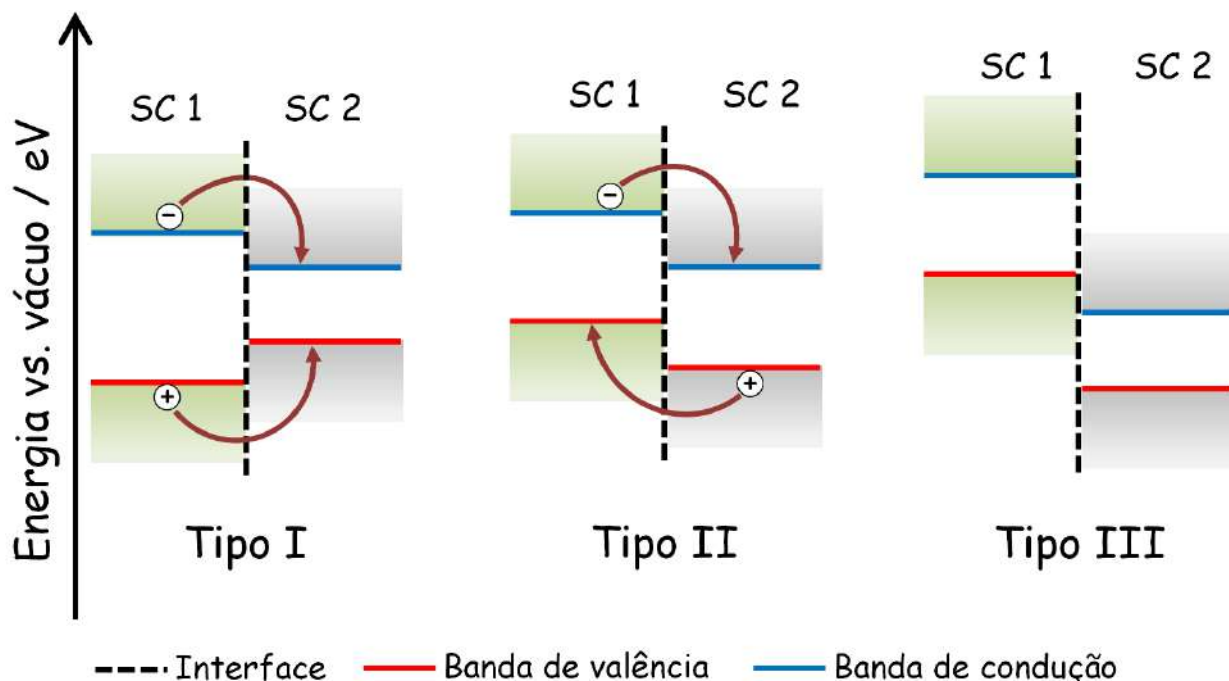


FIGURA 1.5 – Possíveis alinhamentos de bandas de dois semicondutores em uma heteroestrutura. Fonte: adaptado de ZHANG e JARONIEC⁶⁷.

Dentre os três tipos de heteroestruturas apresentadas na FIGURA 1.5, a configuração de posição de bandas da heteroestrutura do tipo II é a desejada, pois favorece o transporte dos e_{BC}^- e h_{BV}^+ , diminuindo assim a possibilidade de recombinação. Além disso, uma heteroestrutura propicia a separação dos portadores fotogerados devido à ocorrência do campo elétrico interno gerado na interface entre os materiais semicondutores (SC) 1 e 2. A ocorrência desses fenômenos (separação e transporte dos portadores fotogerados) em uma heteroestrutura é de extrema importância em aplicações fotocatalíticas.

Em relação ao estudo de heteroestruturas à base de Sb_2S_3 , relatam-se as heteroestruturas de NiO/Sb_2S_3 ⁴⁹, TiO_2/Sb_2S_3 ^{66,68}, Sb_2O_3/Sb_2S_3 ⁴¹, WO_3/Sb_2S_3 ²¹ e $WO_3:Mo/Sb_2S_3$ ³² utilizadas como fotoanodo para a RDO em CFEs. Dentre esses trabalhos vale destacar o estudo desenvolvido por ZHANG et al.²¹ no qual obtiveram diferentes tipos de morfologias micro e nanoestruturadas de WO_3 sobre FTO pelo método hidrotermal. A condição que

favoreceu a maior resposta de densidade de fotocorrente foi a estrutura do tipo microcristal de WO_3 contendo em sua superfície Sb_2S_3 depositado também pelo método hidrotermal. Esse sistema proporcionou uma resposta de densidade de fotocorrente de $1,79 \text{ mA cm}^{-2}$ em $0,8 \text{ V vs. ERH}^{21}$.

Na literatura consta também estudo sobre a heteroestrutura $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sb}_2\text{S}_3$ empregada como fotocátodo para a RDH em CFEs²². Nesse trabalho LU e LIU²² depositaram sobre ITO (*indium-doped tin oxide*) o Co_3O_4 pelo método hidrotermal e usando esse mesmo método depositaram o Sb_2S_3 sobre o Co_3O_4 . Comparado com o Co_3O_4 , a heteroestrutura apresentou valor de densidade de fotocorrente superior sendo esse igual a $-1,32 \text{ mA cm}^{-2}$ em $-0,4 \text{ V vs. ERH}$. O aumento de densidade de fotocorrente foi atribuído à diminuição da resistência à transferência de carga (R_{tc}), alinhamento apropriado das bandas dos semicondutores, aumento da absorção luminosa, dentre outros fatores²².

Outro sistema que vem se destacando na literatura é o Sn-Sb-S, estudado principalmente para aplicação como camada absorvedora em células fotovoltaicas, devido possuir características optoeletrônicas desejáveis⁶⁹⁻⁷¹. Dependendo das condições de síntese desse sistema, pode-se obter duas fases dispostas como uma heteroestrutura $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$. Tal heteroestrutura pode ser interessante para a RDH em CFEs, pois a posição relativa das bandas dos semicondutores pode formar uma heteroestrutura do tipo II⁷². Na literatura, no entanto, não há atualmente estudos envolvendo a aplicação desse sistema em CFEs. O único trabalho até então publicado recentemente foi por BERA et al.⁷³ em que avaliaram o desempenho da heteroestrutura $\text{Sn}^{\text{II}}\text{S}-\text{Sn}^{\text{IV}}:\text{Sb}_2\text{S}_3$ em baterias de íons sódio. Com base no exposto, este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização do $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ para utilização como fotocátodo em CFEs.

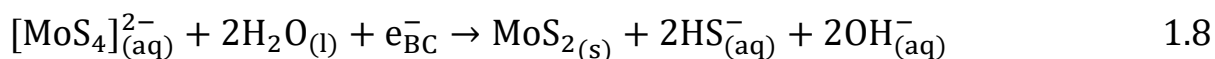
Relata-se também como estratégia alternativa para minimizar os problemas citados anteriormente e melhorar a RDH, a decoração da superfície do Sb_2S_3 com nanopartículas de um cocatalisador. A presença de um

cocatalisador sobre um semicondutor pode atuar diminuindo o sobrepotencial, ou seja, a energia de ativação do sistema para assim facilitar a RDH ou RDO⁷⁴. Dentre os cocatalisadores existentes para a RDH, a Pt se destaca como um cocatalisador extremamente eficiente. Porém, a baixa disponibilidade (0,01 ppm na crosta terrestre e 68º mais abundante³³) e o alto custo são os principais fatores limitantes para utilização desse cocatalisador em larga escala⁷⁵.

Alternativamente à Pt, o sulfeto de molibdênio(IV) (MoS_2) se destaca como um material constituído de elementos abundantes, não tóxico e com excelentes propriedades catalíticas para a RDH⁷⁶. Estudos teóricos e experimentais têm demonstrado que a atividade catalítica do MoS_2 cristalino se deve aos sítios ativos de borda⁷⁷. Além do catalisador MoS_2 cristalino, relata-se que a superfície do sulfeto de molibdênio amorfo (MoS_x) ($x = 2$ ou 3) é também catalítica para a RDH⁷⁵. Isso ocorre graças aos sítios catalíticos ativos de dissulfeto ponte (S_2^{2-}), sulfeto insaturado (S^{2-}), dissulfeto terminal (S_2^{2-}) e sulfeto apical (S^{2-}). Dentre esses tipos de sítios, estudo recente indica que o S_2^{2-} ponte seja o mais ativo para a RDH⁷⁸.

Vale destacar que o emprego do MoS_x se mostra vantajoso em termos de economia de custo de síntese, pois não requer tratamento térmico, etapa essa geralmente empregada na obtenção desse material na fase cristalina⁷⁸. O MoS_x pode ser obtido por eletrodeposição por meio de voltametria cíclica⁷⁶ ou eletrodeposição potenciostática⁷⁹. Relata-se também a obtenção do MoS_x sobre um material semicondutor na presença de iluminação por eletrodeposição no modo potenciostático⁸⁰ e galvanostático⁸¹. A fotoeletrodeposição se mostra vantajosa, pois permite depositar seletivamente o cocatalisador nas regiões da superfície do semicondutor onde os portadores estão disponíveis ou são fotogerados. Isso implica que o cocatalisador estará depositado nas regiões mais prováveis de ocorrência do processo fotoeletroquímico, e.g., RDH, o que assegura maior eficiência de uso do cocatalisador⁸².

O processo de fotoeletrodeposição do MoS_x sobre um semicondutor do tipo p (com posição adequada da banda de condução) consiste inicialmente em imergir o fotocátodo em uma solução contendo o reagente precursor do MoS_x, sendo esse o sal à base de [MoS₄]²⁻. Ao polarizar o fotocátodo e na presença de iluminação os seguintes eventos ocorrem: (i) geração e separação do par elétron-buraco, (ii) transporte dos e_{BC}⁻ para a interface fotocátodo|solução e (iii) redução dos íons [MoS₄]²⁻ pelos e_{BC}⁻ ⁸⁰, vide EQUAÇÃO 1.8^{76,83}.



Segundo TRAN et al.⁸⁰, polarizar o fotocátodo durante a fotoeletrodeposição do MoS_x possui o papel de suprimir os h_{BV}⁺.

No que diz respeito aos estudos relacionados ao cocatalisador de MoS₂ ou MoS_x sobre o Sb₂S₃ para aplicação em CFEs, até o momento não há trabalhos na literatura. Os trabalhos disponíveis sobre o Sb₂S₃/MoS_x avaliam esse sistema em baterias de íons sódio^{45,84}. Frente a isso, foi proposto obter o Sb₂S₃/MoS_x para a RDH a partir da fotoeletrólise da água em CFEs.

Existe na literatura o estudo de outros cocatalisadores sobre o Sb₂S₃ para aplicação em CFEs, e.g., o fosfato de cobalto amorfo (Co-Pi). Esse cocatalisador tem sido empregado nos fotoanodos Fe₂O₃/Sb₂S₃/Co-Pi⁸⁵ e TiO₂-C/Sb₂S₃/Co-Pi⁸⁶ para a RDO. Relata-se também o uso de Pt como cocatalisador sobre as heteroestruturas CuInS₂/Sb₂S₃⁸⁷ e Sb₂S₃/CdS/TiO₂⁴⁰ para a RDH em CFEs. Dentre esses sistemas vale mencionar o trabalho publicado recentemente por WANG et al.⁴⁰ em que depositaram Pt sobre o Sb₂S₃/CdS/TiO₂ por *sputtering*. Em termos de resultados, o sistema Sb₂S₃/CdS/TiO₂/Pt apresentou apreciável densidade de fotocorrente de -6,0 mA cm⁻² em 0 V vs. ERH. No que tange a estabilidade desse fotocátodo, houve um decaimento de ca. 8% do valor inicial de densidade de fotocorrente após 1 h de experimento⁴⁰.

Além dessas estratégias abordadas, existem também estudos na literatura sobre o tratamento da superfície de materiais semicondutores com plasma para a fim de melhorar a sua fotoeletroatividade⁸⁸.

O plasma, sendo esse o quarto estado fundamental da matéria, é definido como um gás ionizado⁸⁹. Esse estado da matéria ocorre naturalmente, e.g., em relâmpagos, aurora boreal, interior do sol, corona solar e espaço interestelar⁹⁰. Artificialmente o plasma pode ser gerado em laboratório por meio da passagem de uma corrente elétrica ou incidindo radiação de ondas de rádio em um gás a fim de ionizar os átomos/moléculas que o compõe⁸⁹. Alguns exemplos de plasma artificial são os letreiros de neon e as lâmpadas fluorescentes⁹⁰.

O plasma gerado artificialmente encontra também aplicação no tratamento da superfície de filmes semicondutores para melhorar a RDH^{91,92}. HUANG et al.⁹¹ avaliaram o efeito da potência do plasma de ar atmosférico na atividade eletrocatalítica dos filmes de sulfeto de estanho(II) (SnS) para a RDH. Os autores relataram que o tratamento com plasma melhorou a atividade eletrocatalítica da RDH. A condição ótima de potência de tratamento (150 W) proporcionou uma resposta de densidade de corrente de -10 mA cm^{-2} , inclinação de Tafel igual a 60 mV (dec)^{-1} e potencial de *onset* (E_{onset}) de -80 mV vs. ERH. A melhora da resposta eletrocatalítica foi atribuída à formação de sítios ativos de borda de Sn na superfície dos filmes de SnS⁹¹. NGUYEN et al.⁹² estudaram a influência do tempo de exposição dos filmes de MoS₂ em plasma de nitrogênio. Constatou-se que tratando os filmes por 20 min resultou no melhor desempenho para a RDH via eletroquímica. A melhoria da atividade eletrocatalítica da RDH foi atribuída ao aumento do número de sítios ativos (sítios de borda e vacâncias de S)⁹². Outros estudos mostraram que a exposição de filmes semicondutores ao plasma pode induzir a formação de uma heteroestrutura *in situ*^{88,93}. MENG et al.⁸⁸ obtiveram a heteroestrutura SnS₂/SnS ao tratar os filmes de sulfeto de estanho(IV) (SnS₂) em plasma de Ar.

Comparado com o filme não tratado, observou-se melhora na fotoresposta de densidade de fotocorrente para a RDO, sendo essa igual a $2,15 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,23 \text{ V vs. ERH}^{88}$.

Além dessas modificações superficiais, estudos mostram que o tratamento com plasma pode melhorar o grau de molhabilidade superficial^{91,94-97}, condição essa essencial para um processo de fotoeletrolise da água eficiente. O efeito do plasma no grau de molhabilidade tem sido investigado principalmente para materiais poliméricos⁹⁴⁻⁹⁶. Baseado nesses estudos, acredita-se que o plasma propicia melhora do grau de molhabilidade graças à adição de grupamentos polares na superfície do material⁹⁸. Alguns estudos sobre o efeito do plasma no grau de molhabilidade têm sido relatados também para os calcogenetos SnS^{91} , MoS_2 e sulfeto de tungstênio(IV) (WS_2)⁹⁷.

No que tange o tratamento de filmes de Sb_2S_3 com plasma para melhorar o grau de molhabilidade e/ou aplicação em CFEs, até o momento não há estudos disponíveis na literatura. Diante disso, este trabalho teve também como objetivo avaliar a influência do plasma de nitrogênio na fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 para a RDH. Os poucos trabalhos existentes têm avaliado o efeito do plasma de nitrogênio nas propriedades físicas e optoeletrônicas dos filmes de Sb_2S_3 ^{54,99,100}. Dentre esses trabalhos, CALIXTO-RODRIGUEZ et al.⁹⁹ relataram o tratamento de filmes de Sb_2S_3 em plasma pulsado de nitrogênio. Os autores demonstraram que os filmes tratados apresentaram resistividade elétrica menor ($10^6 \Omega \text{ cm}$) comparada com o não tratado ($10^8 \Omega \text{ cm}$)⁹⁹.

Diante do que foi exposto a respeito do estado da arte da aplicação de filmes finos de Sb_2S_3 em CFEs, pode-se constatar, em suma, que existe um número inexpressivo de trabalhos científicos até o momento sobre a aplicação de filmes finos puros e/ou modificados de Sb_2S_3 para a RDH via fotoeletrolise da água. Visando contribuir com os poucos estudos existentes na literatura, isso nos motivou a estudar mais a fundo as propriedades optoeletrônicas e estruturais

de filmes finos puros e modificados de Sb_2S_3 obtidos por eletrodeposição para a RDH a partir da fotoeletrolise da água. Com base nessa motivação foram propostos os objetivos deste trabalho os quais estão apresentados no capítulo 2.

CAPÍTULO 2

2 – OBJETIVOS

Com base no que foi levantado, este trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de filmes finos de Sb_2S_3 puros e modificados para a RDH via fotoeletrolise da água.

A fim de melhor estruturar o desenvolvimento do trabalho, propõe-se como objetivos específicos:

- i. Estudar o comportamento eletroquímico dos íons presentes no banho de eletrodeposição;
- ii. Correlacionar o potencial de deposição com a fotoeletroatividade dos filmes de $\text{SnS/Sb}_2\text{S}_3$;
- iii. Avaliar o efeito do plasma nitrogênio na fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 ;
- iv. Estudar a fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 e $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$.

CAPÍTULO 3

3 – REAGENTES E MÉTODOS

Neste capítulo apresentaremos os reagentes empregados e metodologias utilizadas desde a limpeza do substrato até a síntese e caracterização dos materiais.

3.1 – Reagentes

Os principais reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho estão listados na TABELA 3.1. Todos os reagentes usados possuíam grau de pureza para análise (PA) e foram manipulados sem tratamento prévio.

TABELA 3.1 – Listagem dos reagentes utilizados e sua procedência.

Reagente	Fórmula química	Procedência
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Qhemis, 95-98%
Cloreto de estanho(II)	$SnCl_2$	Sigma-Aldrich, 98%
Gás argônio	Ar	Linde, 99,999%
Gás nitrogênio	N_2	White-Martins, 99,99%
Pó de enxofre elementar	S	Reagen
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$
Tartarato de antimônio(III) e potássio hidratado	$K_2Sb_2(C_4H_2O_6)_2 \cdot xH_2O$	Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$
Tartarato de potássio e sódio tetrahidratado	$KNa(C_4H_4O_6) \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$
Tetratiomolibdato de amônio	$(NH_4)_2MoS_4$	Sigma-Aldrich, 99,97%
4-nitrofenol	$C_6H_5NO_3$	Merck

3.2 – Metodologias

3.2.1 – Limpeza e hidrofilição do substrato

O substrato empregado neste trabalho foram placas de vidro contendo em um dos lados uma película condutora de FTO (Sigma-Aldrich, $\sim 7 \Omega/\square$). As placas de FTO tinham dimensões de aproximadamente 1,5 cm \times 1,0 cm \times 0,2 cm. O processo de limpeza das placas consistiu em imergi-las sequencialmente em água ultrapura, etanol, propan-2-ona e propan-2-ol por 5 min em um banho de ultrassom. Essa etapa de limpeza tinha como objetivo a remoção de matéria orgânica possivelmente aderida ao substrato.

Uma vez limpos, a etapa seguinte foi tornar a superfície do substrato polar por meio da hidrofilição. Esse processo baseou-se em imergir as placas de FTO em uma mistura contendo água ultrapura, hidróxido de amônio

(NH₄OH) PA e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) PA na proporção volumétrica de 5:1:1 (H₂O:NH₄OH:H₂O₂) a 70 °C por 1 h. Por fim as placas de FTO foram exaustivamente lavadas e armazenadas em água ultrapura.

3.2.2 – Estudo do comportamento eletroquímico

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT302N) controlado pelo *software* Nova versão 1.10.4 e usando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. O ET foi o substrato de FTO (área geométrica ca. 1,0 cm²), enquanto que o CE foi uma placa de Pt com pureza de 99,9% e área geométrica de aproximadamente 1,2 cm². O eletrodo de referência (ER) utilizado foi o Ag/AgCl/Cl⁻_(KCl sat.) confeccionado no próprio laboratório. Encontra-se disponível na FIGURA 3.1 uma fotografia do sistema eletroquímico empregado.

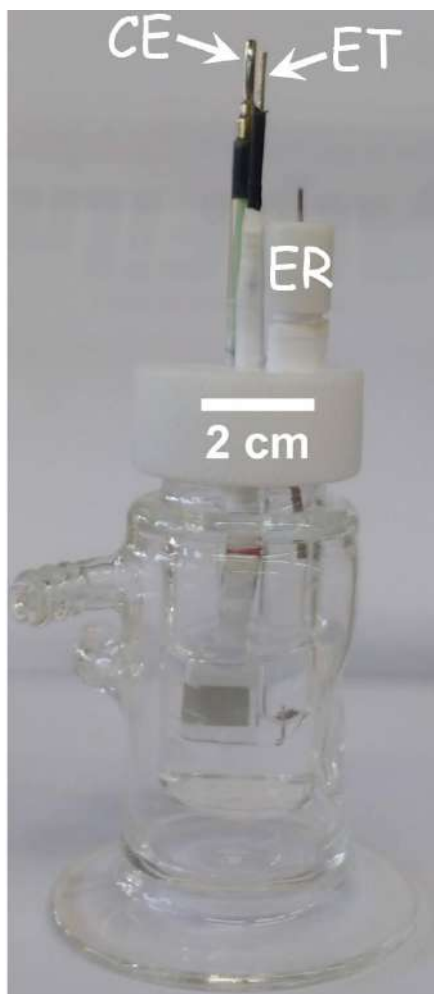


FIGURA 3.1 – Fotografia da célula eletroquímica empregada para o estudo do comportamento eletroquímico e eletrodeposição dos filmes.

O estudo do comportamento eletroquímico teve como objetivo avaliar os processos de oxirredução de cada elemento presente no banho, separadamente e em conjunto sobre o eletrodo de FTO. Os banhos dos elementos individuais eram compostos por $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de cloreto de estanho(II) (SnCl_2) e $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de tartarato de antimônio(III) e potássio ($\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$); ambos foram dissolvidos no eletrólito de suporte, sendo esse $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tartarato de potássio e sódio ($\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$) em pH 6,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído). O banho contendo a mistura dessas espécies tinha a mesma composição. Cada um desses banhos foi previamente desaerado com N_2 por 15 min antes de cada experimento. Voltamogramas cíclicos foram

obtidos para cada banho varrendo-se a partir do potencial de circuito aberto (E_{ca}) até $-1,5$ V a 20 mV s^{-1} . Ao final avaliou-se o potencial de deposição das espécies individuais e da mistura.

3.2.3 – Eletrodeposição dos filmes de SnSb: estudo do efeito do potencial de deposição

Com base no estudo voltamétrico da seção 3.2.2, filmes de estanho antimônio (SnSb) foram coeletrodepositados por polarização potencioestática sobre FTO nos potenciais de $-1,07$, $-1,14$ e $-1,18$ V. A densidade de carga de deposição para todos os potenciais selecionados foi de -332 mC cm^{-2} .

O banho de deposição era constituído de $2,0$ mmol L^{-1} de $SnCl_2$ e $4,0$ mmol L^{-1} de $K_2Sb_2(C_4H_2O_6)_2$ dissolvidos em $0,1$ mol L^{-1} de $KNa(C_4H_4O_6)$ em pH $6,0$ (pH ajustado com H_2SO_4 diluído). Antes de cada eletrodeposição, a solução foi desaerada com fluxo de N_2 por 15 min.

Os filmes de SnSb obtidos em diferentes potenciais foram em seguida sulfurizados (descrito na seção 3.2.4). Um resumo das etapas envolvidas no preparo dos filmes para o estudo do potencial de deposição é apresentado na FIGURA 3.2.

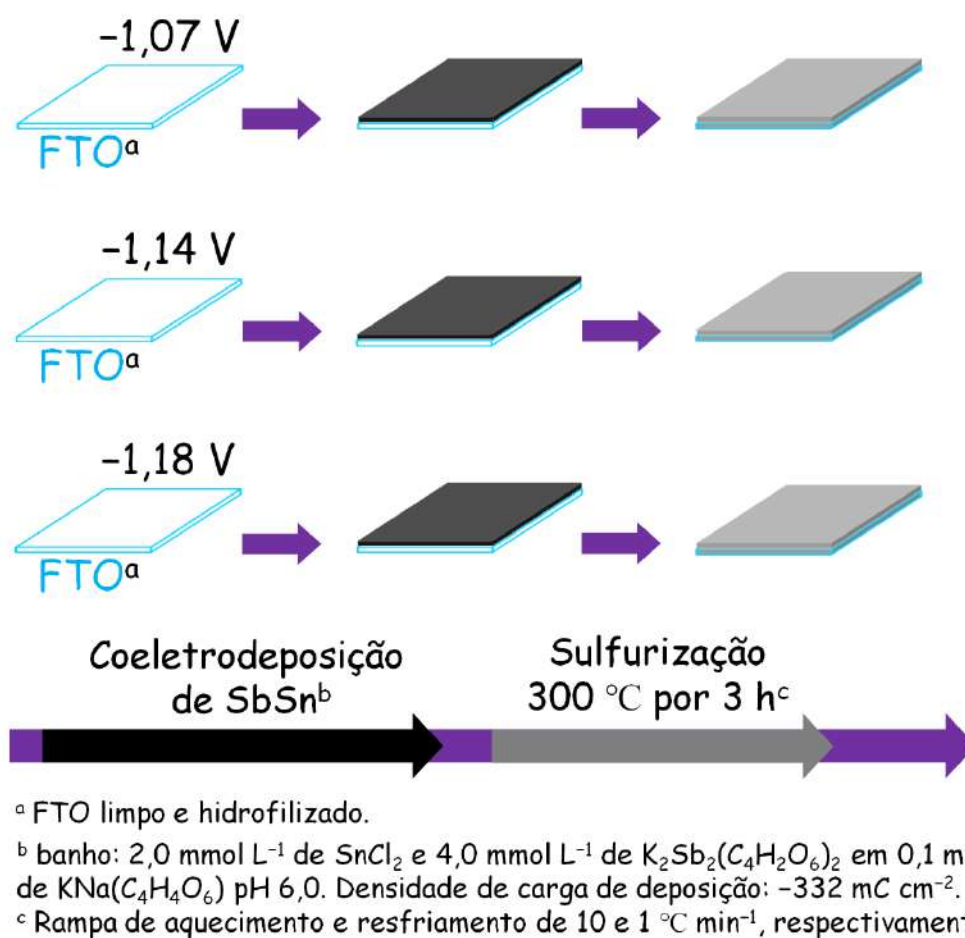


FIGURA 3.2 – Representação esquemática do preparo dos filmes para o estudo do efeito do potencial de deposição.

O efeito do potencial de deposição dos filmes sulfurizados foi avaliado em função da resposta de densidade de fotocorrente obtida (descrito na seção 3.2.7).

3.2.4 – Sistema de sulfurização dos filmes eletrodepositados

Com o objetivo de obter as fases Sn-S e Sb-S, os filmes eletrodepositados de SnSb obtidos em diferentes potenciais foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera de S sublimado com fluxo de gás Ar em um forno tubular (EDGCON 5P). Sabendo-se que o S elementar sublima a aproximadamente 95 °C¹⁰¹ e visando garantir uma atmosfera rica em S sublimado, os filmes eletrodepositados foram sulfurizados a 300 °C por 3 h.

Essa condição de sulfurização foi otimizada em função da resposta de densidade de fotocorrente e os resultados obtidos se encontram na FIGURA A1 no APÊNDICE A. A rampa de aquecimento e resfriamento utilizada em todos os experimentos foi de 10 e 1 °C min⁻¹, respectivamente.

O sistema de sulfurização utilizado, ilustrado na FIGURA 3.3, consistia em um tubo cilíndrico de vidro borossilicato lacrado pela junção dos seus compartimentos individuais. O interior desse tubo continha os filmes eletrodepositados sobre FTO colocados sobre uma placa de Si e 0,30 g de pó de S elementar. Esse tubo de vidro lacrado estava posicionado dentro do tubo de vidro da fornalha com fluxo de gás Ar.

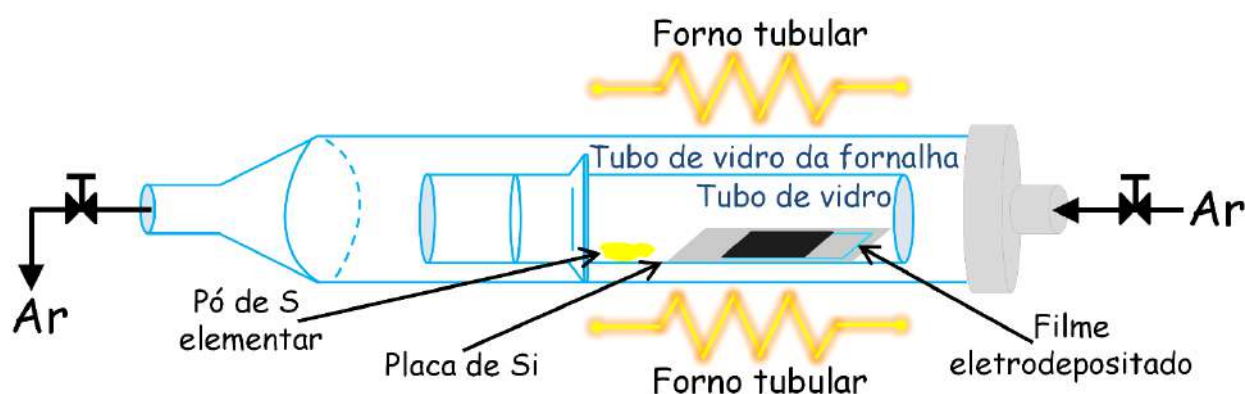


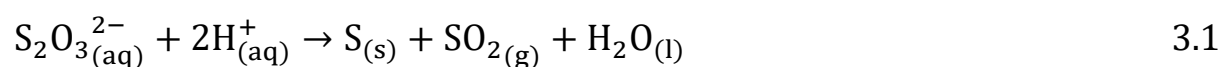
FIGURA 3.3 – Representação esquemática do sistema de sulfurização.

O motivo pelo qual as amostras foram postas sobre a placa de Si foi para assegurar que as mesmas fossem aquecidas de forma homogênea; caso tal medida não fosse tomada, provavelmente as bordas das amostras seriam as regiões mais aquecidas já que essas estariam em contato direto com o tubo de vidro.

3.2.5 – Modificação da superfície dos filmes de Sb₂S₃

Primeiramente, vale aqui relatar que este trabalho tinha como objetivo inicial a eletrodeposição do sistema ternário sulfeto de antimônio e estanho, *tin antimony sulphide* (TAS), para aplicação em células fotovoltaicas,

porém não houve êxito em obter tal material por eletrodeposição. Um dos principais desafios enfrentados foi encontrar uma condição onde todos os reagentes precursores do TAS se mantivessem dissolvidos no banho de deposição, sendo essa uma condição essencial para o processo de eletrodeposição. Notava-se, frequentemente, a formação de precipitado de S (vide EQUAÇÃO 3.1^{102,103}) quando se combinava o reagente precursor do S, Na₂S₂O₃, com os demais reagentes precursores (SnCl₂ e K₂Sb₂(C₄H₂O₆)₂) em meio ácido (pH 2,0).



Estudos relatam que isso se deve à instabilidade do Na₂S₂O₃ em meio ácido, o qual tende a sofrer reação de desproporcionamento, formando assim precipitado de S, conforme descrito na EQUAÇÃO 3.1^{102,103}. Diante do exposto, tentou-se preparar um banho de deposição contendo os reagentes precursores em meio levemente ácido (pH 6,0) e em meio neutro (pH 7,0), porém houve formação de precipitado de S em ambas as condições de pH. De modo a evitar a formação de precipitado de S, os seguintes parâmetros foram avaliados: (i) concentração dos reagentes precursores, (ii) ordem de adição dos reagentes precursores e (iii) pH do eletrólito de suporte levemente básico (pH 8,0); não foi preparado um banho com pH > 8,0, pois poderia promover a precipitação dos íons Sn²⁺ e Sb³⁺ na forma de hidróxidos. Para cada um desses parâmetros estudados, houve a formação de precipitado de S ao combinar todos os reagentes precursores.

Como estratégia alternativa para obter o TAS por coeletrodeposição, buscou-se utilizar solventes orgânicos e reagentes precursores alternativos de S, e.g., S elementar. Tentou-se dissolver o S elementar e os demais reagentes precursores (SnCl₂ e K₂Sb₂(C₄H₂O₆)₂) em meio de dimetilsulfóxido, no entanto houve a formação de precipitado de S ao combinar todos os reagentes precursores.

Frente à problemática de obter um banho com todos os reagentes precursores dissolvidos para coeletrodepositar o TAS, decidiu-se preparar um banho contendo apenas SnCl_2 e $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$, pois não foi observado a formação de precipitado para os mesmos. Partindo desse banho, coeletrodepositou-se o sistema binário SnSb e posteriormente os filmes foram sulfurizados em atmosfera de S sublimado (conforme descrito na seção 3.2.4) para obter o TAS. Esperávamos por meio desse método que o S sublimado reagisse com o filme eletrodepositado de SnSb formando assim o TAS ou mais especificamente a fase SnSb_2S_4 , $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ ou SnSb_4S_7 , sendo essas as mais estudadas para sistemas fotovoltaicos¹⁰⁴⁻¹⁰⁷. No entanto, não houve êxito em obter nenhuma dessas fases do TAS, os filmes sulfurizados eram constituídos apenas das fases SnS e Sb_2S_3 . Decidiu-se avaliar então a possibilidade de obter o TAS por meio da otimização da temperatura e tempo de sulfurização dos filmes eletrodepositados de SnSb, porém não houve sucesso. Todos os filmes sulfurizados eram apenas constituídos das fases SnS e Sb_2S_3 . Por fim, tentou-se obter o TAS por meio da sulfurização dos filmes eletrodepositados de SnSb em uma caixa de grafite. Optou-se por sulfurizar os filmes em tal sistema, pois estudos na literatura têm demonstrado a eficácia da caixa de grafite para obtenção, e.g., do sistema quaternário CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) a partir da sulfurização do CZT (Cu-Zn-Sn)^{108,109}. Em termos de resultados obtidos, observou-se novamente apenas a formação das fases binárias SnS e Sb_2S_3 para os filmes de SnSb sulfurizados na caixa de grafite.

Diante da grande dificuldade para obter o TAS, decidiu-se mudar o objetivo inicial deste trabalho. O novo objetivo foi o estudo da atividade fotoeletrocatalítica dos filmes de SnSb sulfurizados, os quais eram constituídos das fases SnS e Sb_2S_3 . Os resultados obtidos estão apresentados neste trabalho na seção 4.2. A metodologia de eletrodeposição dos filmes de SnSb e a subsequente sulfurização dos mesmos estão descritas nas seções 3.2.3 e 3.2.4, respectivamente.

Visando melhorar a fotoeletroatividade dos filmes, foi realizado a modificação da superfície dos mesmos. Para isso optou-se por trabalhar com os filmes constituídos apenas por Sb_2S_3 , i.e., sem a presença do SnS , em razão de relatos da literatura demonstrarem a potencialidade desse material para a produção de H_2 ^{22,40,87}. As modificações de superfície dos filmes de Sb_2S_3 consistiram em tratá-los com plasma de nitrogênio e depositar o MoS_x .

No que tange ao procedimento experimental das modificações de superfície, a seguir será apresentado a metodologia do tratamento dos filmes de Sb_2S_3 com plasma de nitrogênio, bem como a deposição de MoS_x . Vale lembrar que a realização dessas etapas teve como premissa melhorar a fotoresposta dos filmes de Sb_2S_3 para a RDH via fotoeletrolise da água. Mais detalhes sobre o porquê de tratar os filmes de Sb_2S_3 com plasma e a modificação da superfície dos mesmos com o MoS_x serão fornecidos nas seções 3.2.5.1 e 3.2.5.2, respectivamente.

3.2.5.1 – Tratamento do filme de Sb_2S_3 com plasma de nitrogênio

Em razão dos filmes de Sb_2S_3 obtidos se apresentarem hidrofóbicos, condição essa desfavorável para produção de H_2 em meio aquoso, decidiu-se tratá-los com plasma de nitrogênio para fim de obter filmes hidrofílicos. Essa ideia fundamentou-se em estudos da literatura que demonstraram a eficácia do tratamento à base de plasma para tornar superfícies poliméricas hidrofílicas⁹⁴⁻⁹⁶, porém não havia sido empregada para obter o Sb_2S_3 com caráter hidrofílico. Desse modo, decidimos avaliar o efeito do tempo de tratamento dos filmes de Sb_2S_3 com plasma de nitrogênio em função do grau de molhabilidade bem como da resposta de densidade de fotocorrente.

No que tange o procedimento experimental, inicialmente obtiveram-se os filmes de Sb_2S_3 por meio da eletrodeposição de Sb sobre FTO, sendo essa conduzida potenciostaticamente em $-1,14$ V e com densidade de carga de deposição de -500 mC cm^{-2} . O banho de deposição era constituído de

6,0 mmol L⁻¹ de K₂Sb₂(C₄H₂O₆)₂ dissolvidos em 0,1 mol L⁻¹ de KNa(C₄H₄O₆) em pH 6,0 (pH ajustado com H₂SO₄ diluído). Os filmes de Sb foram convertidos a Sb₂S₃ por meio de sulfurização a 300 °C por 3 h. Para esse propósito foi utilizado o mesmo sistema de sulfurização representado na FIGURA 3.3.

Uma vez sulfurizados, os filmes de Sb₂S₃ foram introduzidos em uma câmara geradora de plasma por radiofrequência (RF) (Zhengzhou CY-P2L-B) e o sistema foi então evacuado. Quando a pressão interna estabilizou-se em 30-35 Pa e ainda com a bomba ligada, N₂ (gás de trabalho) foi fornecido à câmara com vazão aproximada de 500 mL min⁻¹ e o plasma enfim foi acionado. O plasma de nitrogênio foi gerado utilizando uma fonte de RF com frequência de 13,56 MHz e potência de 80 W. Neste estudo, avaliou-se o tempo de exposição ao plasma, sendo estes 5, 10 e 15 s. As etapas envolvidas no preparo dos filmes para o desenvolvimento deste estudo estão apresentadas de forma resumida na FIGURA 3.4.

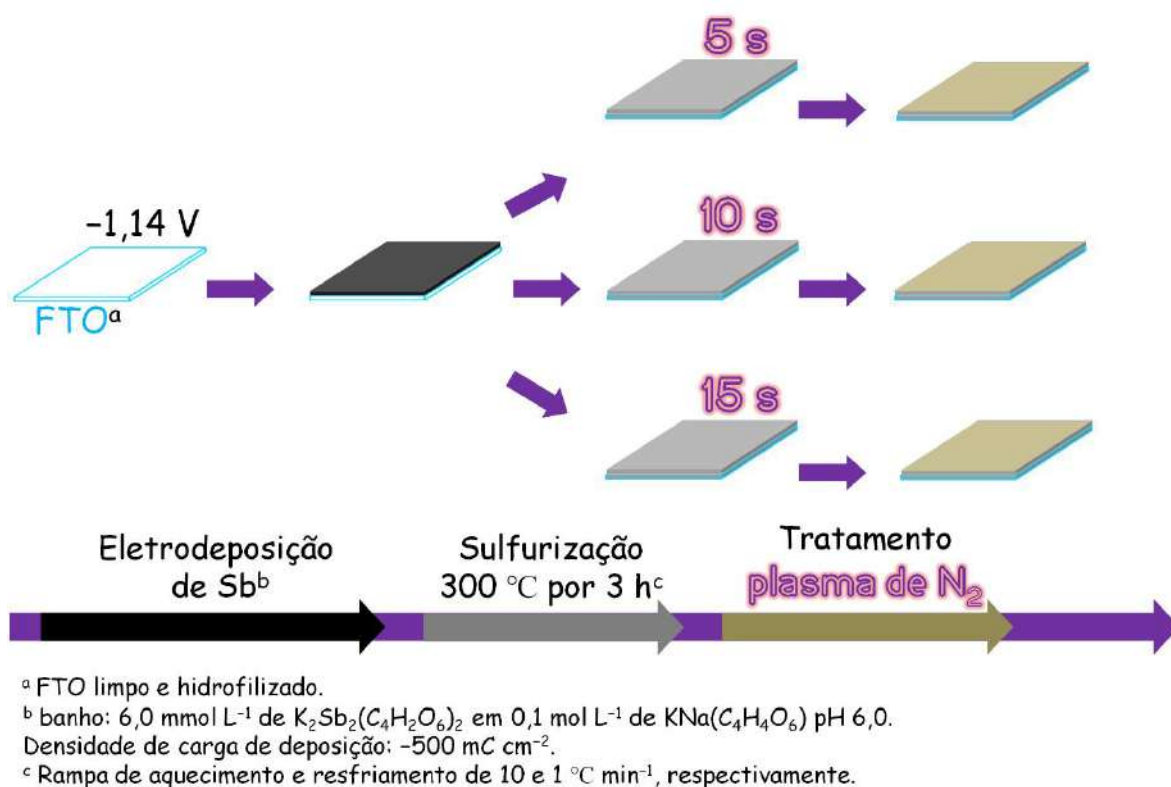


FIGURA 3.4 – Representação esquemática do preparo dos filmes para o estudo do efeito do plasma de nitrogênio.

O tempo ótimo de exposição ao plasma foi selecionado em função dos valores de densidade de fotocorrente obtidos para cada tempo avaliado.

3.2.5.2 – Fotoeletrodeposição do MoS_x sobre o filme de Sb₂S₃

A fotoeletrodeposição do MoS_x sobre os filmes de Sb₂S₃ teve como finalidade facilitar a ocorrência da RDH por meio do deslocamento do E_{onset} para valores menos negativos. Além disso, tínhamos em mente que a presença do MoS_x poderia melhorar a resposta de densidade de fotocorrente conforme já observado em outros estudos na literatura^{110,111}.

