

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

**“MODIFICAÇÃO DE SEMICONDUTORES DE Sb_2Se_3 COM
CO-CATALISADORES DE MoS_x e Pt PARA A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO VERDE VIA *WATER SPLITTING* SOLAR”**

MAGNO BARCELOS COSTA*

TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS NA ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

ORIENTADORA: LUCIA HELENA MASCARO

*FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO

SÃO CARLOS - SP
2022



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 Magno Barcelos Costa, realizada em 23/11/2022.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCar)

Profa. Dra. Adriana Nunes Correia (UFC)

Profa. Dra. Patrícia Gon Corradini (IFF)

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin (UNICAMP)

Prof. Dr. Ailton Jose Moreira (UFSCar)

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

AGRADECIMENTOS

Aos meus queridos pais, Magnolia Barcelos Costa e Galdino Costa, por me acolherem com um amor incondicional e ter se importado com meu bem estar. Não importa o que aconteça, essas duas pessoas estarão sempre comigo me apoiando a cada momento e torcendo pelo meu sucesso.

À minha companheira, Jussara Soares da Silva, por ter permanecido ao meu lado durante todo o período de pós-graduação. Obrigado pelo apoio e compreensão em todos os momentos, sejam eles de alegria ou tristeza. Obrigado por ser a pessoa mais próxima de mim e por ter compartilhado cada momento comigo.

À minha orientadora, Lucia Helena Mascaro, por ter me dado oportunidade de trabalhar com o melhor grupo de eletroquímica do país e por ter me ajudado a me tornar um pesquisador. Foi a partir de seus ensinamentos e práticas de liderança que aprendi como desenvolver um projeto de pesquisa e levá-lo adiante. Seu reconhecimento e confiança foram essenciais para que eu pudesse adquirir competências para trabalhar em grupo e até mesmo orientar outros jovens pesquisadores recentemente iniciados na carreira acadêmica. Também agradeço à professora Lucia por ter me incentivado a realizar meu estágio no exterior e por ter ajudado a tornar essa experiência possível. Aliás, são tantos agradecimentos que não caberiam nessa página e, portanto, quero deixar aqui registrado minha eterna gratidão.

Aos colaboradores envolvidos em minhas publicações, que enriqueceram as discussões da pesquisa e tornaram possíveis de serem publicadas em revistas científicas reconhecidas.

Aos meus amigos de laboratório, que contribuíram por todos esses anos de pós-graduação com diversos ensinamentos e informações que me ajudaram a desenvolver uma pesquisa com maior rigor científico. Com o auxílio deles pude aprender a trabalhar com novas técnicas, desenvolver minhas próprias

metodologias, manusear diversos equipamentos e até mesmo passar esse conhecimento adiante. Além disso, com estes amigos pude ouvir e compartilhar diversos casos que tornavam o dia a dia mais agradável para trabalhar.

À FAPESP, por ter concedido as bolsas de estudos (#2017/21365-8 e #2021/07727-0) para o desenvolvimento do meu projeto de pesquisa e a CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro. Agradeço também aos demais projetos em que estive envolvido, tais como, #2013/07296-2 (FAPESP/CEPID), #2014/50249-8 (FAPESP/GSK), and #2017/11986-5 (FAPESP/SHELL).

LISTA DE SÍMBOLOS

A presente lista de símbolos descrita nesta tese é baseada na 1ª edição do livro *Grandezas, Unidades e Símbolos em Físico-Química: Tradução atualizada para o Português (nas variantes brasileira e portuguesa) da 3ª edição em Inglês* publicado em 2018 pela PubliSBQ (originalmente publicado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*, em 2007). Para as grandezas específicas de uma determinada área não encontradas naquela publicação foi usada como referência a 2ª edição do livro *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* dos autores Allen J. Bard e Larry R. Faulkner de 2001.

a , b e c , parâmetros de rede;

a_{ox} e a_{red} , atividades (relativas) das espécies ox e red no eletrólito, respectivamente;

A , absorvância;

A , área geométrica do eletrodo;

a é o intercepto da curva de Tafel;

b é a inclinação da curva de Tafel;

c , velocidade da luz ($2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$);

C_{sc} , capacitância do semicondutor;

d , densidade mássica;

d_{sc} , espessura da camada de carga espacial

e , carga elementar ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$);

E_{F} , energia de Fermi;

$E_{\text{F,redox}}$, nível de Fermi dos elétrons no par redox;

$E_{\text{fóton}}$, energia do fóton;

E_{B} , energia de ligação do elétron;

E_{ex} , energia de ligação do éxciton;

E_g , energia de *bandgap*;

E_c e E_v , energia do elétron nas bordas da banda de condução e banda de valência, respectivamente;

E_D e E_A , energias dos níveis doadores e aceitadores, respectivamente;

E_{ox} e E_{red} , níveis de energia aceitador e doador, respectivamente, mais prováveis de elétrons;

$E_{F,n}^*$ e $E_{F,p}^*$, níveis de quasi-Fermi de elétrons e buracos, respectivamente;

E ou E_{ap} , potencial elétrico aplicado externamente vs eletrodo de referência;

E_{redox} , potencial do par redox;

E_{redox}° , potencial padrão do par redox;

E_{fb} , potencial de banda plana;

E_{onset} , potencial de partida (do inglês *onset potential*);

$E_{decomp,p}$ e $E_{decomp,n}$, potenciais termodinâmicos de decomposição para oxidação por buracos e redução por elétrons, respectivamente;

E_{BC} e E_{BV} , potenciais elétricos da banda de condução e banda de valência, respectivamente;

E_{ph} , fotopotencial;

E_h , campo elétrico;

f_{max} , fase máxima;

F , constante de Faraday ($9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$);

$F(R_{abs})$, função de Kubelka-Munk;

ΔG_H , energia livre de Gibbs de adsorção de hidrogênio;

ΔG_{decomp} , energia livre de Gibbs da reação de decomposição;

h , constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$);

I , intensidade;

i , corrente elétrica;

j , densidade de corrente;

j_{ph} , densidade de fotocorrente;
 j_{in} , densidade de fotocorrente no início do decaimento;
 j_{ss} , densidade de fotocorrente no estado estacionário;
 j_{cc} , densidade de corrente de curto-circuito;
 j_t , densidade de fotocorrente em um intervalo de tempo específico t ;
 k_B , constante de boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$);
 k_{rec} , constante cinética de recombinação de elétrons;
 k_{trans} , constante cinética de transferência de elétrons;
 L , comprimento de difusão;
 n^* e p^* , concentrações de elétrons e buracos no estado fotoestacionário;
 n e p , concentrações de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência, respectivamente;
 N_c e N_v , densidades de estados efetivos dos elétrons na banda de condução e banda de valência, respectivamente;
 N_D e N_A , densidades de portadores doadores ou aceitadores, respectivamente;
 P_{mono} , irradiância monocromática;
 P_{total} , irradiância (100 mW cm^{-2} para a condição de ‘um sol’);
 q_{dep} , carga de deposição;
 R , constante molar dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);
 R , resistência elétrica;
 R_f , fator de rugosidade;
 R_{abs} , refletância absoluta;
 T , temperatura termodinâmica;
 t , tempo;
 t_{ss} , transferência de carga via estados de superfície;
 t_{BC} , transferência de carga via banda de condução;
 V_{ph} , fototensão;
 W , densidade de probabilidade do elétron em função dos níveis de energia;

x , distância;

z , número de elétrons na reação do eletrodo;

Z_{real} , resistência real;

Z_{imag} , resistência imaginária;

α , coeficiente de absorção;

α^{-1} , profundidade de penetração;

ϵ_0 e ϵ_r , permissividades no vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$) e relativa do semicondutor, respectivamente;

η , sobrepotencial;

η_{F} , eficiência faradaica;

η_{trans} , eficiência de transferência de elétrons;

λ , comprimento de onda da luz monocromática;

μ_e e μ_h , mobilidade do elétron e buraco, respectivamente;

$\tilde{\mu}_e$, potencial eletroquímico do elétron;

ν ou f , frequência;

$\tilde{\nu}$, número de onda;

ρ , densidade de carga;

κ , condutividade elétrica;

τ , tempo de vida dos portadores minoritários;

τ_{ct} , constante de tempo;

τ_{rel} , tempo de relaxação dos elétrons;

v , velocidade de varredura;

$\Phi_{\text{fóton}}$, fluxo de fótons;

ϕ , potencial elétrico vs vácuo;

ϕ_f , ângulo de fase;

ϕ_{sc} , potencial elétrico na região de carga espacial.

LISTA DE ABREVIACOES

ABPE, eficiência de fóton de polarizao aplicada-a-corrente (do inglês *applied bias photon-to-current efficiency*);

AM1.5G, do inglês *Air Mass 1.5 Global Illumination*;

APCE, eficiência de fóton absorvido-a-corrente (do inglês *absorbed photon-to-current efficiency*);

BC, banda de conduo;

BV, banda de valência;

CE, contra-eletrodo;

DFT, teoria do funcional da densidade (do inglês *density functional theory*);

DRX, difrao de raios X;

ECSA, rea de superfície eletroquímica (do inglês *electrochemical surface area*);

ED, eletrodeposio, eletrodepositado(a);

EDX, espectroscopia de energia dispersiva de raios X;

ER, eletrodo de referência;

ET, eletrodo de trabalho;

FED, fotoeletrodeposio, fotoeletrodepositado(a);

FTO, vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor (do inglês *fluorine-doped tin oxide*);

GLP, gás liquefeito de petróleo;

HER, reao de desprendimento de hidrogênio (do inglês *hydrogen evolution reaction*);

IPCE, eficiência incidente de fóton-a-corrente (do inglês *incident photon-to-current efficiency*);

IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*;

LIEC, Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica;

LSV, voltametria de varredura linear (do inglês *linear sweep voltammetry*);

MEV, microscopia eletrônica de varredura;

OER, reação de desprendimento de oxigênio (do inglês *oxygen evolution reaction*);

PEC, fotoeletroquímico(a) (do inglês *photoelectrochemistry*, utilizada para abreviações de sistemas, dispositivos, células, técnicas, caracterizações ou reações);

PBS, tampão fosfato salino (do inglês *phosphate buffer saline*);

PEIS, espectroscopia de impedância fotoeletroquímica (do inglês *photoelectrochemical impedance spectroscopy*);

PV, do inglês *photovoltaic*;

PV-PE, do inglês *photovoltaic-photoelectrolysis*;

RHE, eletrodo de hidrogênio reversível (do inglês *reversible hydrogen electrode*);

SHE, eletrodo padrão de hidrogênio (do inglês *standard hydrogen electrode*);

SPR, ressonância plasmônica de superfície (do inglês *surface plasmon resonance*);

STH, eficiência solar-a-hidrogênio (do inglês *solar-to-hydrogen*);

TOF, frequência de rotatividade (do inglês *turnover frequency*);

UFSCar, Universidade Federal de São Carlos;

XPS, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Densidade energética volumétrica e gravimétrica de diferentes combustíveis [20].	8
Tabela 2. Propriedades eletrônicas do Sb_2Se_3	32
Tabela 3. Lista de materiais e reagentes e sua procedência.	39
Tabela 4. Lista de equipamentos.....	40
Tabela 5. E_B dos componentes do espectro de <i>XPS</i> para o Sb_2Se_3 (0 ciclo) e $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 ciclos).....	53
Tabela 6. Posição, área e percentual de Se 3d e Mo 3d para diferentes estados de oxidação obtidos a partir dos espectros de <i>XPS</i>	54
Tabela 7. Valores de <i>R</i> e <i>CPE</i> com base na configuração do circuito equivalente analógico.	64
Tabela 8. Valores de <i>R</i> e <i>CPE</i> baseados no ajuste do circuito equivalente.....	84
Tabela 9. Parâmetros cinéticos dos filmes de Sb_2Se_3 modificados com nanopartículas de Pt por FED utilizando diferentes tempos de deposição.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Relação de σ a partir de diferentes materiais..	10
Figura 1.2. Representação esquemática dos níveis de energia na formação de uma molécula, nanopartícula ou o bulk de um semicondutor. E_g é referido como energia de <i>bandgap</i> , enquanto QD se refere a um <i>quantum dot</i> ..	11
Figura 1.3. Representação esquemática da formação das diferentes condutividades a partir de um semicondutor intrínseco..	12
Figura 1.4. Representação esquemática em um semicondutor do tipo-p interfaciado com um eletrólito (a) antes e (b) depois de atingir o equilíbrio. x é a distância da superfície do semicondutor até sua região bulk, $W(E)$ é a densidade de probabilidade do elétron em função dos níveis de energia, e E_{ox} e E_{red} são os níveis aceitadores e doadores mais prováveis de elétrons, respectivamente..	16
Figura 1.5. Representação esquemática dos diagramas de banda de energia de um sistema <i>PEC</i> para <i>water splitting</i> usando (a) um fotocátodo, (b) um fotoânodo, ou (c) ambos em uma configuração <i>tandem</i> ..	22
Figura 1.6. Representação esquemática das posições dos E_{BC} e E_{BV} de um semicondutor em relação aos potenciais para geração de H_2 , e redução de CO_2 e N_2 em meio ácido, enquanto o valor do potencial de redução para N_2 foi retirado da Ref. [45]. Escala meramente ilustrativa.	28
Figura 1.7. Estrutura cristalina do Sb_2Se_3 formada por fitas paralelas unidimensionais interagidas por forças de van der Waals [63].	31
Figura 1.8. Representação esquemática para as diferentes estratégias usadas na modificação de superfície de semicondutores..	35
Figura 2.1. Representação esquemática para o sistema usado no tratamento térmico.....	42
Figura 3.1.1. Voltamogramas cíclicos para uma solução contendo $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ $(NH_4)_2MoS_4$ em eletrodos de Sb_2Se_3 com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	49

Figura 3.1.2. a) Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 150k para filme Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com MoS_x . O detalhe nas imagens destaca os aglomerados de Sb_2Se_3 . b) Mapeamento elementar de Sb, Se, Mo e S com ampliação de 10k para o Sb_2Se_3/MoS_x (15 ciclos) e sua razão elementar obtidos por EDX.	50
Figura 3.1.3. Gráficos da quantificação por EDX de três áreas distintas usando ampliação de 10k da superfícies dos filmes de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com MoS_x . Os picos indexados com Sn e O referem-se ao substrato.	51
Figura 3.1.4. Difratogramas dos filmes de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (15 ciclos). Na região inferior do gráfico estão dispostos os padrões de <i>FTO</i> (cassiterita, JCPDF 41-1445, indexados com ‘*’) e Sb_2Se_3 (antimonselite, JCPDF 89-821).	52
Figura 3.1.5. Espectros de <i>XPS</i> para Sb 3d dos filmes a) Sb_2Se_3 e b) a- MoS_x . c) Deslocamento de <i>EB</i> entre a) e b). d) Espectro de <i>XPS</i> para Mo 3d e S 2s.....	55
Figura 3.1.6. Espectro de <i>XPS</i> para Se 3d dos filmes a) Sb_2Se_3 e b) $Sb_2Se_3/a-MoS_x$	55
Figura 3.1.7. Gráficos de <i>Tauc</i> para o filme de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com a- MoS_x	57
Figura 3.1.8. a) Gráficos de M-S para Sb_2Se_3 feitos em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} e aplicando uma excitação senoidal de 0,01 V_{rms} com frequência de 1 e 10 kHz. b) Representação esquemática da posição das banda de energia para Sb_2Se_3 e MoS_2 <i>bulk</i> (*dados teóricos obtidos da referência [114])......	58
Figura 3.1.9. a–e) <i>LSV</i> sob incidência de luz pulsada em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} para os filmes de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com a- MoS_x . f) Valor médio de <i>j_{ph}</i> em $-0,2 V_{RHE}$ de todos os filmes.	60
Figura 3.1.10. a) <i>LSV</i> sob incidência de luz pulsada em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} e b) cronoamperometria com $E = -0,2 V_{RHE}$ e pulsos de 60 s no claro e no escuro para	

filme de $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (ciclo 1). c) Representação esquemática para diferentes ciclos de deposição de $a-MoS_x$ sobre Sb_2Se_3 para <i>HER</i>	61
Figura 3.1.11. Espectros de <i>PEIS</i> para filmes de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 ciclos) em a) $0 V_{RHE}$ e b) $-0,2 V_{RHE}$, respectivamente. c) e d) Diagrama de Bode correspondentes aos espectros a) e b), respectivamente. e) Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos espectros de <i>PEIS</i> . f) Representação esquemática dos diferentes processos de transferência de carga na interface semiconductor eletrólito.....	63
Figura 3.1.12. a) Cronoamperometria dos filmes Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com $a-MoS_x$ em $E = -0,2 V_{RHE}$. b) Escala reajustada para o filme Sb_2Se_3 (0 ciclo). c) Análise de decaimento de um pulso do transiente de fotocorrente. d) Valores de j e j_{ph} do último pulso de transiente de fotocorrente. e) Curvas de polarização no escuro e f) gráfico de Tafel para $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 e 15 ciclos) em H_2SO_4 $1,0 mol L^{-1}$ e $v = 1,0 mV s^{-1}$	65
Figura 3.1.13. Voltamogramas cíclicos do filme $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 e 15 ciclos) realizados sob iluminação constante ($100 mW cm^{-2}$) em $1,0 mol L^{-1} H_2SO_4$	68
Figura 3.1.14. Transientes de j_{ph} a) antes e b) após o estresse de potencial para os filmes de $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 e 15 ciclos) aplicando $-0,2 V_{RHE}$ e pulsos de 60 s no claro e no escuro. Espectros de <i>XPS</i> para S 2p do filme $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 ciclos) c) antes e d) após a polarização iluminada.....	69
Figura 3.1.15. Teste de estabilidade durante 1 h aplicando $-0,2 V_{RHE}$ sob iluminação constante e pulsos de 30 s a cada 20 min de experimento para a) $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 e 15 ciclos) e b) Sb_2Se_3 (0 ciclo).	71
Figura 3.2.1. Micrografias obtidas por MEV com a) 150k e b) 50k de ampliação para os filmes Sb_2Se_3 , $Sb_2Se_3/Pt(ED)$ e $Sb_2Se_3/Pt(FED)$. Perfis cronoamperométricos de deposição de Pt sobre Sb_2Se_3 obtidos durante 10 min de c) ED e d) FED. Perfis cronoamperométricos de deposição em eletrólito sem Pt sobre Sb_2Se_3 obtidos durante 10 min de e) ED e f) FED.....	74

Figura 3.2.2. a) Mapeamento elementar com 10k de ampliação e b) gráficos de EDX para a quantificação relativa dos elementos Sb, Se e Pt dos filmes de Sb ₂ Se ₃ e aqueles modificados com Pt usando diferentes métodos de deposição. Os picos indexados com Sn e O estão relacionados ao substrato.....	77
Figura 3.2.3. a) Difrátogramas de filmes de Sb ₂ Se ₃ . Os padrões <i>FTO</i> (cassiterita, JCPDF 41-1445, indexado com '*') e Sb ₂ Se ₃ (antimonselita, JCPDF 89-821) são exibidos na parte inferior do gráfico. b) Espectros Raman dos filmes Sb ₂ Se ₃ e aqueles modificados com Pt por ED e FED. As cores representam diferentes regiões do espectro correspondentes às fases encontradas.	78
Figura 3.2.4. a) Espectros de R_{abs} com o gráfico em detalhe mostrando a variação do α com λ . b) Tauc plot dos filmes de Sb ₂ Se ₃ e aqueles modificados com Pt usando diferentes métodos de deposição.	79
Figura 3.2.5. a) <i>LSV</i> sob incidência de luz pulsada em PBS 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6,5), b) valor médio de j_{ph} em 0 V_{RHE} e c) cronoamperometria a 0 V_{RHE} com incidência de luz pulsada de 60 s para Sb ₂ Se ₃ , Sb ₂ Se ₃ /Pt(ED) e Sb ₂ Se ₃ /Pt(FED).	81
Figura 3.2.6. a) Gráfico de Nyquist para Sb ₂ Se ₃ e Sb ₂ Se ₃ /Pt(FED). b) Gráfico de Bode correspondentes aos espectros de Nyquist. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas representam o ajuste baseado no circuito equivalente.....	83
Figura 3.2.7. Perfil de deposição de carga para a) Sb ₂ Se ₃ /Pt(ED) e b) Sb ₂ Se ₃ /Pt(FED) considerando $q_{dep} = 60 \text{ mC cm}^{-2}$	85
Figura 3.2.8. a) <i>LSV</i> sob luz pulsada para os filmes de Sb ₂ Se ₃ /Pt preparados por ED e FED com a carga de deposição da Pt fixada em 60 mC cm ⁻² para ambos os casos. Imagens de MEV de b) Sb ₂ Se ₃ /Pt(ED) e c) Sb ₂ Se ₃ /Pt(FED).	86
Figura 3.2.9. a) Micrografias obtidas por MEV para contagem de partículas (marcas brancas) expostas na superfície dos filmes com ampliação de 50k. Distribuição de partículas para b) Sb ₂ Se ₃ /Pt(ED 60 mC cm ⁻²) e c) Sb ₂ Se ₃ /Pt(FED 60 mC cm ⁻²).	87

Figura 3.2.10. Representação esquemática para deposição de Pt por ED e FED em filmes de Sb_2Se_3 . ‘Pt NP’ representa as nanopartículas de Pt e o símbolo $[e^-]$ representa elétrons disponíveis para esses sítios.....	89
Figura 3.2.11. Micrografias obtidas por MEV com 150k de ampliação para a superfície dos filmes de Sb_2Se_3/Pt sintetizados com a) 1 min, b) 5 min, c) 10 min, e d) 15 min de FED.	90
Figura 3.2.12. Perfis de Pt(FED) em Sb_2Se_3 para tempos de deposição de a) 1 min, b) 5 min, c) 10 min, e d) 15 min.....	91
Figura 3.2.13. a) <i>LSV</i> sob incidência de luz pulsada, b) valor médio da j_{ph} em 0 V_{RHE} e c) transientes de fotocorrente sob incidência de luz pulsada a 0 V_{RHE} para os filmes de $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ preparados com 1, 5, 10 e 15 min de deposição. d) Espectros de R_{abs} com extrapolação de τ_{ct} em detalhe.	92
Figura 3.2.14. Regiões de decaimento dos últimos transientes de fotocorrente para os filmes de Sb_2Se_3 modificados com Pt para a) 1 min, b) 5 min, c) 10 min, e d) 15 min de FED. Os detalhes nos gráficos representam a região linear de $\ln D$ para obter o valor de τ_{ct}	95

RESUMO

MODIFICAÇÃO DE SEMICONDUTORES DE Sb_2Se_3 COM CO-CATALISADORES DE MoS_x E Pt PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE VIA WATER SPLITTING SOLAR. Semicondutores de Sb_2Se_3 têm se mostrado um excelentes fotocátodos com propriedades optoeletrônicas atrativas quando comparadas às de outros fotoabsorvedores comumente empregados. No entanto, sua fotocorrosão em meio aquoso o impede de atingir índices satisfatórios de conversão fotoeletroquímica (*PEC*) e, portanto, necessita de modificações adequadas que viabilizem seu uso. No presente trabalho, dois co-catalisadores foram investigados separadamente para verificar sua influência durante os experimentos *PEC* para produção de hidrogênio, sendo estes MoS_x e Pt. MoS_x foi depositado com diferentes ciclos de deposição e apresentou uma densidade de fotocorrente (j_{ph}) entre $-0,6$ e $-5,7$ mA cm^{-2} em $-0,2$ V_{RHE} , ou seja, um valor máximo de $\sim 70\times$ maior do que o filme não modificado. O resultado mostrou que quanto menor o número de ciclos, maior a sua fotorresposta, uma vez que o efeito da absorção parasítica de luz esteve presente. Além disso, houve uma redução no número de recombinação de portadores de carga nos estados de superfície na presença do MoS_x . A deposição da Pt foi realizada por eletrodeposição (ED) e fotoeletrodeposição (FED). O método FED resultou num desempenho superior em relação àquele na ausência de luz, atingindo um valor $3\times$ maior do que o método ED, i.e., um valor de j_{ph} de $-1,4$ mA cm^{-2} em 0 V_{RHE} . Esse resultado esteve relacionado com o maior número de partículas de Pt distribuídas na superfície do semicondutor devido ao aumento de sítios disponíveis para a deposição da Pt. Em suma, a presença de ambos os co-catalisadores foi essencial para que o Sb_2Se_3 atingisse um resultado considerável e permitisse seu uso como uma alternativa promissora em *water splitting* solar. Enquanto MoS_x precisou estar em meio fortemente ácido e em $-0,2$ V_{RHE} , Pt se mostrou uma alternativa mais energeticamente favorável e ecologicamente amigável (i.e., em 0 V_{RHE} e em pH 6,5).

ABSTRACT

Sb₂Se₃-BASED SEMICONDUCTORS MODIFIED WITH MoS_x AND Pt CO-CATALYSTS FOR GREEN HYDROGEN PRODUCTION VIA SOLAR WATER SPLITTING. Sb₂Se₃ semiconductors have been shown to be excellent photocathodes with attractive optoelectronic properties when compared to other photoabsorbers commonly used. However, its photocorrosion in aqueous media prevents it from reaching satisfactory rates of photoelectrochemical (PEC) conversion and requires further modifications to make its use viable. In the present work, two co-catalysts are investigated separately to verify their influence during PEC experiments, these being MoS_x and Pt. MoS_x was deposited with different deposition cycles and showed a photocurrent density (j_{ph}) between -0.6 and -5.7 mA cm⁻² at -0.2 V_{RHE}, that is, a maximum value of $\sim 70\times$ greater than the non-modified film. The result showed that the lower the number of cycles, the greater its photoresponse, since the effect of parasitic light absorption was present. In addition, there was a reduction in the number of charge carrier recombination in the surface states in the presence of MoS_x. Pt deposition was performed by electrodeposition (ED) and photoelectrodeposition (FED). The FED method resulted in a superior performance compared to that in the absence of light, reaching a value $3\times$ higher than the ED method, i.e., a j_{ph} value of -1.4 mA cm⁻² at 0 V_{RHE}. This result was related to the greater number of Pt particles distributed on the semiconductor surface due to the increase in available sites for Pt deposition. In short, the presence of both co-catalysts was essential for Sb₂Se₃-based semiconductors to achieve considerable results and allow their use as a promising alternative in solar water splitting. While MoS_x needed to be in a strongly acidic medium and at -0.2 V_{RHE}, Pt proved to be a more energetically favorable and eco-friendly alternative (i.e., at 0 V_{RHE} and at pH 6.5).