Os experimentos de fotoeletrodeposição foram realizados em uma célula eletroquímica de teflon com entrada para três eletrodos. As laterais da célula, onde havia incidência da luz, continham janelas de quartzo como indicado na FIGURA 3.5a. No que tange os eletrodos utilizados, o CE e o ER

são os mesmos já descritos na seção 3.2.2. O ET foram os filmes de Sb_2S_3 preparados sobre FTO (conforme descrito na seção 3.2.5.1) não tratados no plasma de nitrogênio e tratados no tempo de exposição otimizado. O banho de deposição continha $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de tetratiomolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) dissolvidos em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio (Na_2SO_4) em pH 5,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído). Antes de cada experimento de fotoeletrodeposição, o banho foi saturado com N_2 .

O processo de fotoeletrodeposição consistiu em imergir os filmes no banho de deposição e polarizá-los potenciostaticamente em $-0,35 \text{ V}$ na presença de luz proveniente de um simulador solar (Oriel[®] LCS-100[™]) com uma lâmpada de xenônio de 100 W e um filtro AM1.5G. Os filmes foram iluminados frontalmente com irradiância de 100 mW cm^{-2} , equivalente a um sol. Uma fotografia do sistema fotoeletroquímico usado é exposta na FIGURA 3.5b.

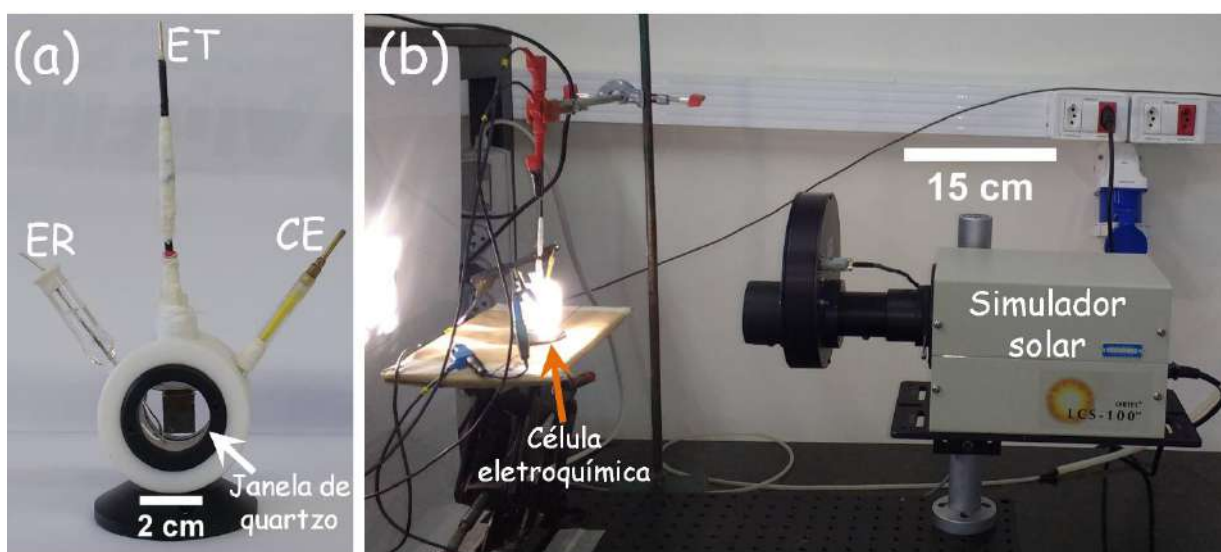


FIGURA 3.5 – Fotografias da (a) célula eletroquímica empregada nos ensaios fotoeletroquímicos e do (b) sistema fotoeletroquímico.

Neste estudo, avaliou-se o tempo de deposição, sendo estes 1, 10 e 20 min. Um resumo das etapas envolvidas na obtenção dos filmes para este estudo pode ser conferido na FIGURA 3.6.

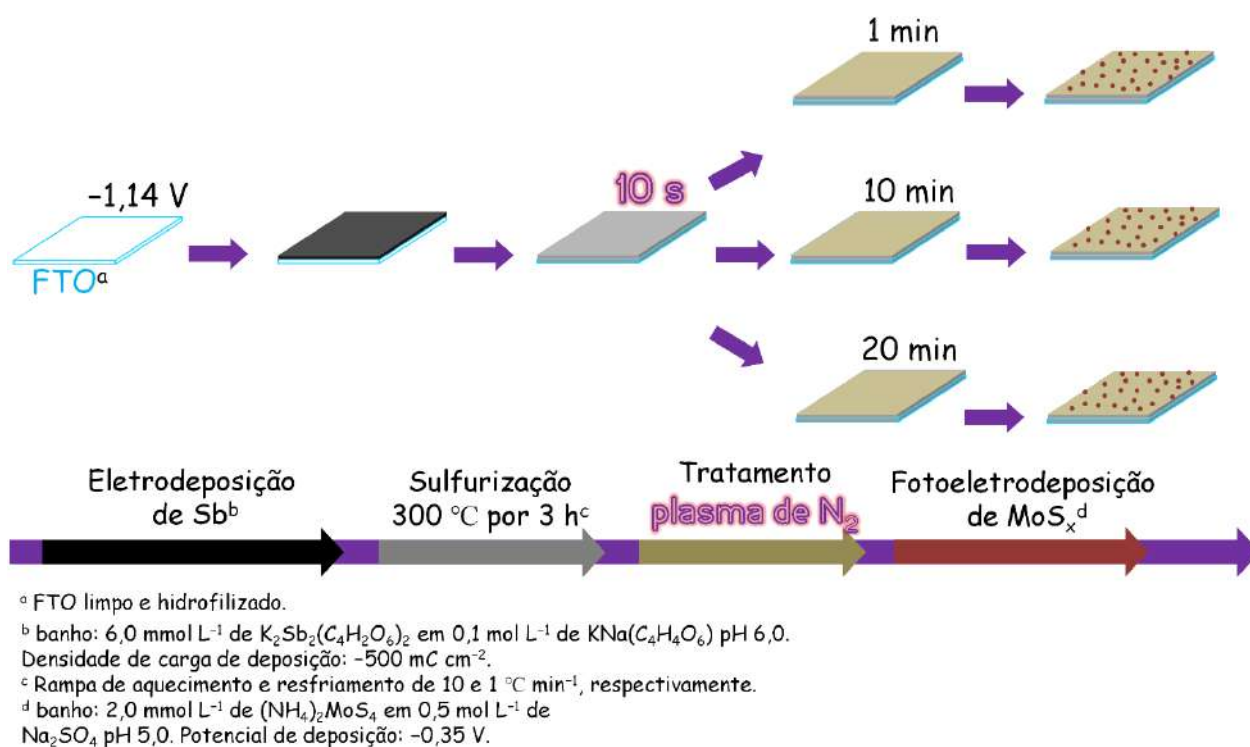


FIGURA 3.6 – Representação esquemática do preparo dos filmes para o estudo do efeito do MoS_x.

O tempo ótimo de deposição foi selecionado a partir dos ensaios da atividade fotoeletroquímica.

3.2.6 – Caracterização física e química dos filmes

A caracterização física dos filmes quanto à sua microestrutura foi realizada em um difratômetro de raios X (Shimadzu XRD-6000) com radiação de Cu K α que tinha um comprimento de onda de 1,54 Å. A radiação foi produzida com uma tensão elétrica de aceleração de 40 kV, a corrente do feixe foi de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de 0,20° min⁻¹ e operando com passo de 0,02°. A indexação das fases foi realizada por meio do *software* Crystallographica Search-Match versão 2, 1, 1, 1. De modo a complementar a análise microestrutural, utilizou-se um espectrômetro Raman (Bruker Senterra) tendo como fonte de excitação um laser com comprimento de onda de 532 nm e operando com potência de 5 mW. Cada

espectro foi obtido com resolução de $3\text{-}5\text{ cm}^{-1}$ e tempo de integração de 5 s. A análise morfológica foi conduzida em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (portando canhão de emissão de campo) (Zeiss Supra™ 35) operando a 5,00 kV e com detector in-lens.

Com relação à composição química dos filmes, empregou-se um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (portando canhão de emissão de campo) (Philips XL-30) com detector de energia dispersiva de raios X (Bruker XFlash 6|60). Análises químicas adicionais foram realizadas em um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X (Scienta Omicron ESCA⁺) com fonte de excitação de Al K α (1486,7 eV). Os espectros de alta resolução foram registrados com passo de 0,05 eV. Visando corrigir possíveis deslocamento dos picos que se dá devido ao acúmulo de cargas, os espectros foram calibrados utilizando a energia de ligação em 284,8 eV do pico adventício do C 1s. Para a deconvolução dos espectros de alta resolução dos elementos, utilizou-se como função de linha de base a U 2 Tougaard. A função da forma das curvas empregada foi a convolução de uma função Lorentziana simétrica com uma Gaussiana, sendo essas representadas genericamente pela EQUAÇÃO 3.2.

$$LA(a, m) = LA(a, a, m) \quad 3.2$$

em que a é o termo de contribuição Lorentziana e m é a largura da Gaussiana.

De modo a obter o melhor ajuste dos espectros de alta resolução, o termo a das componentes apresentou valores variando entre $0,60 \leq a \leq 11$ enquanto que para o m o intervalo de variação foi $90 \leq m \leq 500$, respectivamente. Para cada nível, ajustou-se também a energia de separação *spin*-órbita dos dubletos bem como a intensidade relativa (razão entre as áreas) das componentes dos dubletos. Em termos de valores numéricos, a energia de separação *spin*-órbita dos níveis Sb 3d, Mo 3d e S 2p foi 9,34-9,41, 3,0-3,1 e 1,00-1,37 eV, respectivamente. Enquanto que a razão das áreas dos dubletos

$3d_{3/2}:3d_{5/2}$ e $2p_{1/2}:2p_{3/2}$ foi igual a $2/3$ e $1/2$, respectivamente. Empregou-se como figura de mérito no ajuste dos espectros o desvio padrão residual próximo de um (1,0). O *software* utilizado para o tratamento dos dados foi o CasaXPS versão 2.3.19PR1.0.

As medidas de ângulo de contato estático da água basearam-se no método da gota séssil e as análises foram realizadas em um goniômetro (Raméhart modelo 260 F4 series). O *software* DROPimage advanced (Raméhart instrument co.) foi usado para as medições de ângulo de contato.

As estimativas de energias do E_g óptico foram realizadas em um espectrofotômetro ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-Vis-IVP) (Varian Cary 5) no modo refletância difusa.

3.2.7 – Estudo da atividade fotoeletroquímica

O estudo fotoeletroquímico teve como finalidade avaliar a atividade fotocatalítica dos filmes para a produção de H_2 a partir da fotoeletrólise da água. O principal parâmetro avaliado neste estudo foi a resposta de densidade de fotocorrente catódica observada para a RDH.

O sistema fotoeletroquímico empregado encontra-se descrito na seção 3.2.5.2 e os experimentos de densidade de fotocorrente basearam-se na obtenção de voltametrias lineares na ausência e presença de iluminação proveniente do simulador solar. Esses ensaios foram realizados a 50 mV s^{-1} e varrendo-se do E_{ca} até $-0,40 \text{ V}$, porém para alguns casos o potencial final foi de $-0,50 \text{ V}$. Todos os eletrodos foram iluminados frontalmente.

Visando estudar a dinâmica dos portadores por meio do perfil de densidade de fotocorrente dos transientes, medidas cronoamperométricas na presença de iluminação pulsada foram obtidas polarizando-se os filmes no potencial correspondente à RDH em determinado pH. O potencial em função do pH, pode ser calculado a partir da EQUAÇÃO 3.3.

$$E(\text{vs. Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,059\text{pH} - E(\text{Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}) \quad 3.3$$

na qual $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ é o potencial padrão do eletrodo de hidrogênio (EPH; 0,00 V vs. EPH em qualquer temperatura) e $E(\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{KCl sat.})})$ é o potencial do eletrodo de referência (0,1976 V vs. EPH a 25 °C)⁸².

Estudos adicionais utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados para determinar a R_{tc} na interface semicondutor|eletrólito. Os experimentos foram realizados na presença de luz e com os filmes polarizados no potencial correspondente à RDH. Os espectros de impedância foram obtidos no intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz a uma amplitude de 10 mV. A modelagem dos espectros para um modelo de circuito elétrico equivalente foi realizada por meio do *software* ZView versão 3.1c.

Analises de Mott-Schottky foram conduzidas para a determinação do potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de semicondutor. Os ensaios foram feitos aplicando um sinal de excitação senoidal de 10 mV e com frequência de 1,0 kHz, sendo essa a mais utilizada na literatura para o Sb_2S_3 ^{32,40,68}. A faixa de potencial explorada foi do E_{ca} até -0,20 V, porém para alguns casos varreu-se até -0,32 V, e o tempo de equilíbrio foi de 1 min antes de cada potencial aplicado.

Os ensaios fotoeletroquímicos para o estudo do efeito do potencial de deposição dos filmes de SnSb sulfurizados foram realizados em 0,5 mol L⁻¹ de Na_2SO_4 em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído) contendo 1,0 mmol L⁻¹ de 4-nitrofenol (espécie captadora de elétrons). Enquanto que para o estudo do efeito do plasma, os experimentos fotoeletroquímicos foram realizados apenas em 0,5 mol L⁻¹ de Na_2SO_4 em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído). Os experimentos para os filmes de Sb_2S_3 modificados com o MoS_x foram feitos em 1,0 mol L⁻¹ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado), pois o MoS_x é mais eletroativo para a RDH em pH 0 ou 1⁸¹. Antes de cada experimento, o eletrólito foi saturado com N_2 .

CAPÍTULO 4

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente será apresentado o estudo voltamétrico do processo de deposição das espécies puras e codepositadas para definir os potenciais de deposição dos filmes de SnSb. Em seguida será avaliado o efeito do potencial de deposição na atividade fotoeletroquímica dos filmes de SnSb sulfurizados. Posteriormente avaliar-se-á a influência do tratamento dos filmes de Sb_2S_3 com plasma de nitrogênio nas propriedades físicas, químicas e fotoeletroquímicas. Por fim será abordado o estudo da atividade fotoeletrocatalítica dos filmes de Sb_2S_3 modificados com o MoS_x .

4.1 – Comportamento eletroquímico

Os perfis voltamétricos sobre FTO das soluções de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SnCl_2 , $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$, da mistura de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SnCl_2 + $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$ e do eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ em pH 6,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído), estão representados na FIGURA 4.1.

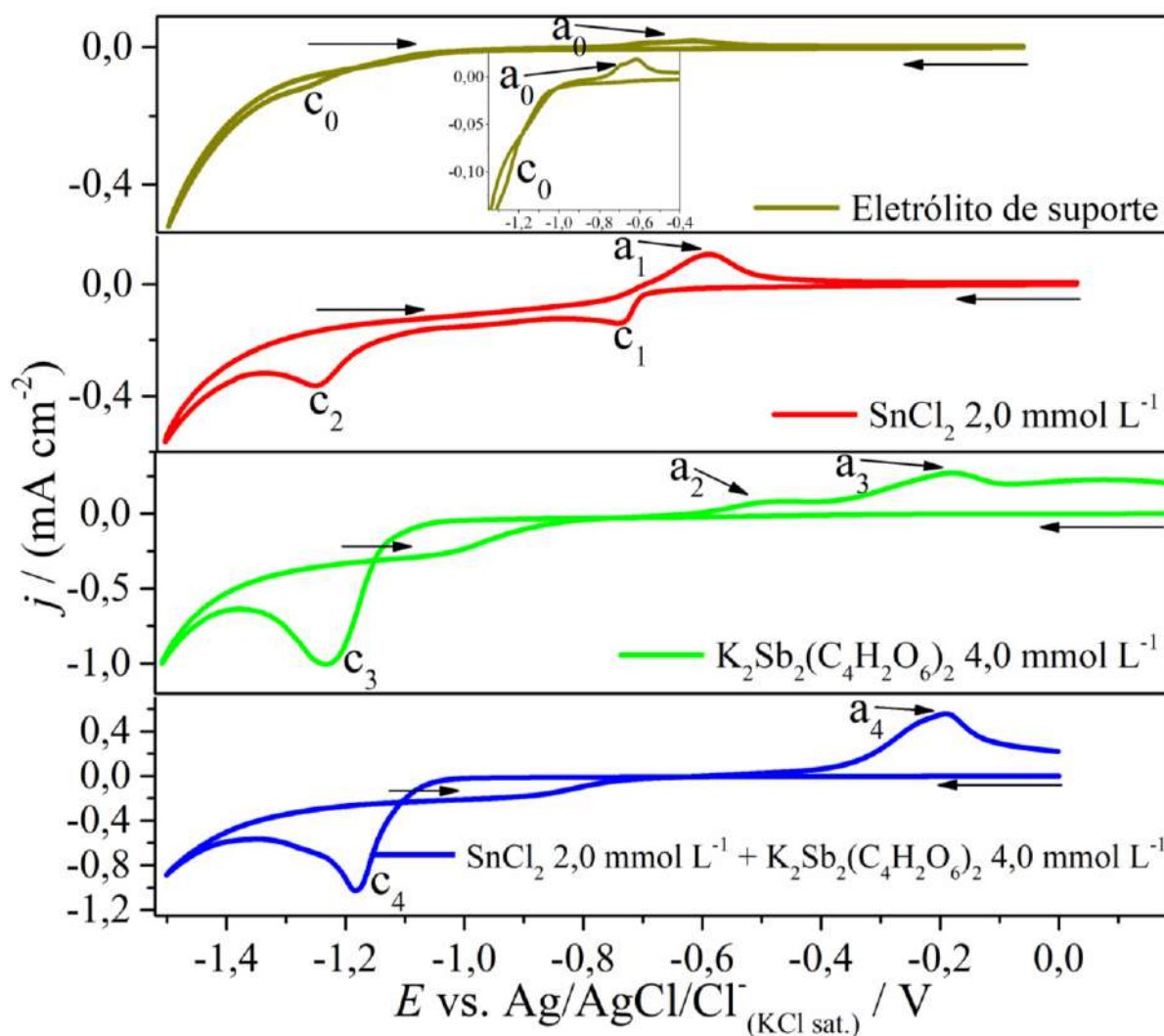
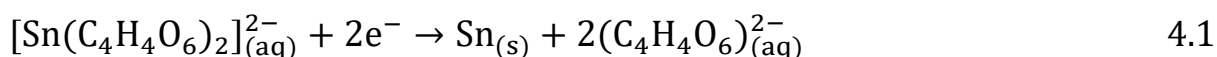


FIGURA 4.1 – Voltamogramas cíclicos sobre FTO a 20 mV s^{-1} dos banhos de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SnCl_2 , $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$ e a mistura $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SnCl_2 + $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$. O eletrólito de suporte foi $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ em pH 6,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído). Todos os voltamogramas foram obtidos à temperatura ambiente.

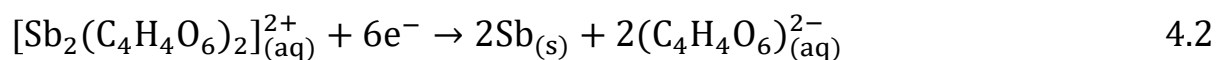
A partir da FIGURA, 4.1, o voltamograma do FTO no eletrólito de suporte apresentou o pico catódico c_0 e o anódico a_0 atribuídos ao processo de redução e oxidação, respectivamente, do SnO_2 presente no substrato. No perfil voltamétrico referente ao banho de SnCl_2 , observou-se dois picos catódicos, c_1 e c_2 em ca. $-0,74$ e $-1,25 \text{ V}$, respectivamente. Segundo alguns estudos, a ocorrência dos dois picos pode estar associado com a presença de íons estanosos

(Sn^{2+}) não complexados e complexados com o tartarato^{112,113}, o qual foi usado como complexante e eletrólito de suporte. Acredita-se que os íons de Sn^{2+} não complexados possam estar presentes como cátions de hidróxidos de Sn^{2+} ($\text{Sn}_x(\text{OH})_y^{z+}$), os quais podem ser formados a partir de reações de hidrólises¹¹⁴. Em relação aos íons de Sn^{2+} complexados, vale primeiramente destacar que o ânion tartarato ($(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)^{2-}$) é a espécie predominante em pH 6¹¹², sendo esse o pH do eletrólito. Desse modo, acreditamos que os íons de Sn^{2+} que estão complexados estão presentes provavelmente na forma do complexo $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$. Com base nessas informações, o pico c_1 com potencial menos negativo é atribuído à redução do $\text{Sn}_x(\text{OH})_y^{z+}$ a Sn e o pico c_2 com potencial mais negativo é atribuído à redução do complexo estano, $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$, (vide EQUAÇÃO 4.1).



Na varredura reversa, em direção a potenciais mais positivos, um pico anódico a_1 é observado em ca. $-0,60$ V, e é atribuído ao processo de oxidação de Sn para Sn^{2+} .

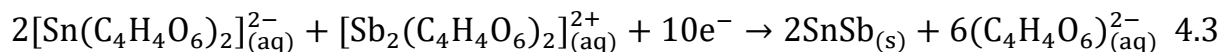
O voltamograma para o banho de $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$ apresentou apenas um pico catódico, c_3 em ca. $-1,23$ V, que está relacionado à reação de redução das espécies $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2+}$ ¹¹⁵, como indicado na EQUAÇÃO 4.2.



A varredura na direção inversa mostra os processos de dissolução indicados pelos picos a_2 (ca. $-0,50$ V) e a_3 (ca. $-0,18$ V). Tais picos podem ser atribuídos à oxidação de Sb a Sb^{3+} , pico a_2 , seguido pela oxidação de Sb^{3+} a Sb^{5+} , a_3 ¹¹⁶.

Finalmente, para o banho contendo a mistura de $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$, apenas um pico catódico c_4 (ca. $-1,18$ V) foi observado. Tal

pico foi atribuído à redução simultânea de $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$ e $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2+}$ para formar o composto binário SnSb, como indicado pela EQUAÇÃO 4.3.



Não foi observado o pico referente ao processo de redução $\text{Sn}_x(\text{OH})_y^{z+}/\text{Sn}$, o que indica que provavelmente a espécie $\text{Sn}_x(\text{OH})_y^{z+}$ não foi formada no banho. A ausência dessa espécie em solução pode estar relacionada com uma competição de formação das espécies $\text{Sn}_x(\text{OH})_y^{z+}$ e $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$ quando da presença do $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$. Acreditamos que a condição onde os dois sais estão presentes (SnCl_2 e $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$) favoreça a formação apenas do complexo estanoso ($[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$) em comparação com a espécie $\text{Sn}_x(\text{OH})_y^{z+}$.

Ainda sobre o banho contendo a mistura de $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$, ao varrer na direção inversa, notou-se o pico a_4 (ca. $-0,19$ V) o qual indica o processo de dissolução anódica do filme SnSb formado na varredura direta. Observa-se também que a posição, altura e potencial do pico de dissolução no banho binário são diferentes dos obtidos para os banhos individuais. Esse tipo de comportamento é indicativo que uma espécie diferente foi depositada quando se tem a mistura, a qual pode estar associada a um composto de SnSb. Além disso, os voltamogramas dos banhos $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$ e da mistura de $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$ apresentaram cruzamentos das curvas de corrente direta e inversa em ca. $-1,15$ e $-1,11$ V, respectivamente, o que indica a ocorrência do processo de nucleação e crescimento¹¹⁷.

Comparando o potencial de deposição dos dois elementos, observa-se que ambos são muito próximos, ou seja, $E([\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}/\text{Sn}) \cong E([\text{Sb}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2+}/\text{Sb})$, o que significa que o processo de redução das duas espécies ocorre concomitantemente. Entretanto, para o potencial do primeiro pico catódico (c_1), referente à redução do $\text{Sn}_x(\text{OH})_y^{z+}$, o potencial do processo de redução do $\text{Sn}_x(\text{OH})_y^{z+}/\text{Sn}$ é muito mais positivo do que o do

$[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2+}/\text{Sb}$, o que implica que a redução do $\text{Sn}_x(\text{OH})_y^{z+}$ ocorre primeiro e em seguida a redução da espécie $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2+}$.

De acordo com o estudo voltamétrico apresentado, os potenciais selecionados para eletrodepositar os filmes foram $-1,07$, $-1,14$ e $-1,18$ V. O primeiro potencial escolhido corresponde à região do início do aumento da densidade de corrente catódica referente ao processo de redução dos íons. Nesse ponto considera-se que o processo de eletrodeposição é controlado por um processo de ativação. Já o segundo potencial representa o potencial de meia onda e está associado a um processo de eletrodeposição regido por ativação e difusão. O último potencial selecionado é na região do potencial de pico e está relacionado a um processo de eletrodeposição controlado apenas pela difusão das espécies eletroativas. No que tange à densidade de carga de deposição, todos os filmes foram depositados com densidade de carga de corte de -332 mC cm^{-2} sobre FTO. Decidiu-se depositar os filmes com essa densidade de carga de deposição, pois esse valor correspondeu a um filme com espessura de ca. 120 nm e tal espessura é relatada na literatura para filmes à base de Sn-Sb-S^{107,118}.

A fim de melhorar o grau de cristalinidade e obter as fases Sn-S e Sb-S, os filmes eletrodepositados de SnSb em diferentes potenciais de deposição foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera de S sublimado a 300 °C por 3 h. Os filmes obtidos em diferentes potenciais foram caracterizados em termos de suas propriedades físicas, química e óptica antes e após sulfurização. O estudo da caracterização teve como finalidade avaliar o efeito do potencial de deposição na microestrutura, morfologia e propriedades optoeletrônicas dos filmes. Além disso, a fotoeletroatividade dos filmes sulfurizados foi também investigada.

4.2 – Efeito do potencial de deposição na fotoeletroatividade dos filmes de SnS/Sb₂S₃

4.2.1 – Caracterização física e química

Inicialmente os filmes de SnSb obtidos em diferentes potenciais e não sulfurizados foram caracterizados fisicamente com base na sua microestrutura. Para tal fim, análises de difração de raios X (DRX) foram conduzidas e os resultados são apresentados na FIGURA 4.2.

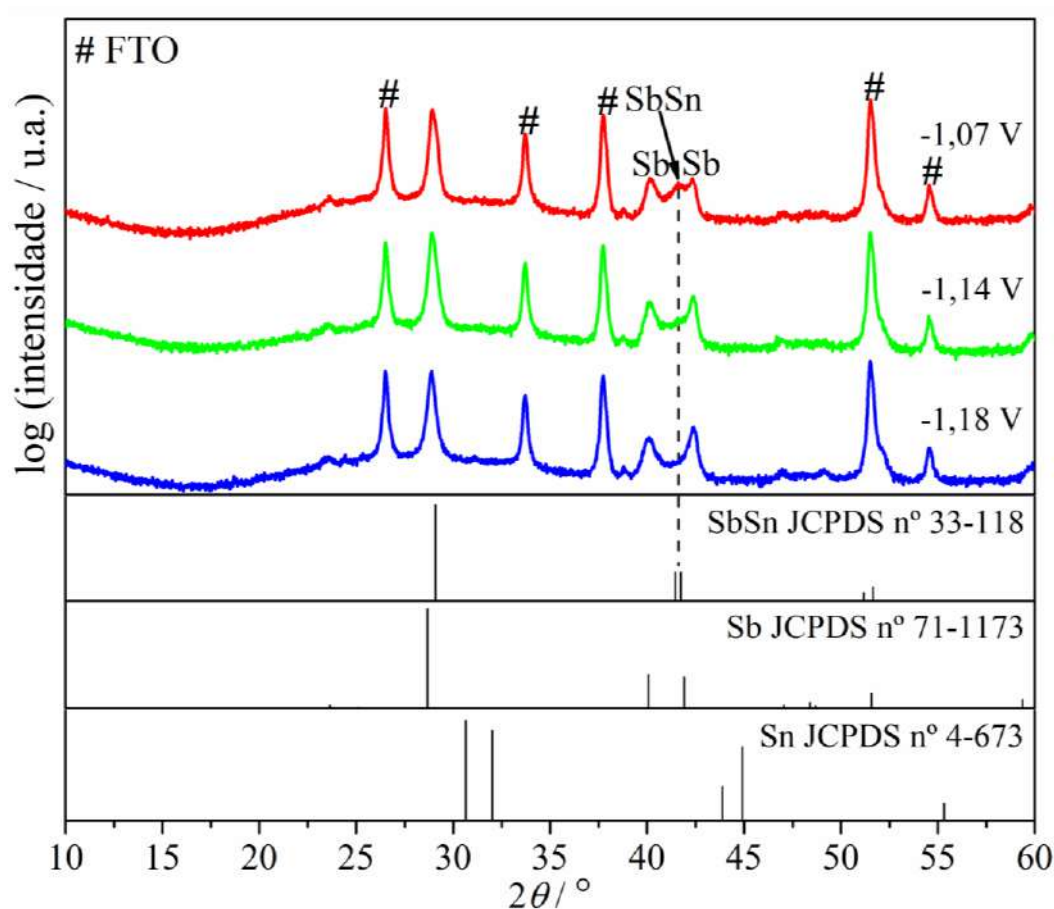


FIGURA 4.2 – Difratoogramas de DRX dos filmes de SbSn não sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição. Os picos de difração designados com “#” são atribuídos ao substrato de FTO.

Com base na FIGURA 4.2, todos os filmes eletrodepositados apresentaram picos de difração, indicando assim que o material obtido é de

natureza cristalina. No que se referem à indexação dos picos de difração, todos os filmes apresentaram um pico intenso em aproximadamente 29° . Esse pico pode estar associado com a fase SbSn (JCPDS nº 33-118, sistema cristalino romboédrico¹¹⁹) e Sb (JCPDS nº 71-1173, sistema cristalino romboédrico¹²⁰). Os filmes apresentaram picos de menor intensidade em $40,1$ e $42,4^\circ$ indexados à fase Sb e o pico em $41,6^\circ$ foi indexado à fase SbSn. Os difratogramas não apresentaram picos de difração associados com a fase Sn.

Os resultados também sugerem que, à medida que o potencial de deposição atinge valores mais negativos, o filme tende a se tornar mais rico em Sb, conforme observado pela diminuição do pico em $41,6^\circ$ (destacado com uma linha vertical tracejada).

Análise adicional da microestrutura do material eletrodepositado foi conduzida por espectroscopia Raman e os resultados obtidos estão expostos na FIGURA 4.3.

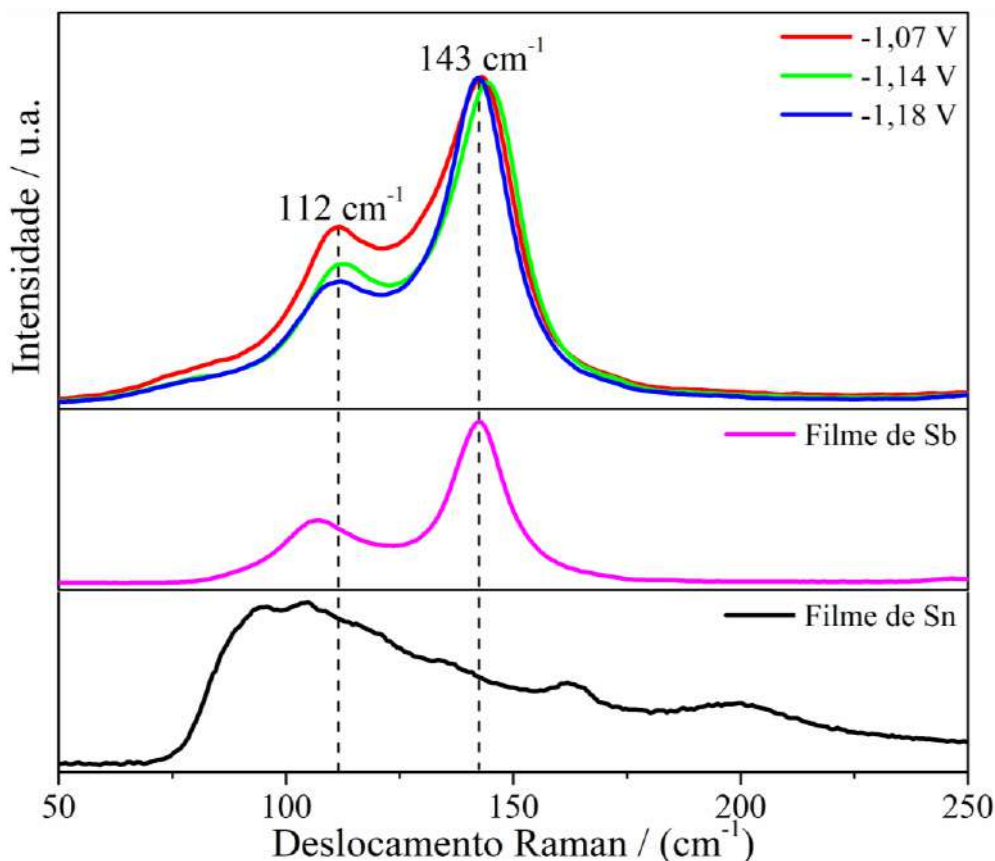


FIGURA 4.3 – Espectros Raman dos filmes de SbSn não sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição.

Como visto na FIGURA 4.3, os espectros de todos os filmes eletrodepositados possuíram duas bandas centradas em 112 e 143 cm^{-1} ; essas bandas podem ser atribuídas às fases $\text{Sb}^{121,122}$ e SbSn^{123} . Embora a posição das bandas dessas duas fases se sobreponha, os filmes eletrodepositados provavelmente possuem as duas fases (SbSn e Sb) como observado nos dados de DRX (vide FIGURA 4.2). Evidência adicional da ocorrência dessas duas fases baseou-se na existência das fases Sn-S e Sb-S originadas após a sulfurização dos filmes eletrodepositados.

A constatação dessas fases para os filmes sulfurizados se deu por meio das análises de DRX (vide FIGURA 4.4).

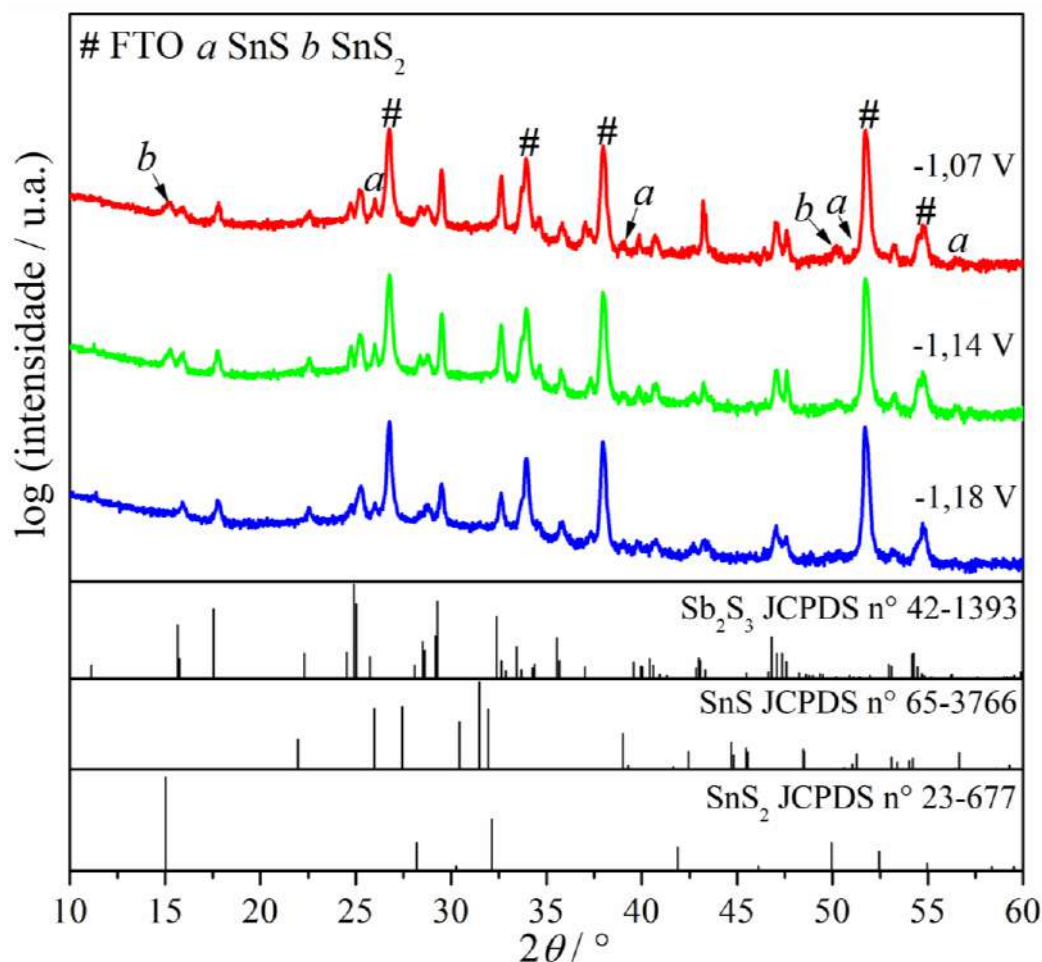


FIGURA 4.4 – Difratoogramas de DRX dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição. Os picos de difração designados com “#” são atribuídos ao substrato de FTO.

A partir da FIGURA 4.4, a maioria dos picos de difração dos filmes sulfurizados foram indexados à fase Sb₂S₃ (JCPDS n° 42-1393¹²⁴), sendo essa pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico. Além disso, todos os filmes sulfurizados apresentaram também alguns picos de difração (designados com “a”) em 26,0, 39,1, 51,2 e 56,6° que foram indexados à fase SnS (JCPDS n° 65-3766, sistema cristalino ortorrômbico¹²⁵). Os filmes sulfurizados obtidos em -1,07 e -1,14 V apresentaram picos de difração adicionais (identificados com “b”) em 15,1 e 50,1°. Esses picos foram indexados à fase SnS₂ (JCPDS n° 23-677, sistema cristalino trigonal¹²⁶).

Os filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição também foram caracterizados por espectroscopia Raman (vide FIGURA 4.5).

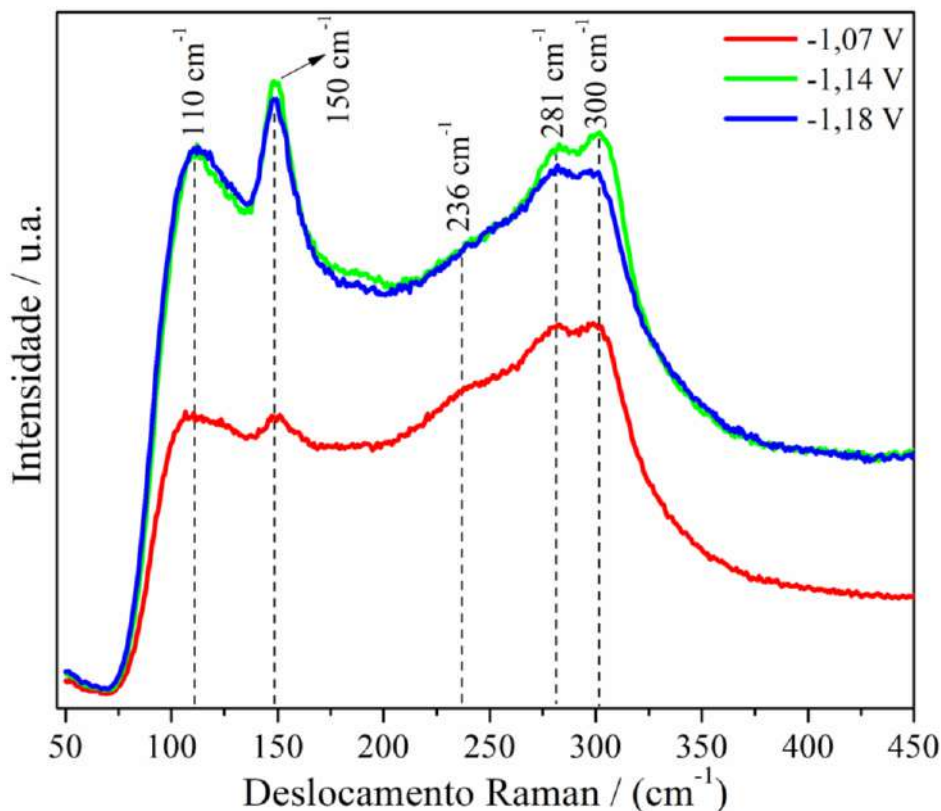


FIGURA 4.5 – Espectros Raman dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição.

Com base na FIGURA 4.5, os espectros de todos os filmes apresentaram bandas em 281 e 300 cm^{-1} relacionadas aos modos de vibração A_g e B_{1g} , respectivamente, da fase Sb_2S_3 ⁵⁷. Essas bandas são atribuídas às vibrações dos estiramentos antissimétricos $\nu_a(\text{Sb-S})$ ⁵⁷. Outra banda relacionada à fase Sb_2S_3 foi detectada em torno de 150 cm^{-1} e foi atribuída à vibração das ligações Sb-Sb das unidades estruturais $\text{S}_2\text{Sb-SbS}_2$ ¹²⁷. Os espectros também apresentaram bandas em 110 e 236 cm^{-1} , ambos com modo de vibração A_g e atribuídos à fase SnS ^{128,129}. A fase SnS_2 possui uma banda principal em 310 cm^{-1} com modo correspondente A_{1g} ¹³⁰, porém essa banda não foi detectada nos espectros obtidos.

Isso indica que o SnS₂ (detectado no DRX da FIGURA 4.4) deve estar presente como uma fase minoritária. Além disso, fases secundárias de óxidos não foram observadas.