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS.....	v
LISTA DE ABREVIACÕES	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT	xviii

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. Uma breve história dos materiais	1
1.2. Fontes de energias renováveis	3
1.3. <i>Water splitting</i> solar	6
1.4. Princípios de semicondutores aplicados em células PECs	9
1.5. Células fotoeletroquímicas	19
1.7. Estado da arte para semicondutores de Sb₂Se₃	32
OBJETIVOS.....	38

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL	39
2.1. Materiais e reagentes	39
2.2. Equipamentos e softwares	39
2.3. Preparação do substrato	40
2.4. Obtenção dos filmes de Sb₂Se₃	40
2.5. Tratamento térmico	41
2.6. Deposição do MoS_x	42
2.7. Deposição de Pt	42
2.8. Caracterização física	43

2.9. Caracterização (foto)eletroquímica	44
--	-----------

CAPÍTULO 3

RESULTADOS & DISCUSSÃO	47
------------------------------	----

3.1. FTO/Sb ₂ Se ₃ /a-MoS _x	48
--	----

3.1.1. Estudo da eletrodeposição do co-catalisador de MoS _x	48
--	----

3.1.2. Caracterização física	49
------------------------------------	----

3.1.3. Caracterização (foto)eletroquímica.....	57
--	----

3.1.4. Análise dos mecanismos de transferências de cargas	62
---	----

3.1.5. Estabilidade dos filmes de Sb ₂ Se ₃ /a-MoS _x	68
---	----

3.1.6. Conclusões.....	72
------------------------	----

3.2. FTO/Sb ₂ Se ₃ /Pt	73
--	----

3.2.1. Caracterização física	73
------------------------------------	----

3.2.2. Caracterização (foto)eletroquímica.....	79
--	----

3.2.3. Comparando o desempenho dos filmes Sb ₂ Se ₃ /Pt(FED) e Sb ₂ Se ₃ /Pt(ED).....	85
---	----

3.2.4. Avaliação do tempo de síntese do filme Sb ₂ Se ₃ /Pt(FED)	89
--	----

3.2.5. Conclusões.....	96
------------------------	----

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES GERAIS	97
-------------------------	----

REFERÊNCIAS	98
-------------------	----

CAPÍTULO 5

APÊNDICES	115
-----------------	-----

5.1. Despesas com a pesquisa durante o período de doutorado	115
--	------------

5.2. Informações adicionais.....	115
---	------------

5.2.1. Formação acadêmica.....	115
--------------------------------	-----

5.2.2. Formação complementar acadêmica.....	116
---	-----

5.2.3. <i>Publicações</i>	119
5.2.4. <i>Premiações</i>	121
5.2.5. <i>Disciplinas cursadas durante o Programa de Pós-Graduação em Química</i>	122
5.2.6. <i>Apresentação de trabalhos durante o Programa de Pós-Graduação em Química</i>	123

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

Para entender como os semicondutores são aplicados em dispositivos fotoeletroquímicos (*PECs*) e como os princípios da *water splitting* solar se desenvolvem, primeiro é preciso compreender como os materiais se classificam diante de uma dada propriedade. Para abordar tal assunto, este capítulo mostrará uma breve apresentação histórica do processo evolutivo da humanidade diante dos avanços científicos dos materiais e, posteriormente, os conceituará de acordo com a classificação moderna. Em seguida, será mostrada a importância dos semicondutores para o uso da energia solar e suas vantagens em relação aos combustíveis fósseis – os quais ainda são as principais fontes de energia usadas em todo o planeta. Depois disso, serão introduzidos os fundamentos dos semicondutores aplicados à *water splitting* solar para que possa ser compreendida sua relevância diante dos avanços tecnológicos em dispositivos *PECs*. Materiais baseados em seleneto de antimônio (Sb_2Se_3) serão apresentados e discutidas suas principais propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas. Por fim, um levantamento bibliográfico será feito e analisado sobre a forma de Estado da Arte para revelar os atuais avanços utilizando semicondutores de Sb_2Se_3 como absorvedores em dispositivos *PECs*.

1.1. Uma breve história dos materiais

Embora o primeiro humanoide primitivo tenha emergido da África há 2 milhões de anos aEC, foi a partir da idade do bronze – há aproximadamente 3500 anos aEC – que o homem começou a dominar a técnica de fundição e ter controle sobre sua produção. Isso permitiu o ser humano criar as mais diversas ferramentas, utensílios e armas e poder evoluir

para civilizações cada vez mais desenvolvidas. A importância dos metais deu ao homem o poder para se impor contra seu ambiente severo e perigoso, permitindo-o estabelecer sua dominância sobre a natureza. A partir dos minerais encontrados em sua forma mais primitiva, o homem utilizava das transformações físicas e químicas para obter o material adequado a ser utilizado em diversas áreas da civilização, tais como agricultura, pecuária, artes e principalmente a guerra. As propriedades apresentadas por esses materiais exerceram um papel fundamental para o homem, o qual buscava constantemente atender suas necessidades ^{1,2}. Por exemplo, o cobre é maleável e dúctil, mas quando misturado ao estanho ganha dureza e resistência. Avanços como este na antiga metalurgia levou ao surgimento da idade do bronze e permitiu ao homem fabricar as mais diversas armas para combater seus inimigos. Posteriormente, a idade do ferro foi marcada pela mistura de ferro e carbono para produzir o aço e, então, possibilitar armas mais resistentes (diz-se que a vitória dos hititas sobre os babilônicos foi decidida graças ao uso de armas superiores, feitas a partir do aço, contra aquelas do oponente feitas de bronze) ³.

Conhecido o papel exercido pelos materiais no caminhar da humanidade, é importante dar um grande salto cronológico para definir cientificamente o que são materiais. Segundo Swart, isso pode ser conceituado como “substâncias cujas propriedades as tornam utilizáveis em estruturas, máquinas, dispositivos e produtos consumíveis” ⁴. Nesse ínterim, o surgimento de novas teorias e técnicas empregadas na ciência dos materiais levaram ao controle e à manipulação de novas propriedades de forma que o mundo avançasse e ganhasse um novo panorama. A seleção de materiais junto às suas especificidades para uma dada aplicação se tornou um dos pilares da ciência moderna. Foi a partir do século XX que os cientistas começaram a entender a matéria como é conhecida atualmente e classificar os materiais de acordo com suas propriedades ³.

A classificação básica da ciência moderna para os materiais sólidos é feita da seguinte forma ³⁻⁵: metais, cerâmicas, polímeros e compósitos. No entanto, o avanço da ciência e a investigação de novas propriedades permitiram que novos materiais recebessem uma classificação diferenciada em relação às tradicionais. São materiais utilizados em alta tecnologia ou simplesmente, materiais avançados ³⁻⁵: biomateriais, materiais inteligentes, nanomateriais e, finalmente, semicondutores.

Um breve relato na classificação dos materiais empregados em áreas tecnológicas serve como base para observar o papel que cada um desempenha no progresso científico. Essa revolução tem ocorrido predominantemente no século XX graças aos avanços tecnológicos que possibilitaram o surgimento de novas técnicas de caracterização e síntese. No entanto, a demanda por novos materiais que satisfizessem as necessidades da civilização moderna e, ao mesmo tempo, que aproveitassem os recursos disponíveis no nosso planeta, tem sido um assunto recorrente e um desafio para as pesquisas científicas. Um desses desafios é a busca por materiais que utilizem as fontes de energias renováveis de forma eficiente, cabendo aos semicondutores desempenharem bem esse papel.

1.2. Fontes de energias renováveis

Em virtude do caráter estratégico e bélico adquirido durante as duas Grandes Guerras, os anos seguintes foram marcados pelo crescimento econômico mundial baseado no novo paradigma energético: o petróleo. Durante décadas, sua abundância somada aos baixos preços do produto e menor impacto ambiental – se comparado ao carvão –, o fez se estabelecer como um dos principais fatores para as economias emergentes. Contudo, devido à crise de 1973 e as incertezas econômicas no contexto mundial por inúmeras causas pós anos dourados, o mundo esteve cada vez mais preocupado com o fim das fontes de combustíveis fósseis ⁶.

O uso do petróleo para o fornecimento de energia se tornou um dos produtos mais importantes no cenário econômico e geopolítico ao redor do mundo. No entanto, seja em função do aumento e volatilidade nos preços, dos efeitos gravíssimos causados ao meio ambiente e a escassez de suas reservas, foi iniciada uma busca intensificada por tecnologias que pudessem substituir o petróleo e favorecessem o uso de fontes renováveis disponíveis em nosso planeta ⁷. Para se ter uma ideia, dados de *reserves-to-production (R/P) ratio* fornecido pela *BP Statistical Review of World Energy* no ano de 2020 (produzido pela *The British Petroleum Company*) estimaram a duração das reservas do petróleo em 49,9 anos; gás natural em 49,8 anos; e carvão em 132 anos ⁸.

Outro problema ainda mais preocupante do que a escassez dos recursos energéticos está relacionado com a excessiva emissão de gás carbônico lançado na atmosfera a partir da queima de combustíveis fósseis. O dióxido de carbono (CO₂) é um dos principais vilões causador do efeito estufa e das mudanças climáticas, sendo responsável pelo aquecimento global e impacto no ambiente. De acordo com o *CO₂ Emissions from Fuel Combustion* de 2017, a concentração de CO₂ na atmosfera tem aumentado significativamente desde a Revolução Industrial. Na era pré-industrial (1750–1850), a quantidade de CO₂ era de 280 ppm e até 2016 essa quantidade se elevou em aproximadamente 43%, resultando em 403 ppm (nos últimos 10 anos a taxa de crescimento foi de 2 ppm por ano) ⁹. Segundo o *Intergovernmental Panel on Climate Change* de 2013 o aumento nas concentrações de CO₂ até 400 ppm correspondeu a um aumento na média da temperatura global de 0,85 °C em relação àquela da era pré-industrial. Atingir um valor de 450 ppm significa alto risco de alcançar uma média de 2 °C no aquecimento global ¹⁰ e isso causará um grande impacto em todo o ecossistema e poderá colocar em risco a saúde de todos os seres vivos.

As fontes de energias renováveis trouxeram não somente benefícios quanto à redução dos impactos causados ao meio ambiente e à saúde, mas também sua praticidade e fornecimento seguro de energia. De acordo com *Statistical Review of World Energy*, de 2020, estima-se que as fontes de energias renováveis representaram cerca de 5,0% de um total de 583,9 EJ de energia primárias consumida no ano de 2019, i.e., um aumento de consumo energético de 12,2% em relação ao ano anterior. Graças às novas políticas adotadas por diversos países, a diminuição dos preços das tecnologias de energias renováveis e o aumento da demanda energética ocorreu o favorecimento dessa alternativa em relação às fontes não-renováveis. Para concluir, as demais fontes primárias de energia correspondem a 33,1% do petróleo, 27,0% do carvão, 24,2% do gás natural, 6,4% de hidroeletricidade e 4,3% da energia nuclear ⁸.

Dentro do contexto de energias renováveis, aquela obtida por meio dos ventos representa a maior geração energética (terawatt-horas) no cenário atual, correspondendo a um valor de 51% contra 25,8% de energia solar e 23,2% de outros tipos (biocombustível, geotérmica, ondas e marés). No entanto, a energia solar apresentou o maior ganho entre as demais em relação ao seu ano anterior (um aumento de aproximadamente 24,2% contra 12,5% da energia eólica e 6% de outros tipos na geração de energia) ⁸. Partindo de seu princípio, o sol é visto como uma fonte inesgotável de recurso energético em escala terrestre de tempo. Se empregada de forma direta, a energia solar se mostra uma excelente alternativa como fonte energética, seja na produção de energia elétrica (por meio de dispositivos fotovoltaicos), energia química (a partir de reações *PECs*) ou energia térmica (transformada em energia mecânica) ¹¹.

Como observado, tirar proveito da energia do sol, seja na produção de eletricidade ou calor, além de uma realidade, é uma necessidade de cunho ambiental, econômico e social. Portanto, a energia solar ganha este

destaque por proporcionar a conversão direta da luz em outras formas de energia útil, fornecendo o aproveitamento da energia proveniente do sol de maneira segura, não destrutiva e livre da emissão de gás carbônico ¹².

1.3. *Water splitting* solar

O *Statistical Review of World Energy* reportou que no ano de 2019 o consumo energético global atingiu cerca de 18,5 TW para uma população mundial de aproximadamente 7,5 bilhões de habitante ⁸. Se considerar que o planeta Terra recebe anualmente cerca de 100.000 TW de energia proveniente do sol (dos quais 36% atinge a terra), precisaria que 1% da Terra fosse coberta com células *PECs* com 10% de eficiência de conversão para que satisfizessem o consumo energético global por ano até 2050 (uma estimativa de 30 TW para 9 bilhões de habitantes) ¹³⁻¹⁵. Isso confere à tecnologia de fotoconversão um papel significativo como mediadora de uma das mais promissoras fontes de energias renováveis e com a urgente necessidade de buscar uma fonte energética abundante, limpa e inesgotável.

A conversão *PEC* é uma tecnologia muito promissora tanto para coleta da energia solar quanto para estocá-la na forma de combustíveis químicos. Duas das principais finalidades nesta área são fortemente destacadas: o processo de fotoeletrolise da água na produção de gás hidrogênio (H_2) e a redução *PEC* de CO_2 a combustíveis líquidos e gasosos ^{16,17}. Outra aplicação que vem ganhando destaque na área de *water splitting* solar e que vale ser destacada é a fotoconversão de gás nitrogênio (N_2) a amônia (NH_3) ¹⁸; não necessariamente um combustível químico, mas uma importante fonte de N_2 na forma de fertilizante.

Aproximadamente 70% do planeta Terra é constituído por água e esta é a fonte de H_2 mais abundante disponível atualmente. A produção do H_2 via *water splitting* solar é um excelente meio de produção e estocagem de

energia química na forma de combustível. Essa rota proporciona a obtenção de um combustível limpo com elevadíssima densidade energética de forma sustentável e não-tóxica ¹⁵. Calcula-se que para gerar 583,9 EJ de energia (consumo energético em 2019 segundo o *Statistical Review of World Energy*) na forma de H₂ seriam necessários $3,7 \times 10^{13}$ L de água, e isso seria uma quantidade mais que suficiente disponível nos oceanos. Para se ter uma comparação, a Tabela 1 apresenta as densidades energéticas dos principais combustíveis químicos abordados.

Além disso, produzir H₂ por meio da fotoeletrolise da água significaria produzir um combustível de modo sustentável, usando apenas energia renovável e com a ausência de emissões de CO₂ no ambiente. Este é um conceito já conhecido e chamado de “hidrogênio verde”, na qual estabelece que o H₂ seja produzido pela eletrólise da água com 100% ou quase 100% de energia renovável com emissões próximas à zero de gases de efeito estufa, como relata a *Green House Organization*. Este modo de produção se contrapõe aos tradicionais métodos de produção de H₂ atualmente utilizados, onde são majoritariamente baseados no uso de combustíveis fósseis como precursores. Dentro desse conceito são assim classificados: o “hidrogênio cinza”, produzido pela reforma a vapor, o “hidrogênio marrom”, produzido pela gaseificação do carvão, e o “hidrogênio azul”, na qual tem origem similar ao cinza e marrom, mas utiliza tecnologias que removem o desprendimento excessivo de CO₂ ¹⁹.

Já a reação de redução do CO₂ oferece não somente a remoção de um poluente ambiental da atmosfera, como ainda a produção de compostos de interesse industrial. A conversão ou reciclagem do CO₂ em combustíveis de alto valor agregado é um desafio para a pesquisa moderna. Os produtos da conversão do CO₂ em gases como metano e etano, e líquidos como metanol, etanol, formatos, etc., se deparam com diversas dificuldades práticas, tais como: o uso de altas energias e complicados *design* de planta.

Tabela 1. Densidade energética volumétrica e gravimétrica de diferentes combustíveis ²⁰.

Combustível	Densidade energética / MJ kg ⁻¹	Densidade energética / MJ L ⁻¹
H ₂ (líquido)	143	10,1
H ₂ (comprimido, 700 bar)	143	5,6
H ₂ (pressão ambiente)	143	0,0107
Metano (pressão ambiente)	55,6	0,0378
Gás natural (líquido)	53,6	22,2
Gás natural (comprimido, 250 bar)	53,6	9
Gás natural	53,6	0,0364
GLP propano	49,6	25,3
GLP butano	49,1	27,7
Gasolina	46,4	34,2
Diesel	45,4	34,6
Biodiesel	42,2	33

Técnicas *PECs* têm sido promissoras alternativas para realização da conversão de CO₂ em combustíveis, principalmente por se tratar de uma técnica escalável, de fácil operação e que permite o controle de diversos parâmetros ¹⁶.

Já o papel da NH₃ em todo ecossistema é de suma importância para o funcionamento ecológico. Trata-se de um composto usado tanto como fertilizante, por ser uma fonte artificial de nitrogênio, bem como intermediário de armazenamento de energia limpa. Ao contrário do processo tradicional de Haber-Bosch na qual NH₃ é produzida a partir do H₂ e N₂ sob condições extremas de síntese, como alta temperatura e pressão, a produção *PEC* de NH₃ a partir de N₂, H₂O, eletricidade e luz solar é realizada em condições normais de síntese e uma alternativa sustentável de produzir um composto de interesse mundial ^{21,22}.

1.4. Princípios de semicondutores aplicados em células PECs

Para que a conversão da energia solar seja possível é necessário empregar o uso de semicondutores. Como já relatado anteriormente, semicondutores é uma classe de materiais cuja condutividade elétrica (κ) está entre metais e isolantes. A Figura 1.1 mostra a faixa de condutividade que abrange cada um destes materiais. Outra propriedade importante dos semicondutores é o aumento de κ conforme a temperatura (T) se eleva, uma vez que o número de portadores de carga tende a aumentar exponencialmente. Esse comportamento predomina sobre a diminuição da mobilidade dos portadores devido ao aumento do espalhamento por vibrações dos átomos. Do contrário, nos metais κ diminui com o aumento de T , uma vez que o número de portadores de carga é sempre constante ²³.

A condutividade dos semicondutores também pode ser alterada por meio da incidência de luz, cujo fenômeno é chamado fotocondutividade. Foi a partir da mecânica quântica com a teoria de bandas dos sólido, desenvolvida por Alan Herries Wilson em 1931, que este fenômeno passou a ser compreendido ²³. Resumidamente, uma vez que um átomo possui orbitais disponíveis para formar orbitais moleculares, a combinação de N átomos sucessivos na estrutura eletrônica desencadeia a sobreposição destes orbitais formando bandas de energia. Estas bandas, por sua vez, podem estar separadas por níveis de energia da magnitude de alguns elétrons-volts, os quais os elétrons não podem ocupar, ou seja, são bandas proibidas. Os materiais condutores podem ter sua banda parcialmente preenchida ou totalmente preenchida, porém com a sobreposição da banda seguinte. Isso fornece ao elétron a capacidade de conduzir a carga sem necessidade de uma energia extra ⁴. A Figura 1.2 representa esquematicamente a diferença entre os níveis de energia na formação de uma molécula, nanopartícula ou o *bulk* de um semicondutor.

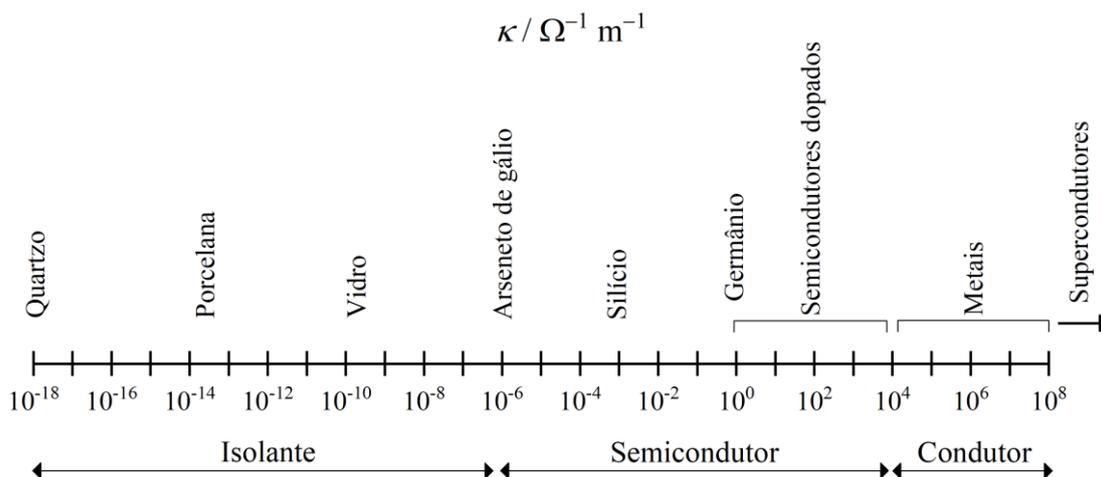


Figura 1.1. Relação de κ a partir de diferentes materiais. Adaptado da ref. 4.

Nos semicondutores, a energia de Fermi (E_F) – energia do estado quântico de probabilidade 0,5 de estar ocupado por um elétron em um material com $T = 0 \text{ K}$ – encontra-se na região central entre a banda ocupada de mais alta energia e banda vazia de menor energia, respectivamente, banda de valência (BV), análoga ao orbital HOMO; e banda de condução (BC), análoga ao orbital LUMO. Assim, conforme a distribuição Fermi-Dirac, para $T > 0 \text{ K}$, elétrons deixam a banda inferior para ocuparem a banda superior, formando, conseqüentemente, buracos positivamente carregados na BV. A mobilidade desses elétrons e buracos corresponde ao principal mecanismo que caracteriza a condução elétrica do material. O que dispõe um semicondutor estar entre os condutores e os isolantes em termos de κ é a energia necessária para promover esses elétrons, chamada de energia de *bandgap* (E_g). Nos materiais semicondutores, a energia necessária para promoção do elétron da BV para BC possui um valor da ordem de até 4 eV, enquanto nos isolantes a energia necessária é acima deste valor^{24,25}.

É válido notar que tanto os elétrons na BC como os buracos na BV se comportam como portadores de carga. Se impurezas forem acrescentadas à rede cristalina de um semicondutor por meio da dopagem,

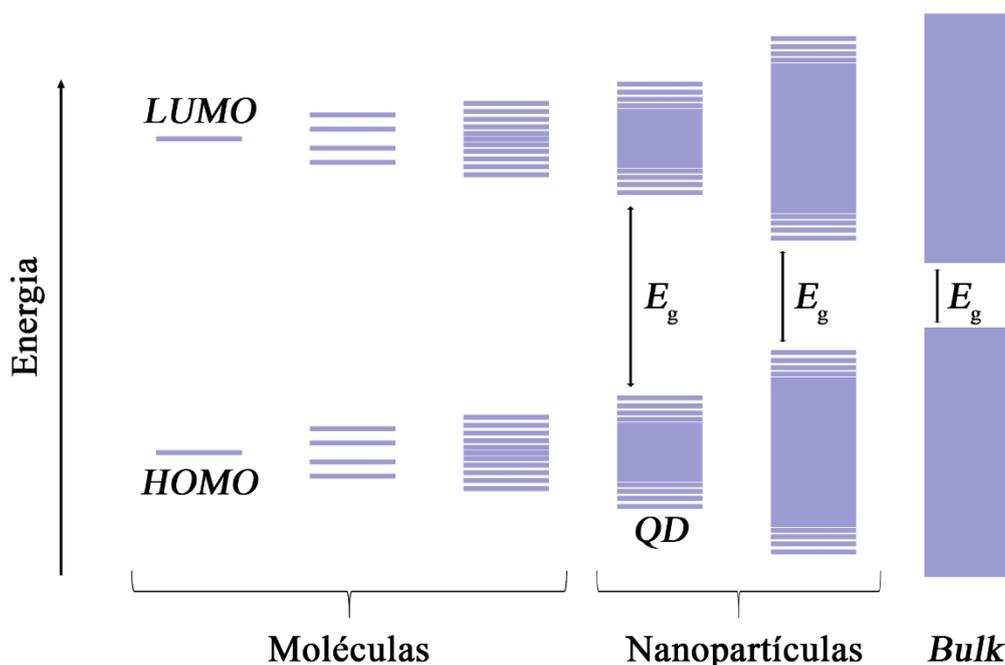


Figura 1.2. Representação esquemática dos níveis de energia na formação de uma molécula, nanopartícula ou o *bulk* de um semiconductor. E_g é referido como energia de *bandgap*, enquanto *QD* se refere a um *quantum dot*. Imagem adaptado da ref. ²⁵.

algumas características são dadas a ele. Se o átomo do material for substituído por outro com valência superior proveniente da dopagem, os elétrons responsáveis pela ligação covalente na BV continuarão a se ligar. No entanto, os elétrons restantes estarão fracamente sob efeito do núcleo, o que fará destes permanecerem com níveis de energia próximos à BC e, conseqüentemente, com energia menor para promovê-los. Do contrário, se o átomo da rede cristalina do material for substituído por um átomo de valência menor, buracos serão formados com níveis de energia pouco acima da BV. No primeiro caso é chamado semiconductor tipo-n, e no segundo, tipo-p. Como consequência da dopagem nos semicondutores, o tipo-n adquire mais elétrons em comparação com seu estado intrínseco e, portanto, os portadores majoritários são elétrons e os minoritários são os buracos restantes (Figura

1.3). Inversamente, no tipo-p, os buracos são os majoritários e os elétrons minoritários ^{6,26}.

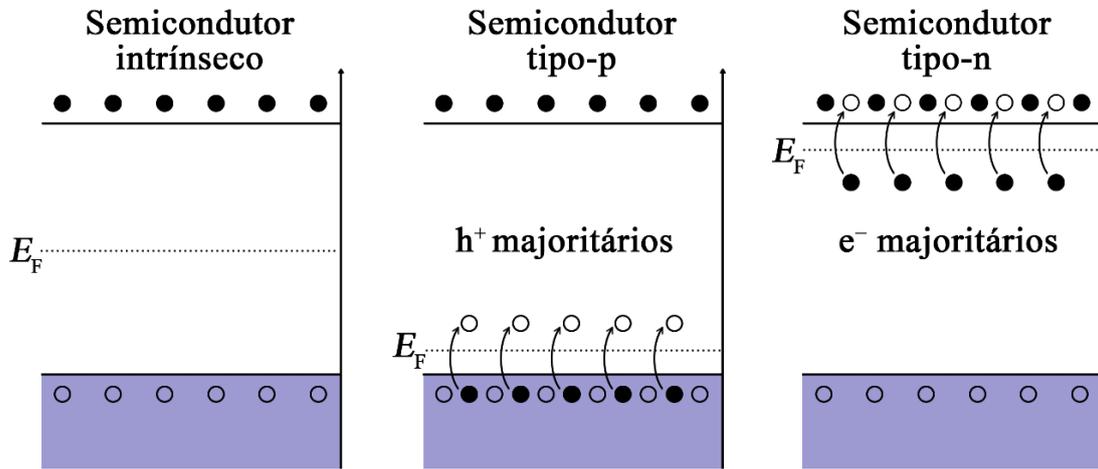


Figura 1.3. Representação esquemática da formação das diferentes condutividades a partir de um semicondutor intrínseco. Adaptado da ref. ¹⁵.

A posição do E_F nos semicondutores dopados depende do nível de dopagem e da densidade de portadores doadores (N_D) ou aceitadores (N_A). Por exemplo, para semicondutores do tipo-n parcialmente ou excessivamente dopados ($N_D > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), a posição do E_F é ligeiramente abaixo da BC, enquanto o E_F para semicondutores do tipo-p parcialmente ou excessivamente dopados ($N_A > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) está localizado logo acima da BV ²⁷. O E_F para semicondutores intrínsecos do tipo-n e do tipo-p é obtido por meio das Eqs. 1.1, 1.2 e 1.3 ²⁸.

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) \quad \text{Semicondutores intrínsecos} \quad (1.1)$$

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_D) - \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{2N_c}{N_D}\right) \quad \text{Semicondutores tipo-n} \quad (1.2)$$

$$E_F = \frac{1}{2}(E_v + E_A) + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{2N_v}{N_A}\right) \quad \text{Semicondutores tipo-p} \quad (1.3)$$

onde:

E_c e E_v são os níveis de energia do elétron das bordas da BC e BV, respectivamente;

E_D e E_A são as energias dos níveis doadores e aceitadores, respectivamente;

N_c e N_v são as densidades de estados efetivos dos elétrons na BC e na BV, respectivamente;

k_B é a constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$);

Obs.: As demais grandezas se mantêm como já mencionado.

É importante lembrar que, semicondutores de óxidos metálicos, por exemplo, são intrínsecos por natureza (ou seja, ausência de impurezas) a 0 K, mas são propensos a ser tipo-n devido os defeitos associados à sua formação ²⁶. O mesmo ocorre com demais tipos de semicondutores, tais como calcogenetos, nitretos, fosfetos, etc.

Quando unidos, uma vez que ambos os materiais (tipo-n e tipo-p) apresentam E_F diferentes, a carga será transferida entre os semicondutores até que um equilíbrio seja atingido. A junção formada por ambas as partes é chamada junção p-n, resultando numa região de campo elétrico (E_h) devido à difusão dos portadores majoritários e formando cargas espaciais nos dois lados no plano da junção (essa região recebe o nome de zona de depleção). Quando a junção p-n é iluminada por uma fonte externa, ocorre o processo de conversão da luz em energia elétrica: um fóton é incidido na zona de depleção e, conseqüentemente, elétrons são excitados para a BC, enquanto E_h conduz os portadores (elétrons e buracos) a direções opostas. O fluxo de carga gerado dessa maneira dá origem a uma diferença de potencial de contato. Esse efeito permite a geração de eletricidade ao ser fechado um circuito no sistema ²⁹.

A região de E_h pode ainda ser gerada mesmo que o semicondutor não esteja diretamente em contato com a superfície de outro

sólido. Os princípios que sustentam a aplicação de semicondutores em células *PECs* consistem em compreender inicialmente o comportamento interfacial de uma superfície semicondutora colocada em contato com uma solução eletrolítica. Quando um semicondutor é colocado em contato com um eletrólito contendo as espécies oxidantes (ox) e redutoras (red) como par redox, o equilíbrio na interface semicondutor|eletrólito é alcançado, uma vez que o E_F de ambas as fases (semicondutor e eletrólito) são equivalentes, ou seja, $E_F^{\text{semicondutor}} = E_F^{\text{eletrólito}}$ ²⁷.

Em outras palavras, o E_F (ou potencial eletroquímico, $\tilde{\mu}_e$, do elétron no semicondutor) retrata a probabilidade de ocupação dos níveis de energia em um semicondutor em equilíbrio termodinâmico ³⁰. Em relação ao $E_F^{\text{eletrólito}}$, ele pode ser representado pelo $\tilde{\mu}_e$ no par redox em solução e é calculado em termos de potencial redox (E_{redox}), conforme dado pela expressão de Nernst (ver Eq. 1.4 e 1.5) ^{31,32}.

$$E_{\text{redox}} = E_{\text{redox}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (1.4)$$

$$E_F^{\text{eletrólito}} = eE_{\text{redox}} \quad (1.5)$$

onde:

E_{redox}° é o potencial padrão do par redox;

R é a constante molar dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

z é o número de elétrons na reação do eletrodo;

F é a constante de Faraday ($9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$);

a_{ox} e a_{red} são as atividades das espécies ox e red no eletrólito, respectivamente;

e é a carga elementar ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$);

Obs.: As demais grandezas se mantêm como já mencionado.

Para correlacionar totalmente os níveis de energia do elétron no semiconductor com os da solução eletrolítica é mais instrutivo relacionar o E_{redox} (definido com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (*standard hydrogen electrode, SHE*) ao nível de Fermi dos elétrons no par redox ($E_{\text{F,redox}}$), expresso em relação à referência no vácuo, conforme mostrado na Eq. 1.6³³.

$$E_{\text{F,redox}}(\text{vs. vacuum}) = -4.44 \pm 0.02 \text{ eV} - eE_{\text{redox}}(\text{vs SHE}) \quad (1.6)$$

Considerando o caso de um semiconductor do tipo-p em contato com um par redox na solução eletrolítica é possível observar que o E_{F} é colocado abaixo do $E_{\text{F,redox}}$ (Figura 1.4a). Tal configuração resulta em um fluxo de elétrons da fase eletrolítica (tornando-se carregada positivamente) para a fase semicondutora (tornando-se carregada negativamente), até que $\tilde{\mu}_e$ ou E_{F} em ambas as fases sejam iguais (Figura 1.4b). As cargas positivas são distribuídas sobre a superfície do semiconductor localizada no plano interno de Helmholtz da fase do eletrólito. Especificamente, essas cargas positivas podem estar situadas nos estados de superfície ou no local de íons especificamente adsorvidos na superfície do semiconductor³⁰. Assim como relatado anteriormente para a junção p-n, a carga negativa transferida para o semiconductor não permanece em sua superfície, como acontece com os metais. Em vez disso, a carga é distribuída sobre uma região de carga espacial (i.e., camada de depleção), levando à formação de uma curvatura para baixo na energia da banda do semiconductor em comparação sua região do *bulk* (Figura 1.4b).

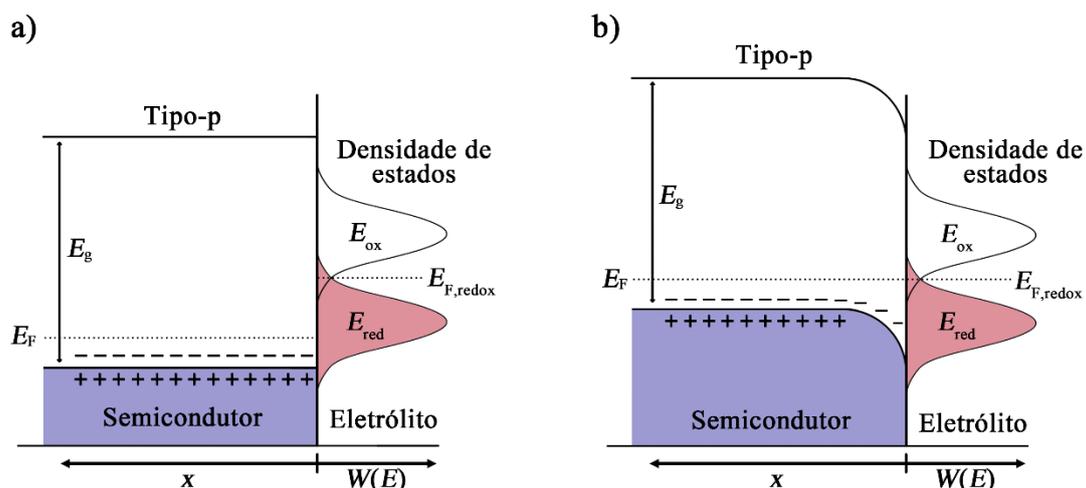


Figura 1.4. Representação esquemática em um semiconductor do tipo-p interfaciado com um eletrólito a) antes e b) depois de atingir o equilíbrio. x é a distância da superfície do semiconductor até sua região bulk, $W(E)$ é a densidade de probabilidade do elétron em função dos níveis de energia, e E_{ox} e E_{red} são os níveis aceitadores e doadores mais prováveis de elétrons, respectivamente. Adaptado da ref. ³⁰.

A curvatura das bandas semiconductoras na região de carga espacial surge como resultado do E_h formado, que por sua vez afeta a energia dos elétrons na camada de carga espacial. Portanto, a energia nesta região não é a mesma que no *bulk* do semiconductor, fazendo com que o aumento do potencial ocorra ao longo da zona de depleção e não na região do *bulk*, onde a energia permanece inalterada. Depois disso, uma nova junção é formada entre a região de carga espacial do semiconductor e a camada de Helmholtz da solução eletrolítica ²⁷.

Em aspecto quantitativo, o potencial e a distribuição de carga dentro da região de carga espacial gerada em um semiconductor em contato com um eletrólito contendo um par redox pode ser descrita pela lei de Poisson unidimensional (Eq. 1.7) ^{15,30}.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (1.7)$$

onde:

ϕ é o potencial elétrico;

x é a distância;

$\rho(x)$ é a densidade de carga de volume no ponto x ;

ε_0 e ε_r são as permissividades no vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$) e relativa do semicondutor, respectivamente;

Obs.: As demais grandezas se mantêm como já mencionado.

Considerando $\rho(x) = eN_A(1 - e^{e\phi(x)/kT})$ e, em seguida, integrando a Eq. 1.7 após algumas considerações, pode-se obter a expressão para a espessura da camada de carga espacial (d_{sc}), dada pela Eq. 1.8¹⁵ (para mais detalhes, ver referência¹⁵).

$$d_{sc} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{eN_A} \left(\Delta\phi_{sc} - \frac{k_B T}{e} \right)} \quad (1.8)$$

onde:

$\Delta\phi_{sc}$ é a queda de potencial elétrico na região de carga espacial;

Obs.: As demais grandezas se mantêm como já mencionado.

A existência de d_{sc} é fundamental para o bom desempenho de um semicondutor sob iluminação, pois é responsável pela separação dos portadores foto-gerados e minimização das recombinações¹⁵. Além de d_{sc} , o nível de quasi-Fermi (E_F^*) é outro aspecto importante a ser considerado, pois determina a possibilidade de ocorrência de reações redox em um semicondutor²⁸. É importante mencionar que E_F^* descreve $\tilde{\mu}_e$ sob condição

de não-equilíbrio (ou seja, sob iluminação) ¹³. Em outras palavras, a absorção de fótons pelo semiconductor resulta na divisão do E_F em nível de quasi-Fermi de elétrons ($E_{F,n}^*$) e nível de quasi-Fermi de buracos ($E_{F,p}^*$), respectivamente, expressos pelas Eqs. 1.9 e 1.10. Vale ressaltar também que a divisão fotoinduzida do E_F só ocorre na superfície do semiconductor ou em uma profundidade limitada, pois a penetração dos fótons é restrita pela profundidade de penetração (α^{-1}) do absorvedor ²⁸.

$$E_{F,n}^* = E_c - k_B T \ln\left(\frac{N_c}{n^*}\right) = E_F + k_B T \ln\left(\frac{n + \Delta n^*}{n}\right) \quad (1.9)$$

$$E_{F,p}^* = E_v - k_B T \ln\left(\frac{N_v}{p^*}\right) = E_F + k_B T \ln\left(\frac{p + \Delta p^*}{p}\right) \quad (1.10)$$

onde:

n^* e p^* são as concentrações de elétrons e buracos no estado fotoestacionário, respectivamente;

n e p são as concentrações de elétrons na BC e buracos no BV, respectivamente;

Obs.: As demais grandezas se mantêm como já mencionado.

Em geral, E_F^* dos portadores majoritários sob iluminação (elétrons para um semiconductor do tipo-n e buracos para um semiconductor do tipo-p) permanece próximo ao E_F original (no escuro). Por outro lado, E_F^* dos portadores minoritários (buracos para um semiconductor do tipo-n e elétrons para um semiconductor do tipo-p) difere em comparação com o E_F original (no escuro) ²⁸. Como mencionado anteriormente, sob iluminação, E_F^* dita as reações redox prováveis que podem ocorrer em um semiconductor ao invés do E_F original. Termodinamicamente, a oxidação fotoinduzida das

espécies redutoras ou a redução das espécies oxidantes podem ocorrer sob as desigualdades de E_F^* (mostradas nas Eqs. 1.11 e 1.12 ²⁸).

$$E_{F,n}^* > E_{F,redox} \quad \text{Reação catódica ocorre} \quad (1.11)$$

$$E_{F,p}^* < E_{F,redox} \quad \text{Reação anódica ocorre} \quad (1.12)$$

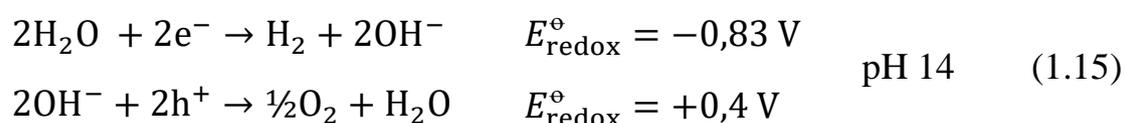
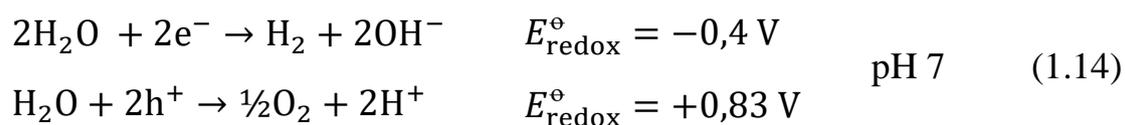
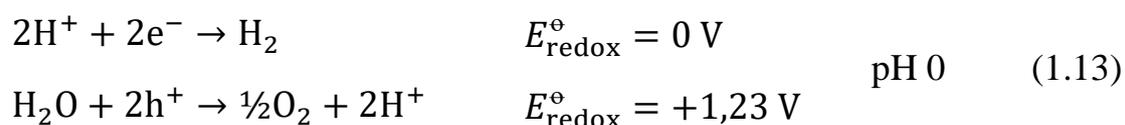
Sob iluminação, o E_F do semiconductor se divide ou se desloca por uma energia equivalente ao fotopotencial (E_{ph}) ²⁸. Atuando da mesma forma que E_F^* , E_{ph} permanece como a força motriz para uma reação redox que prossegue em um semiconductor após a iluminação. Idealmente, espera-se que o E_{ph} de um semiconductor seja tão alto quanto possível para superar o sobrepotencial (η) e eventuais perdas (por exemplo, recombinação, resistências internas, etc.) para a ocorrência de reações redox de uma maneira imparcial. Caso contrário, será necessário o fornecimento de um potencial aplicado externamente (E_{ap}). Dessa forma, a compreensão total das propriedades intrínsecas dos materiais semicondutores é de extrema importância para obtenção de uma melhor eficiência em reações químicas conduzidas pela luz em células *PECs*.

1.5. Células fotoeletroquímicas

A célula *PEC* é uma tecnologia muito promissora tanto para captação quanto para armazenamento de energia solar na forma de combustíveis químicos, principalmente por seu uso feito em condições ambientes. É importante esclarecer que na definição mais comum de célula *PEC*, este sistema é composto de um ou dois fotoeletrodos (ou seja, semicondutores), que estão em contato direto com uma solução eletrolítica para permitir reações químicas catalisadas pela luz ³⁴. Além disso, a abordagem *buried junction* também é considerada uma opção possível de ser

aplicada em dispositivos *PECs*. O termo ‘sistema *PEC buried junction*’ surge em células fotovoltaicas (do inglês *photovoltaic*, *PV*) integradas aos fotocátodos ou fotoânodos para *water splitting* devido à inexistência de uma junção ativa semiconductor|eletrólito, ou seja, E_h é proveniente da célula *PV*³⁵. Para aplicação em *water splitting* ou outras reações químicas, tal sistema pode ser classificado como uma célula fotovoltaica-fotoeletrolise (do inglês *photovoltaic-photoelectrolysis*, *PV-PE*), a qual é similar àqueles compostos por várias células *PV* conectadas diretamente a um eletrolisador. Neste sistema, o painel *PV* é o único fornecedor de tensão para conduzir as reações químicas no sistema eletroquímico acoplado (por exemplo, eletrolisador)³⁵. Logo, a configuração de célula *PEC* padrão e a célula *PV-PE* são ambas consideradas sistemas de célula *PEC*.

A configuração de um sistema *PEC* para a ocorrência de tais reações é basicamente composto por um semicondutor do tipo-n ou tipo-p (o eletrodo de trabalho, ET) externamente conectado a um contra-eletrodo (CE) ou outro semicondutor, sendo ambos imersos em uma solução eletrolítica contendo um par redox³⁶. Para a reação completa de *water splitting*, as reação de redução e oxidação podem ser descritas em diferentes pHs da seguinte forma:



Conforme mostrado na Figura 1.5 para a aplicação em *water splitting* solar, um sistema *PEC* pode ter diferentes configurações, ou seja, pode conter um fotoanodo (semicondutor do tipo-n, Figura 1.5a), um fotocátodo (semicondutor do tipo-p, Figura 1.5b), ou ambos (célula *tandem*, Figura 1.5c) para as reações de desprendimento de O_2 , H_2 ou ambos, respectivamente, conduzidas por luz. Para sistemas *PECs* com apenas um fotoanodo ou fotocátodo acoplado a um CE, um potencial externo é geralmente fornecido para facilitar a separação dos portadores, enquanto os sistemas *tandem* devem operar em uma condição livre de tensão, ou seja, o sistema é auto-polarizado devido à diferença de E_F dos fotoeletrodos ³⁷.

A operação de um sistema *PEC* para essas aplicações consiste, primeiramente, na incidência de luz sobre o semicondutor. Se a energia do fóton ($E_{fóton}$) for maior que E_g do semicondutor, pares elétron-buracos serão gerados e separados como consequência do gradiente do E_F^* do semicondutor. Se o semicondutor for do tipo-p, ou seja, um fotocátodo, os elétrons fotogerados serão transferidos para a solução para reduzir as espécies eletroativas (por exemplo, H_2O , CO_2 ou N_2) ³⁶. A redução de espécies eletroativas em um fotocátodo gera um sinal de densidade de fotocorrente (j_{ph}) catódica que pode ser usado como uma ferramenta de diagnóstico da eficiência da célula *PEC*. Em outras palavras, a quantidade de H_2 , combustíveis à base de C ou NH_3 gerados durante o processo de fotoeletrólise é diretamente proporcional à resposta j_{ph} catódica.

Além do sinal j_{ph} catódico, a eficiência solar-a-hidrogênio (do inglês *solar-to-hydrogen*, *STH*) é outra figura de mérito usada especificamente para a aplicação de geração de H_2 . A eficiência *STH* é considerada a mais importante de todas as métricas de eficiência, pois descreve a eficiência geral de *water splitting* em um sistema *PEC* sob a exposição de uma irradiância solar de banda larga (por exemplo, *Air Mass*

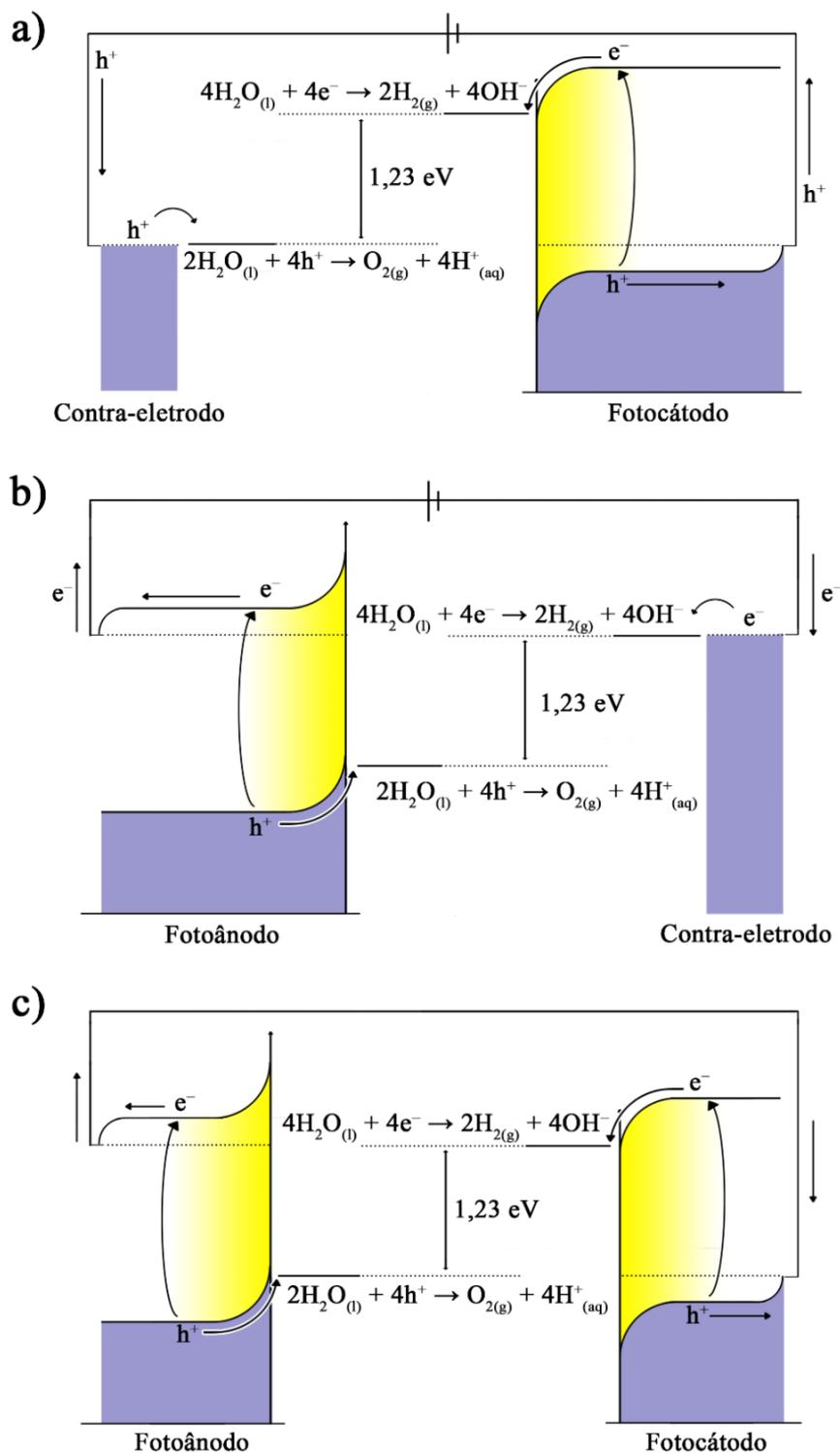


Figura 1.5. Representação esquemática dos diagramas de banda de energia de um sistema *PEC* para *water splitting* usando a) um fotocátodo, b) um fotoânodo, ou c) ambos em uma configuração *tandem*. Adaptado da ref. ³⁷.

1.5 *Global Illumination, AM1.5G*) em tensão zero (condição de curto-circuito) ³⁵. O termo ‘tensão zero’ significa que não há tensão sendo fornecida entre o ET e o CE e que toda a entrada de energia que conduz o processo de *water splitting* vem unicamente da luz solar. Esta eficiência de referência (i.e., *STH*) pode ser obtida sob a iluminação de um padrão *AM1.5G* (ASTM G173) por meio da Eq. 1.16 ³⁸. Essa expressão é válida apenas para o processo estequiométrico de *water splitting* a 2:1 (H₂:O₂) e na ausência de quaisquer doadores ou aceitadores de elétrons de sacrifício.

$$STH = \left[\frac{|j_{cc}| \times 1,23 \times \eta_F}{P_{total}} \right]_{AM1.5G} \quad (1.16)$$

onde:

j_{cc} é a densidade de corrente de curto-circuito;

1,23 V corresponde ao potencial termodinâmico necessário para ocorrência da *water splitting* (em 25 °C);

η_F é a eficiência faradaica;

P_{total} é a irradiância (100 mW cm⁻² para a condição de ‘um sol’).