A caracterização óptica dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição baseou-se em estimar os valores de energia da largura da banda proibida, mais conhecida como E_g óptico. A estimativa dos valores de E_g óptico foi determinada por meio da equação de Tauc¹³¹, vide EQUAÇÃO 4.4.

$$(\alpha h\nu)^n = c(h\nu - E_g) \quad 4.4$$

em que h é a constante de Planck ($6,23 \times 10^{-34}$ J s⁻¹); ν é a frequência de um fóton; n indica o mecanismo de transição eletrônica entre as bandas de um semicondutor, podendo assumir os valores 2, 1/2, 2/3 ou 1/3 para uma transição eletrônica direta (permitida), indireta (permitida), direta (proibida) e indireta (proibida), respectivamente; c é uma constante característica do semicondutor e α é o coeficiente de absorção¹³¹.

O α pode ser expresso pela equação, ou modelo, de transferência radiativa de Kubelka-Munk¹³¹, vide EQUAÇÃO 4.5.

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad 4.5$$

em que $f(R)$ é a função de Kubelka-Munk; R é a refletância difusa absoluta para um determinado valor de $h\nu$ e s é o coeficiente de dispersão¹³¹.

Visando construir os gráficos de Tauc, $(\alpha h\nu)^n$ vs. $h\nu$, considerou-se que s era independente do comprimento de onda. Dessa forma, $f(R)$ é proporcional a α e assim os gráficos de Tauc puderam ser construídos substituindo α por $f(R)$.

Os gráficos de Tauc para uma transição indireta (permitida) dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais estão apresentados na FIGURA 4.6.

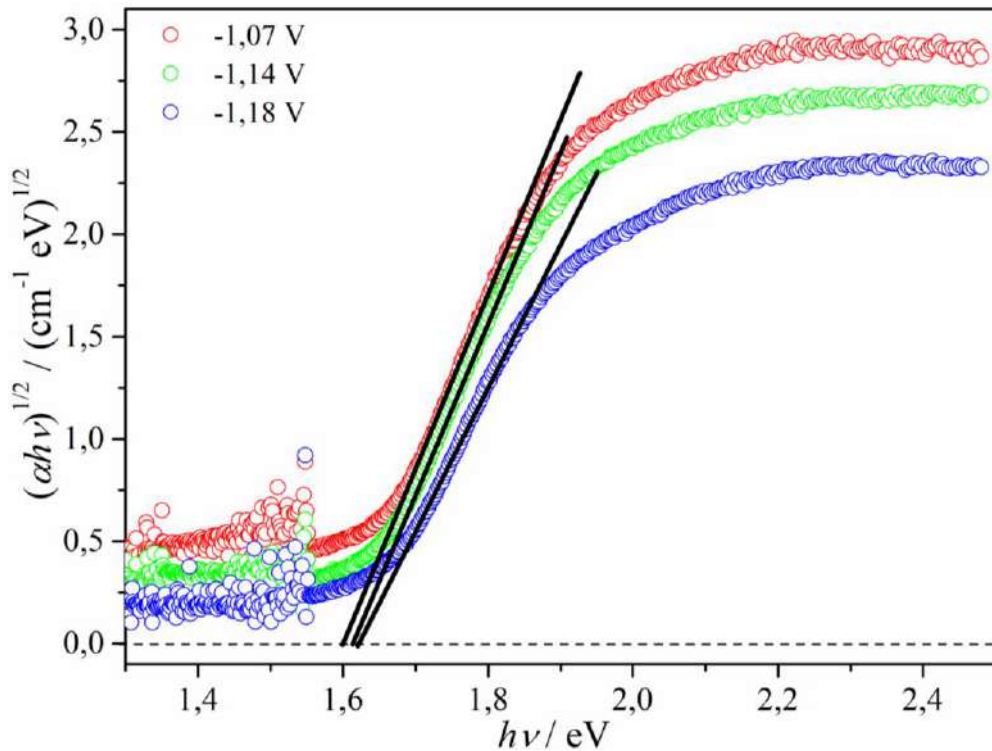


FIGURA 4.6 – Gráficos de Tauc dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição.

As estimativas dos valores de E_g óptico foram obtidas extrapolando-se a porção linear das curvas de Tauc da FIGURA 4.6 até onde interceptava a linha de base, curva tracejada. Os valores obtidos para uma transição indireta (permitida) estão listados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 – Valores de E_g óptico dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição.

Amostra	E_g^a / eV
-1,07 V	$1,61 \pm 0,06$
-1,14 V	$1,65 \pm 0,01$
-1,18 V	$1,60 \pm 0,04$

^atransição eletrônica indireta (permitida).

Os valores apresentados na TABELA 4.1 estão de acordo com o valor relatado na literatura para o Sb_2S_3 ³⁶, o que corrobora com os dados de DRX (vide FIGURA 4.4) e Raman (vide FIGURA 4.5) sobre a ocorrência dessa fase. Não foi observado o E_g óptico indireto (permitido) em 1,1 eV da fase SnS¹³² e isso pode estar relacionado à baixa sensibilidade da técnica empregada (espectroscopia no UV-Vis-IVP operando no modo refletância difusa) bem como à disposição espacial da fase SnS em relação ao Sb_2S_3 . Conforme será discutido adiante na imagem de secção transversal (vide FIGURA 4.12), o SnS se encontra sob o Sb_2S_3 , o que dificulta a detecção do sinal de E_g do SnS. Além disso, o Sb_2S_3 se apresenta mais espesso ($1,9 \pm 0,19 \mu\text{m}$) em relação ao SnS ($0,576 \pm 0,055 \mu\text{m}$), isso implica que toda a radiação incidente é praticamente absorvida pela camada superior (Sb_2S_3) e como resultado, apenas o E_g do Sb_2S_3 é observado.

A caracterização morfológica antes e após sulfurização dos filmes de SbSn obtidos em diferentes potenciais de deposição fundamentou-se na obtenção de micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as quais são apresentadas na FIGURA 4.7. Para fins de comparação, uma micrografia do substrato (FTO) é apresentada na FIGURA A2 no APÊNDICE A.

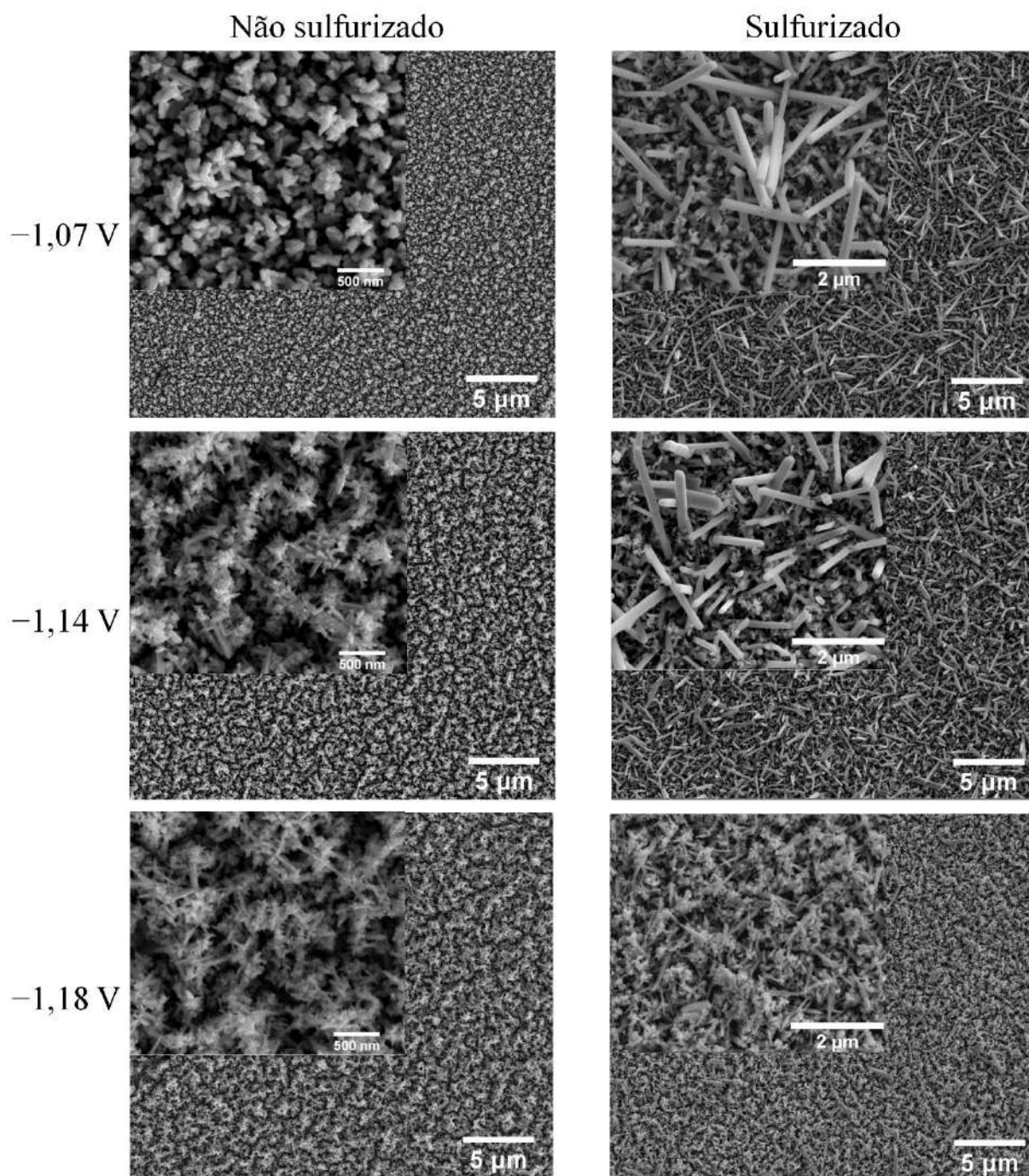


FIGURA 4.7 – Micrografias de MEV antes e após sulfurização dos filmes de SbSn obtidos em diferentes potenciais de deposição.

Baseado na FIGURA 4.7, as partículas presentes no filme não sulfurizado eletrodepositado em $-1,07\text{ V}$, não apresentaram estruturas com morfologia bem definida. Notou-se ainda que tais partículas estavam distribuídas homogeneamente ao longo de todo o filme. Os filmes não

sulfurizados e eletrodepositados em $-1,14$ e $-1,18$ V apresentaram estruturas do tipo dendrítica com distribuição homogênea em toda a extensão dos filmes.

Uma vez submetido ao processo de sulfurização, a morfologia desses filmes mudou drasticamente. Os filmes eletrodepositados em $-1,07$ e $-1,14$ V apresentaram a formação de estruturas do tipo bastão que aparentemente cresceram aleatoriamente em toda a superfície dos filmes. Os bastões presentes nos filmes obtidos em $-1,07$ e $-1,14$ V tinham largura média de 166 ± 15 e 151 ± 23 nm, respectivamente. Além dos bastões, os filmes obtidos em $-1,07$ e $-1,14$ V apresentaram uma segunda estrutura com morfologia semelhante a “flocos de milho”. O filme sulfurizado obtido em $-1,18$ V apresentou estruturas do tipo “agulha” e “flocos de milho” distribuídas em toda a superfície do filme. A ausência da formação de bastões para esse filme pode estar associada com a deficiência de Sn no filme conforme observado na FIGURA 4.2. Acreditamos que a presença do Sn induz o crescimento de estruturas do tipo bastões. Mais informações sobre essa hipótese podem ser conferidas no final da discussão da FIGURA 4.17.

Por fim, avaliou-se a atividade fotoeletroquímica dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição.

4.2.2 – Estudo da fotoeletroatividade dos filmes sulfurizados

Os ensaios fotoeletroquímicos basearam-se em medidas cronoamperométricas polarizadas em $-0,32$ V (potencial correspondente à RDH em pH 2,0) em meio de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído) e contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol. O 4-nitrofenol (espécie captadora de elétrons) foi adicionada no eletrólito a fim de minimizar os processos de recombinação superficial e a fotodegradação dos filmes. Nos experimentos de fotoeletroatividade, os filmes sulfurizados foram frontalmente submetidos à iluminação pulsada e os resultados se encontram na FIGURA 4.8.

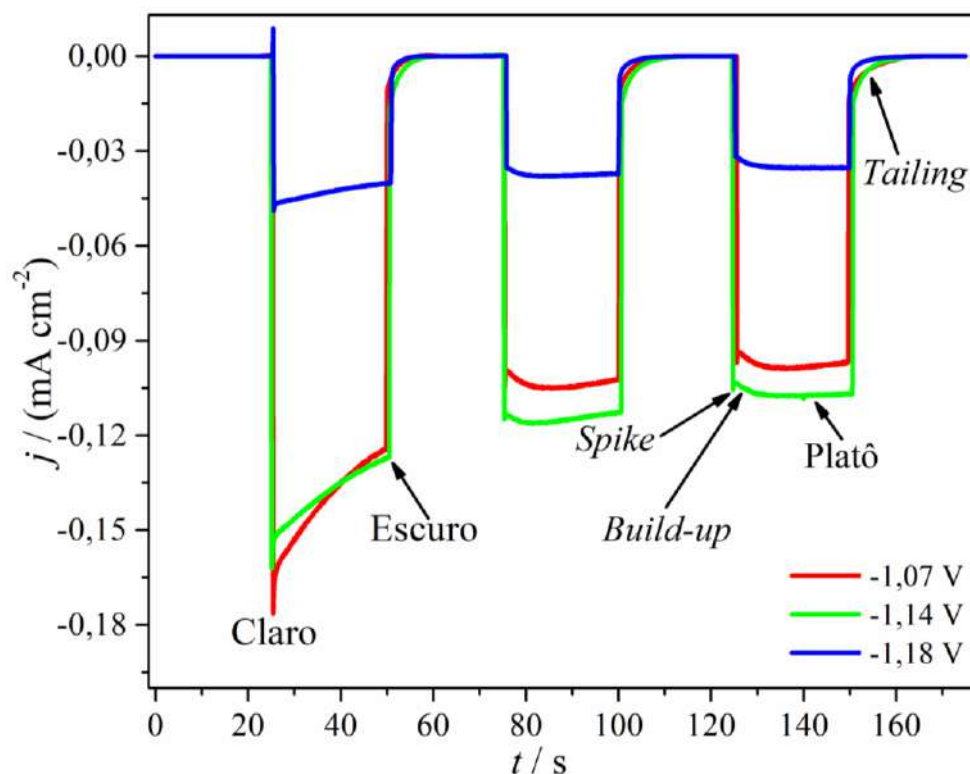


FIGURA 4.8 – Densidade de fotocorrente dos transientes em $-0,32$ V dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2} .

Observa-se a partir da FIGURA 4.8 que todos os filmes sulfurizados apresentaram densidade de fotocorrente catódica, indicando assim que esses materiais são semicondutores do tipo p. Essa densidade de fotocorrente é atribuída à redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol¹³³, como demonstrado na FIGURA 4.9, pelos e_{BC}^- dos filmes sulfurizados.

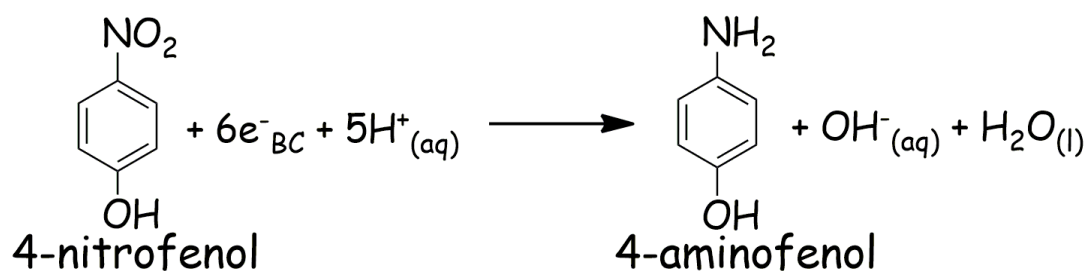


FIGURA 4.9 – Reação de fotoeletrorredução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Fonte: adaptado de DEVI e MANDAL¹³³.

Em relação ao perfil de densidade de fotocorrente dos transientes da FIGURA 4.8, nota-se na presença de iluminação (claro) um aumento brusco da densidade de fotocorrente seguido de um decaimento exponencial. Esse perfil denominado de *spike* está associado com a recombinação do par elétron-buraco na superfície do material semiconductor¹³⁴. Tal comportamento foi observado para todas as amostras. Observa-se também para todos os filmes que após os *spikes* houve um aumento gradual da densidade de fotocorrente, denominado de *build-up*, antes de atingir o platô. A ocorrência do *build-up* indica que antes que o sistema atinja o estado estacionário, região de platô, é necessário à ocupação dos estados de superfícies presentes no E_g pelos portadores fotogerados¹³⁴. Nota-se também para todos os filmes que o perfil do primeiro ciclo claro/escuro é diferente do segundo e do terceiro e isso pode estar relacionado com a ocorrência de defeitos superficiais ou estados de superfície originado do processo de fotocorrosão inicial. Tem-se ainda que a densidade de fotocorrente do platô sofreu um ligeiro decaimento ao longo do tempo e isso pode estar relacionado também com a ocorrência de fotocorrosão.

Ainda sobre a FIGURA 4.8, uma vez que a luz foi desligada (escuro), observou-se um decaimento exponencial ou *tailing* mais lento da densidade de corrente para os filmes sulfurizados obtidos em $-1,07$ e $-1,14$ V em comparação com o filme sulfurizado obtido em $-1,18$ V. O decaimento mais lento para esses filmes é um indicativo da existência de portadores aprisionados

com tempo de vida mais longo, sendo isso um fator positivo para uma aplicação tecnológica, e.g., CFEs¹³⁵.

Os valores de densidade de fotocorrente em $-0,32$ V obtidos no platô para cada potencial de deposição são dados na FIGURA 4.10.

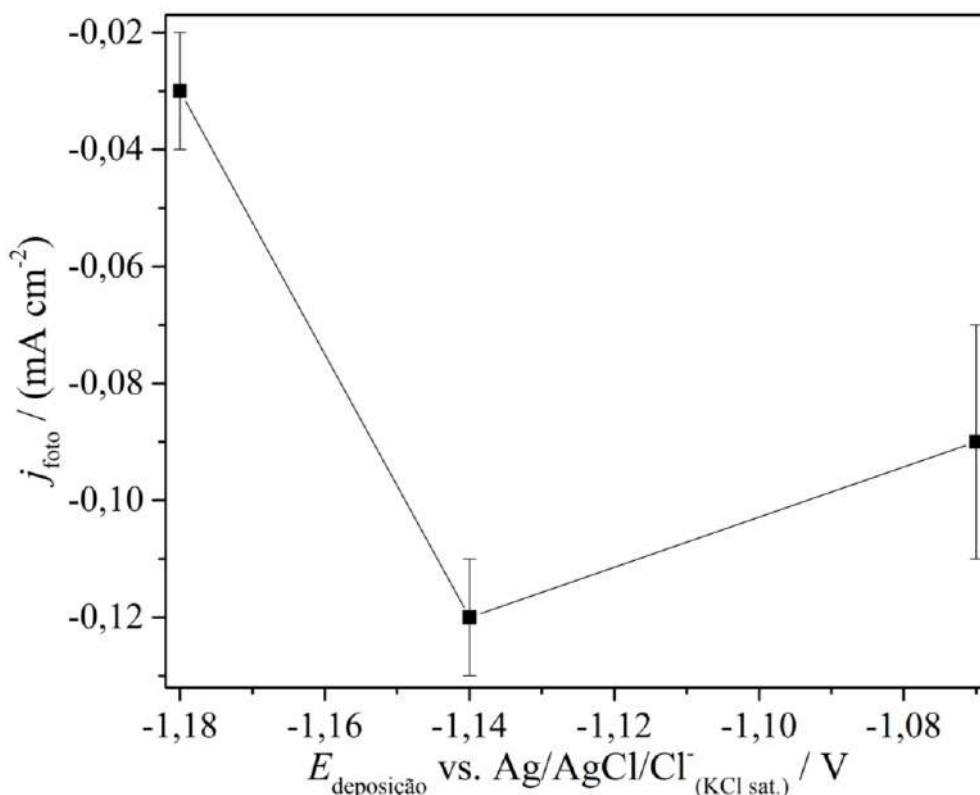


FIGURA 4.10 – Valores de densidade de fotocorrente em $-0,32$ V dos filmes de SbSn sulfurizados obtidos em diferentes potenciais de deposição. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2} .

Com base na FIGURA 4.10 conclui-se que não houve variação significativa na resposta de densidade de fotocorrente para os filmes obtidos em $-1,07$ e $-1,14$ V, porém houve uma diminuição para o filme obtido em $-1,18$ V. As diferenças nos valores de densidade de fotocorrente provavelmente estão ligadas à morfologia dos filmes. Comparando esses resultados com as imagens

de MEV na FIGURA 4.7, os maiores valores de densidade de fotocorrente ocorreram para os filmes sulfurizados que apresentaram estruturas do tipo bastão. Desse modo a maior densidade de fotocorrente pode ser relacionada a uma maior área dos filmes ou a uma diminuição na taxa de recombinação pela estrutura dos bastões que pode facilitar o transporte dos portadores¹³⁶.

Esperando correlacionar a estrutura do tipo bastão com as fases SnS ou Sb₂S₃ identificadas a partir dos dados de DRX (vide FIGURA 4.4) e Raman (vide FIGURA 4.5), optou-se por caracterizar quimicamente o filme de SbSn sulfurizado obtido em -1,14 V, sendo esse o que proporcionou a maior resposta média de densidade de fotocorrente. A caracterização química desse filme consistiu em mapear os elementos químicos existentes por meio da espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX) e os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 4.11.

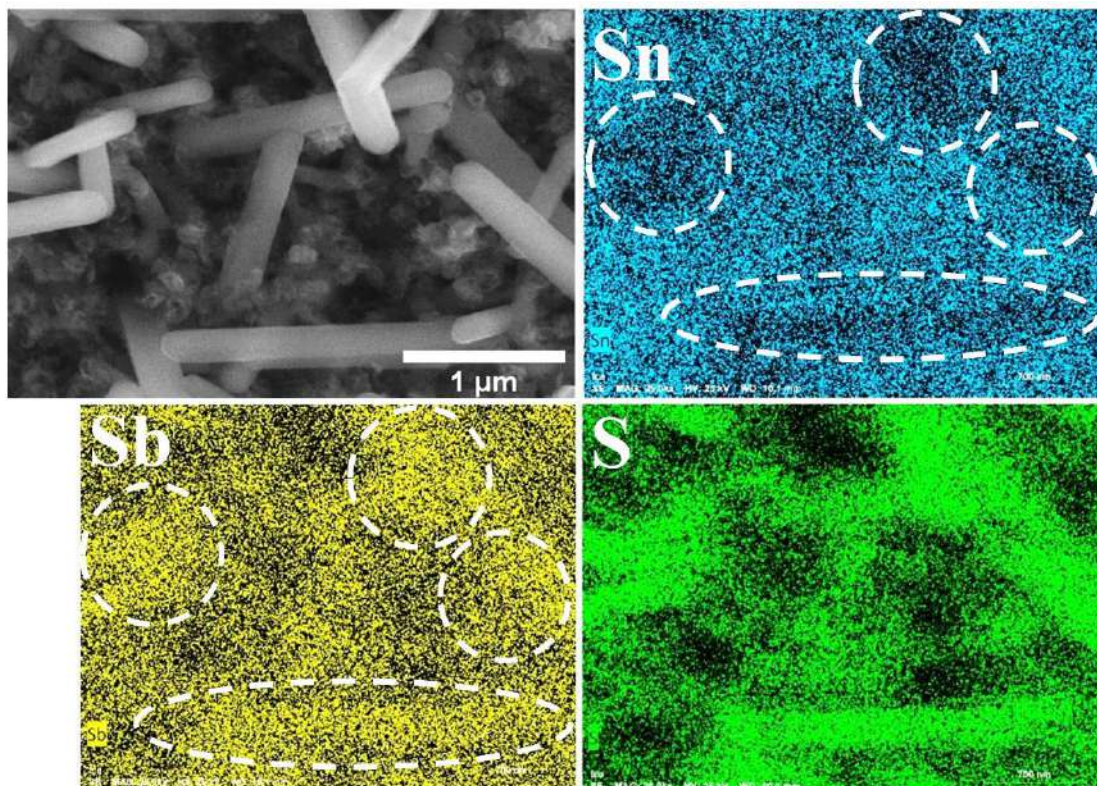


FIGURA 4.11 – Mapa composicional dos elementos Sn, Sb e S obtidos por EDX do filme de SbSn sulfurizado obtido em -1,14 V.

Observa-se na FIGURA 4.11 que a estrutura do tipo bastão é bem provável que seja rica em Sb_2S_3 , pois as regiões onde havia bastões (indicado por círculos tracejado) apresentaram maior densidade de cor no mapa de Sb. Enquanto que no mapa do Sn, essas regiões apresentaram-se escuras, o que indica ausência ou baixo sinal do elemento Sn. Isso mostra que muito provavelmente as estruturas do tipo bastão não são ricas em SnS. Diversos trabalhos na literatura têm aludido a ocorrência de estruturas do tipo bastão para o Sb_2S_3 ^{50,137,138}. Nota-se ainda no mapa do Sn que as outras regiões onde não havia bastões apresentaram maior densidade de cor quando comparadas com o mapa de Sb. Indicando assim que a segunda estrutura, sendo esta denominada “flocos de milho”, é possivelmente rica em SnS.

Estudos adicionais para esse mesmo filme foram realizados visando observar com mais detalhes como as estruturas do tipo bastão e “flocos de milho” estão dispostas entre si. Para esse propósito, obteve-se uma micrografia de MEV da secção transversal do filme conforme indicado na FIGURA 4.12.

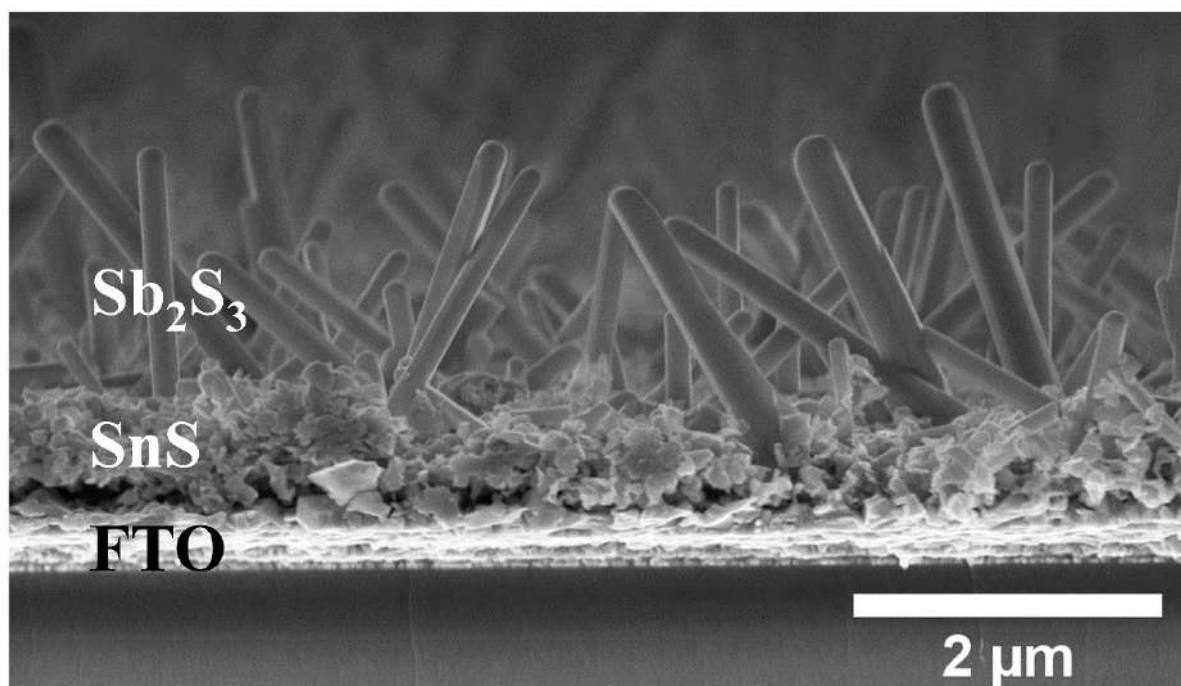


FIGURA 4.12 – Micrografia de MEV da secção transversal do filme de SbSn sulfurizado obtido em $-1,14$ V.

De acordo com a FIGURA 4.12, a estrutura do tipo “flocos de milho” encontra-se como uma camada compacta sobre o FTO. Essa camada compacta possui espessura média de $0,576 \pm 0,055 \mu\text{m}$ e é atribuída à fase SnS, como discutido na FIGURA 4.11. Disposto sobre essa camada compacta situa-se os bastões de altura média de $1,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Essa estrutura está correlacionada à fase de Sb_2S_3 (cf. discussão da FIGURA 4.11).

Com base nos dados das FIGURAS 4.11 e 4.12, acreditamos que as fases SnS e Sb_2S_3 estão arrançadas na forma de uma heteroestrutura SnS/ Sb_2S_3 . De modo a constatar essa hipótese, preparou-se filmes individuais de SnS e Sb_2S_3 . O procedimento de preparo dos mesmos consistiu em eletrodepositar os filmes de Sn e Sb. Ambos os filmes foram preparados a partir do potencial otimizado ($-1,14 \text{ V}$) e a densidade de carga de deposição foi de -332 mC cm^{-2} ; posteriormente esses filmes foram sulfurizados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Esses filmes foram caracterizados antes e após sulfurização.

A caracterização microestrutural desses filmes antes e após sulfurização por DRX (vide FIGURA 4.13) e Raman (vide FIGURAS 4.14 e 4.15) indicaram para o filme de Sn a presença apenas da fase Sn antes da sulfurização e as fases SnS e SnS_2 após sulfurização. Em relação ao filme de Sb, a fase Sb foi observada antes da sulfurização e a fase Sb_2S_3 uma vez sulfurizado.

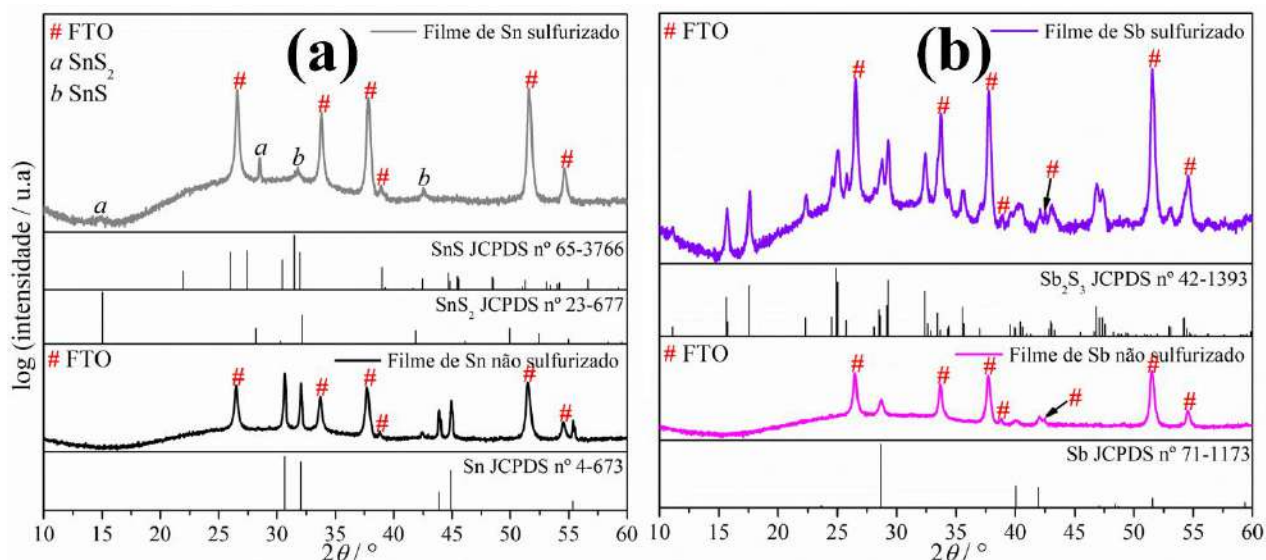


FIGURA 4.13 – Difratoformas de DRX dos filmes de (a) Sn e (b) Sb antes e após sulfurização. Os picos de difração designados com “#” são atribuídos ao substrato de FTO.

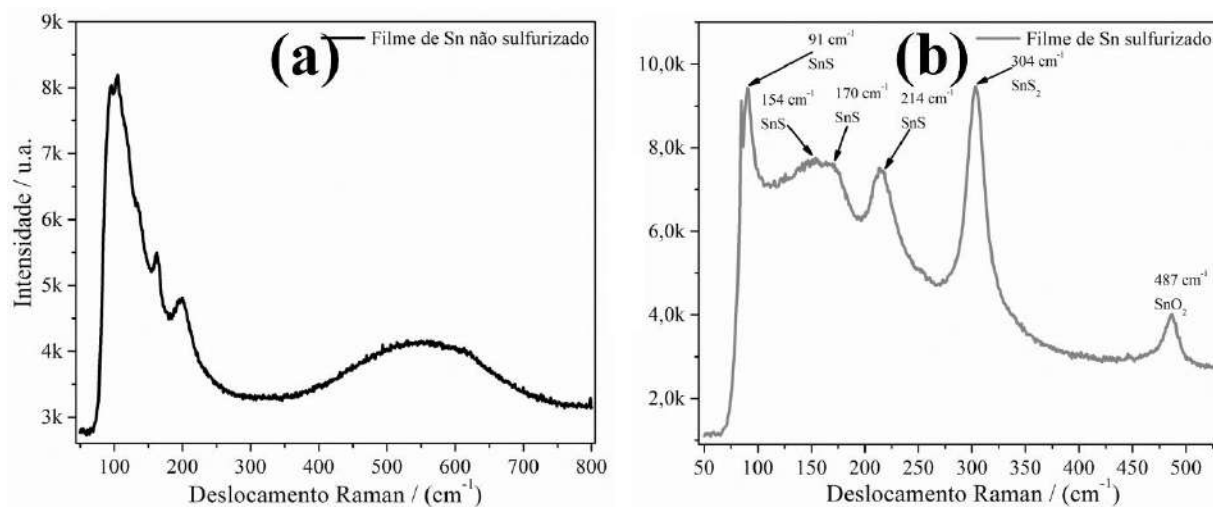


FIGURA 4.14 – Espectro Raman do filme de Sn (a) antes e (b) após sulfurização.

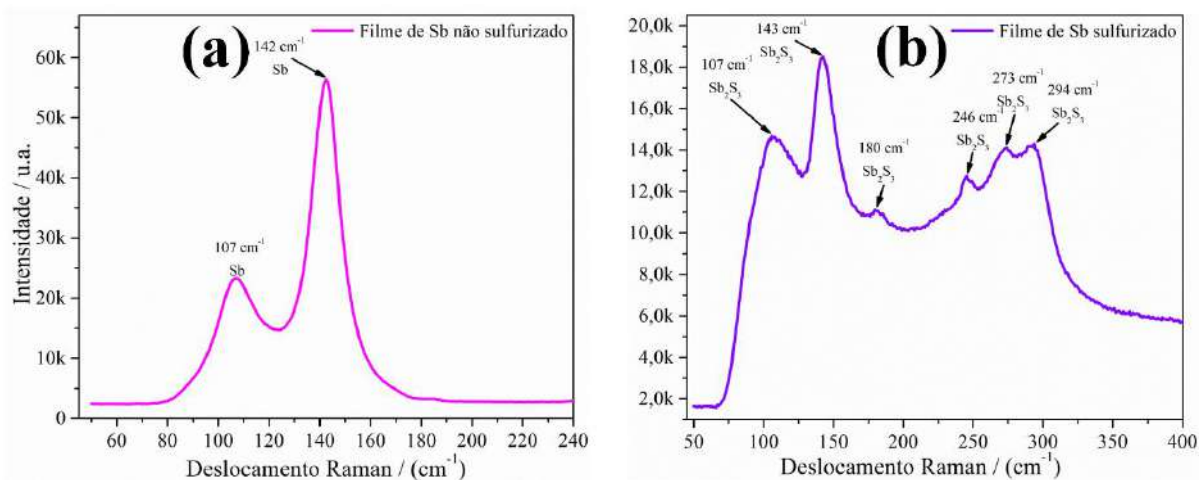


FIGURA 4.15 – Espectro Raman do filme de Sb (a) antes e (b) após sulfurização.

A estimativa do valor do E_g óptico para uma transição eletrônica indireta (permitida) do filme de Sn sulfurizado apresentou valor de 1,18 eV (vide FIGURA 4.16a), o que está de acordo com o valor relatado para o SnS¹³². Enquanto que para o filme de Sb sulfurizado, o valor estimado do E_g óptico indireto (permitido) foi de 1,67 eV (vide FIGURA 4.16b). Esse valor está em concordância com o valor do Sb₂S₃ relatado³⁶.

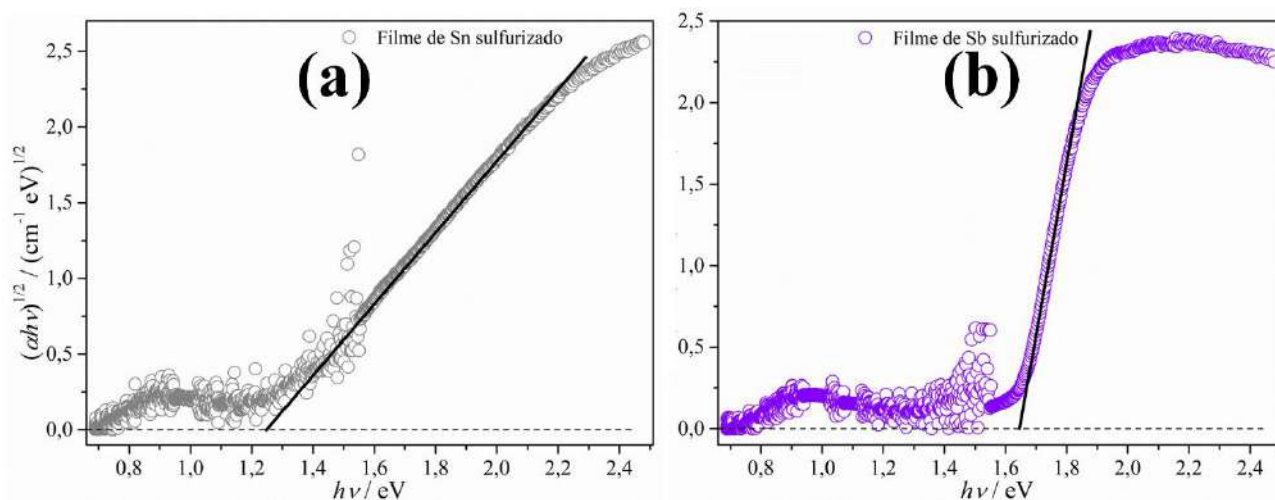


FIGURA 4.16 – Gráfico de Tauc do filme de (a) Sn e (b) Sb sulfurizados.

A caracterização morfológica por MEV (vide FIGURA 4.17) indicou para o filme de Sn não sulfurizado a presença de ilhas formadas por aglomerados de grãos de estanho. Uma vez sulfurizado, essa estrutura apresentou morfologia do tipo globular. Estruturas do tipo globular e dendrítica foram observadas para o filme de Sb antes da sulfurização e partículas com morfologia não definida após sulfurização. Vale destacar que a ausência de bastões para o filme de Sb sulfurizado corrobora com a nossa hipótese de que a presença de Sn induz o crescimento de tal estrutura.

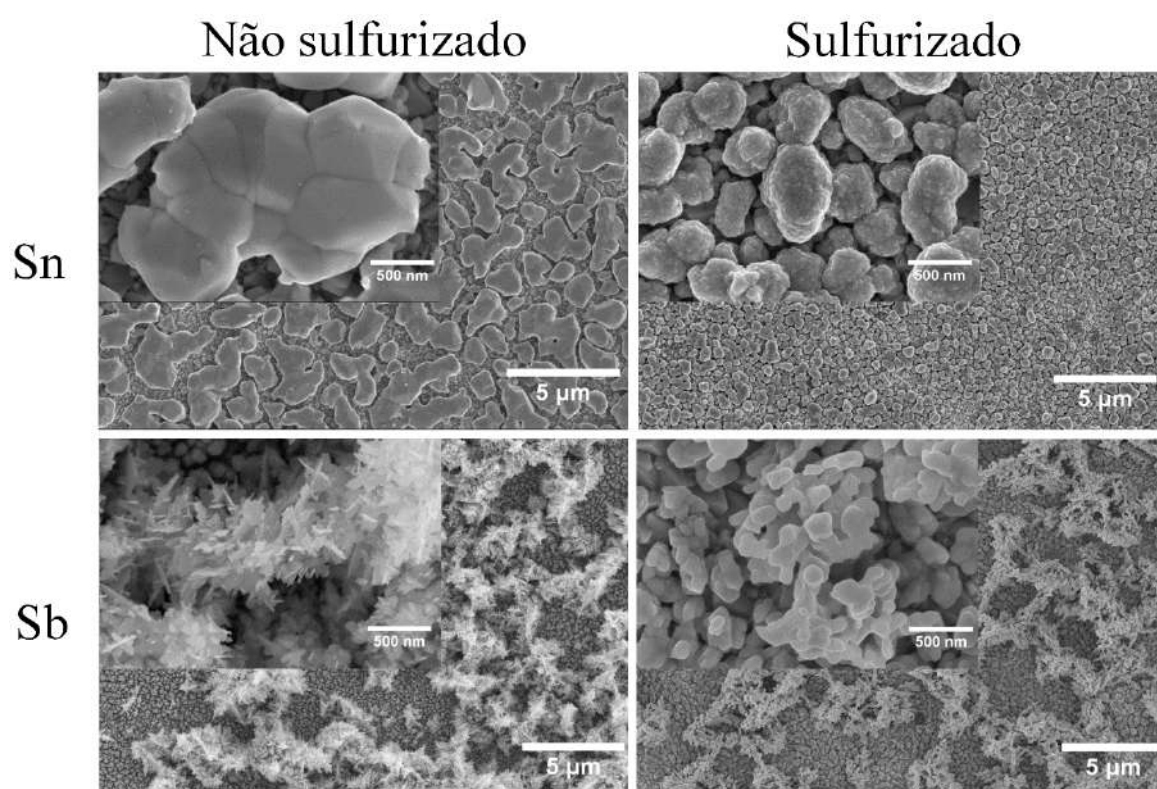


FIGURA 4.17 – Micrografias de MEV dos filmes de Sn e Sb antes e após sulfurização.