A eficiência *STH* dada pela Eq. 1.16 é o único parâmetro aceitável para relatórios de referência de *water splitting* solar e classificação confiável de diferentes células *PECs*. A importância da eficiência *STH* reside no fato de que tal parâmetro contabiliza apenas a entrada de energia solar (nenhuma outra forma de entrada de energia é permitida) e só admite a verdadeira quantidade medida de H₂ gerada (produção de energia química). Embora outras métricas surjam como alternativas à eficiência *STH* (conhecidas como eficiências diagnósticas), elas não expressam o verdadeiro desempenho do dispositivo; entretanto, são úteis para fornecer *insights* sobre a performance e as limitações de um fotoeletrodo ²⁶. As eficiências

diagnósticas podem ser representadas por diferentes expressões, incluindo a eficiência fóton de polarização aplicada-a-corrente (do inglês *applied bias photon-to-current efficiency*, *ABPE*), eficiência fóton incidente-a-corrente (do inglês *incident photon-to-current efficiency*, *IPCE*) e eficiência fóton absorvido-a-corrente (do inglês *absorbed photon-to-current efficiency*, *APCE*), fornecidas pelas Eqs. 1.17, 1.18 e 1.19 ²⁶, respectivamente.

$$ABPE = \left[\frac{|j_{ph}|(1.23 - E_{ap})\eta_F}{P_{total}} \right]_{AM1.5G} \quad (1.17)$$

$$IPCE = \frac{|j_{ph}|hc}{P_{mono}\lambda} \quad (1.18)$$

$$APCE = \frac{|j_{ph}|hc}{P_{mono}\lambda(1 - 10^{-A(\lambda)})} \quad (1.19)$$

onde:

1,23 V corresponde ao potencial termodinâmico necessário para ocorrência da *water splitting* (em 25 °C);

h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s);

c é a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m s⁻¹);

P_{mono} é a irradiância calibrada e monocromática;

λ é o comprimento de onda da luz monocromática;

$A(\lambda)$ é a absorvância do fotoeletrodo em um dado valor λ ;

Obs.: As demais grandezas se mantêm como já mencionado.

Diferente da eficiência *STH* obtida em uma condição sem polarização, essas outras eficiências (i.e., *ABPE*, *IPCE* e *APCE*) são medidas em função da tensão aplicada (*IPCE* e *APCE* são medidas realizadas no potencial termodinâmico de redução do hidrogênio). Esta tensão pode ser fornecida entre o ET e o CE, em uma configuração de célula de dois

eletrodos, ou entre o ET e o eletrodo de referência (ER), em uma configuração de célula de três eletrodos (ou seja, célula composta por ET, ER e CE). Empregar esta última configuração de célula apenas leva em consideração o resultado da eficiência na interface do ET|eletrólito e não representa todo o dispositivo, uma vez que o ER exclui a segunda metade da reação que ocorre no CE ³⁸. Medir a eficiência usando uma célula de três eletrodos (eficiência de meia-célula) pode fornecer resultados úteis sobre um fotoeletrodo; entretanto, tal resultado não pode ser usado como uma eficiência de dispositivo válida. Por essa razão, utiliza-se o resultado de j_{ph} como um diagnóstico para verificar o desempenho do fotoeletrodo.

Outro aspecto importante para garantir a geração eficiente de H₂, combustíveis à base de C ou NH₃ é o fato do fotocátodo apresentar um valor óptico ideal de E_g variando de 1,9 a 3,1 eV (este valor está dentro da faixa visível do espectro solar e representa ~43% de todo o espectro ^{13,15}). Também vale a pena mencionar que o E_g de um semicondutor pode ser um fator chave na eficiência da célula *PEC*, pois seu valor está vinculado ao limite máximo teórico de densidade de fotocorrente ($j_{ph,max}$) que pode ser gerado (Eq. 1.20). Para esta expressão, um *IPCE* de 100% é assumido ³⁹.

$$j_{ph,max} = e \int_{E_g}^{\infty} \Phi_{fóton} dE_{ph} \quad (1.20)$$

onde:

Φ_{ph} é o fluxo de fótons por unidade de energia do espectro de luz solar *AM1.5G* (definido como a energia dos fótons por unidade de área do eletrodo por unidade de tempo);

Obs.: As demais grandezas se mantêm como já mencionado.

Embora esta expressão não leve em consideração nenhum tipo de perda (considera-se que todos os fótons são capturados e convertidos em portadores), ela ainda retrata a importância do E_g na determinação do limite teórico e pode servir como um guia para a engenharia de materiais semicondutores com um E_g capaz de maximizar a absorção solar. No entanto, é importante destacar que um valor de E_g adequado para fornecer uma resposta j_{ph} alta não é suficiente para promover de forma eficiente as reações químicas conduzidas pela luz. Além disso, para ter um valor j_{ph} substancial, o E_{ph} (ou fototensão, V_{ph}) gerada pelo semicondutor deve ser alto o suficiente para superar as barreiras termodinâmicas e as perdas de sobrepotencial para a ocorrência das reações químicas conduzidas pela luz³⁸. Nesse ponto, é fundamental lembrar que o E_{ph} é medido entre o ET e o ER, enquanto o V_{ph} é medido entre o ET e o CE. Portanto, o V_{ph} deve ser pelo menos igual ou superior à diferença de potencial eletroquímico ($\Delta\tilde{\mu}$) para a condução, por exemplo, da reação de *water splitting* em uma condição de eletrólise no escuro. Em um aspecto quantitativo, essa condição de contorno pode ser representada pela Eq. 1.21⁴⁰.

$$\Delta V_{ph} = E_{H_2O} + \eta_{HER} + \eta_{OER} + j_{ph}R + \sum \Delta\phi_{interface}(j) \geq \Delta E \quad (1.21)$$

onde:

E_{H_2O} é a diferença de potencial eletroquímico termodinâmico para *water splitting* (1,23 V_{SHE});

η_{HER} e η_{OER} são os sobrepotenciais para a reação de desprendimento de hidrogênio (do inglês *hydrogen evolution reaction*, *HER*) e reação de desprendimento de oxigênio (do inglês *oxygen evolution reaction*, *OER*), respectivamente;

$j_{\text{ph}}R$ são as perdas ôhmicas devido à baixa condutância iônica, transferência de carga ou resistências de transporte no dispositivo ⁴¹;

$\sum \Delta\phi_{\text{interface}}(j)$ é a soma das quedas de potencial da dupla camada dependentes da densidade de corrente devido às características de junção do semiconductor não ideal (e.g., ocorrência da fixação do nível de Fermi ⁴⁰).

Levando em consideração os termos do lado direito da Eq. 1.21 e considerando interfaces ideais (ou seja, $\sum \Delta\phi_{\text{interface}}(j) = 0$) e assumindo valores otimistas para os diferentes tipos de perdas cinéticas ($\eta_{\text{HER}} = 0,05$ V, $\eta_{\text{OER}} = 0,3$ V e $\Delta j_{\text{ph}}R = 0,05$ V), é necessário um V_{ph} de pelo menos 1,6 V para conduzir a *water splitting* de uma maneira livre de tensão. Além disso, espera-se que o V_{ph} operativo ($\Delta V_{\text{ph}} > 1,6$ V) para conduzir a reação de *water splitting* atinja o ponto de potência máxima, pois neste ponto a j_{ph} gerada pode resultar na eficiência máxima de *STH* em uma condição livre de tensão ⁴⁰.

Como requisito adicional para favorecer as reações químicas para geração de H_2 catalisadas pela luz, o potencial elétrico da BC (E_{BC}) do fotocátodo deve ser mais negativo do que a *HER* ¹⁵, ou seja, $E_{\text{BC}} < E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$, sendo $E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0$ V vs. eletrodo de hidrogênio reversível (do inglês *reversible hydrogen electrode*, *RHE*). Para completar a reação, o potencial da banda de valência (E_{BV}) deve ser mais positivo que o potencial para *OER*, ou seja, $E_{\text{BV}} > E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ sendo $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$ V_{RHE}. Para a ocorrência da redução de CO_2 , o E_{BC} deve ser mais negativo do que o potencial de redução do CO_2 ($E_{\text{BC}} < E(\text{CO}_2/\text{combustíveis baseados em C})$), enquanto o E_{BV} também deve ser mais positivo do que o potencial para *OER* ^{42,43}. Em relação à ocorrência da redução do N_2 , o E_{BC} deve ser mais negativo do que o potencial de redução do N_2 ($E_{\text{BC}} < E(\text{N}_2/\text{NH}_3)$), enquanto o E_{BV} deve ser novamente mais positivo do que o potencial para *OER* ^{43,44}. As

posições das E_{BC} e E_{BV} de um semiconductor em relação ao potencial das reações mencionadas estão resumidas na Figura 1.6.

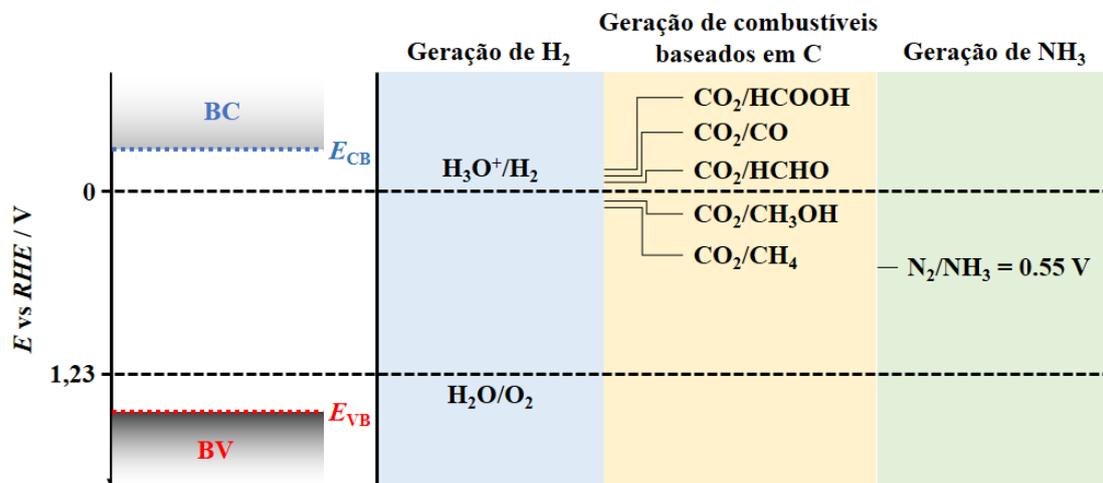


Figura 1.6. Representação esquemática das posições dos E_{BC} e E_{BV} de um semiconductor em relação aos potenciais para geração de H_2 , e redução de CO_2 e N_2 em meio ácido, enquanto o valor do potencial de redução para N_2 foi retirado da Ref. ⁴⁵. Escala meramente ilustrativa.

Além dos requisitos de potencial das bandas para a ocorrência de tais reações, o semiconductor deve ser fotoestável em solução aquosa. Isso significa que nenhuma reação paralela de oxidação ou redução do semiconductor deve ocorrer em solução sob iluminação. No entanto, em circunstâncias específicas, um semiconductor pode sofrer oxidação, redução ou ambos os processos concomitantemente, muitas vezes levando à sua dissolução em meio aquoso. Curiosamente, estudos têm demonstrado que um semiconductor em solução é frequentemente propenso a ser oxidado pelos buracos na BV e reduzido pelos elétrons na BC ⁴⁶. Entende-se que a oxidação ocorre devido aos buracos poderem atuar nas ligações entre átomos vizinhos na superfície de um semiconductor, fazendo com que os átomos sejam mais favoráveis para interagir com elétrons ou espécies nucleofílicas na solução. No caso da redução eletrolítica de um semiconductor, isso tem sido atribuído

ao fato de os elétrons ocuparem estados antiligantes, o que resulta no enfraquecimento das ligações formadas pelos átomos e conseqüentemente, tornando-os mais suscetíveis a interagir com espécies eletrofílicas em solução.

A oxidação ou redução de um semiconductor em uma solução particular em um determinado E_{redox} pode ser evitada através da satisfação dos seguintes critérios termodinâmicos na ausência de iluminação ⁴⁶: $E_{\text{decomp,p}} > E_{\text{redox}} > E_{\text{decomp,n}}$, onde $E_{\text{decomp,p}}$ e $E_{\text{decomp,n}}$ são os potenciais termodinâmicos de decomposição para oxidação por buracos e redução por elétrons, respectivamente. Esses potenciais de decomposição estão relacionados à diferença de energia livre de Gibbs da reação de decomposição do semiconductor (ΔG_{decomp}). Quanto aos critérios de estabilidade termodinâmica para um semiconductor em uma solução sob iluminação, o semiconductor será estável contra o processo de fotodecomposição catódica pelos elétrons da BC se $E_{\text{F,n}}^* < E_{\text{decomp,n}}$ e contra a fotodecomposição anódica pelos buracos da BV se o $E_{\text{F,p}}^* > E_{\text{decomp,p}}$ ⁴⁷. Infelizmente, nenhum eletrodo semiconductor pode atender concomitantemente esses dois critérios de estabilidade, uma vez que os semicondutores conhecidos são pelo menos sujeitos a processos de fotodecomposição anódica ⁴⁶. Desta forma, estratégias para uma variedade de eletrodos semicondutores foram desenvolvidas para impedir ou minimizar tais processos. Algumas dessas estratégias fazem parte do presente trabalho e serão abordadas nas seções posteriores.

Finalmente, além de ser exigido que um semiconductor seja fotoestável, espera-se que ele apresente: (i) absorção de luz visível eficiente; (ii) transferência rápida e eficiente de portadores de carga na interface semiconductor|eletrólito; (iii) baixo sobrepotencial para as reações apresentadas; (iv) baixa toxicidade; (v) elementos abundantes em terra; e (vi)

baixo custo ¹⁵. Embora seja um desafio obter um semicondutor com todos esses requisitos, uma melhoria considerável nas propriedades fotocatalíticas de fotoeletrodos à base de óxido e calcogenetos para a geração de H₂ e redução de CO₂ e N₂ foi alcançada nas últimas décadas ^{16,43,44,48-54}.

1.6. Breve resumo das propriedades do Sb₂Se₃

Filmes finos de Sb₂Se₃ têm sido uma nova alternativa para dispositivos PVs e PECs baseados em materiais absorvedores de baixo custo. Sb₂Se₃ pertence à família de compostos inorgânicos binários V₃-VI₂ e ocorre naturalmente na crosta terrestre na forma de minerais de estibina/antimonita ^{55,56}. Esses elementos são abundantes em terra e apresentam baixa toxicidade, tornando sua utilização muito atraente do ponto de vista econômico e ambiental ⁵⁵. Sb₂Se₃ está ausente da lista de materiais cancerígenos ou altamente tóxicos de acordo com as autoridades regulamentadores da China, Estados Unidos e União Europeia. Além disso, não há dados disponíveis no LD50 ou LCT50 que descreva exatamente sua toxicidade ⁵⁶.

Sb₂Se₃ tem se tornado um fotocátodo promissor para a produção de H₂ via *water splitting* solar devido E_g ser adequada e estar entre 1,10 – 1,17 eV ^{57,58}. Esses valores de E_g tem sido reportado por autores quando obtiveram filmes de composição mais próxima à estequiométrica. No entanto, outras técnicas de deposição influenciam diretamente na composições e cristalinidade dos filmes e, portanto, diferentes valores de E_g também foram obtidos ⁵⁶. Sb₂Se₃ como absorvedor apresenta elevado coeficiente de absorção (α) com valor $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ⁵⁹ em luz ultravioleta e visível quando comparado a outros absorvedores empregados (CZTS ⁶⁰, CuSbS₂ ⁶¹ e Sb₂S₃ ⁶² possuem $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Sua estrutura cristalina ortorrômbica é formada por fitas paralelas unidimensionais (Sb₄Se₆)_n (formada por poliedros trigonais e tetragonais Sb₁Se₂Se₃ ligados

alternadamente ⁵⁵) que contribuem para a alta mobilidade anisotrópica dos portadores de carga ao longo de sua estrutura ^{63,64}. Nas direções [100] e [010], essas fitas interagem por forças de van der Waals, enquanto ao longo da direção [001], pela qual as fitas são formadas, os átomos Sb e Se são ligados por ligações covalentes ⁵⁵ (Figura 1.7). Isso significa que se Sb_2Se_3 for texturizado cristalograficamente em direções apropriadas, levará à uma elevada j_{ph} devido ao favorecimento do fluxo de elétrons ao longo das fitas (direção [001]) ⁶⁵. Essa característica unidimensional na estrutura cristalina do Sb_2Se_3 desempenha uma enorme vantagem sobre os materiais de estruturas 3D, tais como Si, GaAs e CdTe. Estes semicondutores possuem estruturas formadas por átomos ligados iônica ou covalentemente entre si em todas as três dimensões, de modo que haja transporte isotrópico de carga. No entanto, uma grande quantidade de ligações pendentes (*dangling bounds*) estará presente nos contornos de grãos, podendo funcionar como centros de recombinação para as cargas fotogeradas ⁶³. Um resumo das principais propriedades estruturais, elétricas e (opto)eletrônicas podem ser conferidas na Tabela 2.

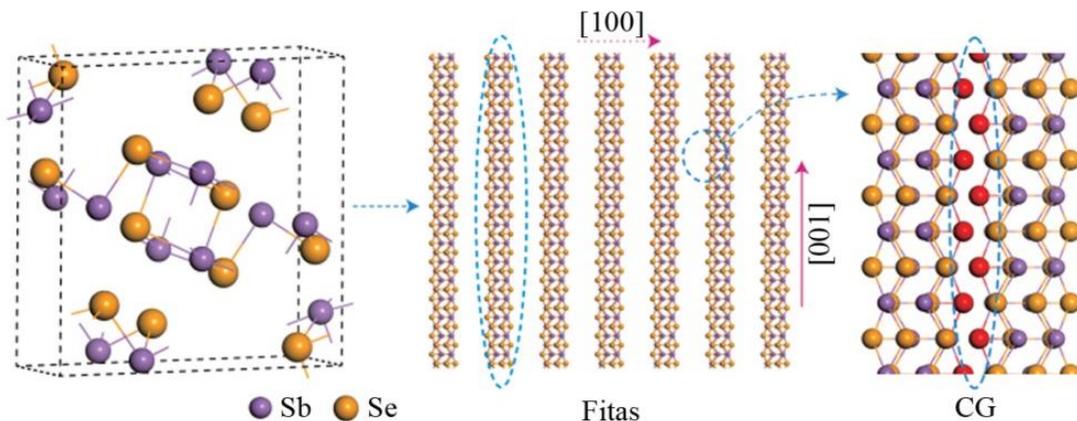


Figura 1.7. Estrutura cristalina do Sb_2Se_3 formada por fitas paralelas unidimensionais interagidas por forças de van der Waals ⁶³.

Tabela 2. Propriedades eletrônicas do Sb_2Se_3 . Adaptado das refs. ^{55,56}.

Propriedade	Símbolo	Valor
Parâmetros de rede (Å)	a	11,6330
	b	11,7800
	c	3,9850
Grupo espacial		$Pnma$ 62
Massa específica (g cm^{-3})	d	5.84
Ponto de fusão (K)	T_F	885
Energia de <i>bandgap</i> (eV)	$E_{g,d}$	1,17 1,07*
	$E_{g,i}$	1,03 0,99*
Coeficiente de absorção (cm^{-1})	α	$> 10^5$
Constante dielétrica relativa	ϵ_r	15
Energia de ligação do exciton (eV)	E_{ex}	1,28
Tempo de vida dos portadores minoritários (ns)	τ	60
Mobilidade ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	μ_e	15
	μ_h	42
Comprimento de difusão (μm)	L	1,7

*valores calculados a partir da teoria do funcional da densidade (do inglês, *density functional theory, DFT*).

1.7. Estado da arte para semicondutores de Sb_2Se_3

Sb_2Se_3 foi primeiramente sintetizado em 1950 por Dönges e colaboradores e verificado que sua estrutura é similar ao Sb_2S_3 ⁶⁶. Anos mais tarde, Tideswell e colaboradores (1957) confirmaram sua estrutura e similaridade com Sb_2S_3 a partir de estudos comparativos, calculando precisamente seus parâmetros de rede ⁶⁷. Nos anos posteriores, diversas investigações sobre as propriedades do Sb_2Se_3 foram realizadas, bem como diferentes métodos de síntese foram utilizados para obtenção do semicondutor. A eletrodeposição em meio aquoso e não aquoso, foi relatada pela primeira vez por Torane e colaboradores nos anos de 1999 e 2002, respectivamente ^{68,69}. Outros estudos foram feitos nos anos posteriores que ajudaram a aprimorar ainda mais o método de eletrodeposição do Sb_2Se_3 ^{70–73}.

O grupo de Mascaro e colaboradores no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), localizado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), já estuda semicondutores baseado em Sb_2Se_3 desde 2016. O grupo obteve resultados interessantes sobre as propriedades *PECs* do Sb_2Se_3 frente à *water splitting* solar a partir do método de co-eletrodeposição e de tratamento térmico, as quais foram aperfeiçoados para satisfazer as necessidades de obtenção de filmes estequiométricos e cristalinos ⁶⁵. A escolha do eletrólito adequado, do potencial aplicado, da composição e da temperatura do banho foram sistematicamente estudados para atingirem as melhores condições de síntese e obterem resultados satisfatórios durante a produção de H_2 ⁷⁴. A modificação dos filmes de Sb_2Se_3 com átomos de Fe e Co também fizeram parte dos estudos do grupo e mostraram resultados interessantes nas propriedades físicas e *PECs* do semicondutor. Quando comparado ao filme não-modificado, o aumento do número de portadores de carga e, por consequência, condutividades dos filmes, foi observado por meio da dopagem com Fe ⁷⁵. Já a presença de átomos de Co resultou na melhora da fotoestabilidade dos filmes por meio da inversão dos contornos de grãos ⁷⁶.

No entanto, perdas causadas pela fotocorrosão do Sb_2Se_3 e sua lenta transferência de carga na interface semicondutor|eletrólito têm sido fatores limitantes na obtenção de um dispositivo de alta eficiência de conversão solar ⁷⁶. Muitas estratégias já foram usadas para melhorar a atividade *PEC* do semicondutor neste sentido, tais como: a modificações do *bulk*, onde podem ser citados a dopagem pela inserção de espécies metálicas em sua estrutura, criando níveis de impureza doadores/aceitadores dentro da zona proibida ⁷⁷; uso de orientação cristalográfica favorável ⁷⁸; formação de nanoestrutura de bicamada ⁷⁹; controle da morfologia ⁸⁰; etc.

Porém, outra interessante opção é a modificação da superfície do semicondutor com camadas que venham a beneficiar as propriedades da

interface semicondutor|eletrólito. De acordo com Chen e colaboradores (2018) ⁸¹, nessa classificação podem ser citadas: a formação de heteroestruturas com uma camada *buffer*, onde o alinhamento de banda entre os dois semicondutores produz uma força motriz suficiente para a separação e migração das cargas fotogeradas; camada protetiva, na qual a superfície do semicondutor é protegida por uma camada de alta estabilidade química que previne o contato direto do absorvedor com o eletrólito; camada de passivação, onde os estados de superfícies do absorvedor são passivados de modo a inibir a recombinação de cargas; e o uso de co-catalisadores, na qual espécies atuam como transferidores de elétrons e promovem a separação efetiva de cargas na interface ⁸². A presença desses co-catalisadores na superfície do semicondutor é imprescindível para melhorar os fatores cinéticos e inibir a recombinações das cargas fotogeradas. Co-catalisadores podem minimizar a fotocorrosão do absorvedor, melhorar a transferência de carga e até diminuir o sobrepotential necessário para aumentar a taxa de reação ^{55,77}. Um resumos das estratégias empregadas para melhorar a atividade *PEC* dos semicondutores estão ilustrados na Figura 1.8.

Para superar esses desafios que inibem o absorvedor atingir altos índices de conversão *PEC*, co-catalisadores à base de MoS_x e Pt são amplamente usados na decoração de superfície de fotocátodos. MoS_x ($x = 2$ e 3) é um eletrocatalisador que consiste em elementos de baixo custo, não tóxicos e abundantes em terra ⁸³. MoS_x amorfo (a- MoS_x) é relatado como um dos principais compostos para *HER* por apresentar alta concentração de sítios ativos nas bordas de sua estrutura, na qual favorecem sua atividade eletrocatalítica se comparada à sua forma cristalina ^{84,85}. Assim, os efeitos do a- MoS_x em filmes finos Sb_2Se_3 são de grande importância para a avaliação das propriedades fotoeletrocatalíticas e interfaciais do sistema.

Em 2016, Britto e colaboradores depositaram camadas de MoS_2 sobre GaInP_2 a partir de uma camada fina de Mo obtida por *sputter coater*

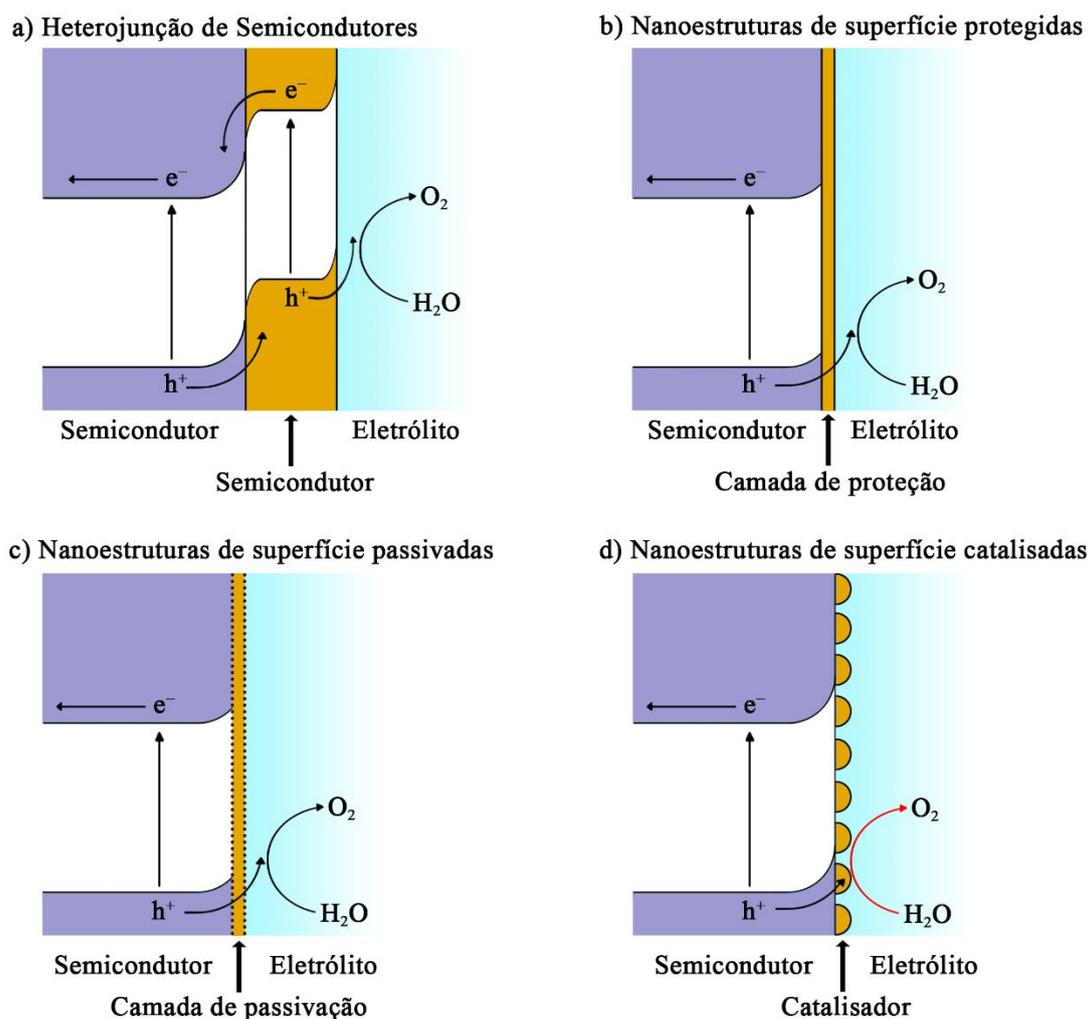


Figura 1.8. Representação esquemática para as diferentes estratégias usadas na modificação de superfície de semicondutores. Adaptado da ref. ⁸¹.

seguido de sulfurização em forno tubular. O dispositivo mostrou que um revestimento muito fino de MoS_2 fornece estabilidade ao fotocátodo de GaInP_2 maior do que 90% de seu valor inicial ⁸⁶. Em uma tentativa de suprimir os efeitos da fotocorrosão, Prabhakar e colaboradores (2017) eletrodepositaram $\alpha\text{-MoS}_x$ em Sb_2Se_3 crescido por *sulphurized sputter* e obtiveram alto desempenho catalítico e boa estabilidade sem camadas protetivas ⁸⁷. A baixa temperatura de sulfurização permitiu melhorias no potencial de partida (*onset potential*, E_{onset}) e alto valor de j_{ph} . Tan e colaboradores (2018) focaram em um estudo sistemático do mecanismo de

deposição de MoS_x por voltametrias cíclicas ⁸⁸. Eles empregaram uma camada protetiva de TiO_2 em Sb_2Se_3 e também alcançaram alto desempenho fotoeletrocatalítico. Feng e colaboradores (2020) expandiram o uso de MoS_x e o empregaram pela primeira vez em fotocátodos de CZTS, ao invés de Pt. A partir da configuração $\text{MoS}_x/\text{CdS}/\text{CZTS}$ eles obtiveram uma eficiência de conversão *STH* de meia célula acima de 2,3% e excelente estabilidade em solução aquosa neutra ⁸⁹.

Em relação ao uso de Pt como eletrocatalisador, estes são amplamente empregados para melhorar a atividade eletrocatalítica de semicondutores ⁹⁰⁻⁹³ e uma das mais eficientes opções para *HER* em meio ácido e neutro ^{80,84,94}. O método de eletrodeposição (ED) é o mais comum para sintetizar nanopartículas de Pt sobre superfícies de dispositivos aplicados a *water splitting* solar a partir do precursor de H_2PtCl_6 ^{93,95,96}. No entanto, diferentes caminhos podem ser investigados para otimizar o tempo e o custo dessa deposição. Dentre estes, o método de eletrodeposição assistida por luz (fotoeletrodeposição, FED) tem sido amplamente empregado em diversos outros semicondutores, tais como MoS_x ⁹⁷ e CoP_i ⁹⁸. A literatura contém diversos estudos referentes à aplicação da FED na obtenção de sistemas co-catalisados, como a deposição de Pt sobre semicondutor lamelar de InSe ⁹⁹; Pt em semicondutor p-Si ¹⁰⁰; catalisadores de cobalto-fosfato sobre hematita ⁹⁸; metais pesados depositados sobre fotocatalisadores $\text{SeO}_x/\text{CeO}_2$ ¹⁰¹, entre outros. Os efeitos da eletrodeposição de metais assistidos por luz incluem ativação de difusão de superfície, crescimento de filmes de alta cristalinidade com defeitos reduzidos, prevalência do processo de nucleação, distribuição uniforme das espécies e a possibilidade de controlar o tamanho e distribuição das partículas do metal ^{98,100,102,103}.

Em suma, todas as informações relatadas até o momento serviram para explicar a importância do uso de fontes de energias renováveis

e apresentar a energia solar como uma promissora alternativa de aproveitamento energético. A conversão da energia solar em H₂ pode ser realizada por meio da *water splitting* solar usando semicondutores à base de Sb₂Se₃ auxiliados por co-catalisadores depositados em sua superfície. Nesse sentido, o presente estudo visa investigar os métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos para a deposição de co-catalisadores de a-MoS_x e de Pt em filmes finos de Sb₂Se₃ e avaliar individualmente a diferença na fotoatividade em cada sistema Sb₂Se₃/a-MoS_x e Sb₂Se₃/Pt.

† A introdução apresentada no Capítulo 1 foi adaptada a partir das seguintes referências:

- Capítulo *Application of Oxides and Chalcogenides Semiconductor Films in Photoelectrochemical Reduction Reactions* do livro *Advances in Materials Research and Technology* no volume *Advanced Semiconductors* (ainda não publicado pela *Springer Publisher*) com a permissão de Moisés A. de Araújo, Juliana F. de Brito, Mariana C. Silva, Magno B. Costa e Lucia H. Mascaro.
- *All-electrochemically-grown Sb₂Se₃/a-MoS_x Photocathode for Hydrogen Production: The Effect of the MoS_x Layer on the Surface Recombination and Photocorrosion of Sb₂Se₃ Films*, v. 3, p. 9799–9808, 2020, com permissão de *ACS Applied Energy Materials* e os autores Magno B. Costa, Francisco W. S. Lucas, Marina Medina e Lucia H. Mascaro.
- *Photoelectrodeposition of Pt nanoparticles on Sb₂Se₃ photocathodes for enhanced water splitting*. v. 382, p.138290, 2021, com a permissão de *Electrochimica Acta* e os autores Marcos V. de Lima Tinoco*, Magno B. Costa*, Lucia H. Mascaro, Juliana F. de Brito (* Os autores contribuíram igualmente para o trabalho).

OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é propor a obtenção de filmes finos de Sb_2Se_3 por eletrodeposição simultânea dos elementos e modificá-los com materiais eletrocatalíticos à base de MoS_x e Pt. Resumidamente, os objetivos específicos são listados a seguir para melhor compreensão do estudo proposto:

- a) Sintetizar Sb_2Se_3 por co-eletrodeposição potenciostática;
- b) Selenizar os filmes de Sb_2Se_3 de acordo com os estudos prévios;
- c) Modificar a superfície dos filmes de Sb_2Se_3 com co-catalisadores à base de MoS_x e Pt;
 - Para o co-catalisador de MoS_x , verificar a influência de diferentes ciclos de deposição de MoS_x obtidos por voltametria cíclica;
 - Para o co-catalisador de Pt, compreender a influência da eletrodeposição assistida por luz na deposição de partículas de Pt sobre Sb_2Se_3 frente àquela na ausência de luz;
- d) Caracterizar os filmes quanto à sua estrutura cristalina, morfologia, composição elementar, propriedades elétricas e optoeletrônicas;
- e) Caracterizar os filmes quanto às suas propriedades *PECs* usando diferentes técnicas potenciostáticas/galvanostáticas.

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e reagentes

Todos os reagentes usados durante a pesquisa foram de grau analítico e utilizados diretamente sem purificação adicional (Tabela 3), enquanto suas respectivas soluções foram preparadas a partir de água purificada em sistema Milli-Q®.

Tabela 3. Lista de materiais e reagentes e sua procedência.

Reagente	Fórmula química	Procedência
Vidro revestido com <i>fluorine-doped tin oxide (FTO)</i>	--	Sigma-Aldrich, ~7 Ω/sq
Óxido de selênio	SeO ₂	Alfa Aesar, >99,4%
Tartarato de antimônio e potássio	K ₂ (SbO) ₂ C ₈ H ₄ O ₁₀ · xH ₂ O	Sigma-Aldrich, >99%
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich, >99,9%
Fosfato de sódio monobásico	NaH ₂ PO ₄	Sigma-Aldrich, ≥ 99,0%
Fosfato de sódio dibásico	Na ₂ HPO ₄	Sigma-Aldrich, ≥ 99,0%
Ácido sulfúrico P.A.	H ₂ SO ₄	Aldrich, 98%
Tetratiomolibdato de amônia	(NH ₄) ₂ MoS ₄	Sigma-Aldrich, 99,97%
Perclorato de sódio	NaClO ₄	Aldrich, >99%
Ácido hexacloroplatínico	H ₂ PtCl ₆ · xH ₂ O	Sigma-Aldrich, ≥ 99,9%
Selênio em pó	Se	Vetec, > 99,9%
Argônio	Ar	Linde, 99,999%
Nitrogênio	N ₂	Linde, 99%

2.2. Equipamentos

Todos os equipamentos utilizados durante a pesquisa estão listados na Tabela 4 com suas respectivas fabricantes e modelos.

Tabela 4. Lista de equipamentos.

Equipamentos	Fabricante/modelo
Limpador à plasma	Zhengzhou CY-P2L-B
Goniômetro	Ramé-hart 260 F4
pHmetro	Denver Instrument
Balança analítica	Denver Instrument
Potenciostato/galvanostato	Metrohm Autolab PGSTAT302N
Forno tubular	EDGCON 5P
Simulador solar	Oriel LSC-100
Obturador	ThorLabs SHB1
Radiômetro	ThorLabs PM200
Difratômetro de raios X	Rigaku DMax2500PC
Microscópio eletrônico de varredura	FE-SEM, Zeiss Supra 35
Espectrômetro de energia dispersiva de raios X	FEI-XL30-FEG
Espectrômetro de fotoelétron excitados por raios X	Scienta Omicron, ESCA 2SR
Microscópio confocal Raman	Horiba
Espectrofotômetro de UV-Vis-NIR	Cary 5E

2.3. Preparação do substrato

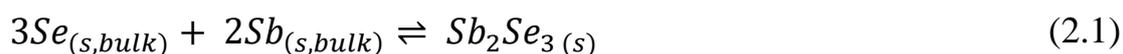
Placas de *FTO* foram cortadas em pedaços (1,5 cm × 1,0 cm) e utilizadas como substrato. Estes substratos foram limpos com água deionizada, etanol, acetona e isopropanol ultrassonificados por 5 minutos em cada solvente ⁶⁵. Em seguida, os substratos de *FTO* foram tratados com plasma de nitrogênio durante 10 s, utilizando uma potência de 80 W_{RF} e 500 mL min⁻¹ de fluxo de N₂ ¹⁰⁴ para aumento da molhabilidade de sua superfície.

2.4. Obtenção dos filmes de Sb₂Se₃

A eletrodeposição do Sb₂Se₃ foi realizada em uma célula

eletroquímica de três eletrodos constituída por um CE de placa de platina policristalina (1 cm × 1 cm), um ER de Ag/AgCl_(KCl sat.) e um ET de *FTO* (área exposta de ~0,5 cm²). Todos os valores de potenciais descritos no texto estarão na escala de Ag/AgCl_(KCl sat.) e, portanto, não serão rotulados, a não ser que seja especificada as escalas *RHE* ou *SHE*.

Os filmes foram obtidos por co-eletrodeposição potenciostática com o auxílio de um potenciostato/galvanostato aplicando um potencial de -0,60 V com uma carga de corte de 600 mC cm⁻². As soluções precursoras foram de SeO₂ 2,0 mmol L⁻¹ e K₂(SbO)₂C₈H₄O₁₀ · xH₂O 1,25 mmol L⁻¹ (hidrolisados em H₂SeO_{3(aq)} e SbO⁺_(aq), respectivamente). O eletrólito de suporte usado foi de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹/H₂SO₄ – pH 2 desaerado durante 15 minutos com fluxo de N₂⁷⁴. Após a desaeração, este fluxo permaneceu continuamente durante todo o experimento como atmosfera no interior da célula. Neste potencial, a formação dos filmes de Sb₂Se_{3(s)} ocorre principalmente pela redução das espécies de H₂SeO_{3(aq)} e SbO⁺_(aq) simultaneamente em Se_(s) e Sb_(s), como representado na Eq. 2.1⁶⁵.



2.5. Tratamento térmico

Posteriormente, os filmes eletrodepositados foram convertidos em filmes cristalinos a partir do tratamento térmico a 300 °C por 60 min sob 1 atm de argônio com fluxo de 1 mL min⁻¹ em forno tubular. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹ com um patamar de temperatura a 300 °C por 60 min e resfriamento ambiente. Os filmes foram colocados em um cilindro de vidro de borossilicato de chumbo (com volume de aproximadamente 300 mL) levemente fechado por fricção por uma outra parte maior. Para o ajuste da composição dos filmes, colocou-se dois cadinhos no interior do cilindro contendo ~0,1 g de selênio em pó em cada

um deles. A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática do tubo utilizado no tratamento térmico, de modo a facilitar o entendimento do sistema. Maiores detalhes sobre o método de deposição e do tratamento térmico podem ser consultados na referência ⁶⁵.

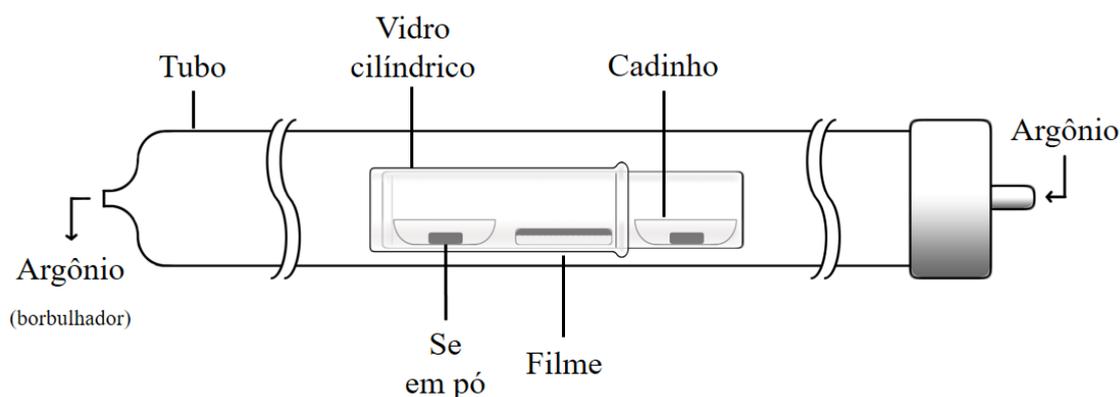


Figura 2.1. Representação esquemática do tubo para o tratamento térmico.

2.6. Deposição do MoS_x

O banho de deposição de MoS_x foi composto por (NH₄)₂MoS₄ 4 mmol L⁻¹ em eletrólito de suporte de NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e desaerado durante 15 minutos com fluxo de N₂. MoS_x foi depositado sobre os filmes de Sb₂Se₃ utilizando a mesma configuração de célula eletroquímica descrita anteriormente. A eletrodeposição foi realizada por voltametria cíclica com velocidade de varredura (*v*) de 50 mV s⁻¹, varrendo o potencial no intervalo de 0,1 a -1,0 V. O número de ciclos de deposição foi variado em 3, 6, 9, 12 e 15 ciclos para avaliar sua influência na atividade catalítica dos filmes. Um filme não modificado de Sb₂Se₃ foi deixado sem a presença de MoS_x para comparações e tratado como 0 ciclo.

2.7. Deposição de Pt

Para a deposição de Pt foi utilizada uma solução de H₂PtCl₆ · xH₂O 1,0 mmol L⁻¹ em eletrólito de suporte de tampão fosfato salino 0,1 mol

$\text{L}^{-1}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,5 (do inglês *phosphate buffer saline*, *PBS*), previamente desaerado durante 15 minutos com fluxo de N_2 . A deposição da Pt foi realizada utilizando uma célula *PEC* de três eletrodos com janela de quartzo com o CE e o ER sendo os mesmos usados anteriormente.

A deposição da Pt ocorreu de duas formas distintas: pelo método ED em regime potencioestático, aplicando um potencial de $-0,1 \text{ V}$ durante 10 minutos [26]; e pelo método de FED, na qual a deposição ocorreu novamente de forma potencioestática, mas agora assistida por luz [27]. Os experimentos foram realizados com auxílio de um simulador solar com lâmpada de Xe de 100 W e filtro *AM 1.5G* e densidade de potência de 100 mW cm^{-2} (1 sol, calibrado com radiômetro).

2.8. Caracterização física

Os eletrodos foram caracterizados em função da composição estrutural por meio da análise de difração de raios X (DRX) com radiação Cu-K α e velocidade de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ numa faixa entre $2\theta = 10$ a 60° . A indexação dos picos foi auxiliada pelo *software Crystallographica Search Match* utilizando os padrões de cassiterita e antimoniselenita, respectivamente, para *FTO* e Sb_2Se_3 . Espectros de Raman foram obtidos com laser de 532 nm de excitação usando um microscópio Raman modular confocal, enquanto a caracterização morfológica foi empregada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), operando com 5 kV e detector *in-Lens*. As análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas para verificar a distribuição elementar na superfície dos filmes e mapeamento composicional, bem como quantificar a presença de cada elemento. Para o cálculo composicional, foi feita uma média dos valores relativos de cada elemento em três áreas distintas (com magnificação de 10k) na superfície dos filmes. As informações do ambiente químico na superfície dos filmes foram obtidas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do

inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) com radiação Al-K α (1486,7 eV). Cada espectro de XPS foi calibrado com o pico de carbono C 1s adsorvido na superfície em 284,6 eV, enquanto a linha de base foi ajustada com a função sigmoidal Shirley e a forma da linha com a função Gaussiana-Lorentziana (30%). A caracterização óptica dos filmes foi determinada por espectroscopia de UV-Vis-NIR utilizando uma esfera de integração para refletância difusa. α foi determinado utilizando a equação de Kubelka-Munk, enquanto E_g foi obtido a partir da extrapolação de Tauc [35] de acordo com as Eqs. 2.2 e 2.3:

$$\alpha = F(R_{abs}) = \frac{(1 - R_{abs})^2}{2R_{abs}} \quad (2.2)$$

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.3)$$

onde:

$F(R_{abs})$ é a função de Kubelka-Munk;

R_{abs} é a refletância absoluta para um dado valor de $h\nu$;

ν é a frequência;

n assume os valores de 2 ou 2/3 para transição direta (permitido e proibido, respectivamente) e 1/2 ou 1/3 para indiretos (permitido e proibido, respectivamente);

A é uma constante;

Obs.: As demais grandezas se mantêm como já mencionado.

2.9. Caracterização (foto)eletroquímica

Para realização das medidas *PEC* foi utilizada a mesma célula descrita anteriormente, bem como o CE e o ER, ou seja, uma célula de três eletrodos com janela de quartzo e eletrodos de Pt e Ag/AgCl_(KCl sat.), respectivamente. Como eletrólito de suporte foram empregados H₂SO₄ 1,0

mol L⁻¹ e PBS 0,1 mol L⁻¹/Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ em pH 6,5. A conversão do potencial vs Ag/AgCl_(KCl sat.) para vs RHE pode ser feita usando a Eq. 2.4, na qual é levado em conta o E_{ap} vs Ag/AgCl_(KCl sat.) e o pH da solução ¹⁰⁵:

$$E \text{ (vs RHE)} = E_{ap} \text{ (vs Ag/AgCl}_{(KCl \text{ sat.})}) + \text{pH} \times 0,059 \text{ V} + 0,197 \text{ V} \quad (2.4)$$

Um simulador solar com lâmpada de Xe de 100 W e lente AM 1.5G foi usado como fonte de luz durante toda a investigação PEC. As medidas de j_{ph} vs. potencial foram realizadas por meio de voltametria de varredura linear (do inglês *linear sweep voltammetry*, LSV) com $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e pulsos de 3 s controlados por um dispositivo externo (obturador/Shutter) acoplado ao potenciostato/galvanostato. A varredura seguiu do potencial de circuito aberto até regiões mais negativas do que o potencial termodinâmico de redução do hidrogênio (0 V_{RHE}). Cronoamperometria foi empregada nesse sistema para averiguar o comportamento e estabilidade dos filmes aplicando um potencial constante durante 720 s e alternando com pulsos de 60 s no claro e no escuro.

As propriedades interfaciais entre semicondutor|eletrólito foram avaliadas por meio da espectroscopia de impedância fotoeletroquímica (do inglês *photoelectrochemical impedance spectroscopy*, PEIS). Para obtenção do gráfico de Nyquist/Bode, os experimentos foram feitos sob iluminação constante com frequências de 1 a 10 kHz, aplicando um sinal de excitação senoidal de $0,01 \text{ V}_{rms}$ e potencial constante. Para a medida de Mott-Schottky (M-S), foi analisada uma faixa de potencial que contempla o potencial de circuito aberto até $-0,35 \text{ V}$ e coletados um total de 15 pontos com 20 s de estabilização em cada um deles. Dessa forma, o potencial de banda plana (E_{fb}), a posição da banda e o tipo de semicondutor (n- ou p-) puderam ser determinados a partir da Eq. 2.5 ¹⁰⁶:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = -\frac{2}{(\varepsilon_0 \varepsilon_r A^2 e N_A)} \left(E_{ap} - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.5)$$

onde:

C_{sc} é a capacitância da região de carga espacial;

A é a área geométrica;

Obs.: As demais grandezas se mantêm como já mencionado.

Usando o gráfico de M-S, N_A pode ser calculado a partir da inclinação da curva, enquanto o E_{fb} pode ser obtido a partir da extrapolação em $C_{sc}^{-2} = 0$. A conversão do potencial vs *SHE* para vs vácuo é feita usando a Eq. 2.6³⁰:

$$E \text{ (vs vácuo)} = -4,44 \text{ eV} - eE_{ap} \text{ (vs SHE)} \quad (2.6)$$

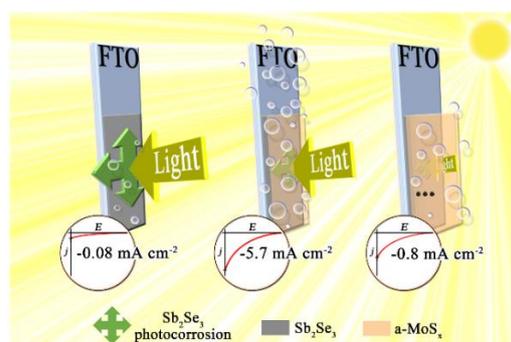
CAPÍTULO 3

RESULTADOS & DISCUSSÃO

† Os resultados apresentados na seção 3.1 foram adaptados da ref. ¹⁰⁷ com a permissão da *ACS Applied Energy Materials* e dos autores Magno B. Costa, Francisco W. S. Lucas, Marina Medina, Lucia H. Mascaro:

All-electrochemically-grown $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ Photocathode for Hydrogen Production: The Effect of the MoS_x Layer on the Surface Recombination and Photocorrosion of Sb_2Se_3 Films. *ACS Applied Energy Materials*, v. 3, p. 9799–9808, 2020.

Graphical abstract



† Os resultados apresentados na seção 3.2 foram adaptados da ref. ¹⁰⁴ com a permissão da *Electrochimica Acta* e dos autores Marcos V. de Lima Tinoco*, Magno B. Costa*, Lucia H. Mascaro, Juliana F. de Brito (* Os autores contribuiriam igualmente para o trabalho):

Photoelectrodeposition of Pt nanoparticles on Sb_2Se_3 photocathodes for enhanced water splitting. *Electrochimica Acta*. v. 382, p.138290, 2021.

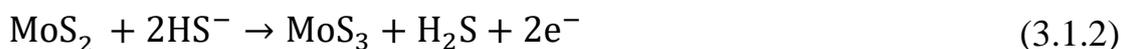
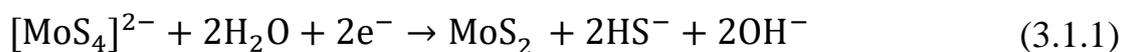
Graphical abstract



3.1. *FTO/Sb₂Se₃/a-MoS_x*

3.1.1. *Estudo da eletrodeposição do co-catalisador de MoS_x*

A eletrodeposição de MoS_x sobre os filmes de Sb₂Se₃ foi realizada por voltametria cíclica em uma faixa de potencial entre 0,1 e -1,0 V. A Figura 3.1.1 mostra o perfil voltamétrico para 15 ciclos de deposição, onde os processos envolvidos na obtenção do MoS_x podem ser mais facilmente observados. O último voltamograma cíclico tem um pico catódico (C1) em ca. -0,81 V e um pico anódico (A1) em ca. -0,27 V. A carga total envolvida no processo de deposição (representada pela integração da área dos picos dividida por ν) aumentou em função do número de ciclos, sugerindo uma deposição contínua de MoS_x na superfície do Sb₂Se₃. De acordo com o mecanismo de formação de MoS_x relatado por Tan e colaboradores (2018), o pico catódico em C1 está relacionado com a redução dos íons [MoS₄]²⁻ a MoS₂ via 2 elétrons (Eq. 3.1.1) ⁸⁸. Quando a direção de varredura é invertida, a oxidação do MoS₂ ocorre na presença de íons HS⁻ adsorvidos na superfície do filme, gerando MoS₃ (pico A1 e Eq. 3.1.2). No entanto, uma reação adicional ocorre quando a direção da varredura é invertida novamente. MoS₃ fornece sítios de reação para reagir com [MoS₄]²⁻ para a formação de 2 MoS₂ via 4 elétrons de ambos os compostos (Eq. 3.1.3), i.e., uma reação de comproporcionamento. A seguir, os processos descritos pelas Eqs. 3.1.2 e 3.1.3 continuam repetidamente à medida que o número de ciclos aumenta. É importante notar que a corrente catódica tem um valor relativamente maior que a corrente anódica como consequência dos dois processos redutivos na formação do MoS₂.