Por fim avaliou-se a fotoeletroatividade dos filmes de Sn e Sb sulfurizados por meio de ensaios cronoamperométricos em $-0,32$ V na presença de iluminação pulsada e os resultados estão presentes na FIGURA 4.18. Para fins de comparação, a curva cronoamperométrica do filme de SbSn sulfurizado foi incluída.

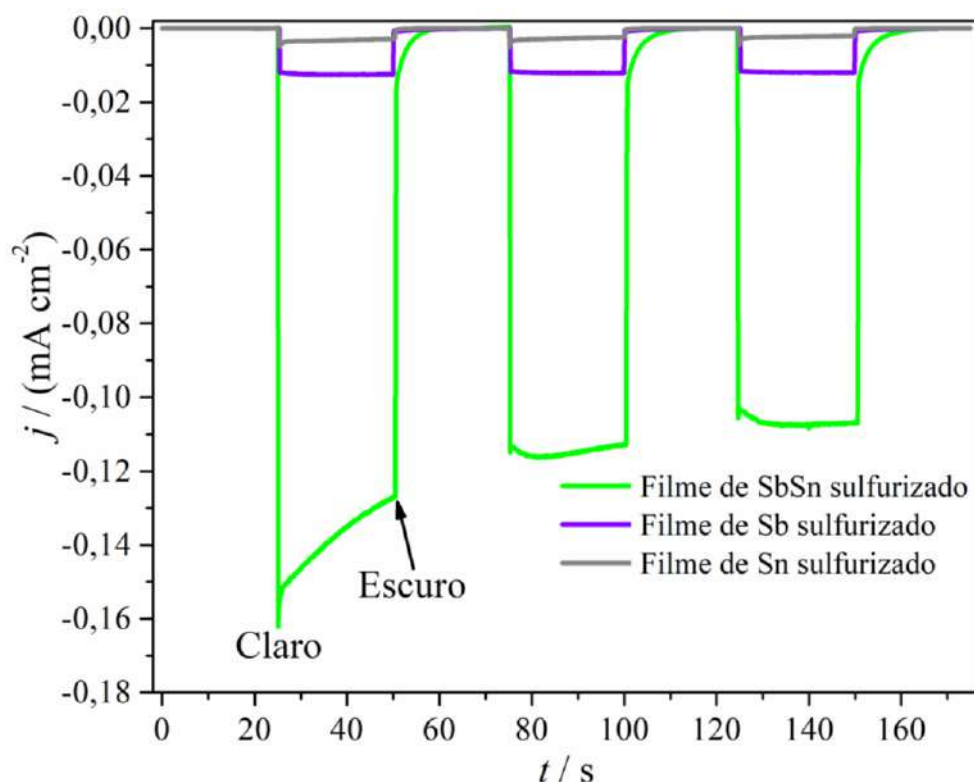


FIGURA 4.18 – Densidade de fotocorrente dos transientes em $-0,32$ V sob iluminação solar pulsada (100 mW cm^{-2}) dos filmes de Sn, Sb e SbSn sulfurizados. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído).

De acordo com a FIGURA 4.18, os filmes de Sn e Sb sulfurizados apresentaram resposta de densidade de fotocorrente catódica, o que indica que esses materiais são semicondutores do tipo p. Comparando os valores de densidade de fotocorrente em $-0,32$ V, a densidade de fotocorrente catódica dos filmes sulfurizados de Sn ($-3 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$) e Sb ($-10 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$) foram substancialmente menores em comparação com a do filme de SbSn sulfurizado ($-120 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$). O elevado valor de densidade de fotocorrente para o filme de SbSn sulfurizado em comparação com os binários pode estar associado à existência de uma heteroestrutura $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$. A ocorrência de tal estrutura pode favorecer a separação e o transporte dos portadores por ação do campo elétrico interno gerado na interface $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$, o que traz como consequência direta, o aumento da densidade de fotocorrente.

A fim de confirmar e validar a hipótese de uma possível formação de heteroestrutura, as posições das bandas dos filmes de Sn e Sb sulfurizados foram obtidas. Para tal fim foi necessário calcular o E_{bp} a partir das curvas de Mott-Schottky (vide FIGURA 4.19).

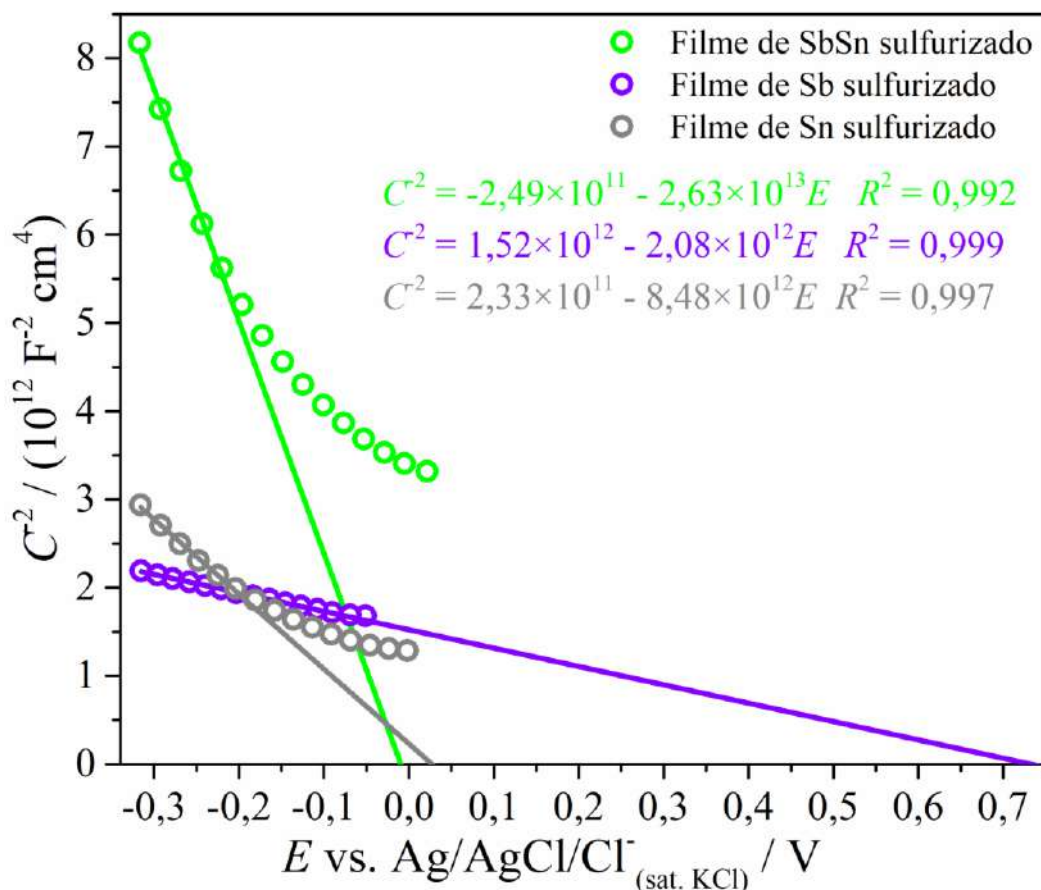


FIGURA 4.19 – Gráficos de Mott-Schottky no escuro dos filmes de Sn, Sb e SbSn sulfurizados. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído).

Para um semicondutor do tipo p espera-se que o E_{BV} seja bem próximo do valor do E_{bp} ¹³⁹. A determinação do E_{bp} baseou-se primeiramente em ajustar a porção linear das curvas de C^{-2} vs. E , conhecidas como gráficos de Mott-Schottky (vide FIGURA 4.19), a uma equação polinomial de 1º grau conhecida como equação de Mott-Schottky (vide EQUAÇÃO 4.6)¹³¹. Extrapolando-se essa equação linear para $C^{-2} \rightarrow 0$ forneceu-nos o valor de E_{bp}

como demonstrado na EQUAÇÃO 4.7¹³¹. Vale salientar que para esses cálculos foi necessário converter os valores de potencial, que estavam na escala do Ag/AgCl/Cl_(KCl sat.)⁻, para a escala do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). A conversão dos valores de potenciais para essa escala consistiu em adicionar o termo $(E(\text{Ag/AgCl/Cl}_{(\text{KCl sat.})}^-) + 0,059\text{pH})$ na EQUAÇÃO 4.7.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{\text{bp}} - \frac{kT}{e} \right) \quad 4.6$$

$$E_{\text{bp}}(\text{vs. ERH}) \cong - \frac{\text{coeficiente linear}}{\text{coeficiente angular}} - \frac{kT}{e} + E(\text{Ag/AgCl/Cl}_{(\text{KCl sat.})}^-) + 0,059\text{pH} \quad 4.7$$

em que C é a capacitância da região de carga espacial do semiconductor, ε_r é a permissividade relativa do semiconductor (considerou-se 20 para o SnS^{140,141} e 15 para o Sb₂S₃^{142,143}), ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-19} \text{ F m}^{-1}$), A é a área geométrica do ET, e é a carga elementar ($1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$), E é o potencial aplicado, k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T é a temperatura (298,15 K) e os valores dos coeficientes linear e angular foram obtidos a partir das equações das retas apresentadas na FIGURA 4.19.

Uma vez determinado o E_{bp} , foi possível então estimar a energia máxima da banda de valência (EMBV) a partir da EQUAÇÃO 4.8^{144,145}.

$$\text{EMBV}(\text{vs. vácuo}) \cong -eE_{\text{bp}}(\text{vs. ERH}) - 4,44 \text{ eV} \quad 4.8$$

Conhecendo a EMBV e o E_g óptico, estimou-se a energia mínima da banda de condução (EMBC) por meio da EQUAÇÃO 4.9¹³¹.

$$\text{EMBC}(\text{vs. vácuo}) \cong E_g + \text{EMBV} \quad 4.9$$

Utilizando-se as EQUAÇÕES 4.7 a 4.9, estimou-se a EMBV e a EMBC dos filmes de Sn e Sb sulfurizados. Para fins comparativos, estimou-se

também a EMBV e a EMBC do filme de SbSn sulfurizado. Todos esses valores como também os valores de E_g óptico e E_{bp} estão listados na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 – Valores de E_g óptico, E_{bp} , EMBV e EMBC dos filmes de Sn, Sb e SbSn sulfurizados.

Amostra	E_g^a / eV	E_{bp}^b vs. ERH / V	EMBV vs. vácuo / eV	EMBC vs. vácuo / eV
Filme de Sb sulfurizado	1,67	1,02	-5,46	-3,79
Filme de Sn sulfurizado	1,18	0,32	-4,76	-3,58
Filme de SbSn sulfurizado	1,65	0,28	-4,72	-3,07

^atransição eletrônica indireta (permitida).

^bParâmetro obtido a partir de ensaios de Mott-Schottky realizados em 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ + 1,0 mmol L⁻¹ de 4-nitrofenol em pH 2,0 (pH ajustado com H₂SO₄ diluído).

Utilizando os dados de EMBV e EMBC (vide TABELA 4.2) e o valor da função de trabalho do FTO igual a 4,4 eV¹⁴⁶, construiu-se, por fim, o diagrama de bandas (vide FIGURA 4.20) dos filmes de SnS e Sb₂S₃, isto é, dos filmes de Sn e Sb sulfurizados, respectivamente.

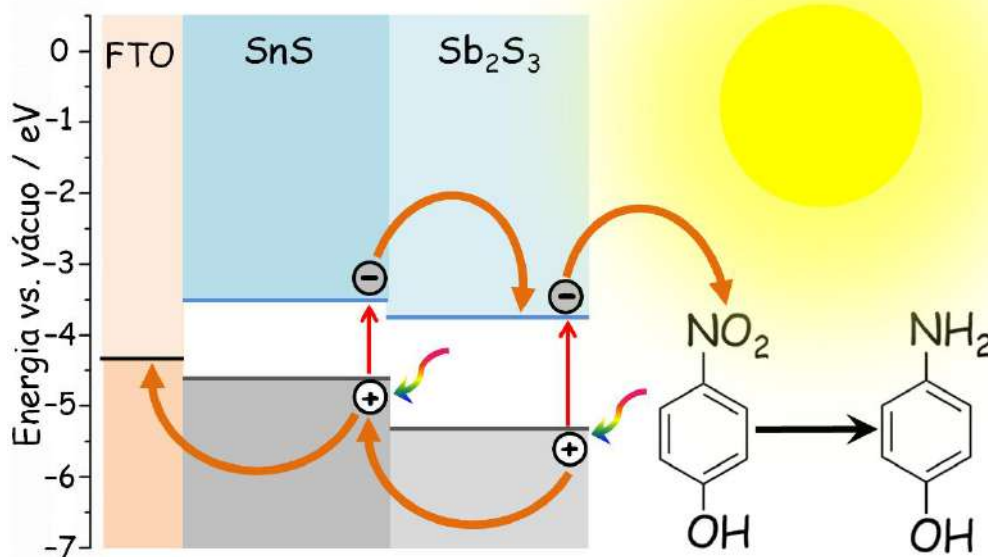


FIGURA 4.20 – Diagrama de bandas dos filmes de SnS e Sb_2S_3 obtido a partir de ensaios de Mott-Schottky e dos valores de E_g óptico indireto (permitido).

De acordo com o diagrama de bandas da FIGURA 4.20, os valores de EMBV e EMBC do filme de Sb_2S_3 são mais negativos em comparação com o filme de SnS, o que caracteriza esse sistema como uma heteroestrutura do tipo II conforme indicado na FIGURA 1.5.

Ainda sobre a FIGURA 4.20, a posição relativa das bandas favoreceu o transporte dos portadores minoritários fotogerados (e_{BC}^-) da EMBC-SnS para a EMBC- Sb_2S_3 e por fim transferido para o 4-nitrofenol. Além disso, observa-se também um transporte favorável dos portadores majoritários fotogerados (h_{BV}^+) da EMBV- Sb_2S_3 para a EMBV-SnS e, em seguida, para o substrato (FTO). Esse transporte favorável dos portadores implica diretamente em um aumento na densidade de fotocorrente catódica (cf. FIGURA 4.18), pois permite que mais e_{BC}^- cheguem à superfície do filme de SbSn sulfurizado para reduzir o 4-nitrofenol. Por fim, com base em todos os dados apresentados até então, as fases de SnS e Sb_2S_3 presentes no filme de SbSn sulfurizado estão presentes como uma heteroestrutura do tipo SnS/ Sb_2S_3 .

4.3 – Efeito do plasma de nitrogênio na fotoeletroatividade dos filmes de Sb₂S₃

Considerando que os valores de densidade de fotocorrente obtidos anteriormente não eram muito elevados (ver FIGURA 4.10), principalmente, se fosse usado apenas o eletrólito de suporte, e como nossa intenção era usar esse material para produzir H₂ a partir da fotoeletrólise da água, decidiu-se, assim, tentar melhorar a densidade de fotocorrente modificando a superfície do filme. Escolheram-se para isso os filmes de Sb₂S₃, ou seja, sem a presença do SnS, uma vez que já havia alguns dados na literatura demonstrando que esse material poderia ser usado para essa finalidade^{22,40,87}. Uma coisa que foi observada após a sulfurização é que o filme produzido era totalmente hidrofóbico, o que poderia ser um problema para o uso na produção de H₂ em meio aquoso. Desse modo, esses filmes foram tratados em plasma de nitrogênio, pois na literatura tem-se demonstrado em diversos estudos a eficácia do tratamento à base de plasma para tornar superfícies poliméricas hidrofílicas⁹⁴⁻⁹⁶. Porém, não havia estudos usando essa metodologia para o propósito de tornar a superfície do Sb₂S₃ hidrofílica. Assim esperávamos, por meio desse tratamento, tornar a superfície do filme que até então era hidrofóbica em hidrofílica, sendo essa uma condição essencial para aplicação em CFEs. Tendo em conta o que foi exposto, avaliou-se o efeito do tempo de tratamento dos filmes de Sb₂S₃ com plasma de nitrogênio em função da resposta de densidade de fotocorrente.

4.3.1 – Estudo da fotoeletroatividade dos filmes de Sb₂S₃ tratados em plasma de nitrogênio

A fotoeletroatividade dos filmes de Sb₂S₃ para a produção de H₂ em função do tempo de tratamento de plasma foi avaliada por voltametrias de varredura linear no escuro e na presença de iluminação solar incidida frontalmente sobre os filmes (vide FIGURA 4.21). O eletrólito empregado foi 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ em pH 2,0 (pH ajustado com H₂SO₄ diluído).

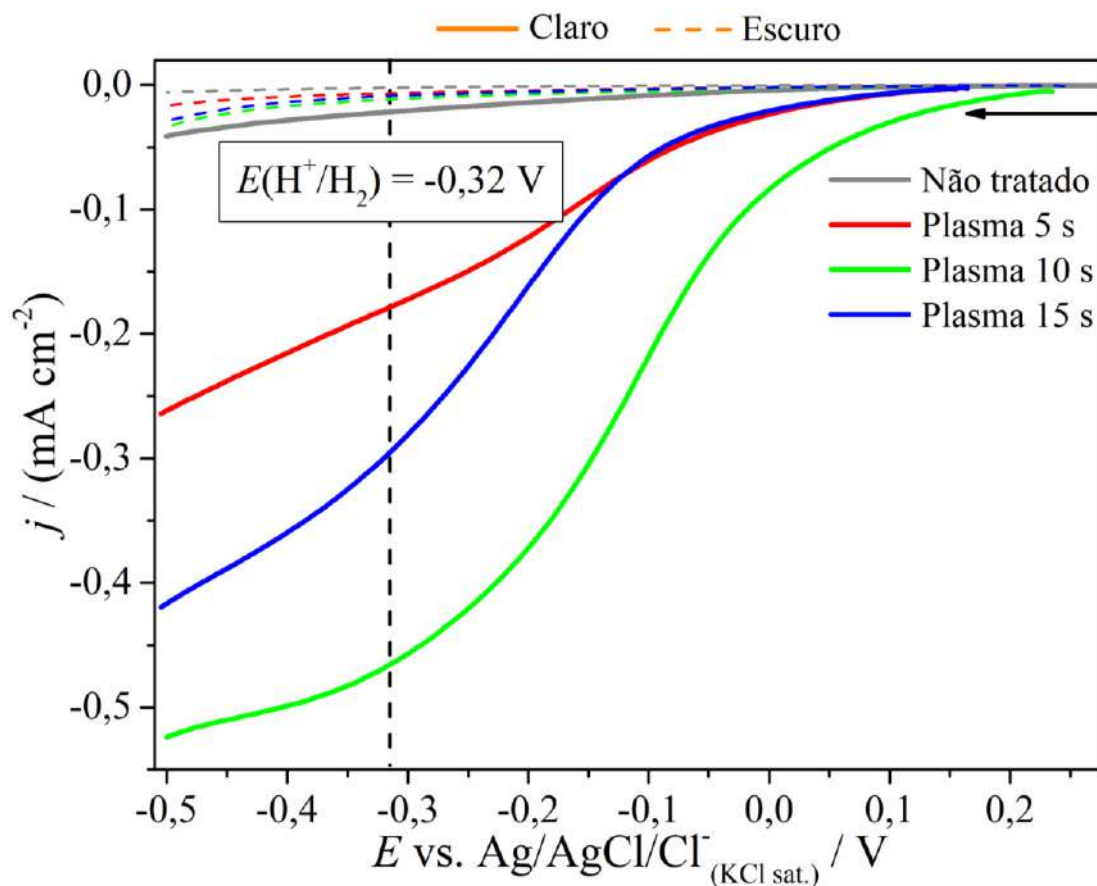


FIGURA 4.21 – Voltamogramas lineares a 50 mV s^{-1} no escuro e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos. O eletrólito utilizado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído).

Com base na FIGURA 4.21, nota-se que todos os filmes apresentaram densidade de fotocorrente catódica, o que indica um comportamento do tipo p para esse material. Considerando o eletrólito onde foram realizados os experimentos, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 2,0, inferiu-se que a densidade de fotocorrente catódica observada é atribuída à redução dos íons H_3O^+ pelos e_{BC}^- (vide EQUAÇÃO 1.3).

Os valores de densidade de fotocorrente para os diferentes tempos de tratamento foram comparados no potencial de $-0,32 \text{ V}$, sendo esse o potencial correspondente à RDH em pH 2,0, e os valores obtidos são dados na FIGURA 4.22.

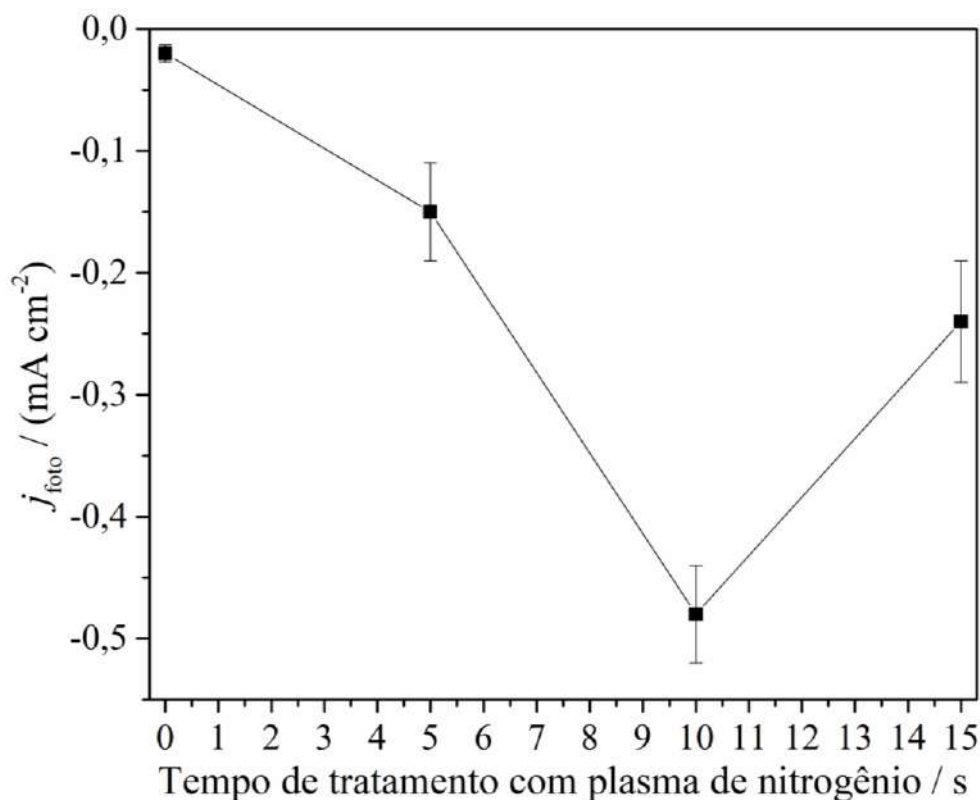


FIGURA 4.22 – Valores de densidade de fotocorrente em $-0,32$ V do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2} .

O filme não tratado alcançou uma densidade de fotocorrente de $-0,020 \pm 0,007 \text{ mA cm}^{-2}$. Enquanto que os filmes tratados com plasma de nitrogênio por 5, 10 e 15 s apresentaram valores de densidade de fotocorrente de $-0,15 \pm 0,04$, $-0,48 \pm 0,04$ e $-0,24 \pm 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Em termos de aumento de densidade de fotocorrente catódica, o tempo de tratamento de 10 s resultou em um aumento máximo de 24 vezes em relação ao filme não tratado. O tempo de tratamento de 15 s implicou em um declínio no valor de densidade de fotocorrente comparado com o tempo de tratamento de 10 s, porém ainda foi superior em relação ao filme não tratado. Mais informações

sobre a diminuição da densidade de fotocorrente para o filme tratado por 15 s são fornecidas no final da seção 4.3.2.

De modo a entender o efeito do tratamento à base de plasma de nitrogênio na fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 , caracterizaram-se os filmes em termos de suas propriedades física, química e óptica antes e após o tratamento com plasma.

4.3.2 – Caracterização física e química dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio

O estudo da natureza microestrutural dos filmes de Sb_2S_3 antes e após tratamento com plasma por diferentes tempos foi conduzida por meio de DRX e os resultados obtidos podem ser observados na FIGURA 4.23.

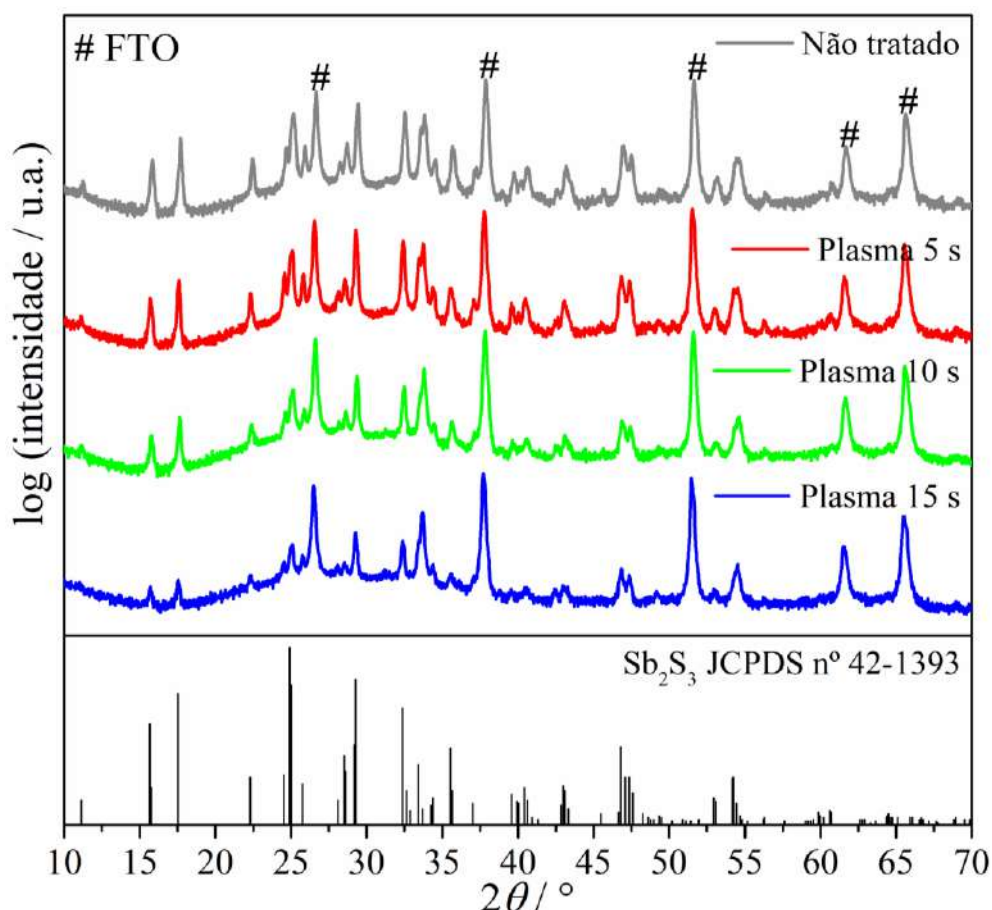


FIGURA 4.23 – Difratoogramas de DRX do filme de Sb₂S₃ não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos. Os picos de difração designados com “#” são atribuídos ao substrato de FTO.

Fundamentado na FIGURA 4.23, os picos de difração indicados por cerquilhas (#) foram atribuídos ao substrato de FTO. Os demais picos de difração sem identificação do filme não tratado foram indexados à fase Sb₂S₃ (JCPDS nº 42-1393), que possui sistema cristalino do tipo ortorrômbico¹²⁴. Os filmes tratados com plasma em diferentes tempos não sofreram transformação de fase e a fase Sb₂S₃ foi também a única detectada para todas as amostras. Além disso, o tratamento com plasma não resultou na geração de tensões ou defeitos na rede cristalina, pois não houve deslocamento significativo dos picos de difração. Tem-se ainda a partir da TABELA 4.3 que a variação percentual dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária dos filmes tratados foi de no máximo 1,5% comparado com o não tratado. Isso mostra novamente que o

efeito do tratamento com plasma não resultou em estresse cristalográfico significativo.

TABELA 4.3 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.

Amostra	Parâmetros de rede			Volume da célula unitária
	$a^a / \text{Å}$	$b^a / \text{Å}$	$c^a / \text{Å}$	$V^a / \text{Å}^3$
Não tratado	11,178	11,306	3,8117	481,72
Plasma 5 s	11,197	11,330	3,8185	484,43
Plasma 10 s	11,197	11,330	3,8185	484,43
Plasma 15 s	11,216	11,365	3,8326	488,51

^aValores obtidos a partir dos dados de DRX da FIGURA 4.23 e utilizando o *software* UnitCell.

Ainda sobre os dados de DRX da FIGURA 4.23, foi determinado a razão de intensidade dos picos de difração mais intensos dos filmes tratados em função do não tratado ($I_{(\text{tratado})} / I_{(\text{não tratado})}$). Vale mencionar que para a realização desses cálculos, tomaram-se os valores de intensidade em escala não logarítmica e normalizados e a linha de base dos difratogramas foi deslocada para zero. Os resultados obtidos se encontram na FIGURA 4.24.

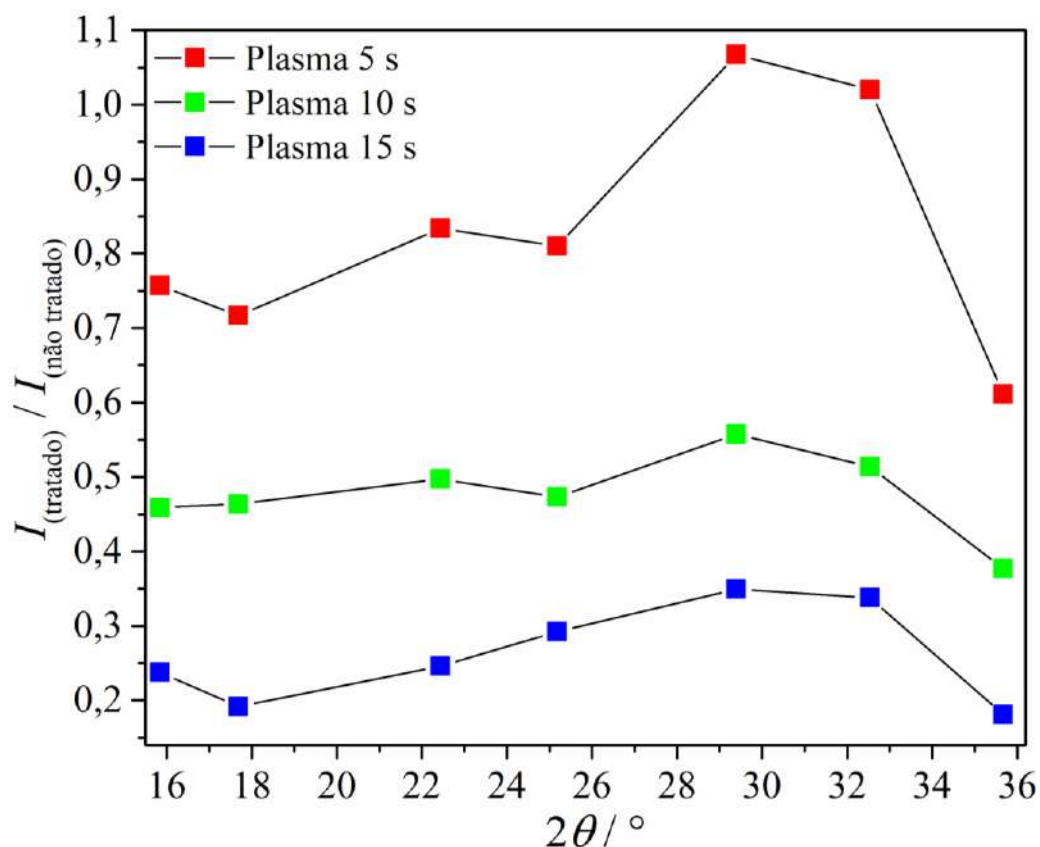


FIGURA 4.24 – Valores de $I_{(\text{tratado})} / I_{(\text{n\~{a}o tratado})}$ dos filmes de Sb_2S_3 tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.

A partir da FIGURA 4.24, constatou-se que as intensidades relativas dos picos de difração diminuíram à medida que aumentou o tempo de tratamento com plasma. Uma das possíveis razões associada a esse fenômeno é a provável perda de material da superfície do filme devido ao bombardeamento ou transferência de momento das espécies provenientes do plasma. A ejeção de material pode ocorrer na situação onde as espécies do plasma que colidem com a superfície do filme possuem elevada energia cinética¹⁴⁷. Esse fenômeno de perda de massa, também conhecido como *etching*, tem sido relatado na literatura para outros materiais tratados com plasma^{148,149}.

O fenômeno de perda de material é possível de ser notado também por meios das fotografias dos filmes antes e após tratamento com plasma (vide FIGURA 4.25), o qual pode-se observar que esse efeito foi mais pronunciado para o filme tratado por 15 s.

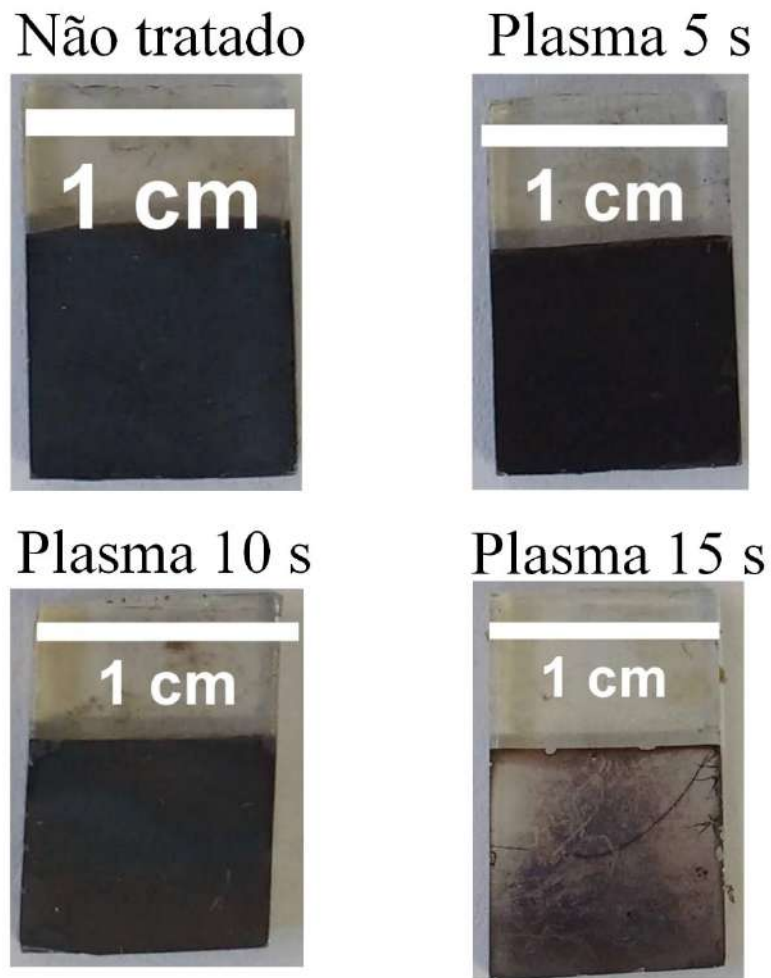


FIGURA 4.25 – Fotografias do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.

A caracterização óptica dos filmes de Sb_2S_3 antes e após tratamento com plasma de nitrogênio fundamentou-se na estimativa do E_g óptico indireto (permitido) a partir dos gráficos de Tauc, FIGURA 4.26.

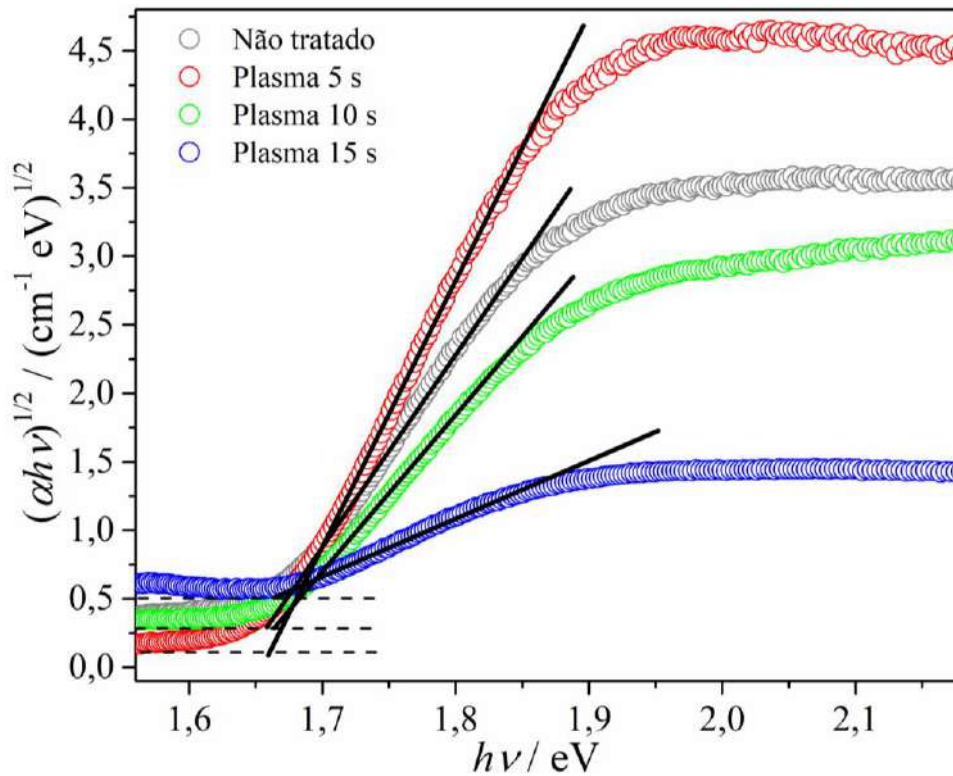


FIGURA 4.26 – Gráficos de Tauc do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.

A partir da FIGURA 4.26, o valor estimado do E_g óptico indireto (permitido) do filme não tratado foi de $1,65 \pm 0,02$ eV, o que está de acordo com o valor relatado na literatura para o Sb_2S_3 ³⁶. Os filmes tratados com plasma por 5, 10 e 15 s apresentaram valores de E_g indireto (permitido) de $1,66 \pm 0,01$, $1,66 \pm 0,02$ e $1,67 \pm 0,01$ eV, respectivamente. Foi observado que não houve significativa alteração dos valores de E_g óptico dos filmes tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos. Esses resultados demonstram novamente que a identidade dos filmes de Sb_2S_3 permaneceu inalterada pelo tratamento com plasma.

Os filmes de Sb_2S_3 foram também caracterizados em termos do grau de molhabilidade. Para isso, obtiveram-se medidas de ângulo de contato estático da água em função do tempo de tratamento com plasma como indicado na FIGURA 4.27.

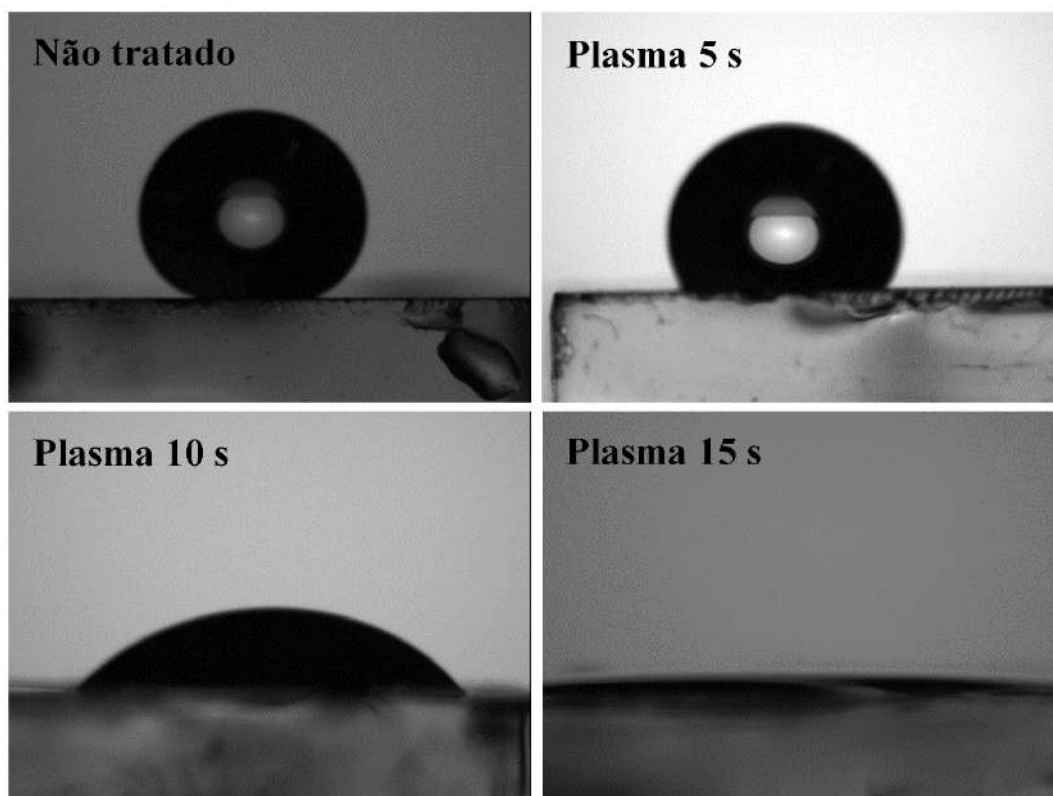


FIGURA 4.27 – Imagens de ângulo de contato estático da água sobre o filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.