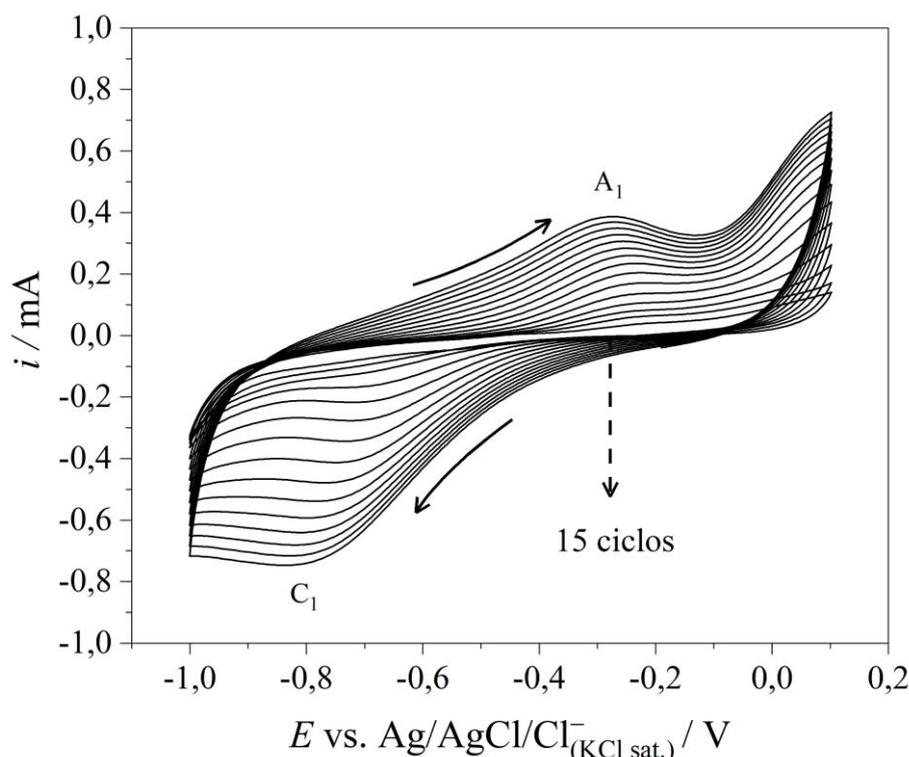
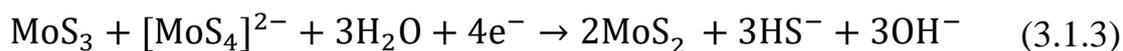


Figura 3.1.1. Voltamogramas cíclicos para uma solução contendo $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em eletrodos de Sb_2Se_3 com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.2. Caracterização física

Na Figura 3.1.2a são mostradas as micrografias das superfícies dos filmes de Sb_2Se_3 modificados com MoS_x em função do número de ciclos de deposição. Para todas as amostras é possível observar aglomerados de Sb_2Se_3 bem distribuídos em toda a extensão dos filmes. As superfícies desses aglomerados se tornam mais rugosas à medida que o número de ciclos de deposição aumenta (detalhe na Figura 3.1.2a), significando um crescimento contínuo do MoS_x sobre a superfície exposta do Sb_2Se_3 . Além disso, não houve degradação aparente dos filmes de Sb_2Se_3 após a deposição de MoS_x , o que representa um método adequado para deposição de um co-catalisador.

Para confirmar o recobrimento uniforme do MoS_x sobre a superfície do absorvedor, análises de EDX foram realizadas para verificar

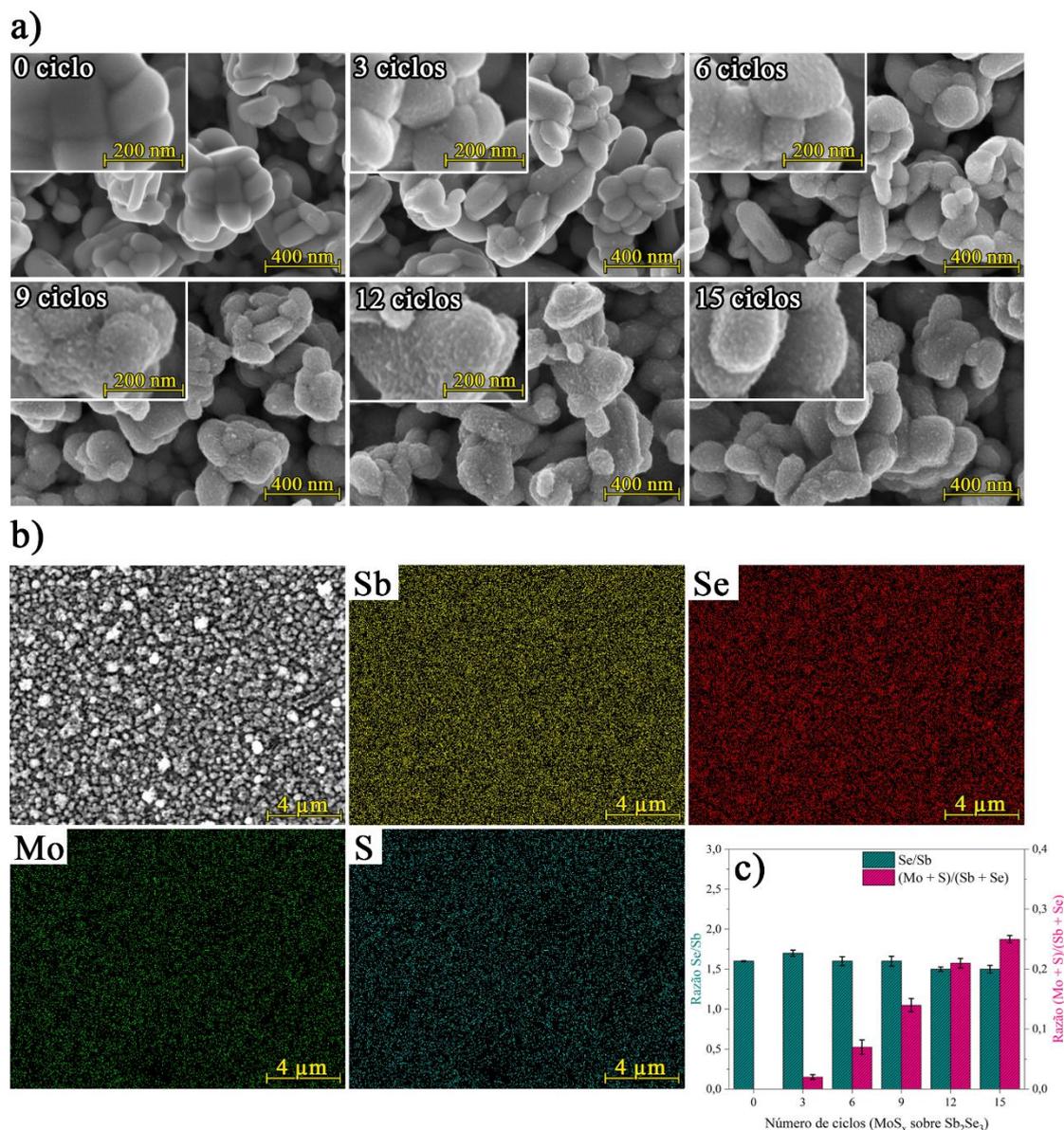


Figura 3.1.2. a) Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 150k para filme Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com MoS_x . O detalhe nas imagens destaca os aglomerados de Sb_2Se_3 . b) Mapeamento elemental de Sb, Se, Mo e S com ampliação de 10k para o Sb_2Se_3/MoS_x (15 ciclos) e c) sua razão elemental obtidos por EDX.

sua distribuição elemental e quantificar a presença de cada elemento (Figura 3.1.2b). Observou-se que a eletrodeposição potenciostática do Sb_2Se_3 seguida de tratamento térmico em atmosfera de Se é um método adequado para obtenção de filmes estequiométricos, mesmo após a deposição de MoS_x

CAPÍTULO 3. RESULTADOS & DISCUSSÕES

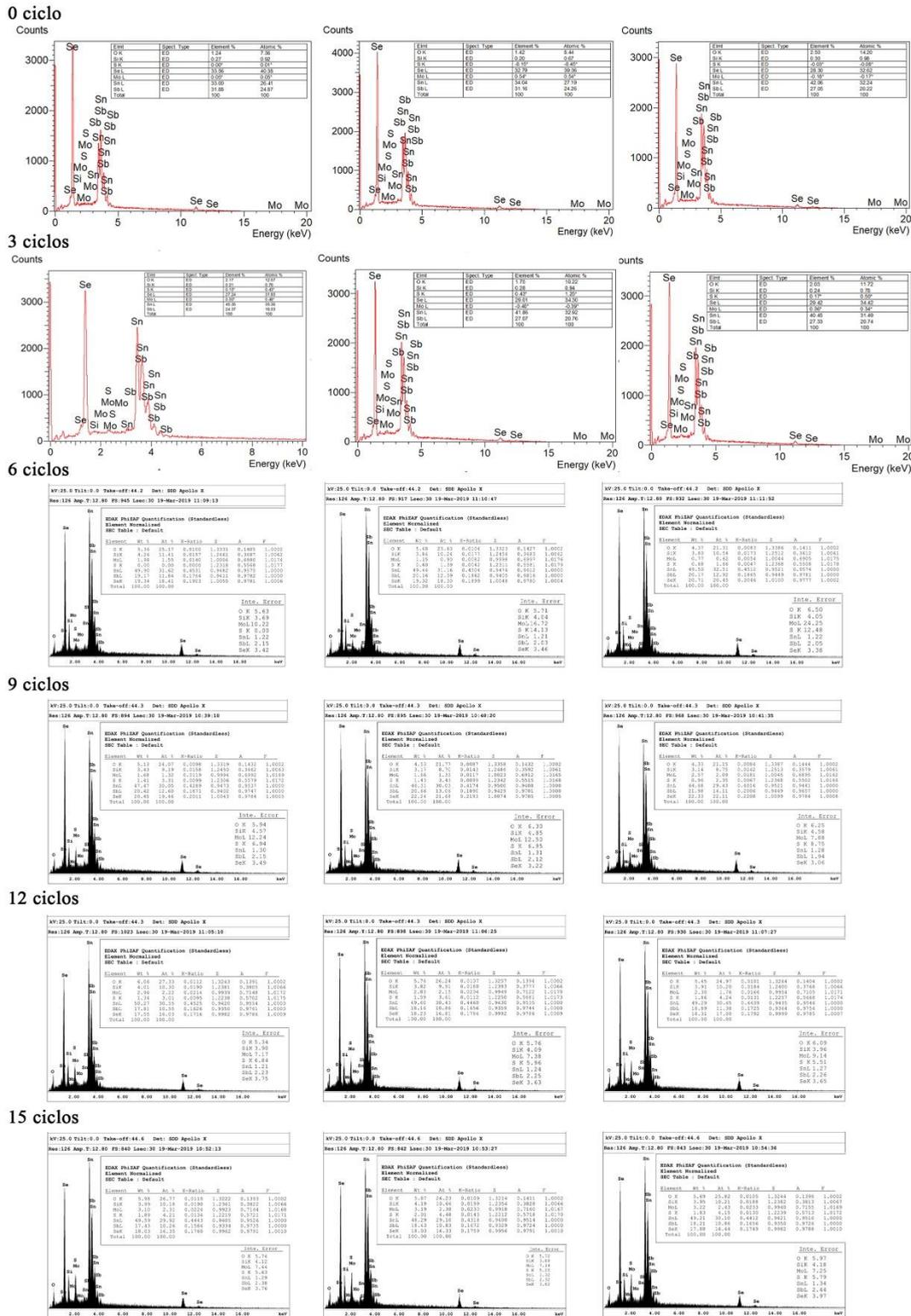


Figura 3.1.3. Gráficos da quantificação por EDX de três áreas distintas usando ampliação de 10k da superfícies dos filmes de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com MoS_x . Os picos indexados com Sn e O referem-se ao substrato.

(razão Se/Sb da Figura 3.1.2c é próxima a 1,5). Vale ressaltar que EDX é uma técnica semiquantitativa e, portanto, várias regiões dos filmes foram analisadas para assegurar uma boa reprodutibilidade. Em todos os casos, o erro analítico foi inferior a 4% para os elementos Sb–Se e pode ser conferido na Figura 3.1.3. Para a camada de MoS_x , essa proporção não tem significância para o fim desejado, pois os filmes obtidos de MoS_x são amorfos e não-estequiométricos, como relatado na literatura⁸⁴. No entanto, a razão $(\text{Mo} + \text{S})/(\text{Se} + \text{Sb})$ mostra que a quantidade de MoS_x depositada aumenta continuamente à medida que o número de ciclos de deposição aumenta.

A Figura 3.1.4 mostra o difratograma de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{MoS}_x$ (15 ciclos) com picos indexados em '*' correspondentes ao

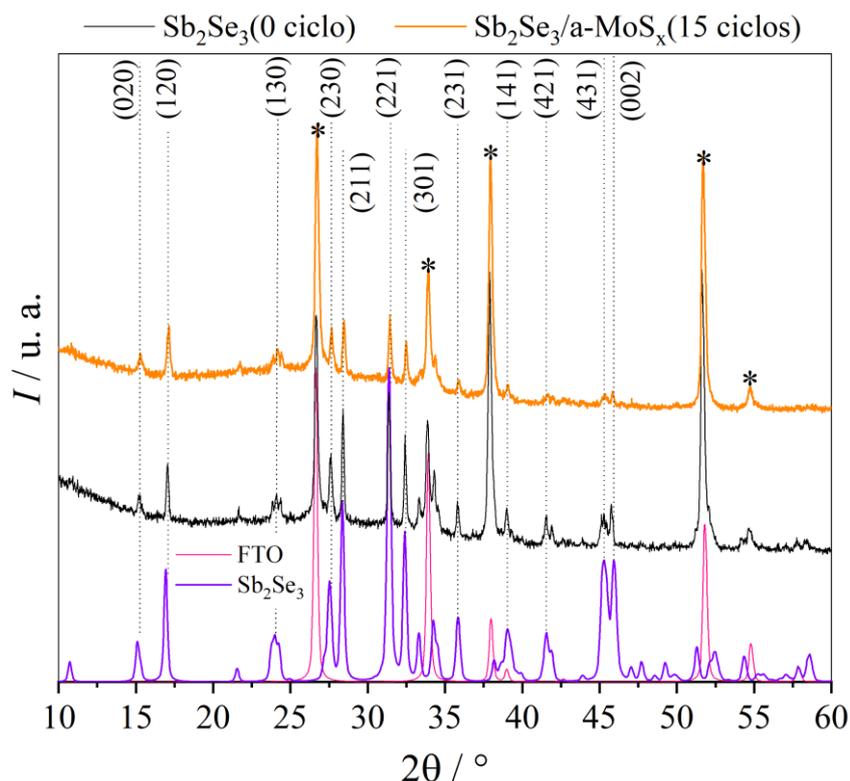


Figura 3.1.4. Difratogramas dos filmes de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (15 ciclos). Na região inferior do gráfico estão dispostos os padrões de *FTO* (cassiterita, JCPDF 41-1445, indexados com ‘*’) e Sb_2Se_3 (antimonelite, JCPDF 89-821).

padrão de substrato de *FTO* (cassiterita, JCPDS 41-1445). A partir do padrão ortorrômbico do Sb_2Se_3 (JCPDS 89-821) é possível observar que todos os picos entre $2\theta = 10$ a 60° foram indexados em ambos os filmes, sendo verificada a ausência de fases secundárias após a deposição de MoS_x . Assim, é possível concluir que o MoS_x é de fato amorfo e, portanto, será chamado de a- MoS_x a partir deste momento.

Para maior entendimento sobre a composição química das camadas do absorvedor e co-catalisador, foram realizadas análises de *XPS* para Sb_2Se_3 (0 ciclo) e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 ciclos). Os espectros de *XPS* podem ser vistos na Figura 3.1.5 e as posições dos picos (energia de ligação do elétron, E_B) dos elementos Sb, O, Mo e S estão descritas na Tabela 5. Nas Figuras 3.1.5a e 3.1.5b constam os espectros Sb 3d e O 1s com E_B entre 526 a 544 eV, correspondentes aos filmes Sb_2Se_3 e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$, respectivamente. A separação entre os dubletos de Sb 3d foi mantida em 9,34 eV¹⁰⁸, enquanto a presença de Sb_2O_3 superficial é notada pelo dubleto adicional com picos em 531,2 e 540,6 eV. Sb_2O_3 é formado na superfície do Sb_2Se_3 quando exposto ao ar como resultado da energia livre de Gibbs e entalpia de reação molar mais favoráveis do que as do Sb_2Se_3 ($\Delta_r G^\circ = -605$ kJ mol⁻¹ e $\Delta_r H^\circ = -718$ kJ mol⁻¹ para o Sb_2O_3 contra)¹⁰⁹. Em outras palavras, a formação do óxido não ocorre durante a eletrodeposição massiva do absorvedor ou mesmo durante o tratamento térmico, uma vez que nenhum pico de qualquer fase secundária foi observado nas análises de DRX.

Tabela 5. E_B dos componentes do espectro de *XPS* para o Sb_2Se_3 (0 ciclo) e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 ciclos).

Amostra	$\text{Sb}^{3+} 3d_{5/2}$ (Sb_2Se_3) / eV	$\text{Sb}^{3+} 3d_{3/2}$ (Sb_2O_3) / eV	O 1s / eV	$\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$ / eV	$\text{Mo}^{6+} 3d_{5/2}$ / eV	$\text{S}^{2-} 2s$ / eV	$\text{S}^{2-} 2s$ / eV
Sb_2Se_3	530,4	531,2	533,7	--	--	--	--
$\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$	529,1	529,7	532,3	229,6	232,5	226,6	228,2

Quando o filme é recoberto com a-MoS_x, nota-se uma redução na área abaixo do pico do O 1s. Isso é resultado da diminuição da formação do Sb₂O₃ na superfície do absorvedor devido ao recobrimento com a-MoS_x. Outras evidências para garantir essa suposição podem ser feitas avaliando as áreas dos espectros de Se na Figura 3.1.6. O sinal obtido é composto por dois dubletos de Se 3d_{5/2} e Se 3d_{3/2} (cada dubleto separado por uma energia de 0,86 eV¹⁰⁸), indicando a presença de Se²⁻ e Se⁰. A presença de Se⁰ é uma evidência de que a superfície de Sb₂Se₃ foi oxidada após sua formação. Ao avaliar suas respectivas áreas abaixo da curva (Tabela 6), a razão entre Se²⁻/Se⁰ aumenta para o filme Sb₂Se₃/a-MoS_x, indicando que menos Se⁰ foi formado e, portanto, menos Sb₂O₃.

Tabela 6. Posição, área e percentual de Se 3d e Mo 3d para diferentes estados de oxidação obtidos a partir dos espectros de XPS.

Amostra	Se 3d	Posição	Área	Se ²⁻ /Se ⁰	
Sb ₂ Se ₃	Se ²⁻ 3d _{5/2} e 3d _{3/2}	53,5 e 54,3	10506,7	0,63	
	Se ⁰ 3d _{5/2} e 3d _{3/2}	54,7 e 55,6	16797,6		
Sb ₂ Se ₃ /a-MoS _x	Se ²⁻ 3d _{5/2} e 3d _{3/2}	53,6 e 54,5	12554,5	0,83	
	Se ⁰ 3d _{5/2} e 3d _{3/2}	54,9 e 55,8	15136,0		
Amostra	Mo 3d	Posição	Área	% Mo _{individual}	% Mo _{total}
Sb ₂ Se ₃ /a-MoS _x	Mo ⁴⁺ 3d _{5/2}	229,6	14305,1	52,5%	87,4%
	Mo ⁴⁺ 3d _{3/2}	232,8	9536,8	35%	
	Mo ⁶⁺ 3d _{5/2}	232,5	2059,0	7,5%	12,6%
	Mo ⁶⁺ 3d _{3/2}	235,6	1372,7	5,0%	
Área Mo 3d			27273,6		

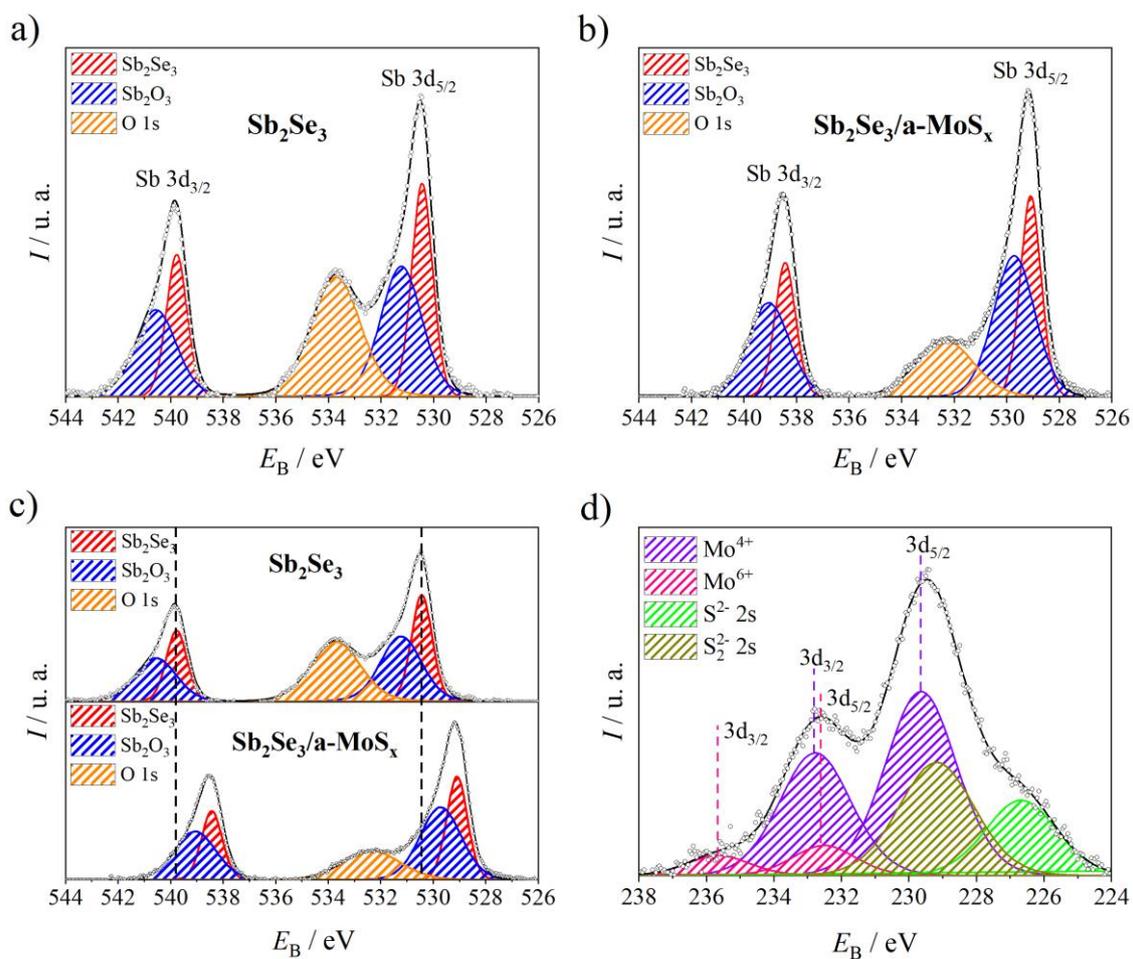


Figura 3.1.5. Espectros de XPS para Sb 3d dos filmes a) Sb_2Se_3 e b) a-MoS_x . c) Deslocamento de E_B entre a) e b). d) Espectro de XPS para Mo 3d e S 2s.

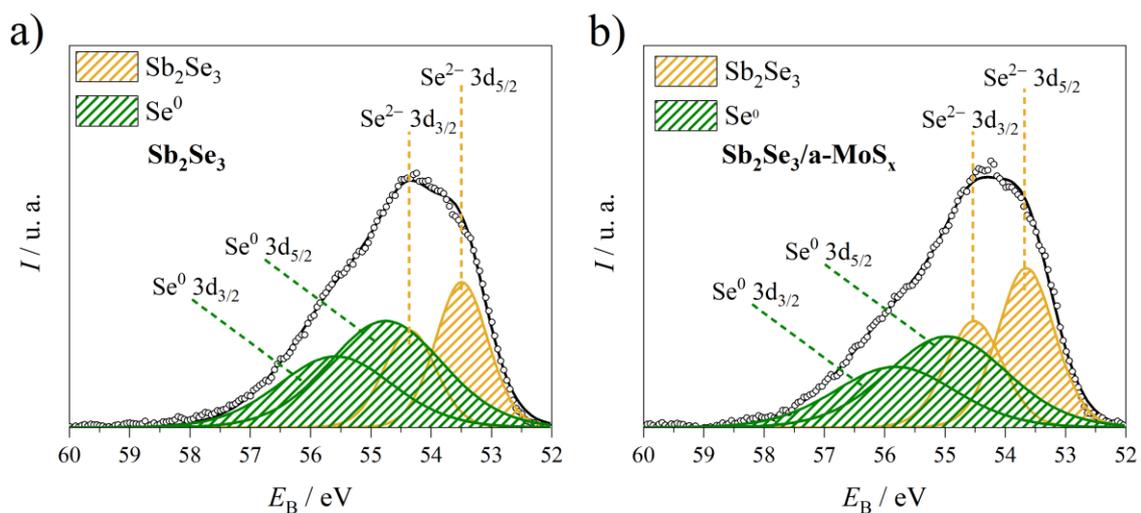


Figura 3.1.6. Espectro de XPS para Se 3d dos filmes a) Sb_2Se_3 e b) $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$.