Baseado na FIGURA 4.27, o filme não tratado apresentou ângulo de contato de $157 \pm 3,94^\circ$, o que revela um comportamento super-hidrofóbico. Os filmes tratados com plasma por 5 s ($121 \pm 0,204^\circ$) e 10 s ($47 \pm 0,14^\circ$) foram classificados como hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente¹⁵⁰. Para o filme tratado por 15 s não foi possível mensurar o ângulo de contato devido à gota d'água ter se espalhado completamente pelo filme. Apesar disso, nota-se que a molhabilidade foi melhorada em comparação com o filme tratado por 10 s, pois o ângulo de contato parece ser menor do que $47 \pm 0,14^\circ$.

Correlacionando esses resultados com os dados de densidade de fotocorrente disponíveis na FIGURA 4.22, o valor reduzido de densidade de fotocorrente obtido para o filme não tratado está ligado à natureza super-hidrofóbica da superfície do filme. Estudos na literatura propõe que a natureza hidrofóbica de calcogenetos é em geral atribuída aos seus elementos químicos

que possuem eletronegatividade semelhante. Isso tem como implicação direta a ocorrência de compostos com polaridade resultante do tipo apolar¹⁵¹. A existência de uma superfície hidrofóbica pode dificultar a atração e conseqüentemente a adsorção dos íons H_3O^+ na superfície do material semiconductor, sendo que tais etapas são consideradas fundamentais para a ocorrência da RDH. Mais informações sobre o efeito do plasma de nitrogênio na fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 para a RDH são fornecidas ao final desta seção 4.3.2.

Em relação aos filmes tratados por 5 e 10 s, o aumento de densidade de fotocorrente observado pode estar associado com o aumento do grau de molhabilidade dos filmes. Esperava-se um resultado de densidade de fotocorrente ainda maior para o filme tratado por 15 s já que esse se apresentou mais hidrofílico comparado com os demais filmes tratados. Entretanto, a densidade de fotocorrente diminuiu em relação ao filme tratado por 10 s (ver FIGURA 4.22). Isso mostra que possivelmente existe outro fator além da molhabilidade influenciando na fotoeletroatividade dos filmes tratados.

Visando ter um entendimento mais amplo do sistema, inspecionou-se a morfologia dos filmes antes e após tratamento com plasma; as micrografias obtidas por MEV podem ser conferidas na FIGURA 4.28. Para fins de comparação, uma micrografia do substrato (FTO) é apresentada na FIGURA A2 no APÊNDICE A.

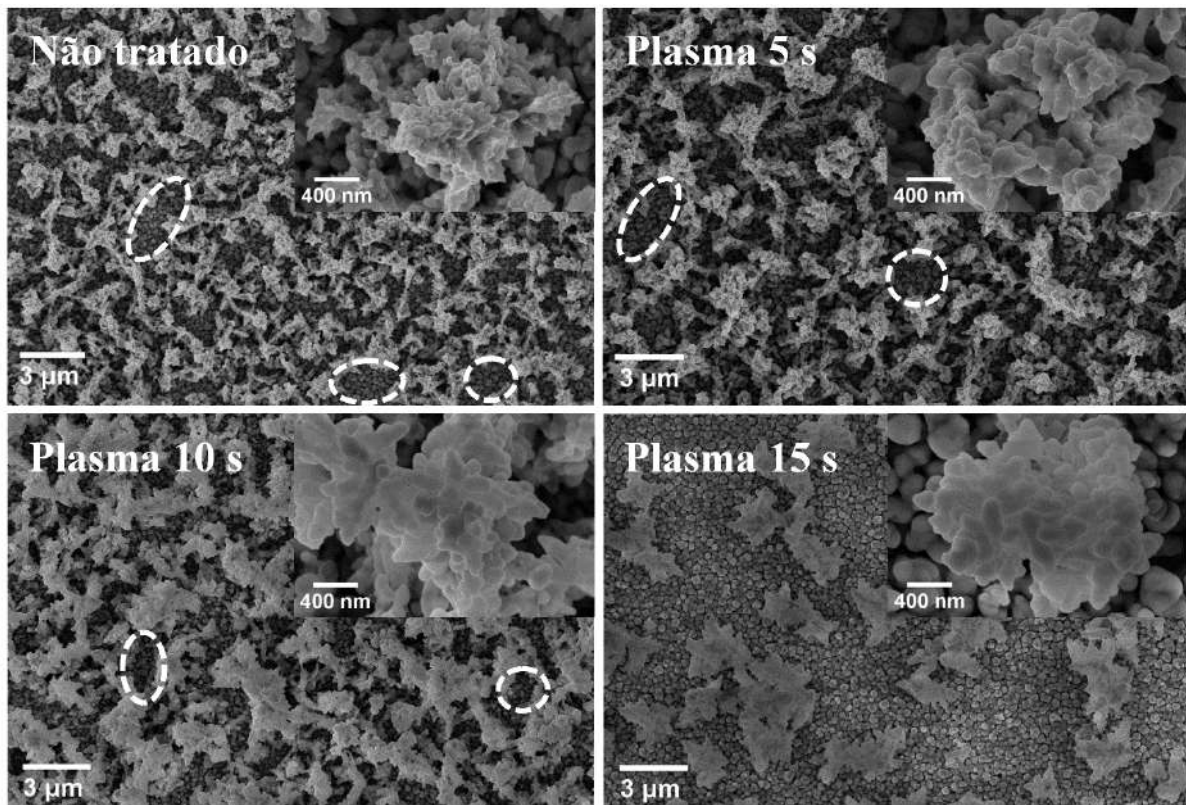


FIGURA 4.28 – Micrografias de MEV do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.

Com base na FIGURA 4.28, o filme não tratado apresentou aglomerado de partícula em toda sua superfície. Essas partículas não apresentaram morfologia definida e esse mesmo tipo irregular de estrutura já foi relatado na literatura para o Sb_2S_3 ^{47,152}. Além dos aglomerados, notou-se também nas regiões com tonalidade cinza (assinaladas com círculos tracejados) a existência de partículas com aspecto globular. Comportamento estrutural semelhante foi observado para o filme tratado com plasma por 5 s. O tempo de tratamento de 10 s aparentemente resultou no aumento do tamanho das partículas aglomeradas. O aumento aparente do tamanho dos aglomerados pode estar relacionado com a combinação de aglomerados menores durante o tratamento com plasma de nitrogênio. INBAKUMAR e ANDAVAN⁵⁴ relataram comportamento semelhante para os filmes finos de Sb_2S_3 tratados com plasma de nitrogênio por diferentes tempos. Os autores relataram a partir dos dados de

MEV que o aumento do tempo de tratamento com plasma proporcionou a formação de partículas maiores a partir da combinação de partículas menores⁵⁴.

Em relação ao filme tratado por 15 s, houve também a formação de aglomerados de partículas, porém, ao que tudo indica, estavam mais dispersos entre si. Além disso, notou-se que as regiões contendo as partículas com aspecto globular ficaram mais expostas, o que pode indicar que no tratamento com plasma a camada superior do filme foi parcialmente removida devido ao efeito *etching*. Esse fenômeno já foi relatado na literatura para outros materiais^{88,100}. Correlacionando com a resposta de densidade de fotocorrente, a mudança morfológica para o filme tratado por 15 s pode ser a causa da diminuição da densidade de fotocorrente (veja FIGURA 4.22) e possivelmente a melhora da molhabilidade (vide FIGURA 4.27).

Por fim, investigou-se a natureza química da superfície dos filmes de Sb_2S_3 em função do tempo de tratamento com plasma por meio da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS). O espectro de XPS de alta resolução na região do Sb 3d é apresentado na FIGURA 4.29.

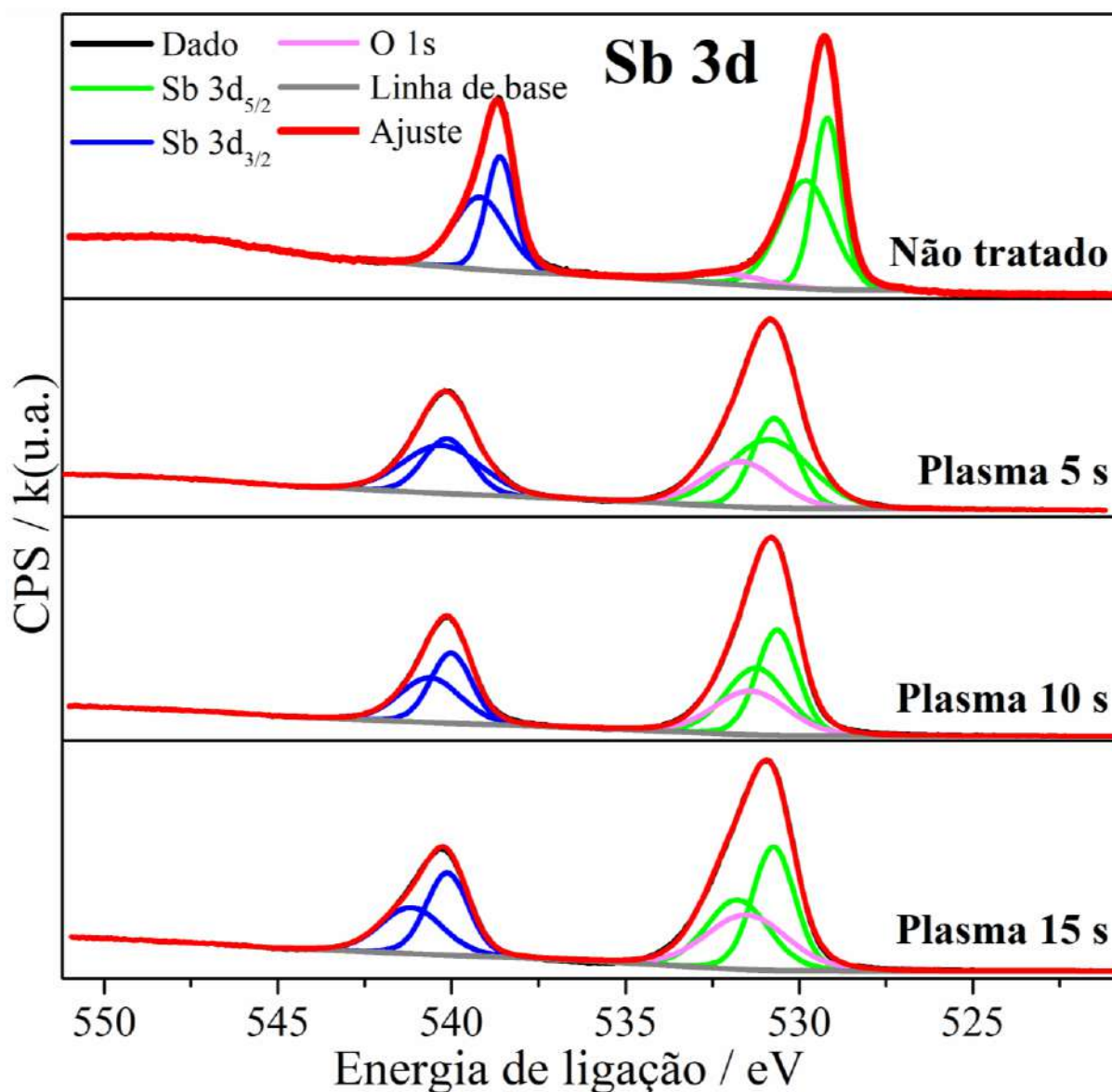


FIGURA 4.29 – Espectros de XPS de alta resolução na região do Sb 3d do filme de Sb_2S_3 não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.

Segundo a FIGURA 4.29, o espectro de alta resolução na região do Sb 3d do filme não tratado apresentou picos de fotoemissão com energia de ligação em 529,3 e 529,9 eV para o duplete Sb 3d_{5/2} e 538,6 e 539,2 eV para o Sb 3d_{3/2}. Todos esses picos foram atribuídos ao Sb^{3+} presente no Sb_2S_3 ^{45,51,153}. O pico adicional de baixa intensidade em 532,1 eV (O 1s) é provavelmente atribuído à moléculas de água adsorvidas na superfície do filme durante a exposição ao ar¹⁵⁴.

Em relação aos filmes tratados em plasma de nitrogênio, os picos do Sb $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ de todos os filmes tratados sofreram deslocamento de ca. 1,6 eV para maiores valores de energia de ligação em relação ao filme não tratado. Isso pode estar relacionado com mudanças no ambiente químico do Sb³⁺. Notou-se também que o pico do O 1s dos filmes tratados apresentou-se mais intenso comparado com o filme não tratado. Estudos na literatura mostram que esse fenômeno está associado com o aumento de espécies de oxigênio atmosférico (O₂, vapor de água, etc.) adsorvidas possivelmente nas vacâncias de enxofre⁹⁷. Essas vacâncias podem ser formadas a partir da ejeção de átomos de enxofre que se dá devido à colisão das espécies do plasma contra a superfície do filme⁹⁷.

Na FIGURA 4.30 tem-se o espectro de XPS de alta resolução na região do S 2p dos filmes de Sb₂S₃ antes e após o tratamento com plasma de nitrogênio por diferentes tempos.

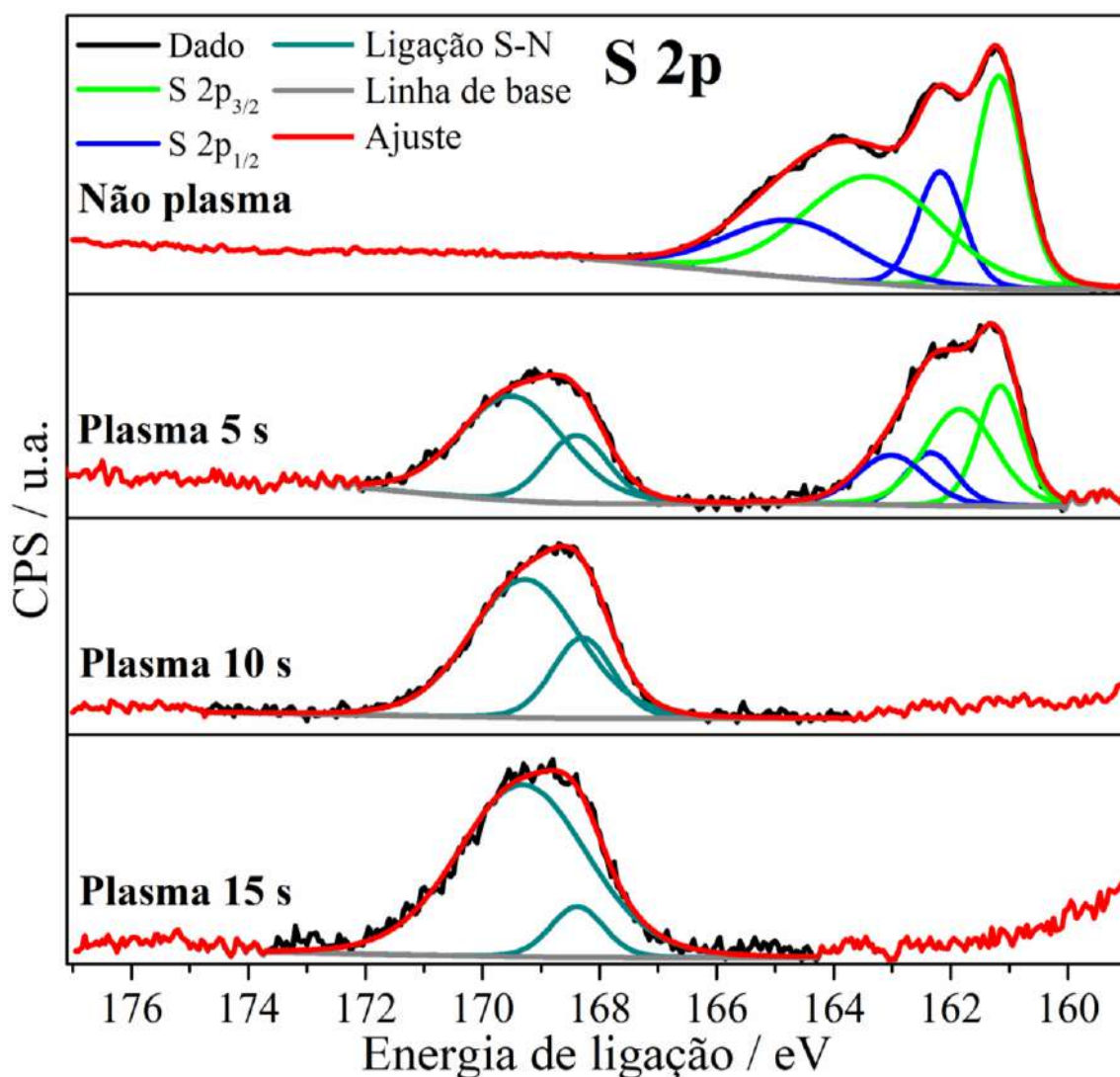


FIGURA 4.30 – Espectros de XPS de alta resolução na região do S 2p do filme de Sb₂S₃ não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.

Na FIGURA 4.30 observa-se que o espectro deconvoluído do S 2p do filme não tratado contém as componentes do duplete S 2p_{3/2} com energia de ligação em 161,2 e 163,4 eV como também o S 2p_{1/2} em 162,2 e 164,7 eV, as quais são atribuídas ao S²⁻ presente no Sb₂S₃^{51,155}.

Para o filme tratado por 5 s, além das componentes dos dubletos do S 2p_{3/2} e 2p_{1/2} que são características do Sb₂S₃ observou-se também o surgimento de um pico que foi resolvido pela superposição de duas componentes com energia de ligação em 168,4 e 169,5 eV. Essas novas componentes são

atribuídas à formação da ligação S-N¹⁵⁶. Os filmes tratados por 10 e 15 s não apresentaram os picos do Sb₂S₃, apenas os picos da ligação S-N. Isso indica que o tempo de tratamento de 5 s proporcionou um recobrimento parcial da superfície dos filmes de Sb₂S₃ com nitrogênio proveniente do plasma, enquanto que tempos superiores resultaram em um recobrimento completo.

Por fim, avaliou-se também o espectro de alta resolução na região do N 1s dos filmes de Sb₂S₃ antes e após tratamento com plasma de nitrogênio. Os resultados são apresentados na FIGURA 4.31.

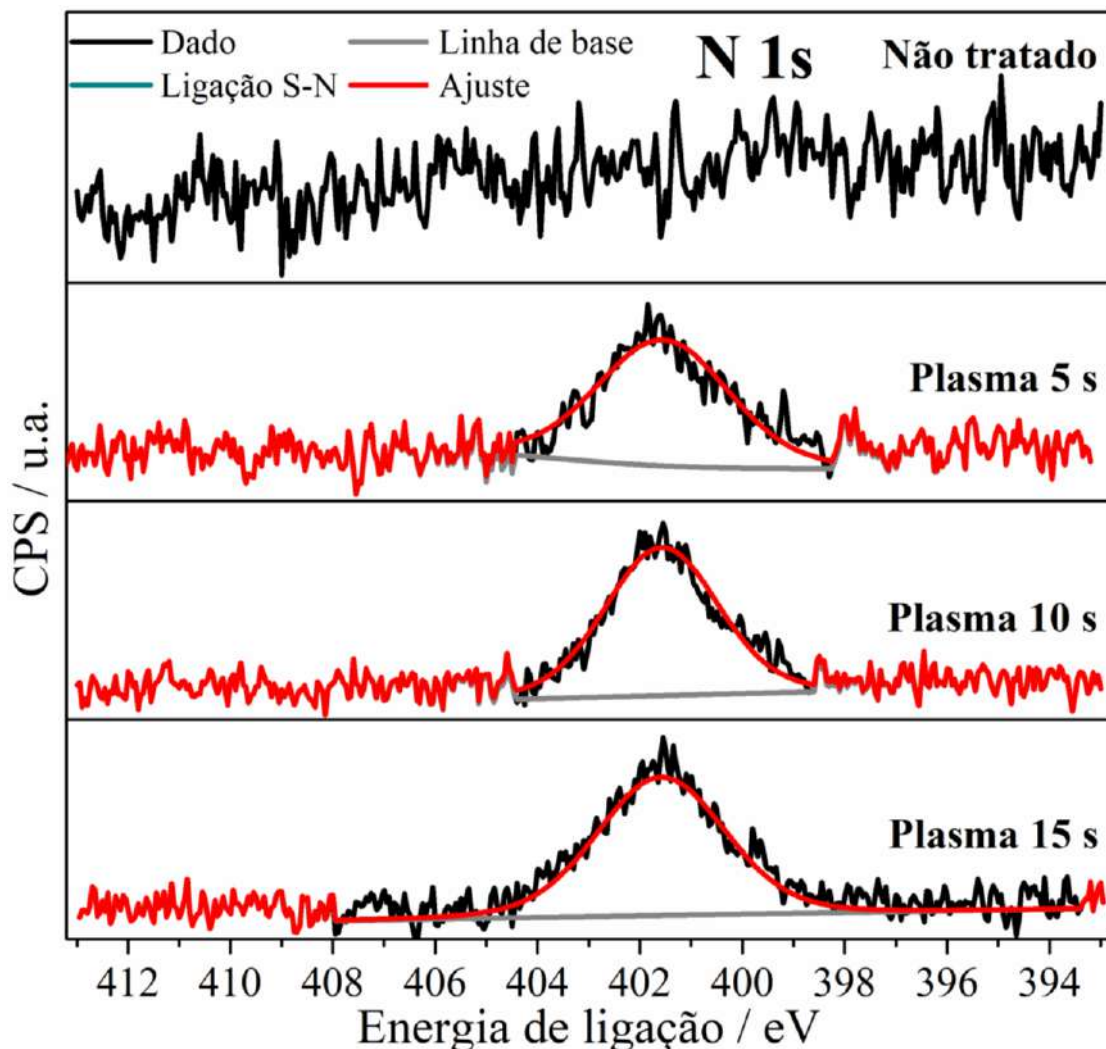


FIGURA 4.31 – Espectros de XPS de alta resolução na região do N 1s do filme de Sb₂S₃ não tratado e os tratados com plasma de nitrogênio em diferentes tempos.

Com base na FIGURA 4.31, o espectro do N 1s do filme não tratado não exibiu nenhum sinal. Entretanto, todos os filmes tratados possuíram um pico de fotoemissão com energia de ligação em 401,6 eV. Atribuí-se esse pico à formação da ligação S-N¹⁵⁶, o que corrobora com o sinal observado com energia de ligação centrado em $\approx 169,0$ eV do espectro do S 2p (vide FIGURA 4.30) dos filmes tratados. Vale ressaltar que, embora o sinal observado no espectro do N 1s aqui apresentado se sobreponha com o relatado para o do nitreto de antimônio(III) (SbN₃) em 401,8 eV (N 1s)¹⁵⁶, os picos do Sb 3d dos filmes tratados diferem em posição em relação aos do SbN₃. Os valores de energia de ligação relatados para os picos do Sb 3d_{5/2} e 3d_{3/2} do SbN₃ são 539,6 e 530,2 eV, respectivamente¹⁵⁶. Enquanto que para este trabalho os picos de Sb 3d_{5/2} e 3d_{3/2} dos filmes tratados apresentaram valores de energia de ligação centrados em aproximadamente 530,8 e 540,1 eV, respectivamente. Em vista desses dados, pode-se inferir que os átomos de nitrogênio proveniente do plasma estão muito provavelmente ligados ao enxofre do filme de Sb₂S₃. Evidências adicionais que sustentam nossos dados de XPS sobre a formação da ligação S-N são relatados por CALIXTO-RODRIGUEZ et al.⁹⁹. Empregando a espectroscopia de emissão óptica, demonstrou-se, além de outras espécies, a existência de NS que se originou da interação do plasma de nitrogênio com a superfície do Sb₂S₃⁹⁹. Não foi observado a formação de espécies de Sb-N⁹⁹. Ainda com relação aos espectros de alta resolução, determinou-se a partir dos espectros das FIGURAS 4.30 e 4.31 a razão atômica de N/S e os valores obtidos para os filmes tratados por 5, 10 e 15 s foram 0,25, 0,41 e 0,56, respectivamente. Baseado nesses valores constatou-se que à medida que aumentou o tempo de tratamento com plasma de nitrogênio, houve um aumento do teor de átomos de N presentes na superfície dos filmes de Sb₂S₃.

Considerando os resultados discutidos acima e sabendo que o plasma é um gás ionizado contendo um conjunto de partículas carregadas (elétrons, íons, fótons, espécies excitadas e neutras, etc.) que são altamente

energéticas e reativas¹⁴⁸, acreditamos que a formação da ligação S-N é o resultado do bombardeamento das espécies reativas, tais como, íons de nitrogênio, do plasma sobre o filme de Sb₂S₃. A introdução dos átomos de N na superfície do material pelo tratamento com plasma de nitrogênio já foi relatada na literatura para outros tipos de calcogenetos^{92,157,158}, bem como para polímeros⁹⁸. Embora o mecanismo que envolva a formação da ligação S-N devido à interação com o plasma de nitrogênio ainda não seja bem compreendido, acreditamos, porém, conforme relatado para outros sistemas^{148,159}, que as etapas fundamentais envolvidas são provavelmente a clivagem das ligações de enxofre devido às colisões dos íons de nitrogênio e à subsequente formação da ligação S-N.

A ocorrência da ligação S-N, sendo essa também conhecida como um grupamento polar¹⁶⁰, na superfície dos filmes de Sb₂S₃ pode resultar em uma série de implicações, como por exemplo, melhoria do grau de molhabilidade. Tal evento pode ser constatado por meio das medidas de ângulo de contato onde se observou uma contínua diminuição do ângulo de contato à medida que o tempo de tratamento aumentou (cf. FIGURA 4.27).

Além desse fato, a presença do grupamento polar também influenciou substancialmente no aprimoramento da fotoeletroatividade dos filmes (ver FIGURAS 4.21 e 4.22) para a produção de H₂. Acreditamos que o aprimoramento observado está relacionado com uma maior quantidade de íons H₃O⁺ atraídos para a superfície do filme tratado, os quais podem posteriormente adsorverem na superfície dos filmes tratados para ocorrência da RDH por meio provavelmente do mecanismo Volmer-Tafel ou Volmer-Heyrovsky¹⁶¹. Vale destacar que a atração dos íons H₃O⁺ para a superfície do semicondutor (ou um eletrocatalisador em geral) é uma etapa fundamental para a ocorrência das demais etapas do processo da RDH (adsorção e descarga dos íons H₃O⁺) via (foto)eletroquímica. Acredita-se que a atração dos íons H₃O⁺ é essencialmente ditada por forças de superfície as quais podem ser subdivididas em três tipos: (i)

forças de van der Waals, existem em qualquer interface sólido|líquido; (ii) forças eletrostáticas, ocorrendo entre superfície carregada ou polar e um líquido e (iii) ligação de hidrogênio¹⁶².

Para o caso do filme não tratado, cuja superfície é super-hidrofóbica (ver discussão da FIGURA 4.27), o tipo de força de interação predominante entre os íons H_3O^+ e a superfície do filme é provavelmente do tipo van der Waals. Uma vez que a força do tipo van der Waals é relativamente fraca em comparação com as outras duas forças mencionadas, uma baixa quantidade de íons H_3O^+ são atraídas e conseqüentemente, adsorvidas na superfície do filme não tratado. Por conseguinte, tem-se uma baixa quantidade de íons H_3O^+ adsorvidos sendo descarregados pelos e_{BC}^- e os e_{BC}^- não envolvidos no processo de descarga estão provavelmente sofrendo recombinação com os h_{BV}^+ . Diante disso tem-se uma baixa resposta de densidade de fotocorrente, como observado para o filme não tratado (cf. FIGURAS 4.21 e 4.22).

Por outro lado, a presença do grupo polar S-N na superfície do filme de Sb_2S_3 pode promover uma atração do tipo eletrostática entre os íons H_3O^+ e a superfície do filme tratado. Visto que a atração eletrostática é mais forte em comparação com a de van der Waals, uma maior quantidade de íons H_3O^+ são atraídas e eventualmente adsorvidas na superfície do filme. Logo, tem-se uma maior quantidade de íons H_3O^+ adsorvidos sendo descarregados pelos e_{BC}^- , resultando assim em uma maior resposta de densidade de fotocorrente (ver FIGURAS 4.21 e 4.22) e conseqüentemente mais H_2 é produzido. Esse aumento de densidade de fotocorrente foi observado para os tempos de tratamento de 5 e 10 s. Comparado com o filme não tratado, o filme tratado por 15 s apresentou densidade de fotocorrente superior, porém esse valor foi menor em relação ao filme tratado por 10 s (vide FIGURAS 4.21 e 4.22). Apesar de a superfície conter o grupamento polar (cf. FIGURAS 4.30 e 4.31) e apresentar grau de molhabilidade ainda maior (vide FIGURA 4.27), acreditamos que a diminuição da densidade de fotocorrente para esse filme seja um efeito de área. Com base

nas imagens de MEV (vide FIGURA 4.28), percebe-se que aparentemente esse filme possui uma superfície mais compacta, i.e., menor área superficial em relação aos demais tempos de tratamento e isso pode ter resultado na diminuição da densidade de fotocorrente.

Enfim, o efeito da presença do grupo polar S-N na fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 para a produção de H_2 é em suma ilustrado na FIGURA 4.32.

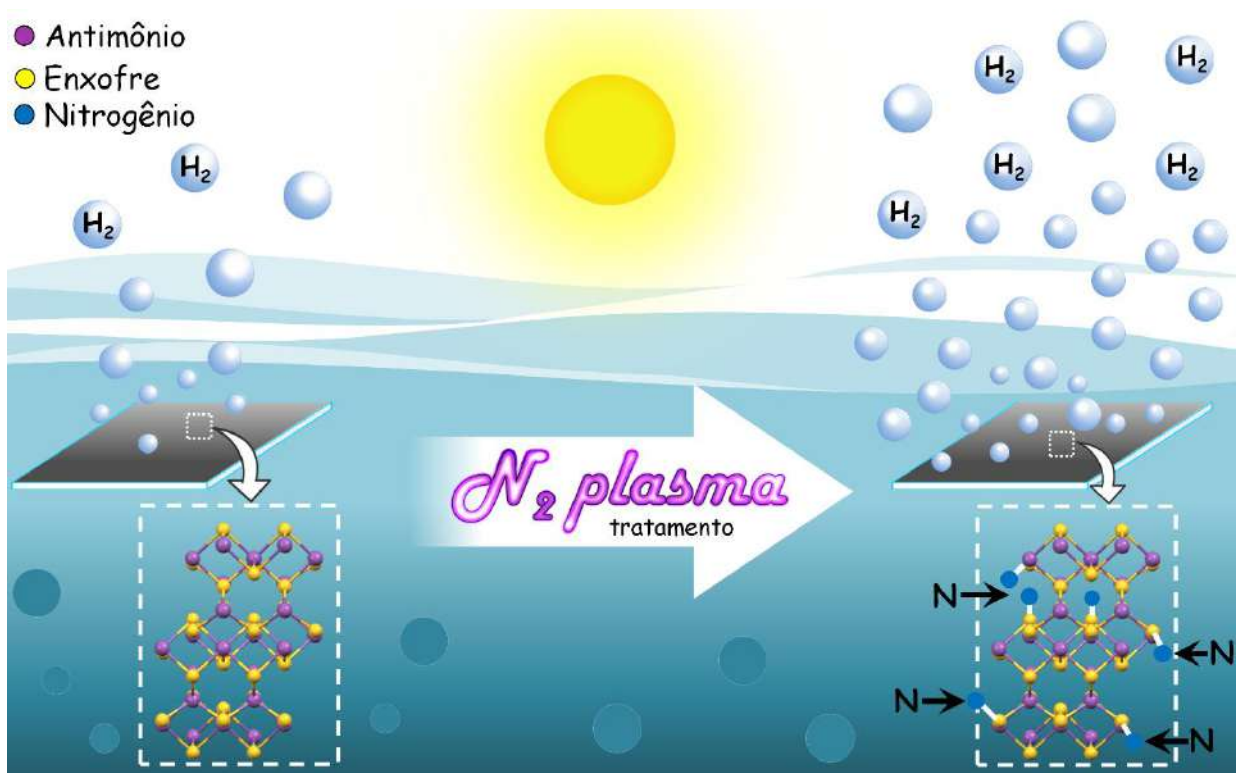


FIGURA 4.32 – Representação esquemática do efeito do plasma de nitrogênio na fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 para produção de H_2 .

4.4 – Estudo da fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 e $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$

Outro aspecto bastante abordado na literatura para o aumento da fotoatividade em CFEs é o uso de cocatalisadores sobre a superfície dos semicondutores^{163,164}. Especificamente no caso da produção de H_2 a partir da decomposição da água, o MoS_x tem sido muito utilizado^{80,81,111}. Desse modo, buscando obter resposta de densidade de fotocorrente catódicas ainda maiores, decidiu-se modificar a superfície dos filmes de Sb_2S_3 com o MoS_x .

Inicialmente foi avaliado a deposição do MoS_x sobre os filmes de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio no tempo ótimo de 10 s (condição que proporcionou maior resposta de densidade de fotocorrente) bem como para o filme não tratado. O MoS_x foi fotoeletrodepositado sobre a superfície desses filmes polarizando-os a $-0,35$ V durante 10 min e sob iluminação proveniente de um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2} . O banho de deposição era composto de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ dissolvidos em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 5,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído). Esse procedimento de fotoeletrodeposição do MoS_x foi adaptado da metodologia relatada por TRAN et al.⁸⁰.

4.4.1 – Estudo da fotoeletroatividade dos filmes de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$

Após a fotoeletrodeposição do MoS_x , avaliou-se a fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 (não plasma)/ MoS_x e Sb_2S_3 (plasma)/ MoS_x por voltametrias de varredura linear no escuro e sob iluminação solar incidida frontalmente nos filmes (vide FIGURA 4.33). O eletrólito empregado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado), pois relata-se que o MoS_x é mais ativo para a RDH nesse meio⁸¹.

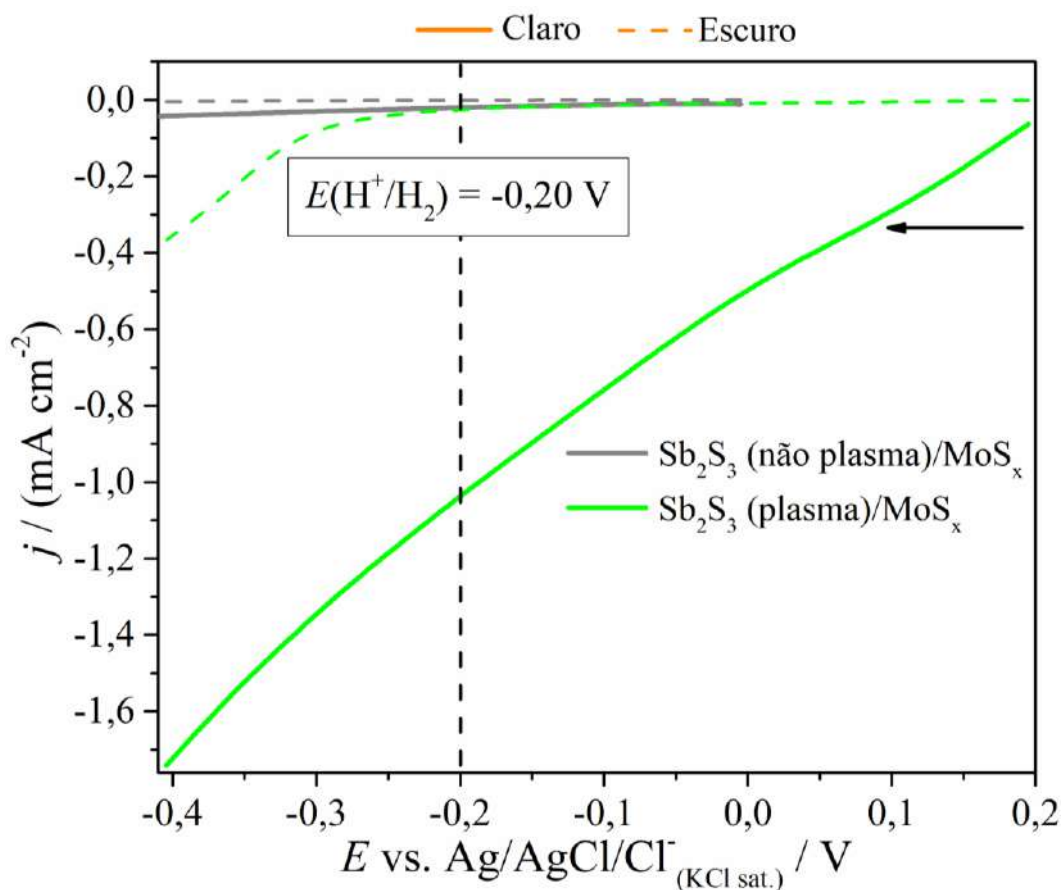


FIGURA 4.33 – Voltamogramas lineares a 50 mV s^{-1} no escuro e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) dos filmes de Sb_2S_3 (não plasma)/ MoS_x e Sb_2S_3 (plasma)/ MoS_x . O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).

Com base na FIGURA 4.33, ambos os filmes apresentaram resposta de densidade de fotocorrente catódica, o que mais uma vez mostra que são materiais semicondutores do tipo p. Tendo em consideração o meio onde se realizou os experimentos ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60), deduziu-se que a densidade de fotocorrente observada está relacionada com a redução dos íons H_3O^+ pelos e_{BC}^- , conforme descrito pela EQUAÇÃO 1.3.

Os valores de densidade de fotocorrente foram analisados para comparação no potencial de $-0,20$ V, sendo esse o potencial correspondente à RDH em pH 0,60 (indicado por uma linha tracejada vertical na FIGURA 4.33). Os filmes de Sb_2S_3 (não plasma)/ MoS_x e Sb_2S_3 (plasma)/ MoS_x apresentaram

valores de $-0,02$ e $-1,00 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Desse modo, constatou-se que a melhor condição de fotoeletrodeposição do MoS_x seria para o filme de Sb_2S_3 tratado com plasma de nitrogênio, pois nessa condição houve um aumento expressivo na resposta de densidade de fotocorrente em relação ao filme de Sb_2S_3 (não plasma)/ MoS_x .

Diante desse estudo inicial, decidiu-se avaliar a influência do tempo de fotoeletrodeposição do MoS_x sobre os filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio por 10 s. A condição experimental de fotoeletrodeposição foi a mesma já mencionada inicialmente na seção 4.4. Uma vez fotoeletrodepositado o MoS_x em diferentes tempos sobre os filmes tratados de Sb_2S_3 , foi estudado a fotoeletroatividade dos mesmos por voltametrias de varredura linear na ausência e presença de iluminação solar incidida frontalmente nos filmes (vide FIGURA 4.34).

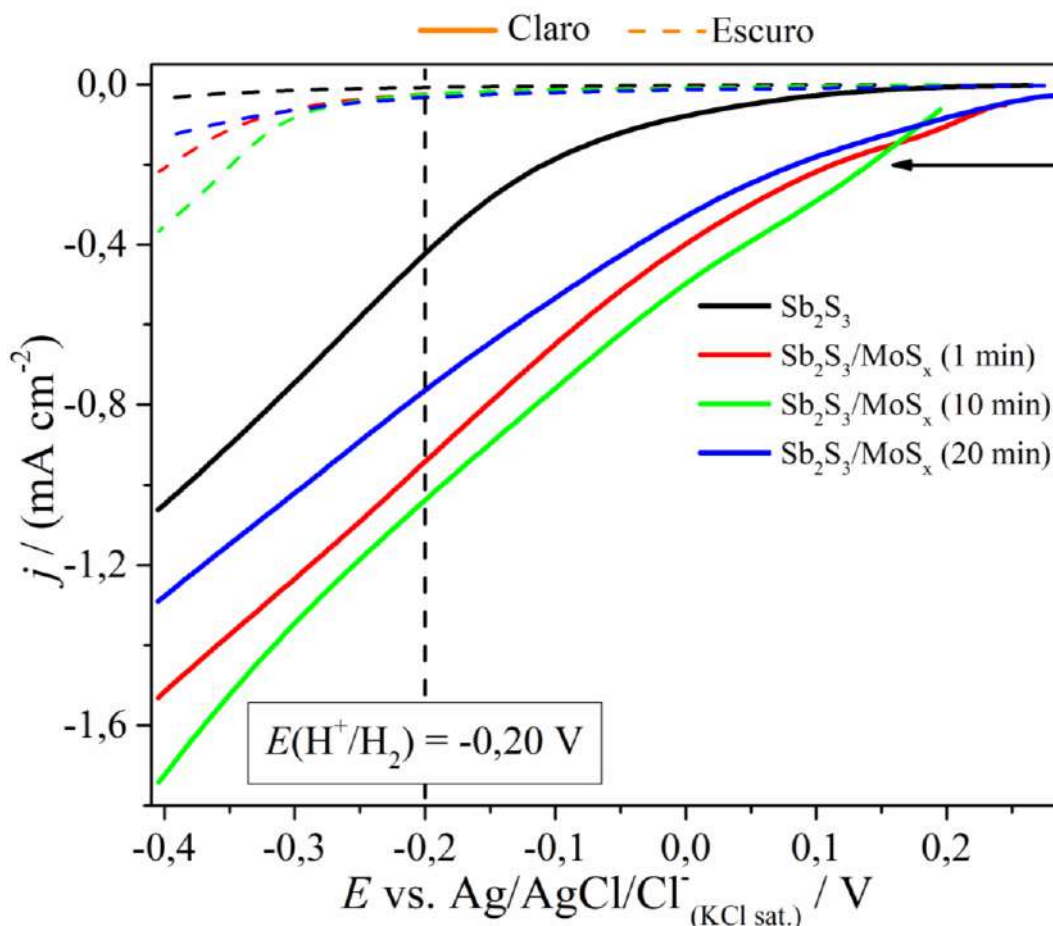


FIGURA 4.34 – Voltamogramas lineares a 50 mV s^{-1} no escuro e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos. O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).