A Figura 3.1.5c mostra o deslocamento dos picos de Sb 3d e O 1s em direção à E_B mais baixa para o filme $Sb_2Se_3/a-MoS_x$. Portanto, a presença de a- MoS_x altera E_F para regiões menos energéticas, comprovando a formação de uma junção $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ mais favorável. Os espectros Mo 3d e S 2s são mostrados na Figura 3.1.5d com E_B entre 224 e 238 eV e separação entre os dubletos de 3,13 eV para Mo 3d¹⁰⁸. Para o espectro de S, foram necessários dois singletos S 2s com estados de oxidação de S^{2-} e S_2^{2-} para um ajuste aceitável dos dados¹¹⁰. A região do Mo pode ser deconvoluída em dois dubletos diferentes, equivalentes aos estados Mo^{4+} e Mo^{6+} de acordo com os mecanismos fornecidos pelas Eqs. 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3. Adicionalmente, a Tabela 6 mostra o percentual de Mo^{4+} e Mo^{6+} calculado na superfície do filme, correspondentes à 87,4% e 12,6%, respectivamente. Esses dados fornecem um forte indicativo de que a eletrodeposição de MoS_2 é favorecida durante a varredura catódica sobre a formação de MoS_3 na varredura anódica (vista anteriormente no voltamograma cíclico)⁸⁸.

A Figura 3.1.7 mostra as curvas de E_g obtidas a partir do gráfico de Tauc em uma faixa de 1,0 a 1,5 eV para o filme Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com um a- MoS_x (os valores individuais para cada filme podem ser vistos inseridos na Figura 3.1.7). Os filmes apresentaram um valor de $E_{g,i}$ de $1,18 \pm 0,01$ eV, mostrando que não houve diferenças entre os valores de E_g do filme de Sb_2Se_3 e aqueles modificados com a- MoS_x . Isso prova que nenhuma mudança optoeletrônica significativa do absorvedor ocorreu durante a deposição do co-catalisador. Quando comparado à literatura, os valores de E_g dos filmes de Sb_2Se_3 se encontram dentro da faixa reportada experimentalmente (1.1 – 1.3 eV^{111,112}).

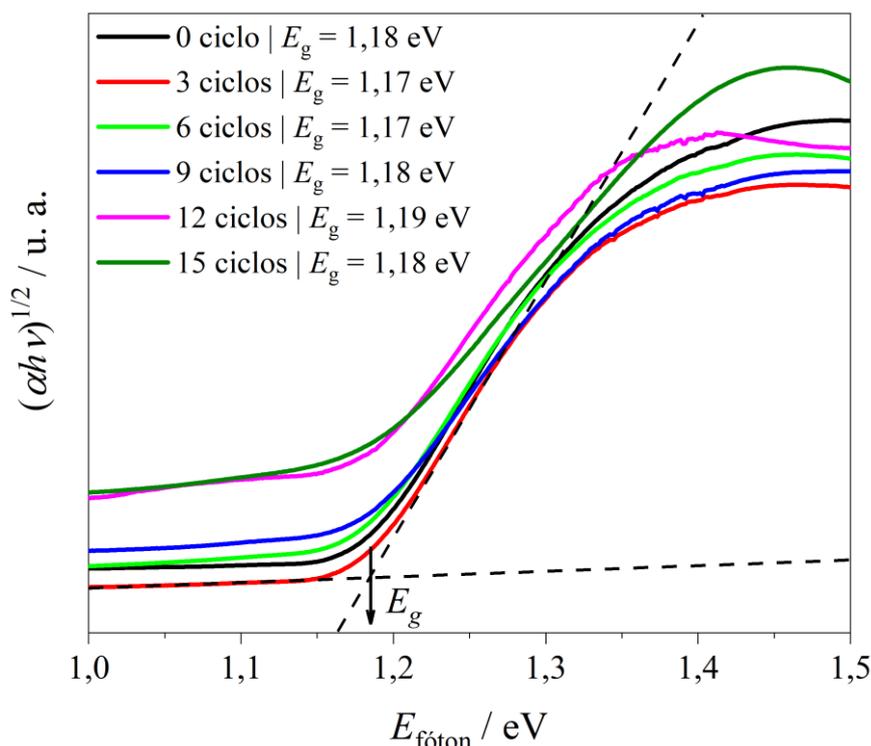


Figura 3.1.7. Extrapolação de Tauc para o filme de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com a-MoS_x .

3.1.3. Caracterização (foto)eletroquímica

Análises de M-S foram feitas para verificar o posicionamento das bandas de energia do Sb_2Se_3 e confirmar se o material é adequado para realização da *HER* via *water splitting* solar. Os gráficos de M-S em diferentes frequências podem ser vistos na Figura 3.1.8a com seus respectivos E_{fb} inseridos nos gráficos.

Pode ser notado que não houve dispersões significativas nas frequências analisadas e nos potenciais aplicados, garantindo uma boa qualidade da medida. Além disso, a inclinação de todas as curvas para o filme Sb_2Se_3 (0 ciclo) foi negativa, indicando um semiconductor cuja condutividade é do tipo-p. Apesar das inclinações dos gráfico de M-S convergirem para um mesmo valor de E_{fb} , as inclinações diferem drasticamente, podendo levar a valores equivocados de N_A . Isso acontece devido à presença de irregularidade na estrutura de superfície e/ou estados de superfície que

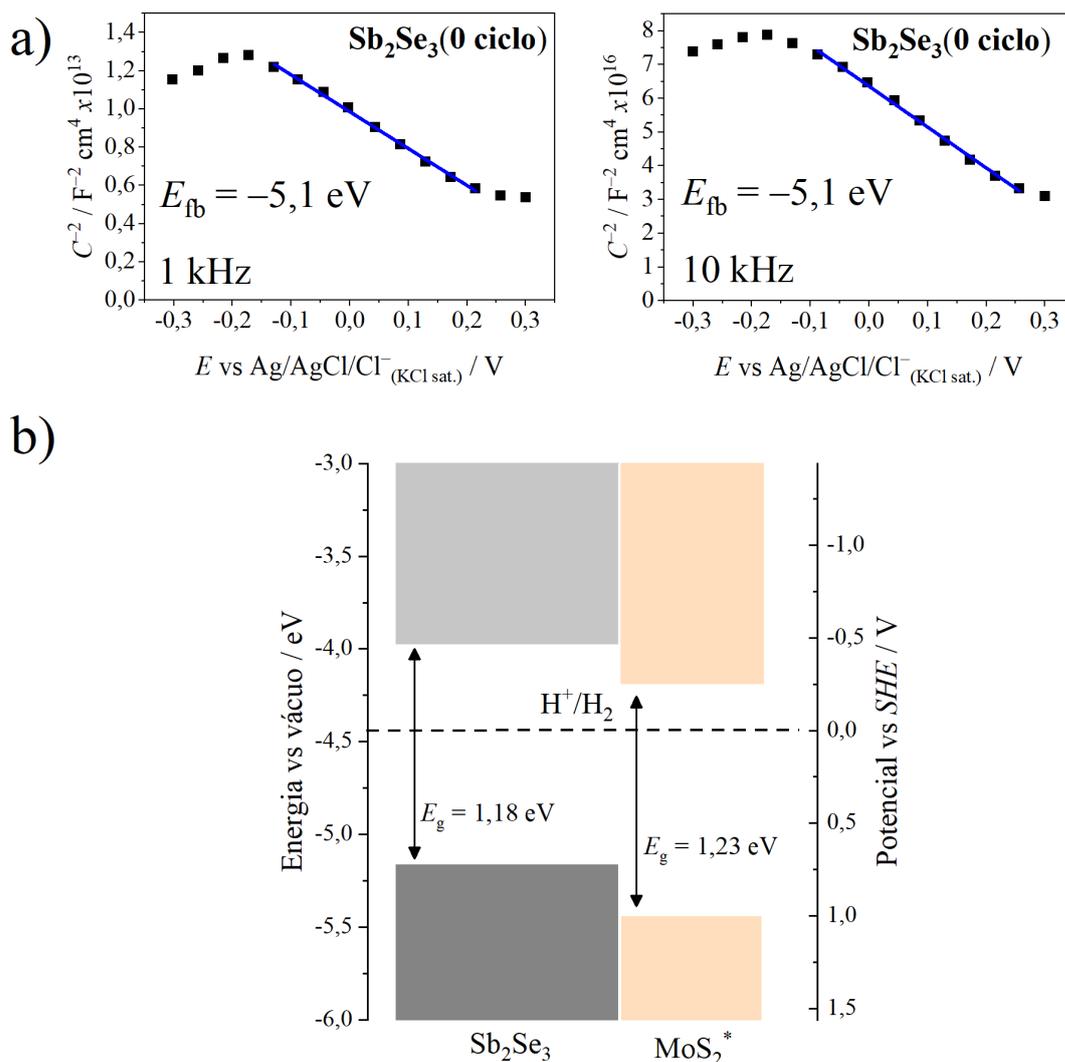


Figura 3.1.8. a) Gráficos de M-S para Sb_2Se_3 feitos em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e aplicando uma excitação senoidal de $0,01 \text{ V}_{\text{rms}}$ com frequência de 1 e 10 kHz. b) Representação esquemática da posição das banda de energia para Sb_2Se_3 e MoS_2 *bulk* (*dados teóricos obtidos da referência ¹¹⁴).

conduzem a uma elevada capacitância (fenômeno chamado relaxação dielétrica) ¹¹³. No entanto, como relatado por Chen e colaboradores (2013) ³⁸, ainda assim é possível obter valores confiáveis e reprodutíveis de E_{fb} , levando a crer que os dados mostrados na Figura 3.1.8 são autênticos.

Um valor teórico de MoS_2 *bulk* ¹¹⁴ foi adicionado ao esquema na Figura 3.1.8b para comparar sua proximidade com o posicionamento da banda do absorvedor. No filme de Sb_2Se_3 , a energia da BC é mais energética

do que o potencial termodinâmico de redução do hidrogênio em pH 0 ($-4,44 \text{ eV} \pm 0,02$)³³. Isso significa que ao estar em contato com o eletrólito as bandas de energias do semicondutor se desdobrarão para valores ainda mais energéticos para equiparar a E_F com o $\tilde{\mu}_e$ do par redox em solução. Em outras palavras, esse desdobramento de banda o tornará um fotocátodo adequado para a *HER*.

Todas as medidas *PEC* para os experimentos a seguir foram realizadas em uma solução eletrolítica de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH ~ 0). Os valores de j_{ph} foram obtidos por *LSV* no claro e no escuro em uma faixa entre o potencial de circuito aberto a 200 mV mais negativo do que o potencial termodinâmico do hidrogênio (ou seja, de $\sim 0,4$ a $-0,2 \text{ V}_{\text{RHE}}$). As varreduras lineares dos filmes de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com a- MoS_x podem ser vistas nas Figuras 3.1.9a – 3.1.9e, enquanto os valores médios das j_{ph} obtidos em $-0,2 \text{ V}_{\text{RHE}}$ para todos os filmes podem ser vistos na Figura 3.1.9f. Observa-se que todos os filmes modificados com a- MoS_x possuem valores de j_{ph} maiores que o filme Sb_2Se_3 (0 ciclo) devido sua melhor atividade eletrocatalítica para *HER*¹¹⁵. Sabe-se que o uso de eletrocatalisadores como MoS_x reduz a energia de ativação para *HER* e facilita a transferência de carga na interface semicondutor|eletrólito^{116,117}. No entanto, uma vez que a camada de a- MoS_x depositada se torna mais espessa à medida que o número de ciclos de deposição aumenta, os valores de j_{ph} diminuem. Este efeito surge devido à absorção parasítica de luz a partir da presença excessiva do co-catalisador, resultando num maior recobrimento do material absorvedor (Sb_2Se_3) por outro não-fotoativo (a- MoS_x).

Para reforçar essa suposição, um aumento nos valores de α é observado na Figura 3.1.7 em regiões próximas ao infravermelho à medida que o número de ciclos de deposição aumenta. Isso indica que uma maior

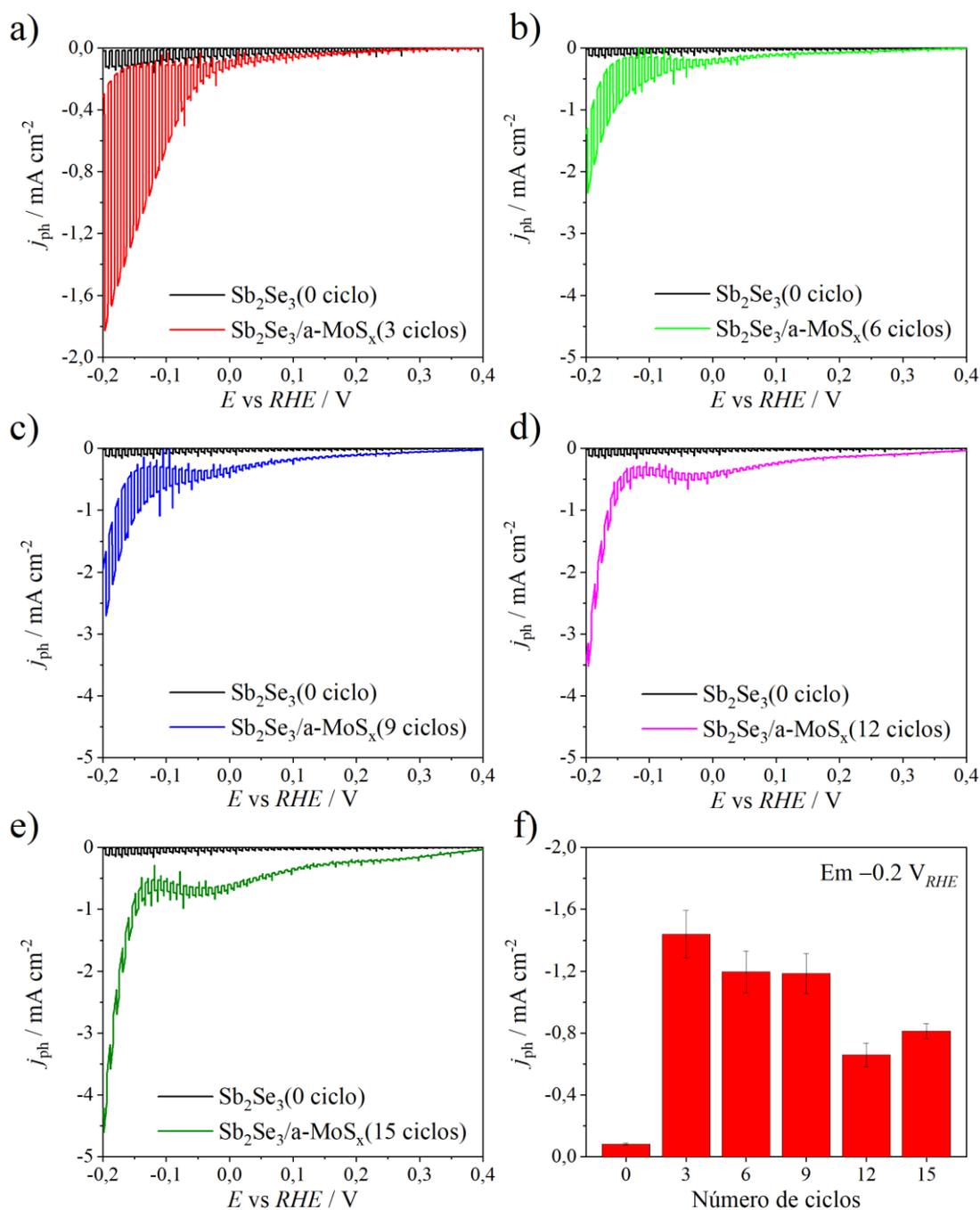


Figura 3.1.9. a–e) LSV sob incidência de luz pulsada em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} para os filmes de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com a- MoS_x . f) Valor médio de j_{ph} em $-0,2 V_{RHE}$ de todos os filmes.

quantidade de a- MoS_x permite maior efeito de absorção parasítica de luz. Apesar de que a presença de a- MoS_x depositado com 3 a 9 ciclos tenha permitido apenas uma pequena alteração nos valores de α , para 12 e 15 ciclos

de deposição a absorção é intensificada. Assim, o maior valor médio de j_{ph} foi obtido para o filme $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 ciclos), exibindo $-1,4 \text{ mA cm}^{-2}$ em $-0,2 \text{ V}_{RHE}$.

Para garantir que a tendência observada na Figura 3.1.9f está de acordo com a hipótese proposta, foi fabricado um filme de $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (1 ciclo) e verificado seu desempenho *PEC*. Um aumento significativo de j_{ph} foi observado para o filme $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (1 ciclo) em comparação com o filme $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 ciclos), exibindo um valor de $-5,7 \text{ mA cm}^{-2}$ em 0 V_{RHE} (Figura 3.1.10a). Isso representa uma $j_{ph} \sim 70$ vezes maior que o filme não modificado e pode indicar que camadas mais finas de um $a-MoS_x$

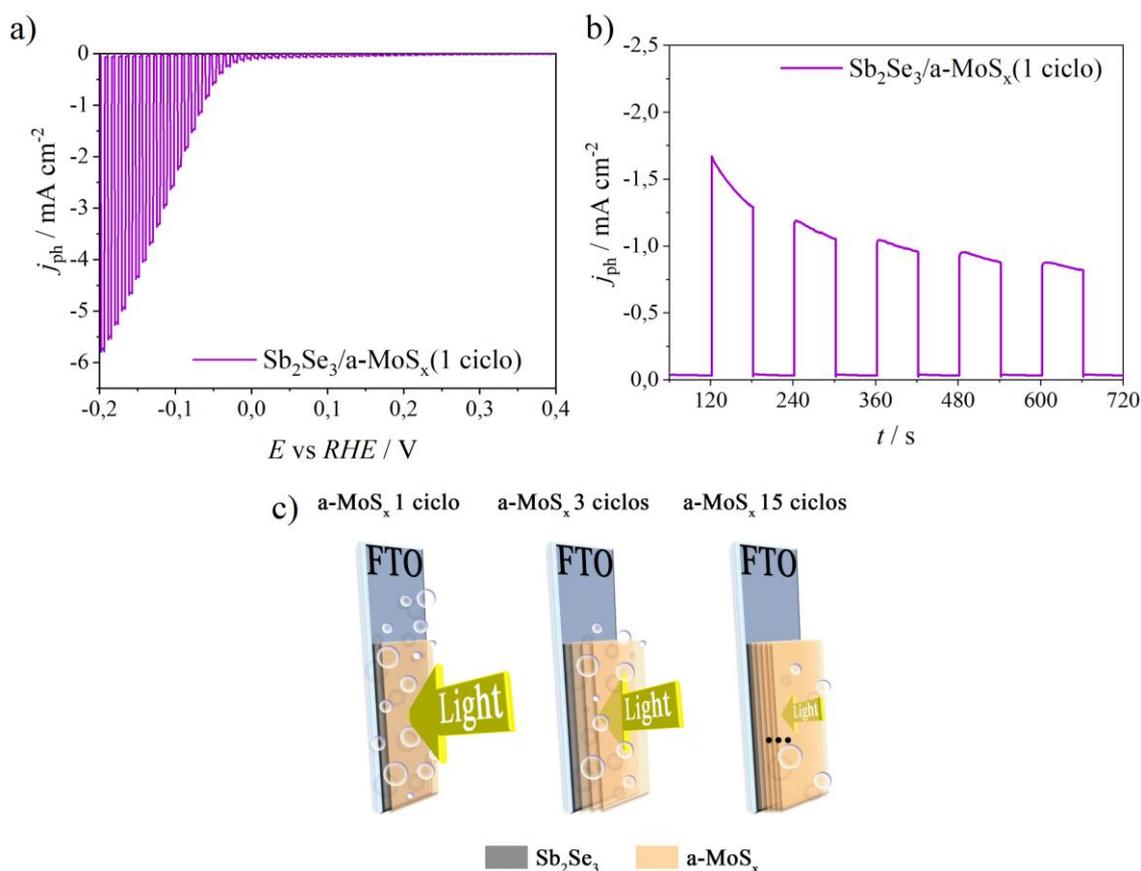


Figura 3.1.10. a) LSV sob incidência de luz pulsada em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e b) cronoamperometria com $E = -0,2 \text{ V}_{RHE}$ e pulsos de 60 s no claro e no escuro para filme de $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (ciclo 1). c) Representação esquemática para diferentes ciclos de deposição de $a-MoS_x$ sobre Sb_2Se_3 para *HER*.

permitem que mais luz atinja o Sb_2Se_3 e gere mais pares elétron/buracos para *water splitting*. No entanto, a maior quantidade de Sb_2Se_3 exposto ao eletrólito tornou o filme mais suscetível à fotocorrosão e diminuiu drasticamente j_{ph} para valores abaixo daquele presente no filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 ciclos) (Figura 3.1.10b). Uma representação esquemática pode ser vista na Figura 3.1.10c para demonstrar a tendência de j_{ph} observada nos filmes obtidos a partir de 1, 3 e 15 ciclos de deposição do co-catalisador.

3.1.4. Análise dos mecanismos de transferências de cargas

Interessante notar que os valores de j_{ph} em 0 V_{RHE} para o filme Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com a-MoS_x não se diferem significativamente, exigindo um sobrepotencial para ter um valor de j_{ph} considerável. Dessa forma, os fenômenos de interface foram verificados por *PEIS* para analisar a resistência à transferência de carga de cada um dos mecanismos presentes no sistema.

As Figuras 3.1.11a e 3.1.11b mostram os gráficos de Nyquist para os filmes Sb_2Se_3 (0 ciclo) e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 ciclos), respectivamente, onde dois semicírculos puderam ser ajustados para minimizar o erros envolvidos. Nas Figuras 3.1.11c e 3.1.11d o diagrama de Bode mostrou que o domínio das frequências é composto por dois processos independentes com constantes de tempo muito próximas. Assim, inferiu-se que o circuito equivalente para os filmes é composto por dois circuitos conectados em série, representados pelo modelo de resistor-elemento de fase constante (*R-CPE*, do inglês *constant phase element*, Figura 3.1.11e). O circuito ainda conta com a presença da resistência ôhmica da solução indicada por R_1 .

Para o modelo analítico de semicondutores aplicados à *water splitting* solar, um circuito equivalente pode ser ajustado com o auxílio do *software ZView v3.1c* para descrever o comportamento da cinética interfacial

dos filmes. O semicírculo nas frequências altas ($R2$ e $CPE2$) pode representar a transferência de carga através dos estados de superfície (t_{SS}), enquanto o último semicírculo em baixas frequências (correspondente a $R3$ e $CPE3$) está relacionado à transferência de carga da BC diretamente para o eletrólito (t_{BC})^{88,118,119}. Uma representação esquemática pode ser vista na Figura 3.1.11f para facilitar o entendimento dessa discussão, onde os dois mecanismos são representados por setas vermelhas.

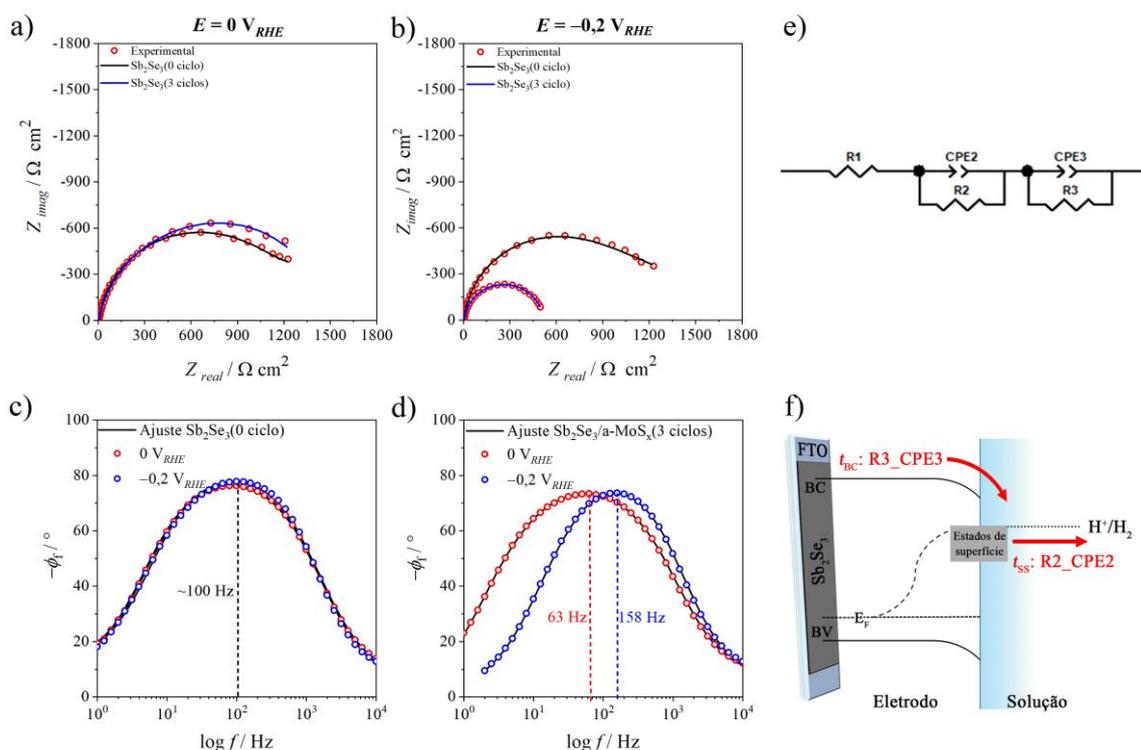


Figura 3.1.11. Espectros de $PEIS$ para filmes de Sb_2Se_3 (0 ciclo) e $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 ciclos) em a) $0 V_{RHE}$ e b) $-0,2 V_{RHE}$, respectivamente. c) e d) Diagrama de Bode correspondentes aos espectros a) e b), respectivamente. e) Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos espectros de $PEIS$. f) Representação esquemática dos diferentes processos de transferência de carga na interface semiconductor|eletrólito.