Na FIGURA 4.34 observa-se que os filmes de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$, os quais o MoS_x foi fotoeletrodepositado em diferentes tempos, apresentaram respostas de densidade de fotocorrente catódica superiores em relação ao filme tratado de Sb_2S_3 .

Em termos de valores de densidade de fotocorrente (linha vertical tracejada da FIGURA 4.34) no potencial correspondente à RDH em pH 0,60, os valores obtidos estão resumidos na FIGURA 4.35.

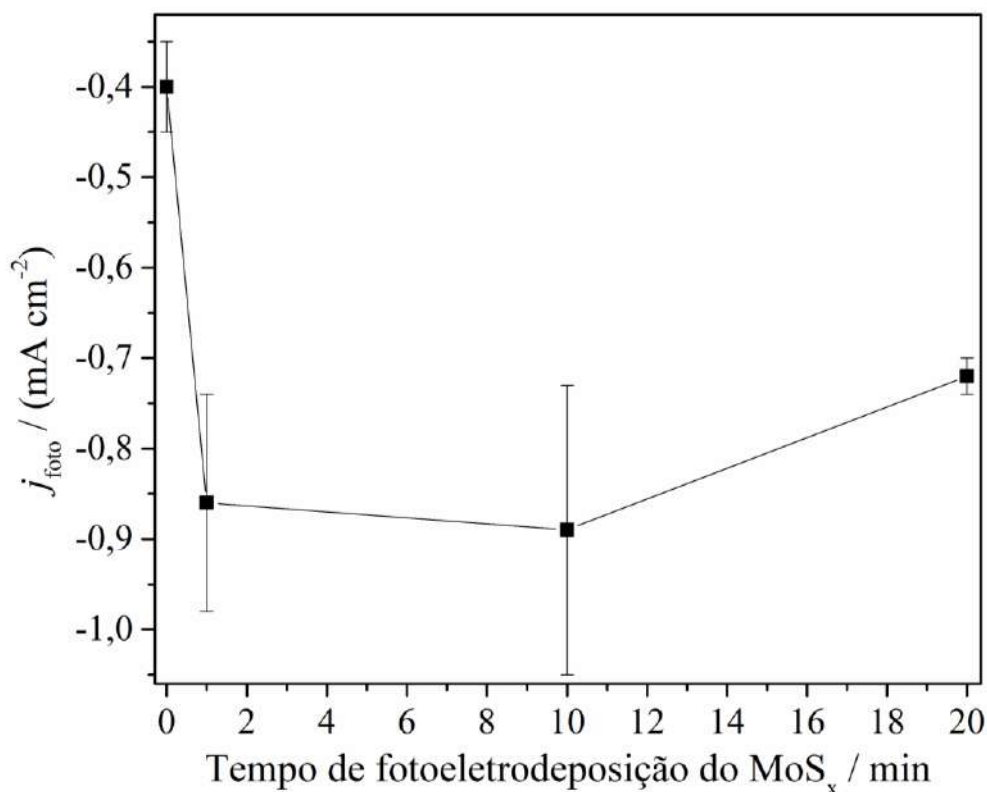


FIGURA 4.35 – Valores de densidade de fotocorrente em $-0,20$ V dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos. O eletrólito empregado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2} .

De acordo com a FIGURA 4.35, o filme tratado de Sb_2S_3 apresentou valor de $-0,40 \pm 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. Os filmes de Sb_2S_3/MoS_x onde o MoS_x foi fotoeletrodepositado nos tempos de 1, 10 e 20 min tiveram valores de densidade de fotocorrente de $-0,86 \pm 0,12$, $-0,89 \pm 0,16$ e $-0,72 \pm 0,02 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que não houve dependência do tempo de fotoeletrodeposição com a fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3/MoS_x . Contudo, como observado na FIGURA 4.35, a presença do MoS_x possuiu um papel importante na melhora da resposta de densidade de fotocorrente dos filmes de Sb_2S_3 .

Baseado ainda na FIGURA 4.34, a presença do MoS_x fotoeletrodepositado sobre os filmes de Sb_2S_3 também resultou no deslocamento do E_{onset} em aproximadamente 100 mV para valores menos negativos de potencial, o que indica que o MoS_x , quando combinado com o Sb_2S_3 , atua como cocatalisador para a RDH. Ou seja, o MoS_x age diminuindo o sobrepotencial ou a energia mínima necessária a ser fornecida ao sistema para que a RDH possa ocorrer. O efeito do MoS_x como cocatalisador para a RDH é relatado na literatura para outros calcogenetos contendo em suas superfícies esse material^{110,111}.

Visando estudar a dinâmica dos portadores fotogerados nos filmes de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos, obteve-se os transientes de densidade de fotocorrente em $-0,20$ V e frontalmente submetido à iluminação pulsada. Os resultados obtidos são apresentados na FIGURA 4.36.

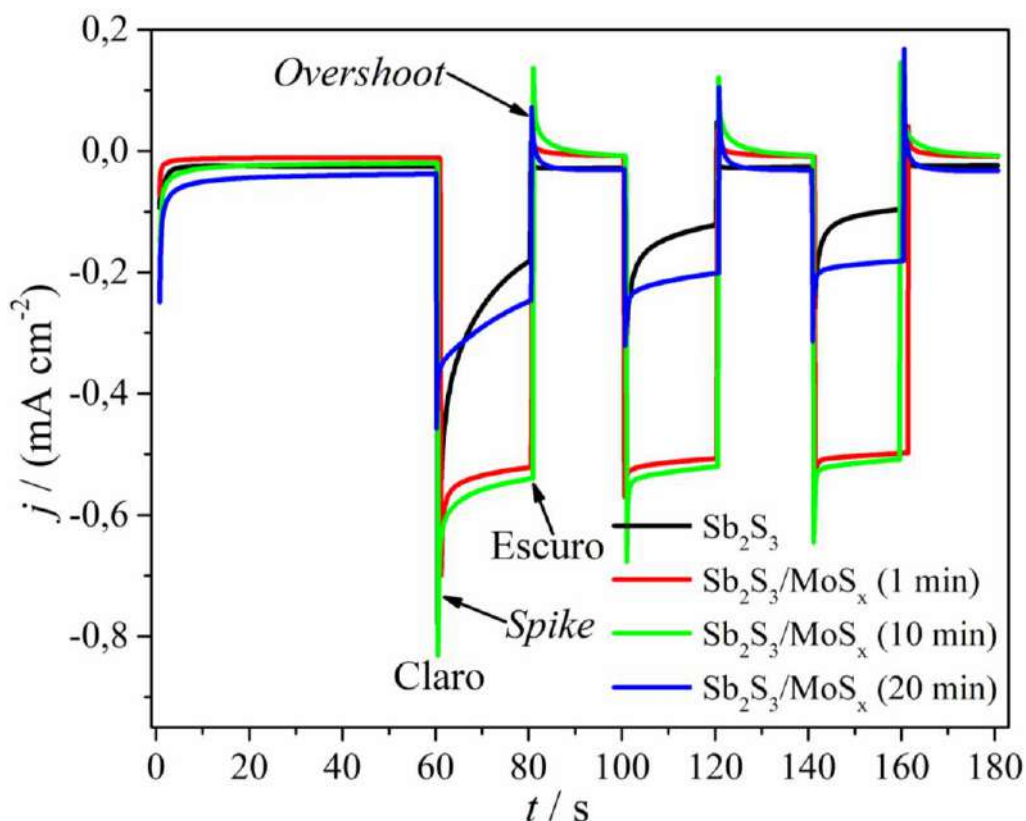


FIGURA 4.36 – Densidade de fotocorrente dos transientes em $-0,20$ V dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos. O eletrólito empregado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2} .

Baseado na FIGURA 4.36, notou-se na presença de iluminação a ocorrência de *spikes* para todos os filmes e isso está relacionado com o processo de recombinação do par elétron-buraco na superfície do Sb_2S_3 . Comparado com o filme de Sb_2S_3 , os *spikes* dos filmes de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ apresentaram-se menos intensos, o que sugere que a presença do MoS_x minimiza o fenômeno de recombinação do par elétron-buraco no Sb_2S_3 . Uma vez que a iluminação foi cessada, houve a existência de *overshoots* atribuídos aos portadores majoritários (buracos) que retornaram do interior do Sb_2S_3 para se recombinarem com os elétrons retidos em estados de superfície¹⁴.

Desejando entender de forma mais profunda o papel do MoS_x na melhoria da fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 , decidimos caracterizar os filmes em termos de suas propriedades física, química e óptica.

4.4.2 – Caracterização física e química dos filmes de Sb_2S_3 e $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$

Primeiramente foi caracterizada a microestrutura por DRX dos filmes tratados de Sb_2S_3 bem como para os contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 e 20 min. Os difratogramas obtidos se encontram na FIGURA 4.37.

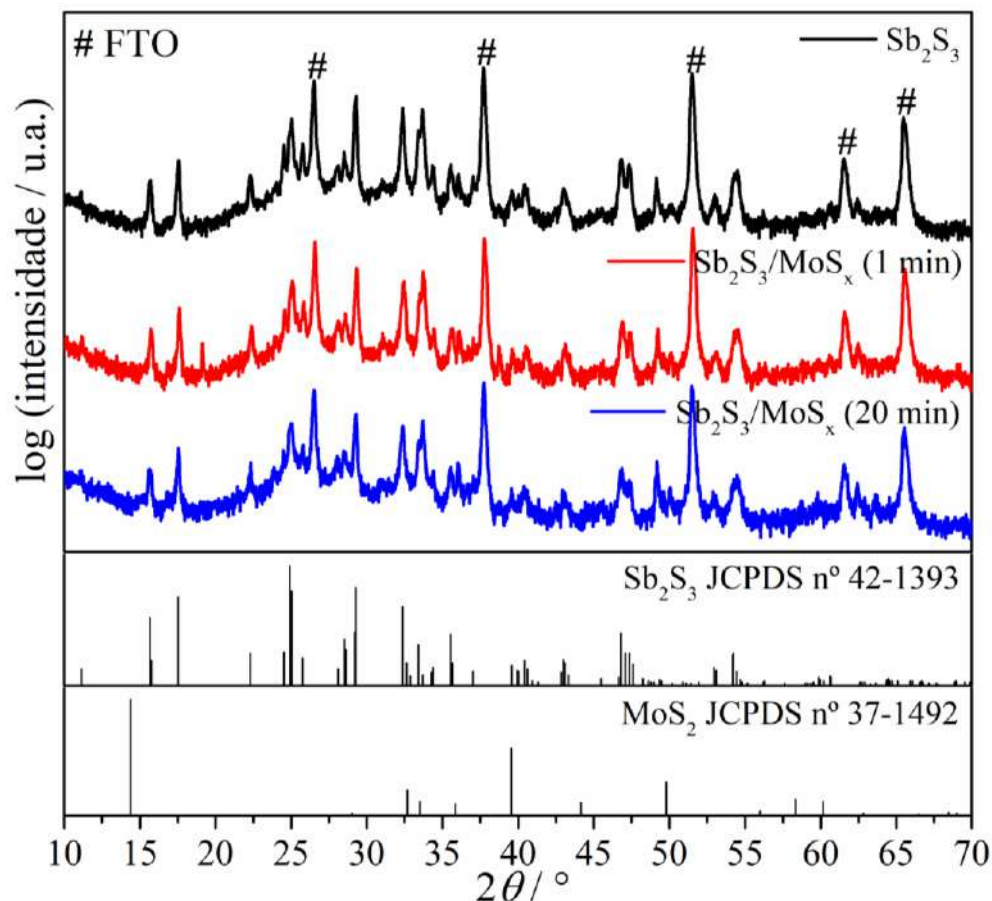


FIGURA 4.37 – Difratogramas de DRX dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 e 20 min. Os picos de difração designados com “#” são atribuídos ao substrato de FTO.

Considerando-se os dados presentes na FIGURA 4.37, todos os picos de difração de todas as amostras não assinalados com “#” foram indexados à fase do Sb_2S_3 (JCPDS nº 42-1393) na qual possui sistema cristalino do tipo ortorrômbico e grupo espacial $Pbnm$ (nº 62)¹²⁴. Como já informado na introdução (seção 1.5), esperávamos obter o MoS_2 por fotoeletrodeposição, porém, de acordo com a ficha JCPDS nº 37-1492¹⁶⁵, não foi observado nenhum pico característico dessa fase. A ausência de picos de difração pode estar associada à baixa quantidade desse material depositado visto que tínhamos como objetivo apenas decorar a superfície do Sb_2S_3 com esse material. O recobrimento total da superfície do material semiconductor Sb_2S_3 com o MoS_x poderia dificultar a absorção de luz pelo Sb_2S_3 , o que comprometeria o desempenho fotoeletrocatalítico do sistema. Outra possível explicação da ausência de picos do MoS_2 pode estar relacionada à formação de um material amorfo. Tal hipótese mostra-se também plausível, pois na literatura há diversos estudos mostrando que a (foto)eletrodeposição do MoS_2 geralmente resulta na obtenção de um material com natureza amorfa^{75,76}. A ocorrência de um material amorfo apresenta-se em um difratograma de DRX como um halo difuso, sendo esse indicado por picos alargados ou por bandas de amorfo. Notou-se para todos os difratogramas da FIGURA 4.37, a existência de uma banda de amorfo na região de linha de base para a faixa de 2θ compreendida entre aproximadamente 20 a 40°. Conjetura-se que essa banda pode ser atribuída ao sinal do material amorfo proveniente do vidro do substrato sobreposto com o do material amorfo fotoeletrodepositado (MoS_x).

Os filmes tratados de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos foram também caracterizados opticamente. Essa caracterização fundamentou-se na estimativa do E_g óptico indireto (permitido) a partir dos gráficos de Tauc que podem ser conferidos na FIGURA 4.38.

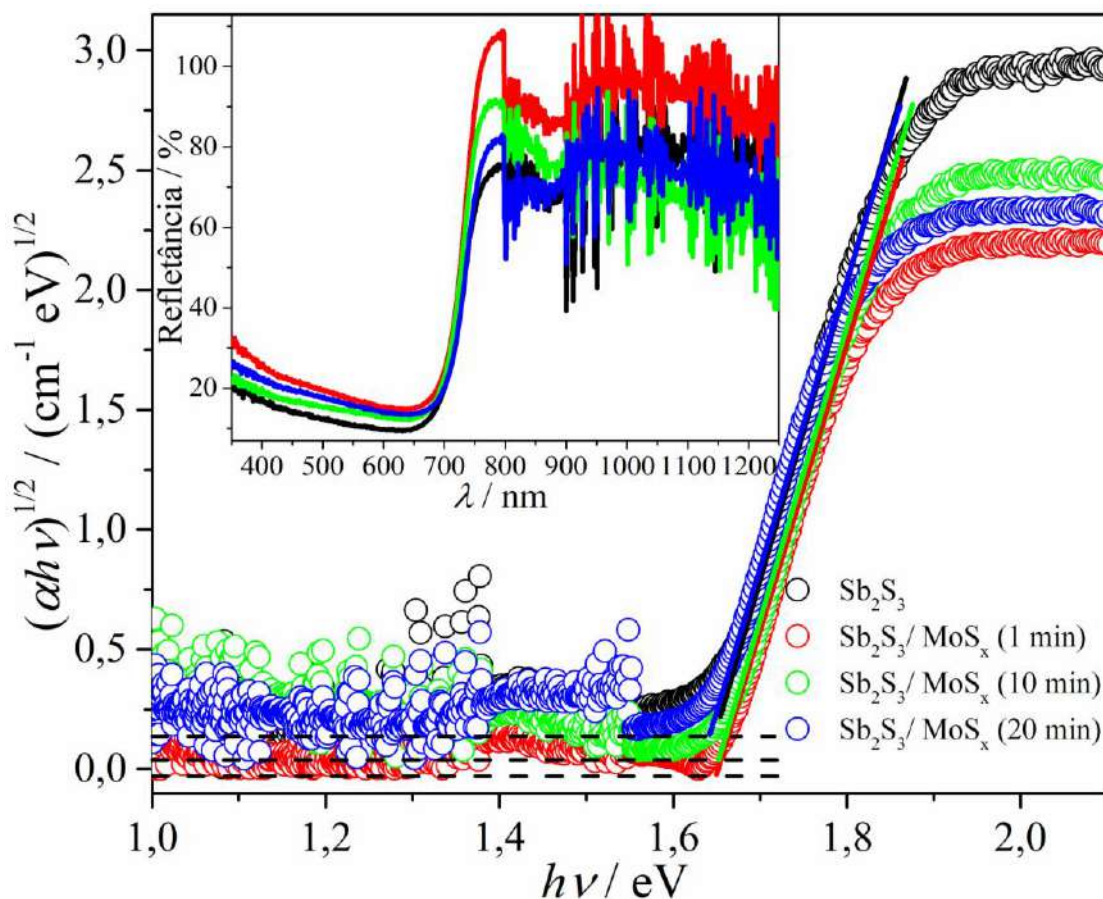


FIGURA 4.38 – Gráficos de Tauc dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por diferentes tempos.

No que diz respeito à FIGURA 4.38, o valor estimado de E_g óptico indireto (permitido) do filme de Sb_2S_3 tratado foi de $1,66 \pm 0,01$ eV, o que está em concordância com o valor relatado para o Sb_2S_3 ³⁶. O valor de E_g dos filmes tratado de Sb_2S_3 contendo em sua superfície o MoS_x fotoeletrodepositado por 1, 10 e 20 min foram $1,66 \pm 0,01$, $1,65 \pm 0,01$ e $1,66 \pm 0,01$ eV, respectivamente. Esses dados mostram que o E_g não sofreu variação significativa do seu valor quando da presença do MoS_x .

Na literatura também relata que o MoS_2 é um material semiconductor com E_g indireto (permitido) igual a ca. 1,23 eV para o estado volumoso (*bulk*), enquanto que para uma monocamada o E_g óptico direto (permitido) é em torno de 1,80 eV^{166,167}. Baseado nos gráficos de Tauc para uma

transição indireta (permitida) (vide FIGURA 4.38), não foi observado região de absorção do E_g , por exemplo, para o MoS_2 volumoso. O motivo pelo qual não foi observado o E_g desse material pode estar relacionado com a existência de MoS_2 amorfo ou devido a baixas quantidades depositadas desse material.

Vale também ressaltar que a deposição de um material sobre a superfície de outro pode resultar, por exemplo, no aumento da refletância da radiação incidente⁷⁷. A ocorrência de tal fenômeno pode comprometer o desempenho de uma CFE em razão de diminuir a taxa de radiação ou o número de fótons que o material semiconductor poderia absorver. Tendo isso em mente, pode-se observar no espectro de refletância inserida na FIGURA 4.38 que não houve variação significativa nos valores de refletância na região de absorção do Sb_2S_3 (entre ca. 670 a 750 nm) quando da presença do MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos. Notou-se também que a presença do MoS_x não resultou em variação expressiva nos valores de refletância na região compreendida entre 350 a 670 nm e 800 a 1250 nm. Houve apenas aumento nos valores de refletância para os filmes contendo MoS_x na região entre 750 a 800 nm. Com base nesses dados, pode-se inferir que a presença do MoS_x sobre os filmes de Sb_2S_3 não resultou em perdas ópticas por reflexão, condição essa desejável para aplicação desse sistema em CFEs.

A caracterização morfológica dos filmes tratados de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos se deu por meios das micrografias de MEV conforme apresentado na FIGURA 4.39. Para fins de comparação, uma micrografia do substrato (FTO) é apresentada na FIGURA A2 no APÊNDICE A.

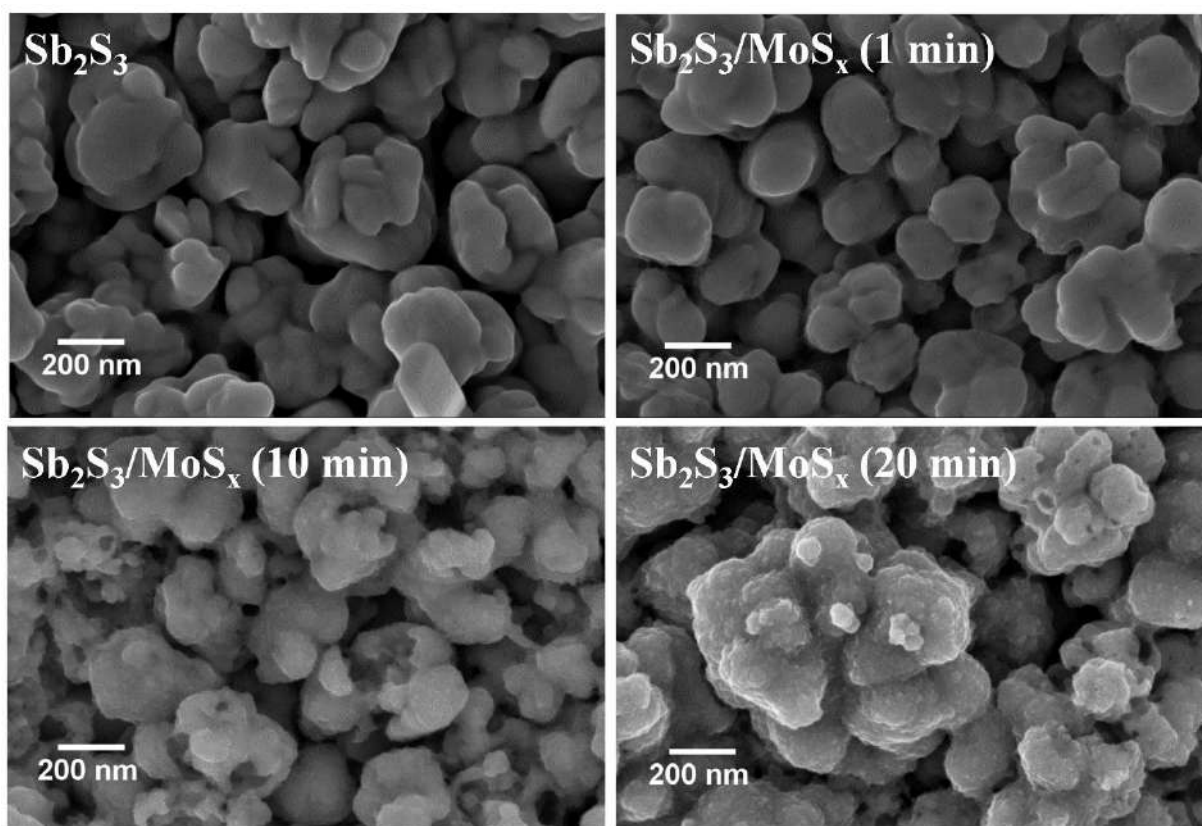


FIGURA 4.39 – Micrografias de MEV dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por diferentes tempos.

Na FIGURA 4.39 observa-se que o filme tratado de Sb_2S_3 não modificado apresentou estruturas com aspecto globular. Comparado com o filme de Sb_2S_3 não modificado, não houve modificação significativa da superfície do filme de Sb_2S_3 contendo MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. Entretanto, os tempos de fotoeletrodeposição de 10 e 20 min resultaram na modificação da superfície dos filmes de Sb_2S_3 com pequenos pontos sobre a estrutura globular, a qual tornou-se aparentemente mais rugosa à medida que aumentou o tempo de fotoeletrodeposição do MoS_x .

Tendo como objetivo caracterizar quimicamente o MoS_x , obteve-se os espectros de EDX dos filmes tratados de Sb_2S_3 contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos (vide FIGURA 4.40).

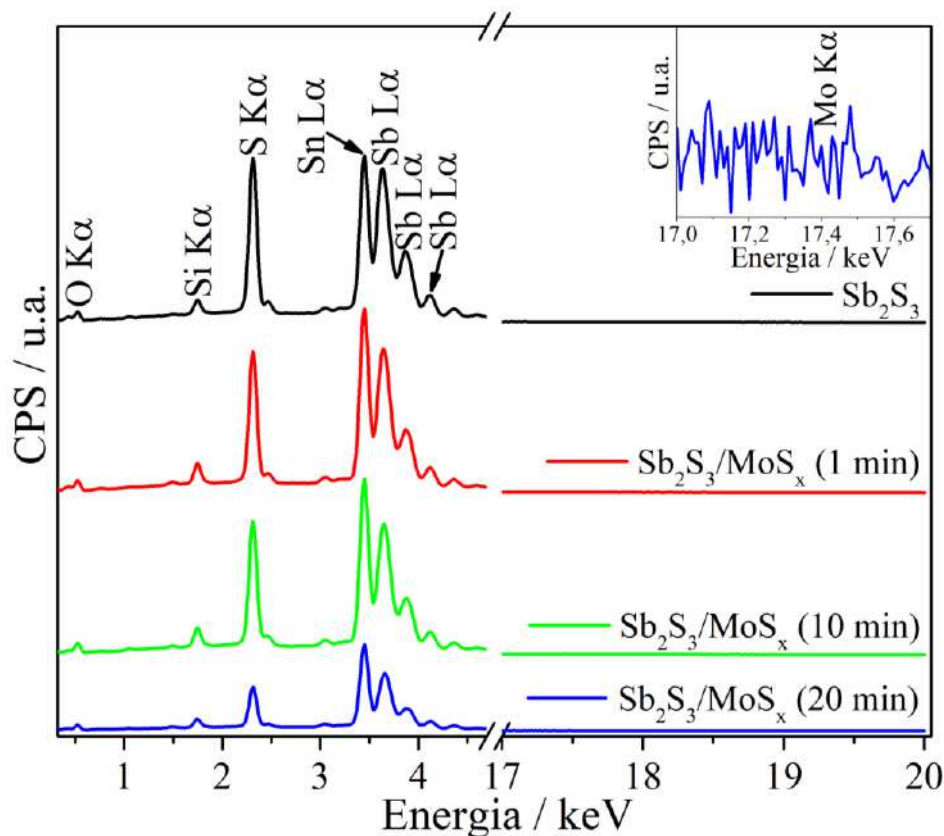


FIGURA 4.40 – Espectros de EDX dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por diferentes tempos.

Nos espectros de EDX observaram-se os picos característicos dos elementos Sb e S alusivos ao Sb_2S_3 do filme não modificado. Em relação ao filme de Sb_2S_3 contendo MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos, constatou-se a presença do pico de Sb atribuído ao Sb_2S_3 bem como o pico de S atribuído ao Sb_2S_3 e ao MoS_x . Não foi observado o pico característico do Mo em 17,4 keV (imagem inserta na FIGURA 4.40); isso indica que esse elemento está presente em baixas quantidades. Todos os espectros apresentaram também picos de Sn, O e Si que estão relacionados com o substrato (vidro/FTO).

A partir dos espectros de EDX da FIGURA 4.40 foram obtidos os valores de percentual atômico dos filmes tratados de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos. Os valores obtidos são apresentados na TABELA 4.4.

TABELA 4.4 – Percentual atômico dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por diferentes tempos.

Amostra	Percentual atômico / %			Razão atômica
	Mo	Sb	S	S/Sb
Sb_2S_3	-	21	34	1,7
Sb_2S_3/MoS_x (1 min)	0,03	17	30	1,8
Sb_2S_3/MoS_x (10 min)	0,9	15	29	1,9
Sb_2S_3/MoS_x (20 min)	0,2	12	23	1,9

Com base na TABELA 4.4, a razão atômica S/Sb para o filme tratado de Sb_2S_3 não modificado foi de 1,7. Esse valor obtido está um pouco acima do esperado, sendo esse igual a 1,5, porém vale destacar que a EDX é uma análise semiquantitativa. Considerando que a diferença do valor obtido com o esperado foi de apenas 0,2, acreditamos que muito provavelmente o filme tratado é estequiométrico. A razão atômica S/Sb dos filmes de Sb_2S_3 contendo em sua superfície o MoS_x tendeu a aumentar à medida que aumentou o tempo de fotoeletrodeposição do MoS_x .

Percebe-se também a partir da TABELA 4.4 que o percentual atômico do Mo foi muito baixo e está próximo do erro experimental, o que torna o dado não muito significativo para demonstrar a presença desse elemento. Sendo assim, optou-se por empregar o mapeamento por EDX que permite avaliar a distribuição dos elementos químicos desejados por meio de mapas composicionais. Os resultados obtidos para os filmes tratados de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x fotoeletrodepositado em diferentes tempos podem ser conferidos na FIGURA 4.41.

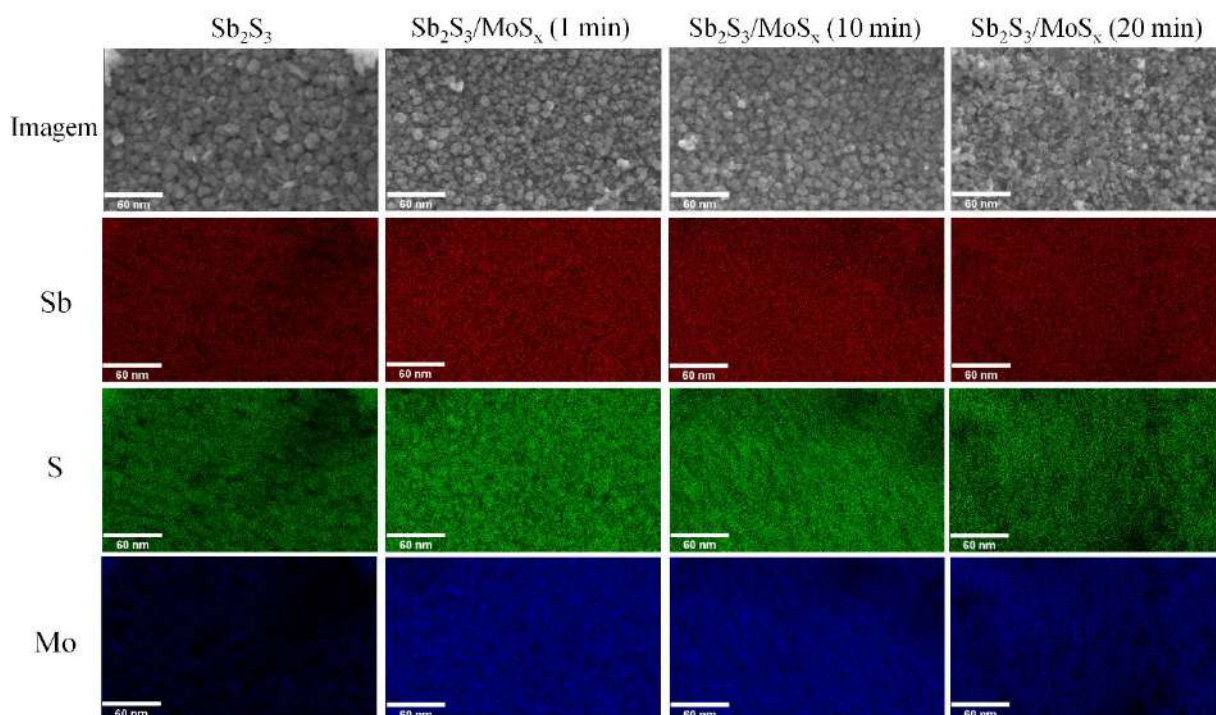


FIGURA 4.41 – Mapa composicional dos elementos Sb, S e Mo obtidos por EDX dos filmes de Sb_2S_3 tratados em plasma de nitrogênio bem como para os mesmos contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por diferentes tempos.

Na FIGURA 4.41 pode-se averiguar para todos os tempos de fotoeletrodeposição a presença do elemento Mo e que o mesmo encontra-se homogeneamente distribuído por toda a extensão dos filmes. Observa-se também para todos os filmes que os elementos Sb e S estão uniformemente distribuídos em toda a extensão da superfície.

Objetivando estudar de forma mais minuciosa a natureza química do filme tratado de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x , obteve-se os espectros de XPS. Os espectros de XPS de alta resolução na região do Sb 3d do filme tratado de Sb_2S_3 bem como para o filme modificado com MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min são dados na FIGURA 4.42.

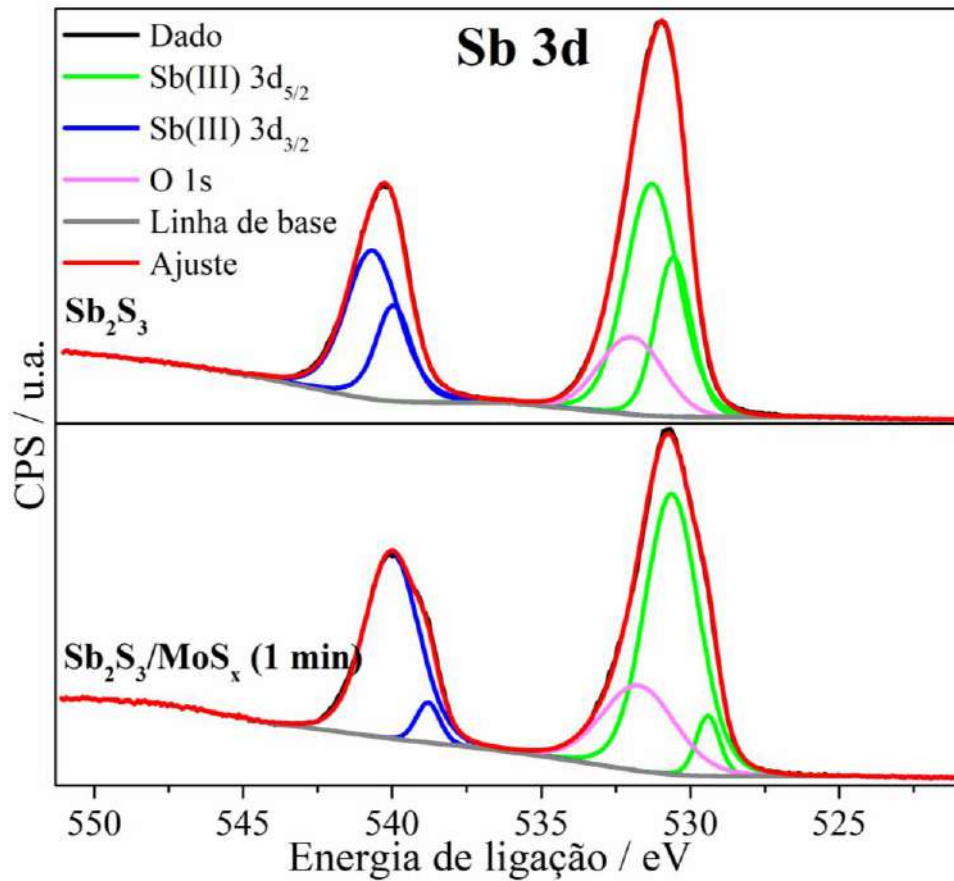


FIGURA 4.42 – Espectros de XPS de alta resolução na região do Sb 3d do filme de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min.

Considerando a FIGURA 4.42, o espectro de alta resolução do Sb 3d do filme tratado de Sb_2S_3 apresentou picos de fotoemissão em 530,6 e 531,3 eV para o duplete Sb $3d_{5/2}$ e 540,0 e 540,7 eV para o Sb $3d_{3/2}$. Esses picos são atribuídos ao Sb^{3+} presente no Sb_2S_3 ^{45,51,153}. O pico de O 1s em 532,0 eV é atribuído à adsorção de espécies de oxigênio atmosférico nas vacâncias de enxofre as quais podem ser geradas durante o tratamento do filme de Sb_2S_3 em plasma de nitrogênio⁹⁷.

O espectro do filme tratado de Sb_2S_3 contendo MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min não apresentou o surgimento de novos picos de fotoemissão. Observou-se também que os picos do Sb $3d_{5/2}$ e Sb $3d_{3/2}$ não

sofreram deslocamento expressivos quando da presença do MoS_x , indicando assim que o ambiente químico do Sb^{3+} não foi modificado.

O espectro de XPS de alta resolução na região do Mo 3d do filme tratado de Sb_2S_3 contendo MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min é representado na FIGURA 4.43.

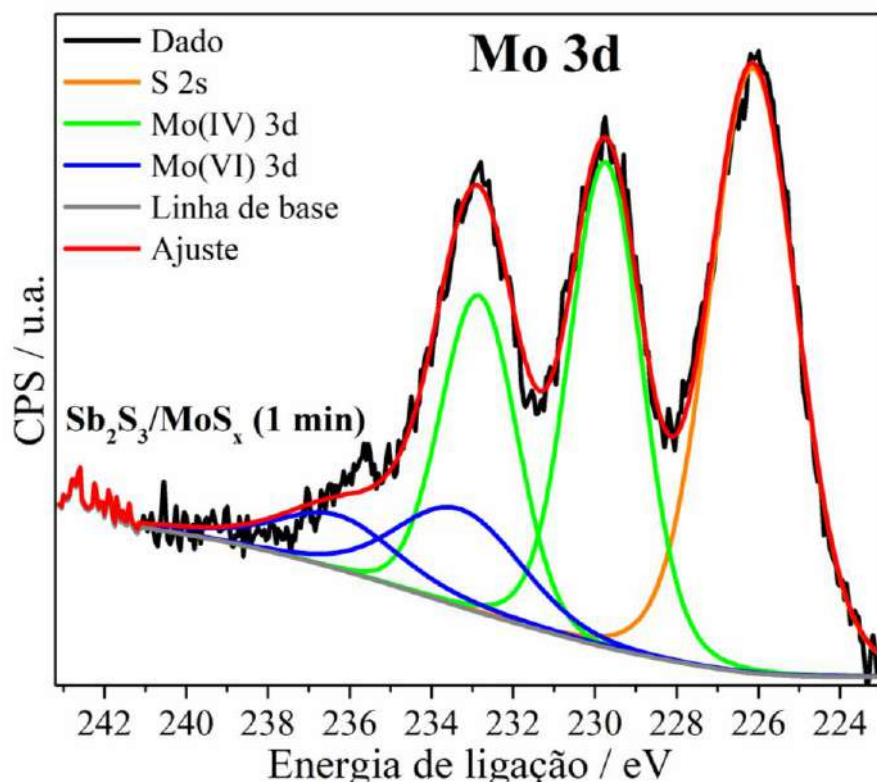


FIGURA 4.43 – Espectro de XPS de alta resolução na região do Mo 3d do filme de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min.

O espectro de alta resolução do Mo 3d (vide FIGURA 4.43) do filme tratado contendo MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min apresentou picos de fotoemissão do Mo $3d_{5/2}$ em 229,7 eV e do Mo $3d_{3/2}$ em 232,8 eV. Esses picos são atribuídos ao Mo^{4+} presente no MoS_2 ¹⁶⁸. Os picos de baixa intensidade em 233,3 (Mo $3d_{5/2}$) e 236,3 eV (Mo $3d_{3/2}$) estão relacionados com o Mo^{6+} presente como óxido de molibdênio(VI) (MoO_3)^{168,169}. Esses picos podem também estar

relacionados com o oxissulfeto de molibdênio (MoO_xS_y)^{168,169}. O pico de S 2s em 226,1 eV é atribuído ao S^{2-} presente no MoS_2 ¹⁶⁹.

A FIGURA 4.44 contém os espectros de XPS de alta resolução na região do S 2p do filme tratado de Sb_2S_3 bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min.

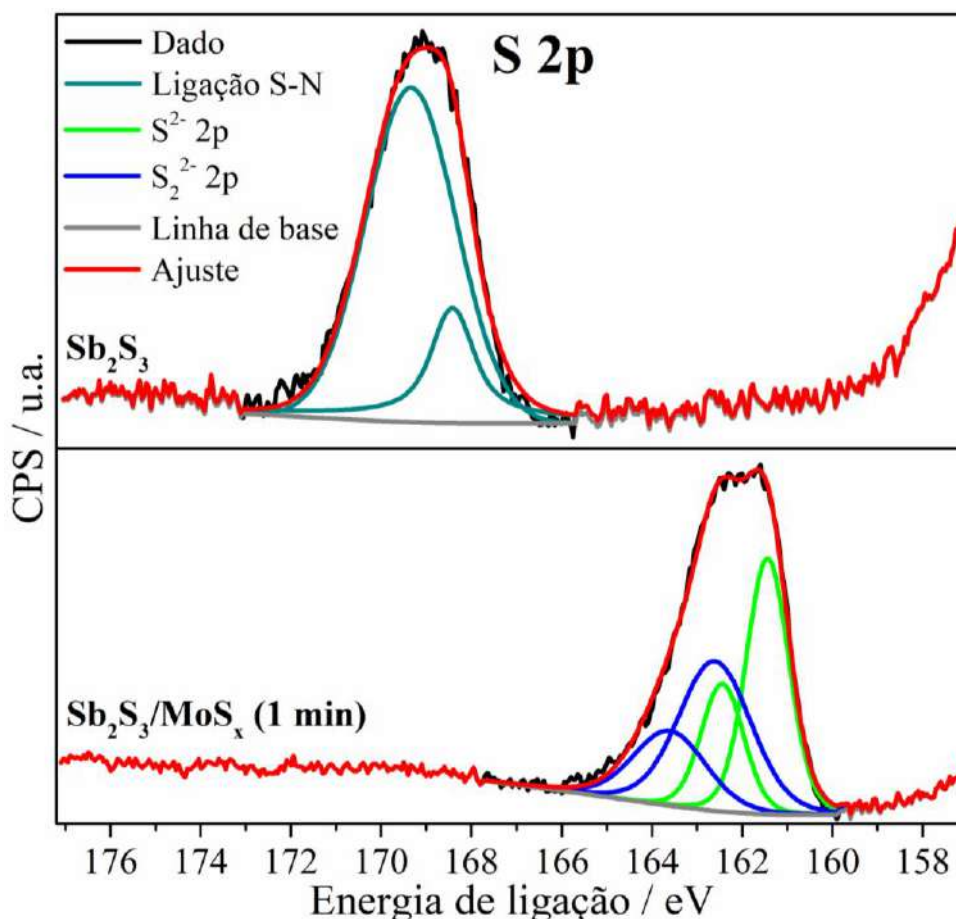


FIGURA 4.44 – Espectros de XPS de alta resolução na região do S 2p do filme de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min.

Em referência ao espectro do S 2p (vide FIGURA 4.44), os picos de fotoemissão em 168,4 e 169,3 eV do filme tratado são atribuídos à formação da ligação S-N¹⁵⁶. Esse resultado mais uma vez comprova o que já foi discutido nas

FIGURAS 4.30 e 4.31 que o tratamento com plasma de nitrogênio resulta na formação da ligação S-N na superfície do filme de Sb_2S_3 .

Para o filme tratado contendo o MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min, não foi possível observar o pico da ligação S-N. A ausência de sinal deve-se à presença do MoS_x depositado sobre o Sb_2S_3 , o que dificulta a detecção do sinal da ligação S-N. Observou-se também para essa amostra picos de fotoemissão em 161,4 eV (S $2p_{3/2}$) e 162,4 eV (S $2p_{1/2}$)¹⁶⁸ atribuídos provavelmente ao S^{2-} insaturado e apical, respectivamente⁷⁸. Os picos adicionais em 162,6 (S $2p_{3/2}$) e 163,6 eV (S $2p_{1/6}$) estão associados com a ocorrência do S_2^{2-} terminal e ponte, respectivamente^{78,168}. Dentre essas espécies de enxofre, TING et al.⁷⁸ relata que o S_2^{2-} ponte é o sítio mais ativo para a ocorrência da RDH sobre o MoS_x .

Por fim foi também estudado o espectro de XPS de alta resolução na região do N 1s do filme tratado de Sb_2S_3 bem como para o mesmo contendo em sua superfície o MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. Os resultados obtidos se encontram na FIGURA 4.45.

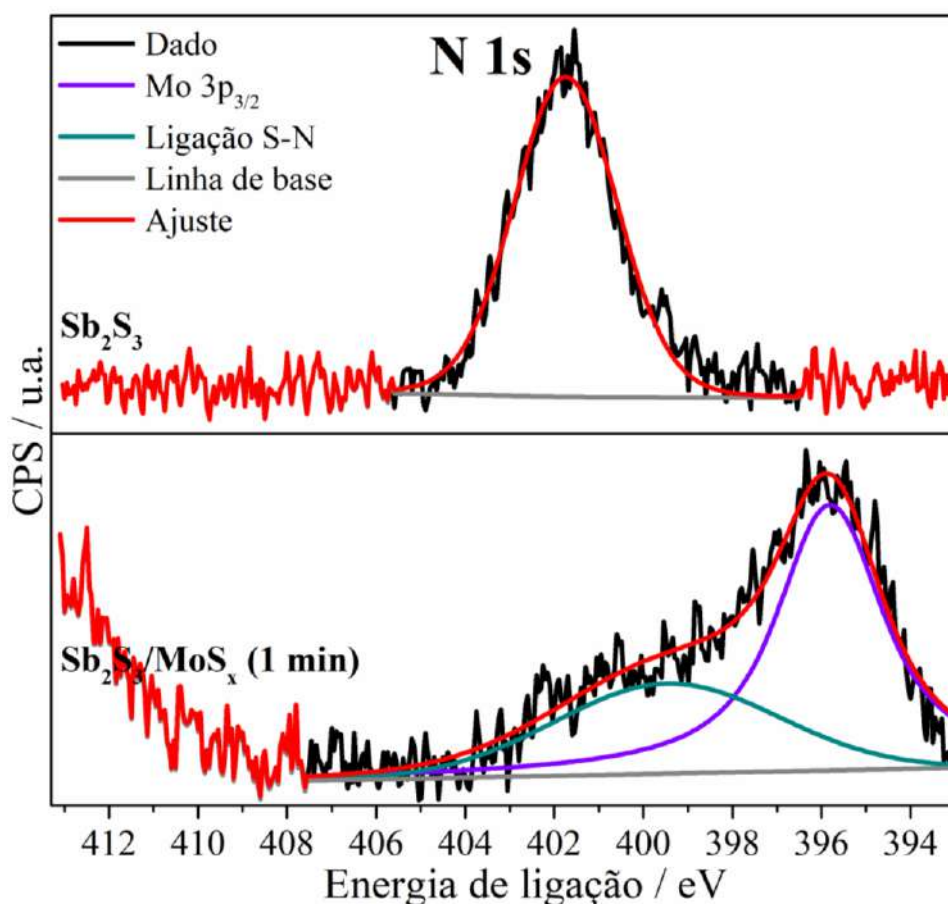


FIGURA 4.45 – Espectros de XPS de alta resolução na região do N 1s do filme de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min.

No que concerne o espectro do N 1s (vide FIGURA 4.45), o pico de fotoemissão em 401,7 eV do filme tratado é atribuído à ligação S-N¹⁵⁶. Isso ratifica o que foi observado no espectro do S 2p do filme tratado (vide FIGURA 4.44). Comparado com o filme tratado, o pico da ligação S-N do filme tratado de Sb_2S_3 contendo MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min deslocou 2,2 eV para menores valores de energia de ligação. Esse resultado indica que o ambiente químico do nitrogênio foi modificado. Acreditamos que o ambiente químico desse elemento foi modificado pelo Mo, ou seja, formação da ligação Mo-N, pois o espectro do N 1s do filme $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ (1 min) continha um pico em 395,8 eV ($\text{Mo } 3p_{3/2}$) atribuído a ligação Mo-N¹⁷⁰⁻¹⁷². Esperávamos também observar o sinal da ligação Mo-N no espectro do Mo 3d (vide FIGURA 4.43).

No entanto, não foi possível fazer tal constatação, pois o pico dessa ligação em 229,3-229,8 eV (Mo 3d_{5/2})¹⁷¹⁻¹⁷³ se sobrepõe com o da ligação Mo(IV)-S presente no MoS₂¹⁶⁸.

Buscando obter um entendimento ainda maior sobre o efeito do MoS_x na fotoeletroatividade dos filmes tratados de Sb₂S₃, ensaios de Mott-Schottky e EIE foram realizados.

4.4.3 – Curvas de Mott-Schottky e EIE dos filmes de Sb₂S₃ e Sb₂S₃/MoS_x

Os ensaios de Mott-Schottky foram realizados na ausência de iluminação e em meio de 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em pH 0,60 (pH mensurado). Os resultados obtidos para o filme tratado de Sb₂S₃ bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min estão na FIGURA 4.46.

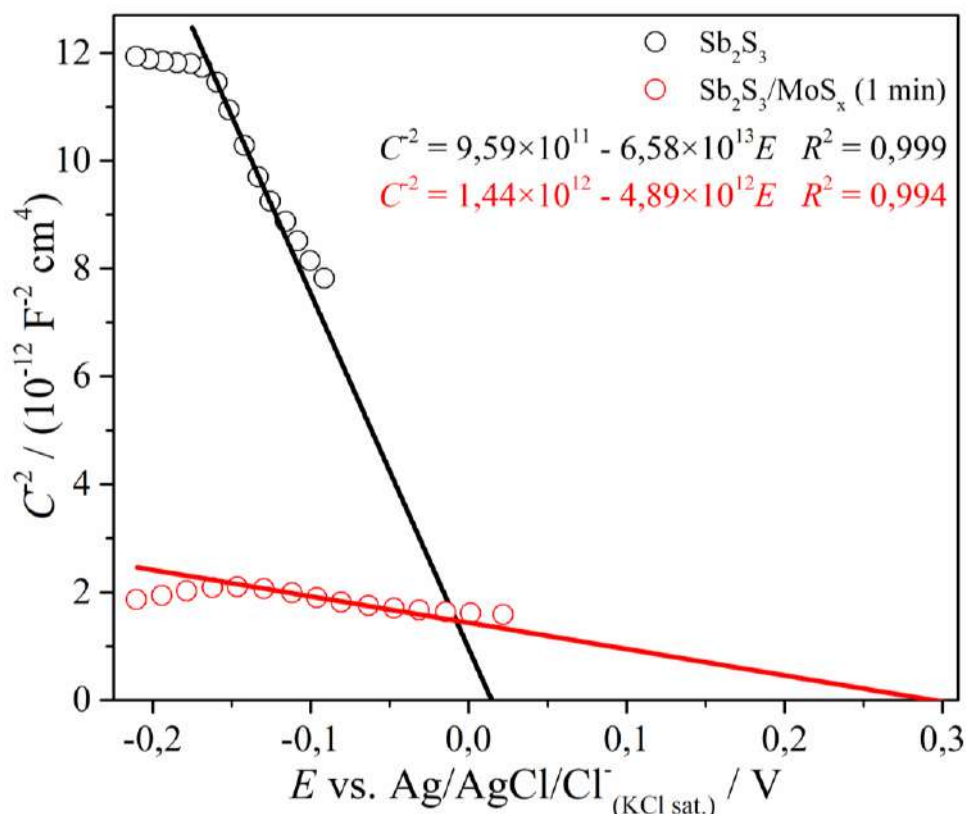


FIGURA 4.46 – Gráficos de Mott-Schottky no escuro do filme de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. O eletrólito empregado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).

Com respeito à FIGURA 4.46, as curvas de Mott-Schottky de ambos os filmes apresentaram inclinação negativa, o que indica que são semicondutores do tipo p. Empregando os parâmetros das equações lineares (coeficiente linear e angular) presentes na FIGURA 4.46 na EQUAÇÃO 4.10¹³¹, obteve-se os valores de E_{bp} .

$$E_{\text{bp}}(\text{vs. Ag/AgCl/Cl}^-_{\text{KCl sat.}}) \cong - \frac{\text{coeficiente linear}}{\text{coeficiente angular}} - \frac{kT}{e} \quad 4.10$$

Os valores de E_{bp} obtidos a partir da EQUAÇÃO 4.10 para os filmes de Sb_2S_3 e $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ (1 min) foram iguais a $-0,01$ e $0,27 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-_{\text{(KCl sat.)}}$, respectivamente. Comparado com o filme tratado de Sb_2S_3 ,

o E_{bp} do filme contendo MoS_x deslocou 280 mV para valores menos negativos de potencial, o que indica papel cocatalítico do MoS_x conforme já observado nos voltamogramas da FIGURA 4.34.

Com o intuito de avaliar a ocorrência de mudanças nas propriedades elétricas tais como R_{tc} e capacitância do filme tratado de Sb_2S_3 contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min, foram realizados ensaios de EIE. Os espectros dos filmes de Sb_2S_3 e Sb_2S_3/MoS_x (1 min) em meio de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado) foram obtidos polarizados em $-0,20 \text{ V}$ (potencial correspondente à RDH em pH 0,60) e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}). Os diagramas de Nyquist de ambos os filmes se encontram na FIGURA 4.47.

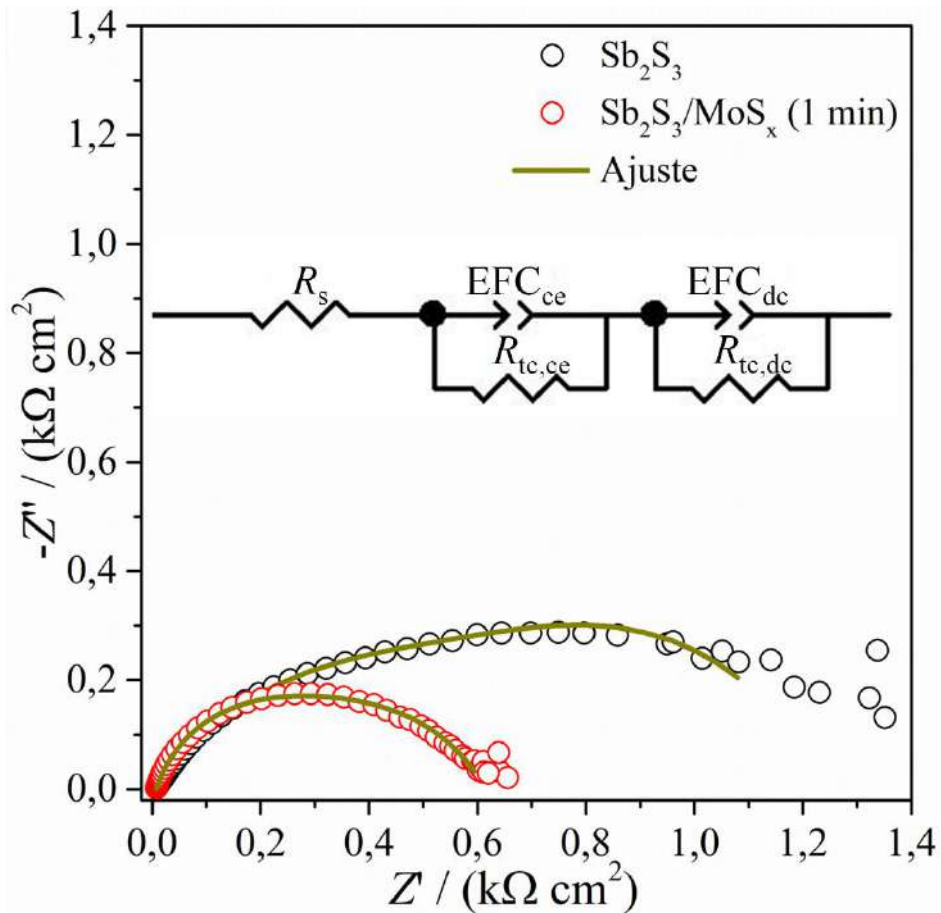


FIGURA 4.47 – Diagramas de Nyquist em $-0,20 \text{ V}$ e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) do filme de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).

No tocante a FIGURA 4.47, observou-se para ambos os filmes a ocorrência de um semicírculo ou arco capacitivo atribuído à existência de reação de transferência de carga, podendo essa possuir uma ou mais R_{tc} envolvidas. Objetivando uma análise quantitativa dos espectros como também obter um entendimento mais amplo dos processos interfaciais existentes, os diagramas de Nyquist da FIGURA 4.47 foram ajustados a um modelo de circuito elétrico equivalente. O circuito utilizado para ambos os filmes (inserido na FIGURA 4.47) era composto por uma resistência de solução (R_s) conectada em série com dois circuitos RC. O primeiro circuito RC continha uma resistência à transferência de carga da região de carga espacial do semicondutor ($R_{tc,ce}$) em

paralelo com um elemento de fase constante (EFC) no qual representava a pseudocapacitância da região de carga espacial (EFC_{ce}) do semicondutor. O segundo circuito RC era compreendido por uma resistência à transferência de carga da dupla camada elétrica ($R_{tc,dc}$) da interface semicondutor|eletrólito conectada em paralelo com um EFC, sendo esse associado com a pseudocapacitância da dupla camada elétrica (EFC_{dc}) da interface semicondutor|eletrólito.

Os valores de resistência e capacitância obtidos a partir dos dados da FIGURA 4.47 estão resumidos na TABELA 4.5. Os valores de erro percentual para cada elemento de circuito de cada uma das amostras estão elencados na TABELA A1 no APÊNDICE A.

TABELA 4.5 – Parâmetros da EIE em $-0,20$ V e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) do filme de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).

Amostra	R_s / $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{tc,ce}$ / $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{tc,dc}$ / $\Omega \text{ cm}^2$	EFC_{ce} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	m_{ce}	EFC_{dc} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	m_{dc}
Sb_2S_3	6,8	499,1	714,6	375,0	0,86	78,7	0,63
$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ (1 min)	7,3	223,5	381,4	15,5	0,86	94,6	0,71

Perante os dados da TABELA 4.5, a presença do MoS_x sobre o filme tratado de Sb_2S_3 não resultou em variação significativa no valor de R_s , sendo esse em torno de $7 \Omega \text{ cm}^2$. Comparado com o filme de Sb_2S_3 , houve uma diminuição de 2,2 vezes do valor de $R_{tc,ce}$ para o filme de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ (1 min). A diminuição da $R_{tc,ce}$, quando da presença do MoS_x , está relacionada com uma transferência mais rápida dos e_{BC}^- na região de carga espacial¹⁷⁴. Houve também uma diminuição de 1,9 vezes do valor de $R_{tc,dc}$ do filme de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$

comparado com o filme de Sb_2S_3 . Tal diminuição da $R_{\text{tc,dc}}$ para o filme contendo MoS_x é atribuído também à uma transferência mais rápida dos e_{BC}^- na interface $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x|\text{eletrólito}$ ^{174,175}. Correlacionando com os resultados de densidade de fotocorrente, a diminuição dessas resistências se mostra desejável, pois minimiza a possibilidade de recombinação do par elétron-buraco (cf. a discussão sobre a diminuição de intensidade dos *spikes* na FIGURA 4.36) como também fotocorrosão. Além disso, menor R_{tc} implica transferência mais rápida dos portadores na interface semicondutor|eletrólito e conseqüentemente aumento na resposta de densidade de fotocorrente conforme observado nas FIGURAS 4.34 e 4.35.

Como tentativa final de obter um ganho de densidade de fotocorrente ainda maior, avaliamos o efeito da delimitação da área geométrica na fotoeletroatividade dos filmes tratados de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min.

4.4.4 – Efeito da delimitação da área geométrica na fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 e $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$

Este estudo baseou-se em realizar os ensaios fotoeletroquímicos dos filmes de Sb_2S_3 e $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ com área geométrica exposta delimitada. A delimitação da área geométrica consistiu em colocar sobre os filmes uma máscara de teflon contendo um orifício de área igual à aproximadamente $0,025 \text{ cm}^2$, sendo essa a área geométrica exposta do eletrodo. A FIGURA 4.48 contém fotografias do eletrodo antes e após a fixação da máscara de teflon. A fixação da máscara sobre o eletrodo se deu com fita dupla face. Ao final de cada experimento a máscara foi removida para verificar a ocorrência de infiltração de eletrólito na interface eletrodo|máscara. Observamos, em todos os experimentos, que os eletrodos estavam completamente secos nas regiões cobertas pela máscara.

Os ensaios fotoeletroquímicos consistiram na obtenção de voltametrias de varredura linear na ausência e presença de iluminação solar incidida frontalmente nos filmes de Sb_2S_3 e $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ com e sem delimitação da área geométrica. Os resultados obtidos em meio de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado) estão apresentados na FIGURA 4.48.

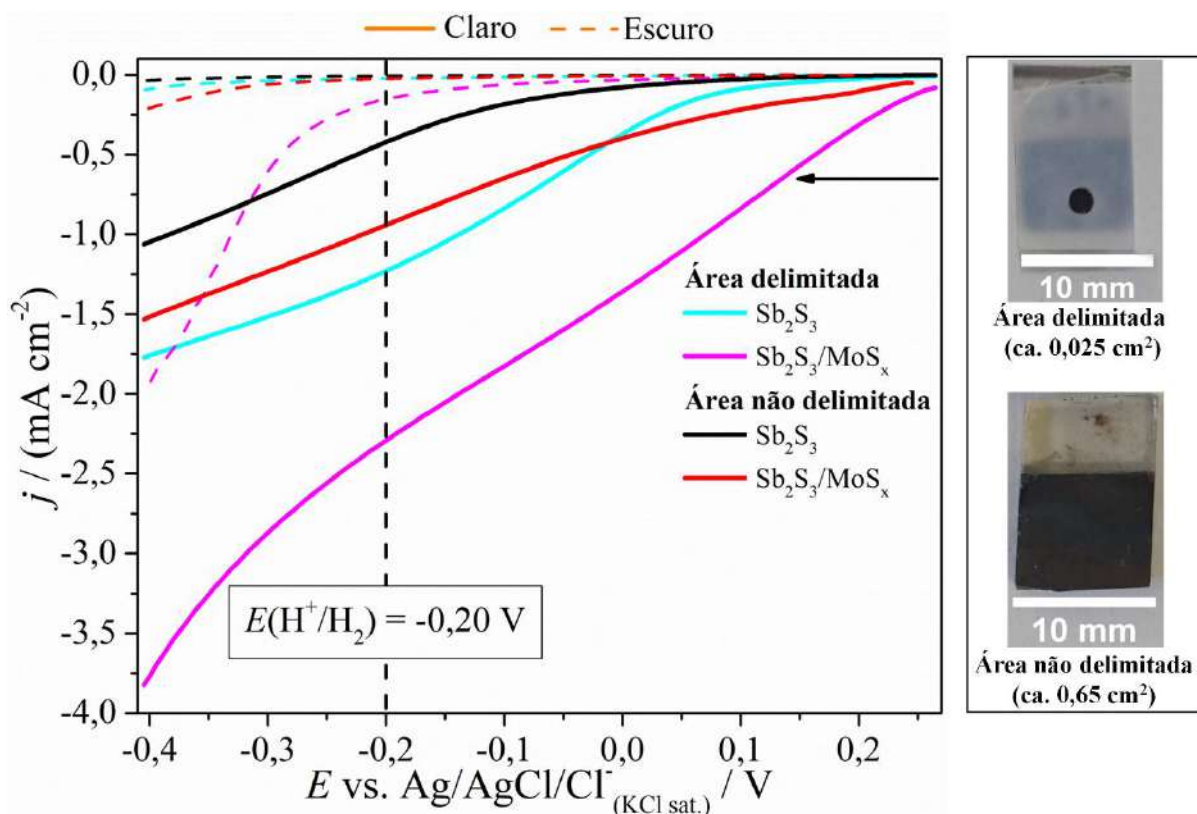


FIGURA 4.48 – Voltamogramas lineares a 50 mV s^{-1} no escuro e sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) dos filmes tratados de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min antes e após delimitação da área geométrica. O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).

Observando-se a FIGURA 4.48, percebe-se que a delimitação da área dos filmes tem uma influência marcante na fotoeletroatividade dos mesmos. A delimitação da área geométrica proporcionou aumento na resposta de densidade fotocorrente do filme tratado de Sb_2S_3 bem como para o mesmo

contendo MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. Os valores de densidade de fotocorrente da FIGURA 4.48 em -0,20 V (potencial correspondente à RDH em pH 0,60) estão resumidos na TABELA 4.6.

TABELA 4.6 – Valores de densidade de fotocorrente em -0,20 V dos filmes tratados de Sb₂S₃ na ausência e presença de MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min antes e após delimitação da área geométrica. O eletrólito utilizado foi 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em pH 0,60 (pH mensurado) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm⁻².

Amostra	Área não delimitada (ca. 0,65 cm ²)	Área delimitada (ca. 0,025 cm ²)
	$j_{\text{foto}} / \text{mA cm}^{-2}$	$j_{\text{foto}} / \text{mA cm}^{-2}$
Sb ₂ S ₃	-0,40	-1,22
Sb ₂ S ₃ /MoS _x (1 min)	-0,86	-2,15

Inferiu-se a partir da TABELA 4.6 que a densidade de fotocorrente do filme de Sb₂S₃ com área não delimitada foi de -0,40 mA cm⁻² enquanto que para o mesmo com área delimitada foi -1,22 mA cm⁻², representando um aumento de 3,1 vezes. Em relação ao filme de Sb₂S₃/MoS_x (1 min), o valor de densidade de fotocorrente na ausência de delimitação da área foi -0,86 mA cm⁻² e uma vez delimitada foi para -2,15 mA cm⁻², o que correspondeu a um aumento de 2,5 vezes.

O aumento de densidade de fotocorrente para os filmes com área delimitada pode estar associado com a ausência de cantos vivos ou quinas nos eletrodos. A existência de tais regiões tende a ter maior acúmulo de densidade de carga e maior probabilidade de recombinação dos portadores, situação essa deletéria na fotoeletroatividade do material.

Na literatura os valores de densidade de fotocorrente relatados até o momento são de ca. -0,15 mA cm⁻² para o filme de Co₃O₄/Sb₂S₃²² e ca. -0,20

mA cm⁻² para o filme de CuInS₂/Sb₂S₃/Pt⁸⁷. Além desses trabalhos, recentemente WANG et al.⁴⁰ relataram uma resposta de densidade de fotocorrente de -6,0 mA cm⁻² em 0 V vs. ERH para o filme de Sb₂S₃/CdS/TiO₂/Pt. Comparando esses valores com os valores de densidade de fotocorrentes listados na TABELA 4.6, os valores obtidos estão entre um dos maiores atingidos até o momento para o Sb₂S₃. Vale ainda destacar que obtivemos valores significativos de densidade de fotocorrente para um sistema simples (Sb₂S₃/MoS_x) composto de elementos abundantes e não tóxicos. Isso coloca este trabalho em uma posição de destaque em relação à esses sistemas relatados^{22,40,87}. Diante disso e seguindo a filosofia de química verde, obtivemos êxito em avançar no estudo da fotoeletroatividade de filmes finos de Sb₂S₃ para a geração de H₂ via fotoeletrolise da água. Acreditamos que investindo mais estudos neste sistema poderemos no futuro produzir H₂ em escala maior.

CAPÍTULO 5

5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Baseado no que foi proposto como objetivo geral (vide capítulo 2) e nos resultados apresentados e discutidos (vide capítulo 4), pode-se inferir que foi possível sintetizar e caracterizar filmes finos de Sb_2S_3 para aplicação na RDH a partir da fotoeletrolise da água. Conclui-se ainda que foi possível aprimorar a fotoeletroatividade dos filmes finos de Sb_2S_3 para a RDH por meio de modificações superficiais as quais foram o tratamento com plasma de nitrogênio e a deposição de MoS_x .

As considerações finais dos objetivos específicos sobre o efeito do potencial de deposição, efeito do plasma de nitrogênio e o efeito da presença do MoS_x na fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 são apresentadas nas seções 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente.

5.1 – Efeito do potencial de deposição na fotoeletroatividade dos filmes de $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$

Desenvolveu-se uma metodologia simples baseada na eletrodeposição do composto binário SbSn seguida de sulfurização em atmosfera de S sublimado para obtenção da heteroestrutura $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$. Os filmes de SbSn obtidos em diferentes potenciais de deposição foram caracterizados em termos de suas propriedades óptica, física e química antes e após sulfurização. Em relação à avaliação da atividade fotoeletroquímica para a redução do 4-nitrofenol (captador de elétrons), o filme binário sulfurizado obtido em $-1,14$ V promoveu a maior resposta média de densidade de fotocorrente, sendo essa igual a $-0,12 \pm 0,01$ mA cm⁻² em $-0,32$ V. Esse mesmo valor foi superior em comparação com os filmes sulfurizados de Sn e Sb obtidos no potencial de deposição otimizado ($-1,14$ V). Estudos adicionais baseados em diagramas de banda dos filmes de SnS e Sb_2S_3 mostraram que a EMBV e a EMBC do filme de

Sb_2S_3 apresentaram valores de energia mais negativos do que a EMBV e a EMBC do filme de SnS. Em consequência disso, o aprimoramento da densidade de fotocorrente do filme de SbSn sulfurizado em comparação com os filmes de SnS e Sb_2S_3 está relacionado à formação da heteroestrutura do tipo II de SnS/ Sb_2S_3 .

5.2 – Efeito do plasma de nitrogênio na fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3

Comparado com o filme não tratado, o tratamento com plasma de nitrogênio não resultou em alterações significativas nas propriedades microestruturais e ópticas dos filmes de Sb_2S_3 . Porém, medidas de ângulo de contato estático da água mostraram que o filme não tratado apresentou-se super-hidrofóbico e uma vez tratado hidrofílico. No que tange o estudo da fotoeletroatividade, o filme de Sb_2S_3 tratado por 10 s em plasma de nitrogênio proporcionou um aumento de 24 vezes no valor de densidade de fotocorrente catódica comparado com o filme não tratado. Essa melhoria notável da fotoeletroresposta está relacionada com a superfície dos filmes tornarem-se hidrofílicas após o tratamento. Estudos adicionais por XPS mostraram que o comportamento hidrofílico dos filmes de Sb_2S_3 se deve à presença do grupo polar S-N originado durante o tratamento com plasma de nitrogênio.

5.3 – Estudo da fotoeletroatividade dos filmes de Sb_2S_3 e $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$

A deposição do MoS_x sobre o Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio forneceu a maior resposta de densidade de fotocorrente comparado com o filme de Sb_2S_3 não tratado. O estudo do tempo de fotoeletrodeposição do MoS_x sobre os filmes tratados de Sb_2S_3 não influenciou na fotoresposta de densidade de fotocorrente. Porém a presença do MoS_x resultou em um aumento de aproximadamente 2 vezes nos valores de densidade de fotocorrente. Além

disso, a presença do MoS_x resultou no deslocamento do E_{onset} para valores menos negativos de potencial, o que indica papel cocatalítico do MoS_x para a RDH. Os ensaios de Mott-Schottky demonstraram comportamento semelhante de deslocamento do E_{bp} para valores menos negativo quando da presença do MoS_x , confirmando dessa forma a função do MoS_x como cocatalisador do Sb_2S_3 para a RDH. Os experimentos de EIE na presença de iluminação demonstraram diminuição nos valores de R_{tc} em aproximadamente 2 vezes para os filmes que continham o MoS_x . O ganho de densidade de fotocorrente foi justificado pela diminuição da R_{tc} , o que representa o favorecimento da transferência dos portadores na interface semicondutor|eletrólito. Por fim, avaliamos o efeito da delimitação da área geométrica dos filmes tratados de Sb_2S_3 na ausência e presença de MoS_x com uma máscara de teflon. Constatamos ganho ainda maior de densidade de fotocorrente para os filmes com área geométrica delimitada. Esse ganho foi atribuído à ausência de cantos vivos ou quinas nos eletrodos.

CAPÍTULO 6

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LINTHORST, J. A. “An overview: origins and development of green chemistry”. *Found. Chem.*, 12: 55, 2010.
2. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2019). *World Population Prospects 2019: Highlights* (ST/ESA/SER.A/423). Nova York, 2019. p. 5.
3. LEWIS, N. S. & NOCERA, D. G. “Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization”. *PNAS*, 103: 15729, 2006.
4. JEVREJEVA, S.; JACKSON, L. P.; GRINSTED, A.; LINCKE, D. & MARZEION, B. “Flood damage costs under the sea level rise with warming of 1.5 °C and 2 °C”. *Environ. Res. Lett.*, 13: 74014, 2018.
5. PACHAURI, R. K. & MEYER, L. A. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Geneva, 2014. p. 151.
6. SAUNDERS, M. A. “Earth’s future climate”. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 357: 3459, 1999.
7. KHAN, M. A.; AHMED, A.; ALI, N.; IQBAL, T.; KHAN, A. A.; ULLAH, M. & SHAFIQUE, M. “Improved optical properties of tin antimony sulphide thin films for photovoltaics”. *Am. J. Mater. Sci. Eng.*, 4: 1, 2016.
8. ADACHI, M., JIU, J. & ISODA, S. “Synthesis of morphology-controlled titania nanocrystals and application for dye-sensitized solar cells”. *Curr. Nanosci.*, 3: 285, 2007.
9. LEE, T. D. & EBONG, A. U. “A review of thin film solar cell technologies and challenges”. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 70: 1286, 2017.
10. HOSSEINI, S. E. & WAHID, M. A. “Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development”. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 57: 850, 2016.
11. HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L. & WANG, Y. “An overview of hydrogen production technologies”. *Catal. Today*, 139: 244, 2009.
12. WEI, D. & AMARATUNGA, G. “Photoelectrochemical cell and its applications in optoelectronics”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2: 897, 2007.
13. HISATOMI, T.; KUBOTA, J. & DOMEN, K. “Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting”. *Chem. Soc. Rev.*, 43: 7520, 2014.
14. PETER, L. M. “Dynamic aspects of semiconductor photoelectrochemistry”. *Chem. Rev.*, 90: 753, 1990.
15. SATO, N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*.

- Elsevier, 1998. p. 32.
16. van de KROL, R. & GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical Hydrogen Production. Nova York, Springer, 2012. p.14 e 55.
 17. ROSS, T. R. “Thermodynamic limitations on the conversion of radiant energy into work”. *J. Chem. Phys.*, 45: 1, 1966.
 18. WALTER, M. G.; WARREN, E. L.; McKONE, J. R.; BOETTCHER, S. W.; MI, Q.; SANTORI, E. A. & LEWIS, N. S. “Solar water splitting cells”. *Chem. Rev.*, 110: 6446, 2010.
 19. YANG, W.; PRABHAKAR, R. R.; TAN, J.; TILLEY, S. D. & MOON, J. “Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting”. *Chem. Soc. Rev.*, 48: 4979, 2019.
 20. DeANGELIS, A. D.; KEMP, K. C.; GAILLARD, N. & KIM, K. S. “Antimony(III) sulfide thin films as a photoanode material in photocatalytic water splitting”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8: 8445, 2016.
 21. ZHANG, J.; LIU, Z. & LIU, Z. “Novel WO₃/Sb₂S₃ heterojunction photocatalyst based on WO₃ of different morphologies for enhanced efficiency in photoelectrochemical water splitting”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8: 9684, 2016.
 22. LU, X. & LIU, Z. “Efficient all p-type heterojunction photocathodes for photoelectrochemical water splitting”. *Dalt. Trans.*, 46: 7351, 2017.
 23. KONDROTAS, R.; CHEN, C. & TANG, J. “Sb₂S₃ Solar Cells”. *Joule*, 2: 857, 2018.
 24. ZHANG, H.; YUAN, S.; DENG, H.; ISHAQ, M.; YANG, X.; HOU, T.; SHAH, U. A.; SONG, H. & TANG, J. “Controllable orientations for Sb₂S₃ solar cells by vertical VTD method”. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 28: 1, 2020.
 25. WANG, Q.; CHEN, Z.; WANG, J.; XU, Y.; WEI, Y.; WEI, Y.; QIU, L.; LU, H.; DING, Y. & ZHU, J. “Sb₂S₃ solar cells: functional layer preparation and device performance”. *Inorg. Chem. Front.*, 6: 3381, 2019.
 26. FUSHIMA, A. & HONDA, K. “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”. *Nature*, 238: 37, 1972.
 27. ZHAO, K.; WU, Z.; TANG, R. & JIANG, Y. “Preparation of highly visible-light photocatalytic active N-doped TiO₂ microcuboids”. *J. Korean Chem. Soc.*, 57: 489, 2013.
 28. CHEN, W.; YUAN, P.; ZHANG, S.; SUN, Q.; LIANG, E. & JIA, Y. “Electronic properties of anatase TiO₂ doped by lanthanides: A DFT + U study”. *Phys. B*, 407: 1038, 2012.
 29. JIANG, C.; MONIZ, S. J. A.; WANG, A.; ZHANG, T. & TANG, J. “Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges”. *Chem. Soc. Rev.*, 46: 4645, 2017.
 30. CONNELLY, N. G., HARTSHORN, R. M., DAMHUS, T. & HUTTON,

- A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005. RSC Publishing, 2005. p. 51 e 52.
31. MANIVANNAN, R. & VICTORIA, S. N. "Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications – A review". *Sol. Energy*, 173: 1144, 2018.
 32. DU, H.; YANG, C.; PU, W.; ZHAO, H. & GONG, J. "Highly active Sb₂S₃-attached Mo–WO₃ composite film for enhanced photoelectrocatalytic water splitting at extremely low input light energy". *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7: 9172, 2019.
 33. GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2a ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1997. p. 547, 548, 581, 582, 647 e 748.
 34. EASTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T. & SIDDALL, R. *Pigment Compendium a Dictionary of Historical Pigments*. Oxford, Elsevier, 2004. p. 353.
 35. RAVAL, N. & GUPTA, A. K. "Historic developments, current technologies and potential of nanotechnology to develop next generation solar cells with improved efficiency". *Int. J. Renew. Energy Dev.*, 4: 77, 2015.
 36. LEI, H.; CHEN, J.; TAN, Z. & FANG, G. "Review of recent progress in antimony chalcogenide-based solar cells: materials and device". *Sol. RRL*, 3: 1900026, 2019.
 37. FTHENAKIS, V. M.; MORRIS, S. C.; MOSKOWITZ, P. D. & MORGAN, D. L. "Toxicity of cadmium telluride, copper indium diselenide, and copper gallium diselenide". *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 7: 489, 1999.
 38. IARC. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Some Organic Solvents, Resin Monomers and Related Compounds, Pigments and Occupational Exposures in Paint Manufactures and Painting Volume 47*. Lyon, 1989. p. 302.
 39. DENG, H.; ZENG, Y.; ISHAQ, M.; YUAN, S.; ZHANG, H.; YANG, X.; HOU, M.; FAROOQ, U.; HUANG, J.; SUN, K.; WEBSTER, R.; WU, H.; CHEN, Z.; YI, F.; SONG, H.; HAO, X. & TANG, J. "Quasiepitaxy strategy for efficient full-inorganic Sb₂S₃ solar cells". *Adv. Funct. Mater.*, 29: 1901720, 2019.
 40. WANG, Y.-C.; ZENG, Y.-Y.; LI, L.-H.; QIN, C.; WANG, Y.-W.; LOU, Z.-R.; LIU, F.-Y.; YE, Z.-Z. & ZHU, L.-P. "Stable and efficient photocathode using Sb₂S₃ absorber in near-neutral electrolyte for water splitting". *ACS Appl. Energy Mater.*, 3: 6188, 2020.
 41. JIANG, L.; CHEN, J.; WANG, Y.; PAN, Y.; XIAO, B.; OUYANG, N. & LIU, F. "Sb₂O₃/Sb₂S₃ heterojunction composite thin film photoanode prepared via chemical bath deposition and post-sulfidation". *J. Electrochem. Soc.*, 165: H1052, 2018.

42. MEDINA-MONTES, M. I.; MONTIEL-GONZÁLEZ, Z.; PARAGUAY-DELGADO, F.; MATHEWS, N. R. & MATHEW, X. “Structural, morphological and spectroscopic ellipsometry studies on sputter deposited Sb_2S_3 thin films”. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 27: 9710, 2016.
43. MAITI, A.; CHATTERJEE, S. & PAL, A. J. “Sulfur-vacancy passivation in solution-processed Sb_2S_3 thin films: influence on photovoltaic interfaces”. *ACS Appl. Energy Mater.*, 3: 810, 2020.
44. PILAPONG, C.; THONGTEM, T. & THONGTEM, S. “Hydrothermal synthesis of double sheaf-like Sb_2S_3 using copolymer as a crystal splitting agent”. *J. Alloys Compd.*, 507: L38, 2010.
45. ZHANG, Z.; ZHAO, J.; XU, M.; WANG, H.; GONG, Y. & XU, J. “Facile synthesis of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ heterostructure as anode material for sodium-ion batteries”. *Nanotechnology*, 29: 335401, 2018.
46. HUANG, X.; WOO, H.; WU, P.; WANG, Q. & TAN, G. “Low-cost processed antimony sulfide nanocrystal photoanodes with increased efficiency and stability”. *J. Alloys Compd.*, 777: 866, 2019.
47. DUTKOVÁ, E.; SAYAGUÉS, M. J.; REAL, C.; ZORKOVSKÁ, A.; BALÁŽ, P.; ŠATKA, A.; KOVÁČ, J. & FICERIOVÁ, J. “Mechanochemically synthesized nanocrystalline Sb_2S_3 particles”. *Acta Phys. Pol. A*, 126 (4): 943, 2014.
48. JO, H.-J.; MUN, Y. H. & KIM, J. S. “Determination of carrier lifetimes in organic-inorganic hybrid solar cells based on Sb_2S_3 by using the time-resolved photocurrent”. *J. Korean Phys. Soc.*, 72: 709, 2018.
49. BARR, M. K. S.; ASSAUD, L.; WU, Y.; LAFFON, C.; PARENT, P.; BACHMANN, J. & SANTINACCI, L. “Engineering a three-dimensional, photoelectrochemically active p-NiO/i- Sb_2S_3 junction by atomic layer deposition”. *Electrochimica Acta*, 179: 504, 2015.
50. MURTAZA, G.; AKHTAR, M.; MALIK, M. A.; O'BRIEN, P. & REVAPRASADU, N. “Aerosol assisted chemical vapor deposition of Sb_2S_3 thin films: Environmentally benign solar energy material”. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 40: 643, 2015.
51. WANG, Q.; LAI, Y.; LIU, F.; JIANG, L. & JIA, M. “Amorphous Sb_2S_3 anodes by reactive radio frequency magnetron sputtering for high-performance lithium-ion half/full cells”. *Energy Technol.*, 7: 1900928, 2019.
52. GAO, C.; HUANG, J.; LI, H.; SUN, K.; LAI, Y.; JIA, M.; JIANG, L. & LIU, F. “Fabrication of Sb_2S_3 thin films by sputtering and post-annealing for solar cells”. *Ceram. Int.*, 45: 3044, 2019.
53. LAN, C.; LUO, J.; LAN, H.; FAN, B.; PENG, H.; ZHAO, J.; SUN, H.; ZHENG, Z.; LIANG, G. & FAN, P. “Enhanced charge extraction of Li-doped TiO_2 for efficient thermal-evaporated Sb_2S_3 thin film solar cells”. *Materials*, 11: 355, 2018.
54. INBAKUMAR, S. & ANDAVAN, P. M. “Structural and optical analysis

- of plasma exposed and annealed Sb_2S_3 thin film”. *Rasayan J. Chem.*, 10: 507, 2017.
55. CHEN, W.; JIANG, L.; PATHAK, R. & WU, F. “ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells based on carbon electrode with higher photocurrent”. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 8: Q67, 2019.
 56. DILIEGROS-GODINES, C. J.; CRUZ, J. S.; MATHEWS, N. R. & PAL, M. “Effect of Ag doping on structural, optical and electrical properties of antimony sulfide thin films”. *J. Mater. Sci.*, 53: 11562, 2018.
 57. MEDLES, M.; BENRAMDANE, N.; BOUZIDI, A.; SAHRAOUI, K.; MILOUA, R.; DESFEUX, R. & MATHIEU, C. “Raman and optical studies of spray pyrolysed Sb_2S_3 thin films”. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 16: 726, 2014.
 58. BOUGHALMI, R.; BOUKHACHEM, A.; KAHLAOUI, M.; MAGHRAOUI, H. & AMLOUK, M. “Physical investigations on Sb_2S_3 sprayed thin film for optoelectronic applications”. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 26: 593, 2014.
 59. ZANGARI, G. “Electrodeposition of alloys and compounds in the era of microelectronics and energy conversion technology”. *Coatings*, 5: 195, 2015.
 60. BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice* Volume I. Nova York, Academic Press, 1963. p. 46 e 49.
 61. PANDEY, R. K.; SAHU, S. N. & CHANDRA, S. *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*. Nova York, Marcel Dekker, Inc., 1996. p. 8, 45 e 46.
 62. YESUGADE, N. S.; LOKHANDE, C. D. & BHOSALE, C. H. “Structural and optical properties of electrodeposited Bi_2S_3 , Sb_2S_3 and As_2S_3 thin films”. *Thin Solid Films*, 263: 145, 1995.
 63. SUBRAMANIAN, S.; BALAJI, M.; LEKHA, P. C.; ASOKAN, K.; KANJILAL, D.; SULANIA, I.; PRAKASH, J. & PADIYAN, D. P. “High-energy ion induced physical and surface modifications in antimony sulphide thin films”. *Curr. Appl. Phys.*, 10: 1112, 2010.
 64. SUBRAMANIAN, S.; LEKHA, P. C. & PADIYAN, D. P. “Enhanced electrical response in Sb_2S_3 thin films by the inclusion of polyaniline during electrodeposition”. *Physica B*, 405: 925, 2010.
 65. GARCIA, R. G. G. A.; AVENDAÑO, C. A. A. M.; PAL, M.; DELGADO, F. P. & MATHEWS, N. R. R. “Antimony sulfide (Sb_2S_3) thin films by pulse electrodeposition: effect of thermal treatment on structural, optical and electrical properties”. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 44: 91, 2016.
 66. HONG, J.-Y.; LIN, L.-Y. & LI, X. “Electrodeposition of Sb_2S_3 light absorbers on TiO_2 nanorod array as photocatalyst for water oxidation”. *Thin Solid Films*, 651: 124, 2018.
 67. ZHANG, L. & JARONIEC, M. “Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications”. *Appl.*

- Surf. Sci., 430: 2, 2018.
68. HE, R.; GU, X.; ZHAO, Y. & QIANG, Y. “Enhanced visible-light photoelectrochemical activity of TiO₂ nanorod arrays decorated by Sb₂S₃ particles”. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 29: 5293, 2018.
 69. DITTRICH, H.; BIENIOK, A.; BRENDEL, U.; GRODZICKI, M. & TOPA, D. “Sulfosalts - A new class of compound semiconductors for photovoltaic applications”. *Thin Solid Films*, 515: 5745, 2007.
 70. DITTRICH, H.; STADLER, A.; TOPA, D.; SCHIMPER, H.-J. & BASCH, A. “Progress in sulfosalt research”. *Phys. Status Solidi A*, 206: 1034, 2009.
 71. ALI, N.; AHMED, R.; UL HAQ, B.; SHAARI, A. & JABEEN, M. “200 °C annealed combinatorially deposited chalcogenide based metallic thin films for photovoltaics”. *Measurement*, 63: 81, 2015.
 72. XU, Y. & SCHOONEN, M. A. A. “The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals”. *Am. Mineral.*, 85: 543, 2000.
 73. BERA, S.; ROY, A.; GURIA, A. K.; MITRA, S. & PRADHAN, N. “Insights of diffusion doping in formation of dual-layered material and doped heterostructure SnS–Sn:Sb₂S₃ for sodium ion storage”. *J. Phys. Chem. Lett.*, 10: 1024, 2019.
 74. LI, X.; YU, J.; LOW, J.; FANG, Y.; XIAO, J. & CHEN, X. “Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting”. *J. Mater. Chem. A*, 3: 2485, 2015.
 75. 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”. *Chem. Rev.*, 115 (23): 12839, 2015.
 76. MEDINA, M.; CORRADINI, P. G. & MASCARO, L. H. “Facile one-step electrodeposition fabrication of amorphous MoS₂ catalysts in titanium for hydrogen evolution reaction”. *J. Braz. Chem. Soc.*, 30 (10): 2210, 2019.
 77. DING, Q.; SONG, B.; XU, P. & JIN, S. “Efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen generation using MoS₂ and related compounds”. *Chem.*, 1: 699, 2016.
 78. TING, L. R. L.; DENG, Y.; MA, L.; ZHANG, Y.-J.; PETERSON, A. A. & YEO, B. S. “Catalytic Activities of sulfur atoms in amorphous molybdenum sulfide for the electrochemical hydrogen evolution reaction”. *ACS Catal.*, 6: 861, 2016.
 79. PONOMAREV, E. A.; NEUMANN-SPALLART, M.; HODES, G. & LÉVY-CLÉMENT, C. “Electrochemical deposition of MoS₂ thin films by reduction of tetrathiomolybdate”. *Thin Solid Films*, 280: 86, 1996.
 80. TRAN, P. D.; PRAMANA, S. S.; KALE, V. S.; NGUYEN, M.; CHIAM, S. Y.; BATABYAL, S. K.; WONG, L. H.; BARBER, J. & LOO, J. “Novel assembly of an MoS₂ electrocatalyst onto a silicon nanowire array electrode to construct a photocathode composed of elements abundant on

- the earth for hydrogen generation”. *Chem. Eur. J.*, 18 (44): 13994, 2012.
81. PRABHAKAR, R. R.; SEPTINA, W.; SIOL, S.; MOEHL, T.; WICK-JOLIAT, R. & TILLEY, S. D. “Photocorrosion-resistant Sb_2Se_3 photocathodes with earth abundant MoS_x hydrogen evolution catalyst”. *J. Mater. Chem. A*, 5: 23139, 2017.
 82. SEABOLD, J. A. & CHOI, K.-S. “Efficient and stable photo-oxidation of water by a bismuth vanadate photoanode coupled with an iron oxyhydroxide oxygen evolution catalyst”. *J. Am. Chem. Soc.*, 134: 2186, 2012.
 83. MORALES-GUIO, C. G. & HU, X. “Amorphous molybdenum sulfides as hydrogen evolution catalysts”. *Acc. Chem. Res.*, 47: 2671, 2014.
 84. LI, P.; JEONG, J. Y.; JIN, B.; ZHANG, K. & PARK, J. H. “Large and reversible sodium storage through interlaced reaction design”. *Energy Storage Mater.*, 25: 687, 2020.
 85. CHEN, D.; LIU, Z.; ZHOU, M.; WU, P. & WEI, J. “Enhanced photoelectrochemical water splitting performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures modified with Sb_2S_3 and cobalt phosphate”. *J. Alloys Compd.*, 742: 918, 2018.
 86. DAI, X.-C.; HUANG, M.-H.; LI, Y.-B.; LI, T.; ZHANG, B.-B.; HE, Y.; XIAO, G. & XIAO, F.-X. “Regulating spatial charge transfer over intrinsically ultrathin-carbon-encapsulated photoanodes toward solar water splitting”. *J. Mater. Chem. A*, 7: 2741, 2019.
 87. CAI, Q.; LIU, Z.; HAN, C.; TONG, Z. & MA, C. “ $\text{CuInS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ heterostructure modified with noble metal co-catalyst for efficient photoelectrochemical water splitting”. *J. Alloys Compd.*, 795: 319, 2019.
 88. MENG, L.; ZHOU, X.; WANG, S.; ZHOU, Y.; TIAN, W.; KIDKHUNTHOD, P.; TUNMEE, S.; TANG, Y.; LONG, R.; XIN, Y. & LI, L. “A plasma-triggered O-S bond and p-n junction near the surface of a SnS_2 nanosheet array to enable efficient solar water oxidation”. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58: 2, 2019.
 89. GOLDSTON, R. J. & RUTHERFORD, P. H. *Introduction to Plasma Physics*. Bristol, Institute of Physics Publishing Ltd, 1995. p.1 e 2.
 90. CHU, P. K. & LU, X. P. *Low Temperature Plasma Technology Methods and Applications*. Nova York, CRC Press, 2014. p. 6.
 91. HUANG, P.-C.; BRAHMA, S.; LIU, P.-Y.; HUANG, J.-L.; WANG, S.-C.; WENG, S.-C. & SHAIKH, M. O. “Atmospheric air plasma treated SnS films: an efficient electrocatalyst for HER”. *Catalysts*, 8: 462, 2018.
 92. NGUYEN, A. D.; NGUYEN, T. K.; LE, C. T.; KIM, S.; ULLAH, F.; LEE, Y.; LEE, S.; KIM, K.; LEE, D.; PARK, S.; BAE, J.-S.; JANG, J. I. & KIM, Y. S. “Nitrogen-plasma-treated continuous monolayer MoS_2 for improving hydrogen evolution reaction”. *ACS Omega*, 4: 21509, 2019.
 93. KIM, J. H.; YUN, S. J.; LEE, H. S.; ZHAO, J.; BOUZID, H. & LEE, Y. H. “Plasma-induced phase transformation of SnS_2 to SnS ”. *Sci. Rep.* 8:

- 10284, 2018.
94. BISMARCK, A.; KUMRU, M. E. & SPRINGER, J. "Influence of oxygen plasma treatment of PAN-based carbon fibers on their electrokinetic and wetting properties". *J. Colloid Interface Sci.*, 210: 60, 1999.
 95. STEEN, M. L.; HYMAS, L.; HAVEY, E. D.; CAPPS, N. E.; CASTNER, D. G. & FISHER, E. R. "Low temperature plasma treatment of asymmetric polysulfone membranes for permanent hydrophilic surface modification". *J. Memb. Sci.*, 188: 97, 2001.
 96. WEI, Q.; LIU, Y.; HOU, D. & HUANG, F. "Dynamic wetting behavior of plasma treated PET fibers". *J. Mater. Process. Technol.*, 194 (1-3): 89, 2007.
 97. CHOW, P. K.; SINGH, E.; VIANA, B. C.; GAO, J.; LUO, J.; LI, J.; LIN, Z.; ELÍAS, A. L.; SHI, Y.; WANG, Z.; TERRONES, M. & KORATKAR, N. "Wetting of mono and few-layered WS₂ and MoS₂ films supported on Si/SiO₂ substrates". *ACS Nano*, 9: 3023, 2015.
 98. CHAN, C.-M.; KO, T.-M. & HIRAOKA, H. "Polymer surface modification by plasmas and photons". *Surf. Sci. Rep.*, 24: 1, 1996.
 99. CALIXTO-RODRIGUEZ, M.; MARTÍNEZ, H.; PEÑA, Y.; FLORES, O.; ESPARZA-PONCE, H. E.; SANCHEZ-JUAREZ, A.; CAMPOS-ALVAREZ, J. & REYES, P. "A comparative study of the physical properties of Sb₂S₃ thin films treated with N₂ AC plasma and thermal annealing in N₂". *Appl. Surf. Sci.*, 256: 2428, 2010.
 100. CALIXTO-RODRIGUEZ, M.; CASTILLO, F.; MARTÍNEZ, H.; PEÑA, Y. & SANCHEZ-JUAREZ, A. "AC plasma induced modifications in Sb₂S₃ thin films". *J. Phys. Conf. Ser.*, 207: 12019, 2010.
 101. MEYER, B. "Elemental sulfur". *Chem. Rev.*, 76: 367, 1976.
 102. COLOMBARA, D.; CROSSAY, A.; VAUCHE, L.; JAIME, S.; ARASIMOWICZ, M.; GRAND, P.-P. & DALE, P. J. "Electrodeposition of kesterite thin films for photovoltaic applications: quo vadis? ". *Phys. Status Solidi A*, 212: 88, 2015.
 103. CHAUDHURI, R. G. & PARIA, S. "Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions". *J. Colloid Interface Sci.*, 343: 439, 2010.
 104. AL-ZAHRANI, H. Y. S. & El RADAF, I. M. "Fabrication, electrical and photovoltaic characterizations of SnSb₂S₄/n-Si heterojunction". *Silicon*, 2020. doi:10.1007/s12633-020-00512-3.
 105. ALI, N.; HUSSAIN, S. T.; KHAN, Y.; AHMAD, N.; IQBAL, M. A. & ABBAS, S. M. "Effect of air annealing on the band gap and optical properties of SnSb₂S₄ thin films for solar cell application". *Mater. Lett.*, 100: 148, 2013.
 106. ALI, N.; HUSSAIN, A.; HUSSAIN, S. T.; IQBAL, M. A.; SHAH, M.; RAHIM, I.; AHMAD, N.; ALI, Z.; HUTCHING, K.; LANE, D. & SYED, W. A. A. "Physical properties of the absorber layer Sn₂Sb₂S₅ thin films for photovoltaics". *Curr. Nanosci.*, 9: 149, 2013.

107. ALI, N.; HUSSAIN, A.; AHMED, R.; SHAMSURI, W. N. W.; ABDEL-SALAM, N. M. & KHENATA, R. "Fabrication and characterization of 150 nm tin antimony sulfide thin films, a promising window layer material for homojunction solar cells". *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 123: 282, 2017.
108. GANG, M. G.; GURAV, K. V.; SHIN, S. W.; HONG, C. W.; MIN, J. H.; SURYAWANSHI, M. P.; VANALAKAR, S. A.; LEE, D. S. & KIM, J. H. "A 5.1% efficient kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film solar cell prepared using modified sulfurization process". *Phys. Status Solidi C*, 12: 713, 2015.
109. HE, J.; SUN, L.; CHEN, Y.; JIANG, J.; YANG, P. & CHU, J. "Influence of sulfurization pressure on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells prepared by sulfurization of metallic precursors". *J. Power Sources*, 273: 600, 2015.
110. WEI, L.; CHEN, Y.; LIN, Y.; WU, H.; YUAN, R. & LI, Z. "MoS₂ as non-noble-metal co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution over hexagonal ZnIn_2S_4 under visible light irradiations". *Appl. Catal. B Environ.*, 144: 521, 2014.
111. TAN, J.; YANG, W.; OH, Y.; LEE, H.; PARK, J. & MOON, J. "Controlled electrodeposition of photoelectrochemically active amorphous MoS_x cocatalyst on Sb₂Se₃ photocathode". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10: 10898, 2018.
112. GUAUS, E. & TORRENT-BURGUÉS, J. "Tin-zinc electrodeposition from sulphate-tartrate baths". *J. Electroanal. Chem.*, 575: 301, 2005.
113. TAGUCHI, A. da S. Estudo do Processo de Eletrodeposição e Caracterização de Ligas de Sn-Zn. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2009. Dissertação de mestrado, 90 p.
114. STIRRUP, B. N. & HAMPSON, N. A. "Electrochemical reactions of tin in aqueous electrolytic solutions". *Surf. Technol.*, 5: 429, 1977.
115. GARNICA, M. C.; ARCOS, J. & PALACIOS, J. L. "Electroanalytical study of the reduction of Sb(III) in tartrate medium". *Anal. Lett.*, 23: 351, 1990.
116. BRATSCH, S. G. "Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18: 1, 1989.
117. TAGUCHI, A. D. S.; BENTO, F. R. & MASCARO, L. H. "Nucleation and growth of tin-zinc electrodeposits on a polycrystalline platinum electrode in tartaric acid". *J. Braz. Chem. Soc.*, 19: 727, 2008.
118. KHEDMI, N.; BEN RABEH, M. & KANZARI, M. "Structural morphological and optical properties of SnSb_2S_4 thin films grown by vacuum evaporation method". *J. Mater. Sci. Technol.*, 30: 1006, 2014.
119. MORRIS, M. C.; MCMURDIE, H. F.; EVANS, E. H.; PARETZKIN, B. & de GROOT, J. *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns Section 16 - Data for 86 Substances*. 1979. p. 15.
120. SCHIFERL, D. "50-kilobar gasketed diamond anvil cell for single-crystal

- x-ray diffractometer use with the crystal structure of Sb up to 26 kilobars as a test problem”. *Rev. Sci. Instrum.*, 48: 24, 1977.
121. FISCHER, A.; SCHEIDT, E.-W.; SCHERER, W.; BENSON, D. E.; WU, Y.; EKLÖF, D.; HÄUSSERMANN, U. “Thermal and vibrational properties of thermoelectric ZnSb: Exploring the origin of low thermal conductivity”. *Phys. Rev. B*, 91: 224309, 2015.
 122. DREWETT, N. E.; GÓMEZ-CÁMER, J. L.; ACEBEDO, B.; GALCERAN, M. & ROJO, T. “Sol-gel synthesized antimony anodes for sodium-ion batteries: identifying key parameters for optimization”. *Batteries*, 3: 20, 2017.
 123. LAKSHMI, D.; NALINI, B.; SIVARAJ, P. & JAYAPANDI, S. “Electro analytical studies on indium incorporated SnSb alloy anode for Li-ion batteries”. *J. Electroanal. Chem.*, 801: 459, 2017.
 124. BAYLISS, P. & NOWACKI, W. “Refinement of the crystal structure of stibinite, Sb_2S_3 ”. *Zeitschrift für Krist.*, 135: 308, 1972.
 125. WIEDEMEIER, H. & von SCHNERING, H. G. “Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe”. *Zeitschrift für Krist.*, 148: 295, 1978.
 126. SWANSON, H. E.; McMURDIE, H. F.; MORRIS, M. C.; EVANS, E. H. & PARETZKIN, B. *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns Section 9 - Data for 63 Substances*. 1971. p. 57.
 127. HOROZ, S.; KOC, H. & SAHIN, Ö. “Investigation of structural, optical and photovoltaic properties of Sb_2S_3 thin films”. *Cumhur. Sci. J.*, 38 (3): 588, 2017.
 128. SOHILA, S.; RAJALAKSHMI, M.; GHOSH, C.; ARORA, A. K. & MUTHAMIZHCHELVAN, C. “Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles”. *J. Alloys Compd.*, 509: 5843, 2011.
 129. MAHDI, M. S.; IBRAHIM, K.; HMOOD, A.; AHMED, N. M. & MUSTAFA, F. I. “Control of phase, structural and optical properties of tin sulfide nanostructured thin films grown via chemical bath deposition”. *J. Electron. Mater.*, 46: 4227, 2017.
 130. GURNANI, C.; HAWKEN, S. L.; HECTOR, A. L.; HUANG, R.; JURA, M.; LEVASON, W.; PERKINS, J.; REID, G. & STENNING, G. B. G. “Tin(IV) chalcogenoether complexes as single source precursors for the chemical vapour deposition of SnE_2 and SnE (E = S, Se) thin films”. *Dalt. Trans.*, 47: 2628, 2018.
 131. CHEN, Z.; DINH, H. N. & MILLER, E. *Photoelectrochemical Water Splitting Standards, Experimental Methods, and Protocols*. Springer, 2013. p. 58, 59, 68, 72 e 121.
 132. BANAI, R. E.; HORN, M. W. & BROWNSON, J. R. S. “A review of tin(II) monosulfide and its potential as a photovoltaic absorber”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 150: 112, 2016.
 133. DEVI, L. B. & MANDAL, A. B. “Self-assembly of Ag nanoparticles

- using hydroxypropyl cyclodextrin: synthesis, characterisation and application for the catalytic reduction of p-nitrophenol”. *RSC Adv.*, 3: 5238, 2013.
134. ROHLOFF, M.; COSGUN, S.; MASSUÉ, C.; LUNKENBEIN, T.; SENYSHYN, A.; LERCH, M.; FISCHER, A. & BEHRENS, M. “The role of synthesis conditions for structural defects and lattice strain in β -TaON and their effect on photo- and photoelectrocatalysis”. *Zeitschrift für Naturforsch.*, 74: 71, 2019.
 135. XIN, X.; XU, T.; YIN, J.; WANG, L. & WANG, C. “Management on the location and concentration of Ti^{3+} in anatase TiO_2 for defects-induced visible-light photocatalysis”. *Appl. Catal. B Environ.*, 176–177: 354, 2015.
 136. LIANG, Y.-C. & CHIANG, K.-J. “Coverage layer phase composition-dependent photoactivity of one-dimensional TiO_2 – Bi_2O_3 composites”. *Nanomaterials*, 10: 1005, 2020.
 137. SHUAI, X. & SHEN, W. “A facile chemical conversion synthesis of Sb_2S_3 nanotubes and the visible light-driven photocatalytic activities”. *Nanoscale Res. Lett.*, 7: 199, 2012.
 138. ALEMI, A.; HANIFEHPOUR, Y. & JOO, S. W. “Synthesis and characterization of Sb_2S_3 nanorods via complex decomposition approach”. *J. Nanomater.*, 2011: 1, 2011.
 139. MORRISON, S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. Nova York, Plenum Press, 1980. p. 137.
 140. PATEL, M.; YU, X.; KIM, Y. K. & KIM, J. “Facile formation of nanodisk-shaped orthorhombic SnS layers from SnS_2 particles for photoelectrocatalytic hydrogen production”. *ChemNanoMat*, 3: 591, 2017.
 141. CHENG, W.; SINGH, N.; ELLIOTT, W.; LEE, J.; RASSOOLKHANI, A.; JIN, X.; McFARLAND, E. W. & MUBEEN, S. “Earth-abundant tin sulfide-based photocathodes for solar hydrogen production”. *Adv. Sci.*, 5: 1700362, 2018.
 142. ZHANG, B.-B.; HUANG, M.-H.; DAI, X.-C.; LI, T.; LI, Y.-B.; HOU, S.; HE, Y.; XIAO, G. & XIAO, F.-X. “Self-assembly of graphene-encapsulated antimony sulfide nanocomposites for photoredox catalysis: boosting charge transfer via interface configuration modulation”. *New J. Chem.*, 43: 13837, 2019.
 143. NAYAK, B. B. & ACHARYA, H. N. “Electrical and thermoelectric properties of Sb_2S_3 thin films prepared by the dip-dry method”. *Thin Solid Films*, 122: 93, 1984..
 144. TRASATTI, S. “The absolute electrode potential: an explanatory note”. *Pure Appl. Chem.*, 58: 955, 1986.
 145. ARCHER, M. D. & NOZIK, A. J. *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*. Singapura, Imperial College Press, 2008. p. 29.
 146. HELANDER, M. G.; GREINER, M. T.; WANG, Z. B. & TANG, W. M.

- “Work function of fluorine doped tin oxide”. *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surfaces Film.*, 29: 11019, 2011.
147. BHUSHAN, B. *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer, 2012. p. 587 e 588.
 148. SAMIPOUR, S.; TAGHVAEI, H.; MOHEBBI-KALHORI, D. & RAHIMPOUR, M. R. “Plasma treatment and chitosan coating: a combination for improving PET surface properties”. *Surf. Innov.*, 8: 76, 2020.
 149. DESHMUKH, R. R. & BHAT, N. V. “The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films”. *Mat Res Innov.* 7: 283, 2003.
 150. DAUZVARDIS, F.; KNAPP, A.; SHEIN, K. N. D. & LISENSKY, G. “Quick and easy electroless deposition and alkanethiol treatment to form a superhydrophobic surface”. *J. Chem. Educ.*, 97: 184, 2020.
 151. MUSGRAVES, J. D.; HU, J. & CALVEZ, L. *Springer Handbook of Glass*. Cham, Springer, 2019. p. 1599.
 152. DENG, M.; LI, S.; HONG, W.; JIANG, Y.; XU, W.; SHUAI, H.; LI, H.; WANG, W.; HOU, H. & JI, X. “Natural stibnite ore (Sb_2S_3) embedded in sulfur-doped carbon sheets: enhanced electrochemical properties as anode for sodium ions storage”. *RSC Adv.*, 9: 15210, 2019.
 153. GAO, C.; XU, M.; NG, B. K.; KANG, L.; JIANG, L.; LAI, Y. & LIU, F. “In situ growth of Sb_2S_3 thin films by reactive sputtering on n-Si (100) substrates for top sub-cell of silicon based tandem solar cells”. *Mater. Lett.*, 195: 186, 2017.
 154. HE, G.-H.; LIANG, C.-J.; OU, Y.-D.; LIU, D.-N.; FANG, Y.-P. & XU, Y.-H. “Preparation of novel Sb_2O_3/WO_3 photocatalysts and their activities under visible light irradiation”. *Mater. Res. Bull.*, 48: 2244, 2013.
 155. GUO, L.; ZHANG, B.; LI, S.; ZHANG, Q.; BUETTNER, M.; LI, L.; QIAN, X. & YAN, F. “Scalable and efficient Sb_2S_3 thin-film solar cells fabricated by close space sublimation”. *APL Mater.*, 7: 41105, 2019.
 156. SHARMA, J.; DOWNS, D. S.; IQBAL, Z. & OWENS, F. J. “X-ray photoelectron spectroscopy of S_2N_2 and the solid state polymerization of S_2N_2 to metallic $(SN)_x$ ”. *J. Chem. Phys.*, 67: 3045, 1977.
 157. GUORONG, C.; ZHENG, H.; JUN, X. & JIJIAN, C. “Surface modification of chalcogenide glasses by N_2 plasma treatment”. *J. Non. Cryst. Solids*, 288: 226, 2001.
 158. JIANG, J.; ZHANG, Q.; WANG, A.; ZHANG, Y.; MENG, F.; ZHANG, C.; FENG, X.; FENG, Y.; GU, L.; LIU, H. & HAN, L. “A facile and effective method for patching sulfur vacancies of WS_2 via nitrogen plasma treatment”. *Small*, 15: 1901791, 2019.
 159. MASRUROH; SANTJOJO, D. J. D. H.; HERANIAWATI; ABDILLAH, M. A.; ZAFIRAH, T. N.; MAULANA, E. & SAKTI, S. P. “Optical emission spectroscopy studies during nitrogen plasma of polystyrene surfaces modification”. *Int. J. GEOMATE*, 17: 68, 2019.

160. FINDLAY, R. H.; PALMER, M. H.; DOWNS, A. J.; EGDELL, R. G. & EVANS, R. "Electronic structure of the sulfur nitrides. Ab initio calculations and photoelectron spectra". *Inorg. Chem.*, 19: 1307, 1980.
161. RAJAN, A. G.; MARTIREZ, J. M. P. & CARTER, E. A. "Why do we use the materials and operating conditions we use for heterogeneous (photo)electrochemical water splitting? ". *ACS Catal.*, 10: 11177, 2020.
162. SNAPP, P.; KIM, J. M.; CHO, C.; LEEM, J.; HAQUE, M. F. & NAM, S. "Interaction of 2D materials with liquids: wettability, electrochemical properties, friction, and emerging directions". *NPG Asia Mater.*, 12: 1, 2020.
163. KIM, T. W. & CHOI, K.-S. "Nanoporous BiVO₄ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting". *Science*, 343(6174): 990, 2014.
164. YANG, J.; YAN, H.; ZONG, X.; WEN, F.; LIU, M. & LI, C. "Roles of cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic hydrogen production". *Philos. Trans. R. Soc. A*, 371: 20110430, 2013.
165. McMURDIE, H. F.; MORRIS, M. C.; EVANS, E. H.; PARETZKIN, B.; WONG-NG, W. & HUBBARD, C. R. "Standard X-ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship". *Powder Diffr.*, 1: 265, 1986.
166. YUN, W. S.; HAN, S. W.; HONG, S. C.; KIM, I. G. & LEE, J. D. "Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te)". *Phys. Rev. B*, 85: 33305, 2012.
167. GUSAKOVA, J.; WANG, X.; SHIAU, L. L.; KRIVOSHEEVA, A.; SHAPOSHNIKOV, V.; BORISENKO, V.; GUSAKOV, V. & TAY, B. K. "Electronic properties of bulk and monolayer TMDs: theoretical study within DFT framework (GVJ-2e method)". *Phys. Status Solidi A*, 214: 1700218, 2017.
168. ESCALERA-LÓPEZ, D.; NIU, Y.; PARK, S. J.; ISAACS, M.; WILSON, K.; PALMER, R. E. & REES, N. V. "Hydrogen evolution enhancement of ultra-low loading, size-selected molybdenum sulfide nanoclusters by sulfur enrichment". *Appl. Catal. B Environ.*, 235: 84, 2018.
169. NINH, T. K. T.; MASSIN, L.; LAURENTI, D. & VRINAT, M. "A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts". *Appl. Catal. A Gen.*, 407: 29, 2011.
170. SANJINÉS, R.; WIEMER, C.; ALMEIDA, J. & LÉVY, F. "Valence band photoemission study of the Ti-Mo-N system". *Thin Solid Films*, 290–291: 334, 1996.
171. BÉCUE, T.; MANOLI, J.-M.; POTVIN, C.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. & DELAMAR, M. "Preparation and characterization of a novel class of catalysts: ultradispersed molybdenum oxynitrides supported on NaEMT and HEMT zeolite". *J. Phys. Chem. B*, 101: 6429, 1997.

172. WU, H. & LIAN, K. “The development of pseudocapacitive molybdenum oxynitride electrodes for supercapacitors”. *ECS Trans.*, 58: 67, 2014.
173. McKAY, D.; HARGREAVES, J. S. J. & HOWE, R. F. “XPS evidence for molybdenum nitride formation in ZSM-5”. *Catal. Letters*, 112: 109, 2006.
174. LI, Q.; ZHENG, M.; ZHONG, M.; MA, L.; WANG, F.; MA, L. & SHEN, W. “Engineering MoS_x/Ti/InP hybrid photocathode for improved solar hydrogen production”. *Sci. Rep.*, 6: 29738, 2016.
175. HUANG, Z.; WANG, C.; PAN, L.; TIAN, F.; ZHANG, X. & ZHANG, C. “Enhanced photoelectrochemical hydrogen production using silicon nanowires@MoS₃”. *Nano Energy* 2: 1337, 2013.

APÊNDICE A

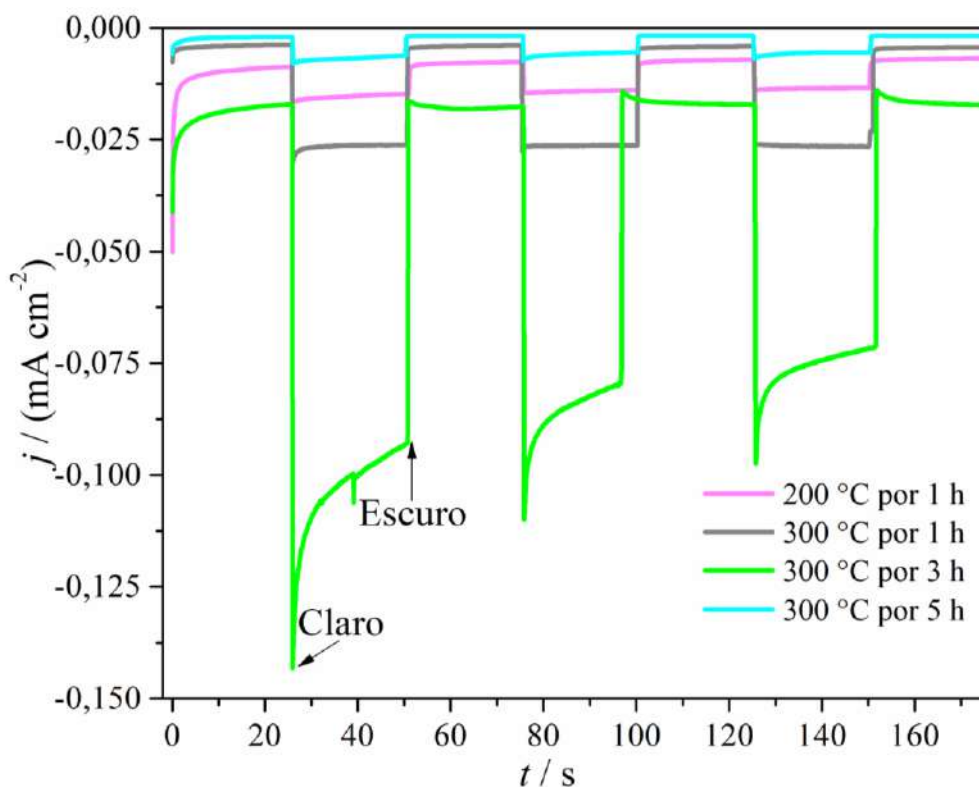


FIGURA A1 – Densidade de fotocorrente dos transientes em $-0,32$ V dos filmes de SbSn sulfurizados em diferentes temperaturas e tempos. O eletrólito empregado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 2,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído) e a fonte de iluminação foi um simulador solar com irradiância de 100 mW cm^{-2} . Os filmes de SbSn foram obtidos potenciostaticamente em $-1,14$ V e com densidade de carga de deposição de -332 mC cm^{-2} . O banho de deposição continha $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SnCl_2 e $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$ dissolvidos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ em pH 6,0 (pH ajustado com H_2SO_4 diluído).

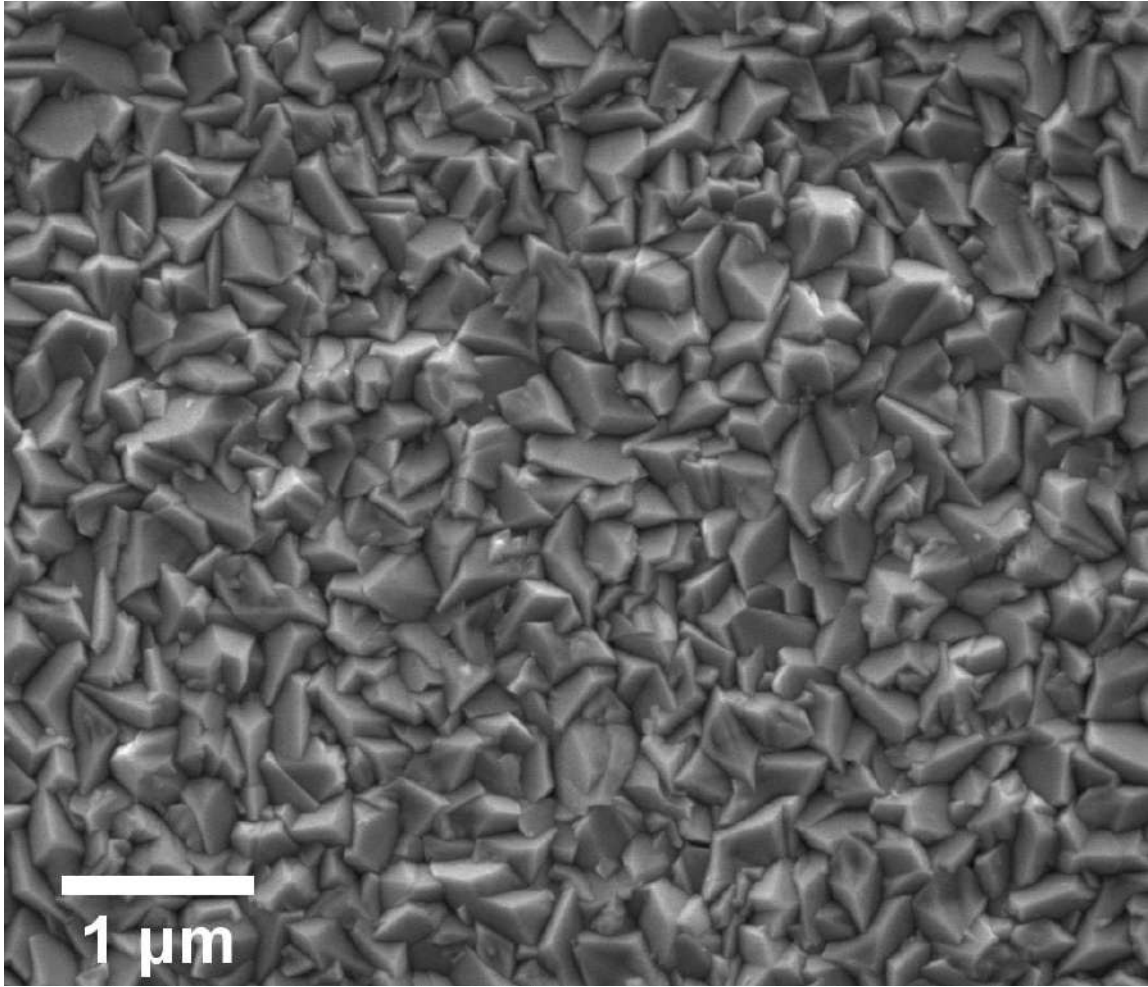


FIGURA A2 – Micrografia de MEV do filme de FTO.

TABELA A1 – Erro percentual dos parâmetros da EIE sob iluminação solar (100 mW cm^{-2}) do filme de Sb_2S_3 tratado em plasma de nitrogênio bem como para o mesmo contendo em sua superfície MoS_x fotoeletrodepositado por 1 min. O eletrólito utilizado foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em pH 0,60 (pH mensurado).

Parâmetro	Erro percentual / %	
	$\text{Sb}_2\text{S}_3^{\text{a}}$	$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ (1 min) ^b
R_s	1,0	0,6
$R_{\text{tc,ce}}$	11,0	8,9
$R_{\text{tc,dc}}$	5,4	5,1
EFC_{ce}	6,8	3,8
m_{ce}	5,7	1,4
EFC_{dc}	2,1	9,8
m_{dc}	0,3	0,7

^aO ajuste dos dados de impedância do filme de Sb_2S_3 forneceu valor de qui-quadrado (χ^2) igual a 0,00048296.

^bO ajuste dos dados de impedância do filme de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MoS}_x$ (1 min) forneceu valor de χ^2 igual a 0,00022833.

APÊNDICE B

B – PERFIL DO CANDIDATO

Moisés Albuquerque de Araújo

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Doutorado* Universidade Federal de São Carlos, Doutorado em Ciências
Agosto 2020

*Realizou um estágio de doutorado com duração de seis meses (setembro/2016 a fevereiro/2017) na *University of Bath* em Bath, Inglaterra.

Tese: “Síntese, Caracterização e Avaliação da Atividade Fotoeletrocatalítica de Filmes Finos de Sb_2S_3 ”

Mestrado Universidade Federal de São Carlos, Mestrado em Química
Novembro 2015

Dissertação: “Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Fotoeletrocatalíticas dos Fotoanodos BiVO_4 e $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ ”

Graduação Universidade Federal do Ceará, Bacharelado em Química
Março 2013

DISTINÇÕES ACADÊMICAS E PRÊMIOS

Premiação de melhor apresentação de trabalho 2019

O trabalho intitulado *effect of electrodeposition conditions on the photoelectroactivity of SnSbS films* foi premiado em terceiro lugar no I Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais.

Prêmio visibilidade 2018

Premiado com o Prêmio Visibilidade do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar por ter publicado em uma revista de alto fator de impacto (*Applied Catalysis B: Environmental*, F.I.: 16,683).

Selecionado para participar em escola de verão internacional 2015

Selecionado para participar da Escola de Verão em Química Verde e Energia Sustentável da Sociedade Americana de Química (SAQ) que ocorreu em Golden, localizado no estado do Colorado (Estados Unidos da América). Todos os custos envolvidos na participação desse evento foram custeados pela SAQ.

PUBLICAÇÕES

Artigos publicados em periódicos revisados por pares

de Araújo, M.A. & Mascaro, L.H., “Plasma Treatment: a Novel Approach to Improve the Photoelectroactivity of Sb_2S_3 Thin Films to Water Splitting,” *ChemElectroChem*, vol. 7, 2020, pp. 2325-2329.

de Araújo, M.A., Lucas, F.W.S. & Mascaro, L.H., “Effect of the Electrodeposition Potential on the Photoelectroactivity of the $\text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ Thin Films,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 24, 2020, pp. 389-399.

de Araújo, M.A., Gromboni, M.F., Marken, F., Parker, S.C., Peter, L.M., Turner, J., Aspinall, H.C., Black, K. & Mascaro, L.H., “Contrasting Transient Photocurrent Characteristics for Thin Films of Vacuum-Doped “Grey” TiO_2 and “Grey” Nb_2O_5 ,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 237, 2018, pp. 339-352.

de Araújo, M.A., Coelho, D., Mascaro, L.H. & Pereira, E.C., “The Iron Oxyhydroxide Role in the Mediation of Charge Transfer for Water Splitting Using Bismuth Vanadate Photoanodes,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 22, 2018, pp. 1539-1548.

van Leeuwen, N.S., Blom, B., Xie, M., Adamaki, V., Bowen, C.R., de Araújo, M.A., Mascaro, L.H., Cameron, P.J. & Marken, F., “Residual Energy Harvesting from Light Transients Using Hematite as an Intrinsic Photocapacitor in a Symmetrical Cell,” *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, 2018, pp. 38-42.

Gromboni, M.F., Araújo, M.A., Downey, E., Marken, F. & Mascaro, L.H., “Photoanodes on Titanium Substrates: One-Step Deposited BiVO_4 Versus Two-Step Nano- V_2O_5 Films Impregnated with Bi^{3+} ,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 20, 2016, pp. 273-283.

Romero, F.B., de Araújo, M.A., Vieira, L.H.S., Gomes, R.A. & Mesquita, F.J.M., “Utilização da Célula de Hull para o Estudo da Influência da Concentração de NaOH e dos Aditivos Industriais em Eletrodepósitos de Zinco,” *Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade*, vol. 3, nº. 2, 2014, pp. 48-65.

IDIOMAS

Português: Língua materna.

Inglês*: Possui nível avançado nas habilidades de escutar, falar, ler e escrever.

*Realizou um curso de inglês avançado (15 horas por semana) com duração de cinco meses (Março/2013 a agosto/2013) na *Edwards Language School* em Londres, Inglaterra.