Para a análise quantitativa do modelo, os valores de R e CPE estão resumidos na Tabela 7 (os erros atribuídos a cada elemento foram abaixo de 10% e o valor de χ^2 é menor do que 1×10^{-3}). Em todos os casos, a

resistência do eletrólito apresentou baixos valores em $R1$. Em relação à resistência à transferência de carga do processo t_{SS} , os filmes de $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ apresentam uma redução de $R2$ quando comparados àqueles na ausência do co-catalisador. Como os estados de superfície podem acumular cargas temporariamente ¹²⁰ no filme de Sb_2Se_3 , os portadores minoritários que atingem os estados de superfície permanecem presos e podem se recombinar ou retornar aos seus estados de energia iniciais. De fato, esse fenômeno de recombinação é observado no perfil de transiente de fotocorrente da Figura 3.1.12a (ou 3.1.12b em menor escala) para o filme $Sb_2Se_3(0$ ciclo).

Tabela 7. Valores de R e CPE com base na configuração do circuito equivalente análogo.

Amostra	$R1$ / Ω cm ²	$CPE2$ / $\mu F s^{n-1} cm^{-2}$	$R2$ / $k\Omega$ cm ²	$CPE3$ / $\mu F s^{n-1} cm^{-2}$	$R3$ / $k\Omega$ cm ²
Sb_2Se_3					
0 V_{RHE}	4,6	17,2	1,4	448,0	0,5
-0,2 V_{RHE}	4,5	15,8	1,4	217,0	0,5
$Sb_2Se_3/a-MoS_x$					
0 V_{RHE}	4,4	31,2	0,8	48,7	0,6
-0,2 V_{RHE}	4,3	14,0	0,4	34,5	0,1

De acordo com Peter, L. em seu trabalho sobre *Dynamic aspects of the semiconductor/electrolyte interface in photoelectrochemistry* (1990) ¹²¹, o decaimento exponencial observado segundos após a iluminação do semiconductor é devido às recombinações ocorridas nos estados de superfície. Portadores minoritários presos nesses estados capturam os portadores majoritários e se recombinam até atingirem um estado estacionário. Portanto, para o filme Sb_2Se_3 , o perfil de decaimento visto quando o absorvedor é iluminado pode ser associado à essas recombinações. Para os filmes de $Sb_2Se_3/a-MoS_x$, contanto que os estados de superfícies

estejam posicionados próximos ao potencial termodinâmico para redução do hidrogênio, a presença de co-catalisador pode ter levado a uma diminuição dessas recombinação na superfície do Sb_2Se_3 . Isso significa que houve uma promoção da transferência de carga dos estados de superfície para a solução na presença de $\alpha\text{-MoS}_x$ (diminuição no valor de $R2$). Assim, a recombinação é minimizada e o perfil de transiente de fotocorrente perde seu decaimento quando iluminado. Para facilitar o entendimento do processo, o perfil de pulso de transiente comparando a recombinação do filme Sb_2Se_3 e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\alpha\text{-MoS}_x$ é mostrado na Figura 3.1.12c.

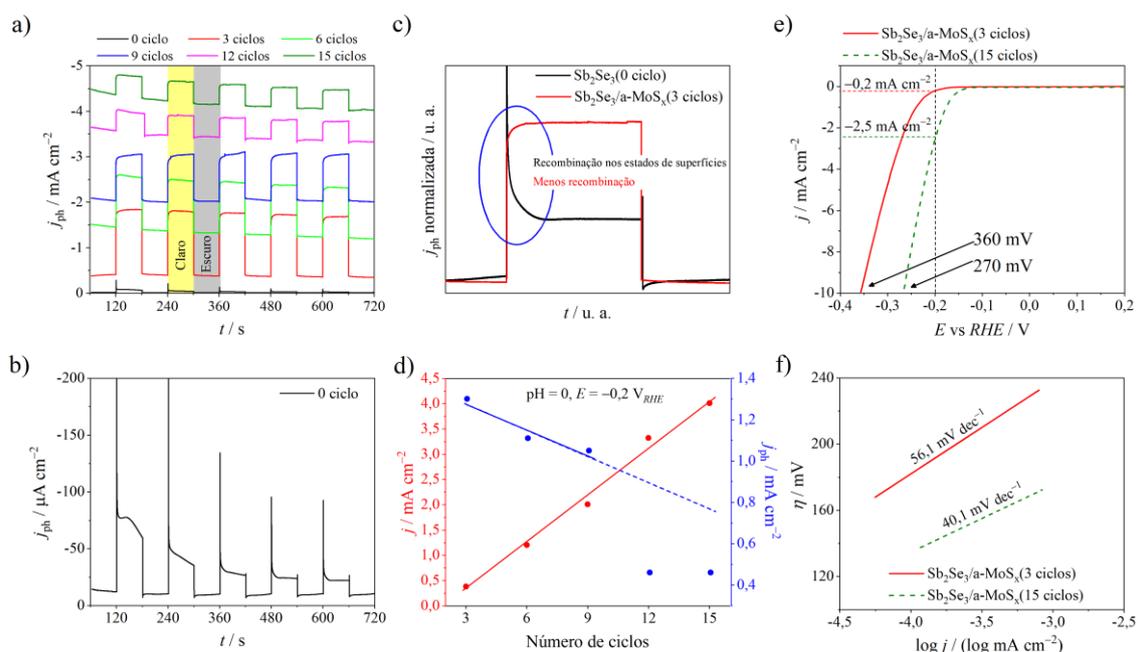


Figura 3.1.12. a) Cronoamperometria dos filmes Sb_2Se_3 (0 ciclo) e aqueles modificados com $\alpha\text{-MoS}_x$ em $E = -0,2 \text{ V}_{RHE}$. b) Escala reajustada para o filme Sb_2Se_3 (0 ciclo). c) Análise de decaimento de um pulso do transiente de fotocorrente. d) Valores de j e j_{ph} do último pulso de transiente de fotocorrente. e) Curvas de polarização no escuro e f) gráfico de Tafel para $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\alpha\text{-MoS}_x$ (3 e 15 ciclos) em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $\nu = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Ao avaliar os valores de $R3$ (relacionados à t_{BC}), a diminuição da resistência à transferência de carga também está relacionada ao efeito

catalítico da camada de a-MoS_x. Nota-se que a $-0,2 V_{RHE}$ a resistência é drasticamente diminuída para o filme Sb₂Se₃/a-MoS_x. Este efeito observado pode ser devido ao a-MoS_x estar em seu estado mais ativado, ou seja, com o sobrepotencial necessário para realizar efetivamente a transferências de carga a partir da BC e, por consequência, a *HER*. Este efeito também pode estar associado à desativação da recombinação dos estados de superfície neste potencial, o que faz com que o valor de j_{ph} aumente abruptamente^{122,123}. Este comportamento está de acordo com o valor de j_{ph} observado nestes filmes em $-0,2 V_{RHE}$, indicando seu valor mais alto. Embora o valor da j_{ph} líquido esteja relacionado a todos os processos de transferência de carga na interface semicondutor|eletrólito, o dobramento da BC para regiões mais energéticas parece ser um fator crucial para j_{ph} na presença do co-catalisador. Como também relatado por Tan e colaboradores (2018), a-MoS_x precisa de um alto sobrepotencial para extrair os elétrons foto gerados na interface e permitir uma transferência de carga eficiente para *HER*⁸⁸.

Em complemento, a Figura 13.1.12a mostra como os filmes se comportam em um curto período sob um potencial constante ($-0,2 V_{RHE}$) e pulsos de 60 s no claro e no escuro. Devido à impossibilidade de visualizar o perfil cronoamperométrico do filme Sb₂Se₃(0 ciclo), a Figura 3.1.12b apresenta este filme em uma escala menor. Devido ao efeito eletrocatalítico do a-MoS_x, um valor de densidade de corrente no escuro (j) cada vez maior foi atingido conforme o número de ciclos de deposição aumentou. Isso pode ser observado graficamente a partir do comportamento linear dos valores de j (último pulso) dos filmes de Sb₂Se₃/a-MoS_x à medida que o número de ciclos de deposição de a-MoS_x aumenta (Figura 3.1.12d). Por outro lado, os valores de j_{ph} não diminuíram linearmente com o aumento do número de ciclos, i.e., uma diminuição abrupta ocorreu entre 9 e 12 ciclos. Este fenômeno faz acreditar que o efeito de absorção de luz parasita não é a única

causa da redução de j_{ph} à medida que a camada de a-MoS_x se torna mais espessa. Um filme de co-catalisador espesso pode introduzir defeitos de interface que contribuem para a diminuição de seu desempenho, concorrendo negativamente com os benefícios catalíticos ¹²⁴.

Curvas de polarização e de Tafel foram obtidas por meio da Eq. 3.1.4 ¹²⁵ para confirmar o aumento da atividade eletrocatalítica no escuro entre os filmes de Sb₂Se₃/a-MoS_x obtidos a partir de 3 e 15 ciclos de deposição (Figuras 3.1.12e e 3.1.12f). Foi observado um aumento considerável nos valores de j entre os dois filmes (aproximadamente $-0,2$ e $-2,5$ mA cm⁻², respectivamente) em $-0,2$ V_{RHE}. O revestimento com a-MoS_x(15 ciclos) permitiu que a reação iniciasse em um potencial ~ 50 mV mais positivo do que um filme a-MoS_x(3 ciclos), implicando em uma maior atividade eletrocatalítica para HER. η em -10 mA cm⁻² (sem compensação de iR) também revelou uma redução de ~ 90 mV para o filme com os maiores ciclos de deposição. Adicionalmente, um menor valor do parâmetro b de Tafel revelou que menos energia é gasta para a carga ser transferida na interface do filme a-MoS_x(15 ciclos), provavelmente atribuído ao aumento de sítios ativos na superfície do a-MoS_x.

$$\eta = a + b \log(j) \quad (3.1.4)$$

onde:

a é o intercepto da curva de Tafel;

b é a inclinação da curva de Tafel;

j é a densidade de corrente;

Obs.: As demais grandezas se mantêm como já mencionado.

3.1.5. Estabilidade dos filmes de $Sb_2Se_3/a-MoS_x$

Diferentemente do Sb_2Se_3 (0 ciclo), a presença do co-catalisador inibiu a fotocorrosão do filme, i.e., um problema recorrente em trabalhos que utilizam fotocátodos baseados em Sb_2Se_3 . Ao contrário dos processos de recombinação vistos a partir do decaimento da j_{ph} em cada pulso (quando iluminado), a fotocorrosão pode ser observada na instabilidade desta corrente por um determinado período. A j_{ph} para os filmes de $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ permanece mais estável em praticamente todos os pulsos durante a iluminação (Figura 3.1.12a), enquanto o efeito da fotocorrosão no filme Sb_2Se_3 (0 ciclo) é perceptível na Figura 3.1.12b. Isso implica que a presença de $a-MoS_x$ também foi essencial para a inibição dos indesejados processos fotocorrosivos.

Para verificar a estabilidade dos filmes de $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ frente à fotocorrosão do meio sob um estresse de potencial, 300 ciclos voltamétricos entre $-0,2$ e $0,5 V_{RHE}$ foram realizados sob iluminação no mesmo eletrólito usado nas medidas de j_{ph} (Figura 3.1.13). Após esse estresse de potencial, os filmes foram novamente submetidos às medida de transientes de fotocorrente conforme descrito anteriormente e podem ser conferidos nas

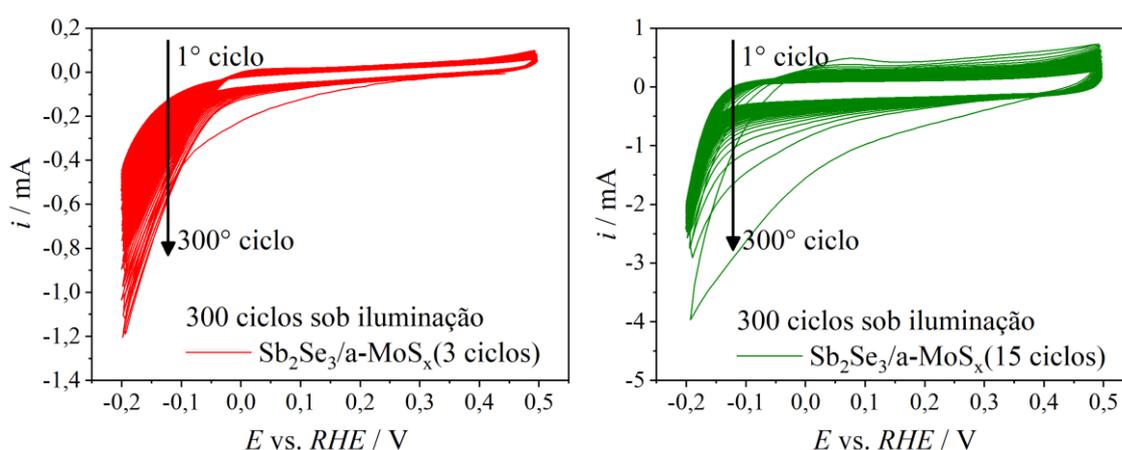


Figura 3.1.13. Voltamogramas cíclicos do filme $Sb_2Se_3/a-MoS_x$ (3 e 15 ciclos) realizados sob iluminação constante (100 mW cm^{-2}) em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Figuras 3.1.14a e 3.1.14b. Para o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 ciclos), há uma diminuição notável de $\sim 70\%$ no valor de j_{ph} e isso pode ser atribuído à fotocorrosão das regiões expostas de Sb_2Se_3 . Para o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (15 ciclos), um maior recobrimento com a- MoS_x permitiu atenuar a fotocorrosão do Sb_2Se_3 nestas condições. Interessantemente, apesar da corrente no escuro para o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (15 ciclos) tenha diminuído $\sim 34\%$, sua j_{ph} apresentou um ligeiro aumento.

De acordo com os estudos de Ting e colaboradores (2016), com base em medidas de frequência de rotatividade (do inglês *turnover*

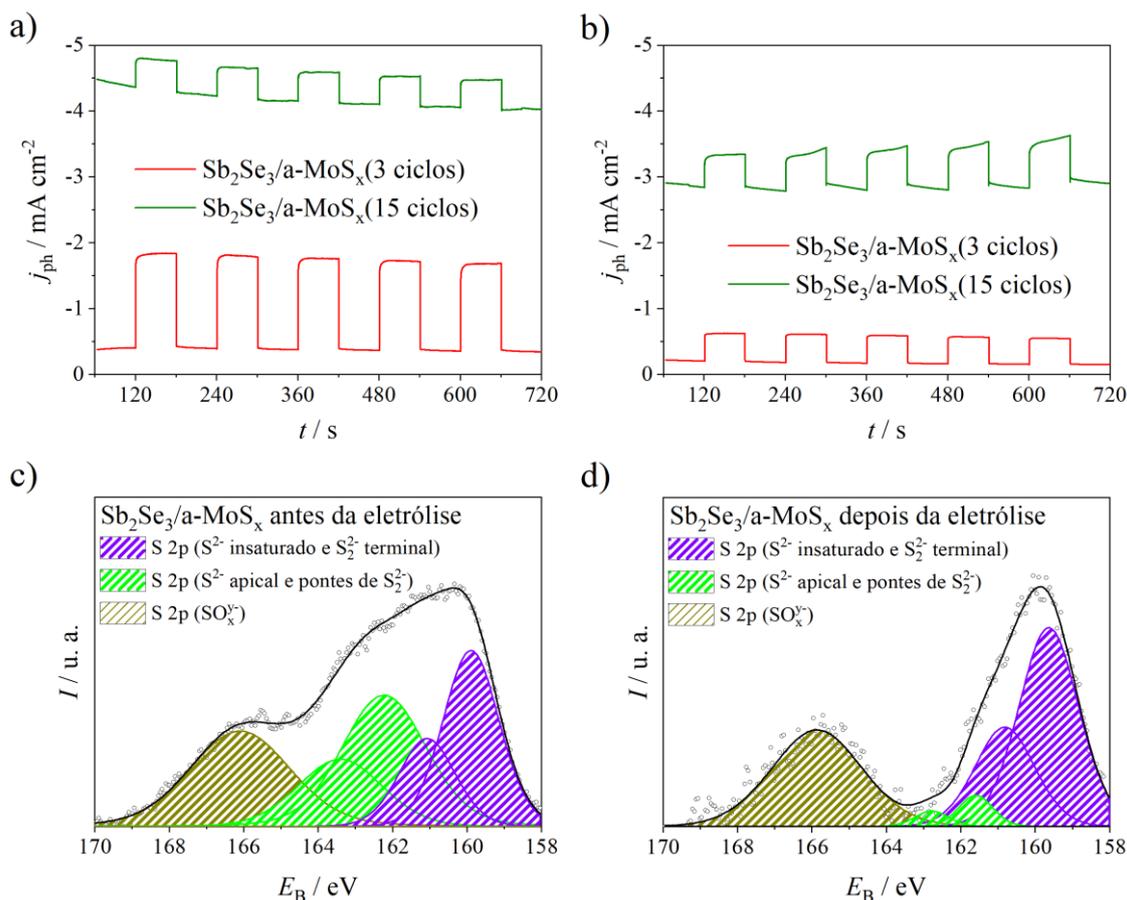


Figura 3.1.14. Transientes de j_{ph} a) antes e b) após o estresse de potencial para os filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 e 15 ciclos) aplicando $-0,2 \text{ V}_{\text{RHE}}$ e pulsos de 60 s no claro e no escuro. Espectros de XPS para S 2p do filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 ciclos) c) antes e d) após a polarização iluminada.

frequency, TOF) e *DFT*¹¹⁵, pontes de S_2^{2-} presentes no a-MoS_x fornecem sítios mais ativos para *HER* do que outros átomos de S pertencentes à sua estrutura amorfa, tais como S^{2-} insaturado, S_2^{2-} terminal e S^{2-} apical. No entanto, as ligações S-S pertencentes às pontes de S_2^{2-} podem quebrar mais facilmente após a adsorção de átomos de hidrogênio e levar à diminuição do efeito eletrocatalítico do a-MoS_x. Para confirmar essa hipótese, espectros de *XPS* do filme Sb₂Se₃/a-MoS_x(3 ciclos) foram realizados antes e após a eletrólise da mesma forma que aqueles relatados anteriormente (Figuras 3.1.14c e 3.1.14d). Dessa vez, estão presentes dubletos S 2p separados por 1,18 eV¹⁰⁸ e um pico amplo correspondente às espécies SO_x^{y-}¹²⁶. O efeito foi confirmado pela diminuição do dubleto em 162,3 eV da Figura 3.1.14d da região do espectro de S 2p após a eletrólise. Além disso, uma maior cobertura com a-MoS_x no filme Sb₂Se₃/a-MoS_x(15 ciclos) permitiu um efeito mais intensificado desse fenômeno do que no filme Sb₂Se₃/a-MoS_x(3 ciclos).

O aumento repentino de j_{ph} visto no filme Sb₂Se₃/a-MoS_x (15 ciclos) na Figura 3.1.14b também pode estar associado à oxidação do próprio filme de a-MoS_x durante o estresse potencial na varredura anódica, uma vez que a ligação Mo-S (S^{2-} insaturada e S_2^{2-} terminal) tem baixa E_B e, portanto, facilmente oxidada¹¹⁵. Como já relatado por outros autores, óxidos de molibdênio possuem condutividade do tipo-n e facilitam a separação das cargas fotogeradas através da junção p-n, levando a um aumento da j_{ph} ^{127,128}. No entanto, torna-se difícil distinguir com precisão os espectros de *XPS* entre as ligações Mo-S e Mo-O. A diminuição do recobrimento do absorvedor por a-MoS_x é outro fator que pode estar envolvido: uma vez que o MoO₃ (e outras espécies oxidadas) é solúvel em meio fortemente ácido¹²⁹, parte da camada do co-catalisador pode ter sido dissolvida durante a fotoeletrólise.

Por fim, filmes de Sb₂Se₃ e Sb₂Se₃/a-MoS_x também foram submetidos a testes de estabilidade por 1 h aplicando $-0,2 V_{RHE}$ sob

iluminação constante e com pulsos de 30 s a cada 20 min de experimento (Figura 5.1.15).

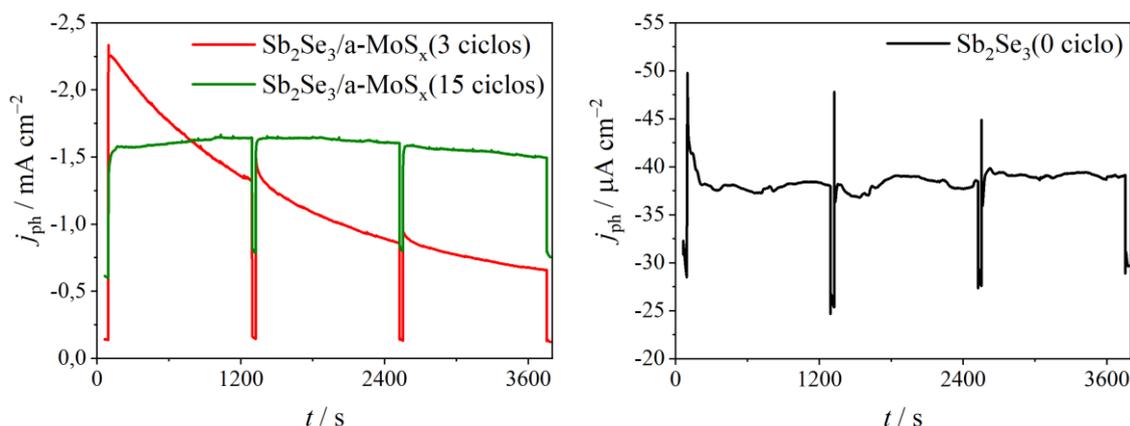


Figura 3.1.15. Teste de estabilidade durante 1 h aplicando $-0,2 \text{ V}_{RHE}$ sob iluminação constante e pulsos de 30 s a cada 20 min de experimento para a) $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 e 15 ciclos) e b) Sb_2Se_3 (0 ciclo).

Observou-se que durante um período prolongado de iluminação o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 ciclos) foi instável e j_{ph} caiu 74,5% após 1 h de experimento. No entanto, o mesmo não aconteceu com o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (15 ciclos), embora sua j_{ph} tenha sido inicialmente menor do que o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 ciclos). Em outras palavras, para o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (3 ciclos) existe uma competição entre um elevado valor de j_{ph} e a fotocorrosão do filme de Sb_2Se_3 exposto ao meio eletrolítico. Apesar dos valores de j_{ph} serem um parâmetro comparativo na avaliação de sistemas para *water splitting* solar, a estabilidade é uma medida importante para mostrar a viabilidade a longo prazo desses filmes. Nos dois testes de estabilidade em que o sistema $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ foi submetido (voltametria cíclica e cronoamperometria) foi possível observar claramente a influência do número de ciclos de deposição de a-MoS_x. O filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ (15 ciclos) provou ser um sistema com fotocorrente considerável e boa

estabilidade, levando a acreditar que esses filmes depositados eletroquimicamente são uma boa escolha para *water splitting* solar.

3.1.6. Conclusões

Em resumo, filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ foram obtidos inteiramente por deposição eletroquímica e verificados os efeitos do número de ciclos de deposição de a-MoS_x sobre Sb_2Se_3 em termos da fotoresposta na *HER*, transferência de carga e estabilidade. À medida que o número de ciclos de deposição de a-MoS_x aumentou, os valores de j_{ph} diminuíram devido o bloqueio da luz do absorvedor por um material não-fotoativo. Os filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{a-MoS}_x$ apresentaram um excelente resultado *PEC*, variando j_{ph} entre $-0,6$ a $-5,7 \text{ mA cm}^{-2}$ em H_2SO_4 1 mol L^{-1} e em $-0,2 \text{ V}_{\text{RHE}}$. Isso significa um aumento entre 8 e 70 vezes maior do que os valores de j_{ph} para o filme Sb_2Se_3 (0 ciclo). A análise de *PEIS* e o decaimento do pulso transiente mostraram que há uma redução na recombinação de portadores nos estados de superfície do Sb_2Se_3 na presença de a-MoS_x , o que pode ter contribuído para seus altos valores de j_{ph} e minimizado os efeitos da fotocorrosão. No entanto, a eletrólise favoreceu à quebra das ligações S-S responsáveis pelo efeito eletrocatalítico do a-MoS_x na *HER* durante o teste de estabilidade.

3.2. *FTO/Sb₂Se₃/Pt*

3.2.1. *Caracterização física*

Como mencionado anteriormente, filmes de Sb₂Se₃ obtidos por eletrodeposição potencioestática em eletrólito de Na₂SO₄/H₂SO₄ – pH 2 têm a forma de aglomerados globulares de diferentes tamanhos ⁷⁴. Isso foi confirmado mais uma vez pelas imagens de MEV da superfície do filme de Sb₂Se₃ na ausência de Pt (Figura 3.2.1a). Após a eletrodeposição de Pt (Sb₂Se₃/Pt(ED), Figura 3.2.1a), pequenas partículas de ~100 nm apareceram sobre os aglomerados de Sb₂Se₃ atribuídas ao crescimento das nanopartículas de Pt sobre o absorvedor. No entanto, quando as mesmas condições de deposição foram utilizadas na presença de luz (Sb₂Se₃/Pt(FED)), ocorreu um recobrimento substancial do filme de Sb₂Se₃ pelas nanopartículas de Pt, indicando uma alteração na cinética de deposição quando o absorvedor é iluminado. Além disso, o crescimento da Pt foi uniforme em ambos os métodos de deposição e, portanto, as características mencionadas foram observadas em toda a extensão dos filmes, conforme mostrado na Figura 3.2.1b.

Para comparação, as Figuras 3.2.1c e 3.2.1d mostram os perfis de deposição de Pt com os valores médios da carga de deposição por 10 min, calculados pela integração de cada curva. Um valor de 3,5 mC cm⁻² ±1,3 foi obtido para Sb₂Se₃/Pt(ED), enquanto que um valor de 59,0 mC cm⁻² ±13,5 foi encontrado para o filme Sb₂Se₃/Pt(FED), ou seja, uma carga ~16 vezes maior para o filme iluminado. Este fenômeno está associado à fotogeração de elétrons que se dirigem à BC do semiconductor e criam novos sítios na superfície do Sb₂Se₃ para deposição das nanopartículas de Pt.

Esses sítios ativados correspondem à regiões fotoinduzidas geradas na superfície do semiconductor que proporcionam uma separação

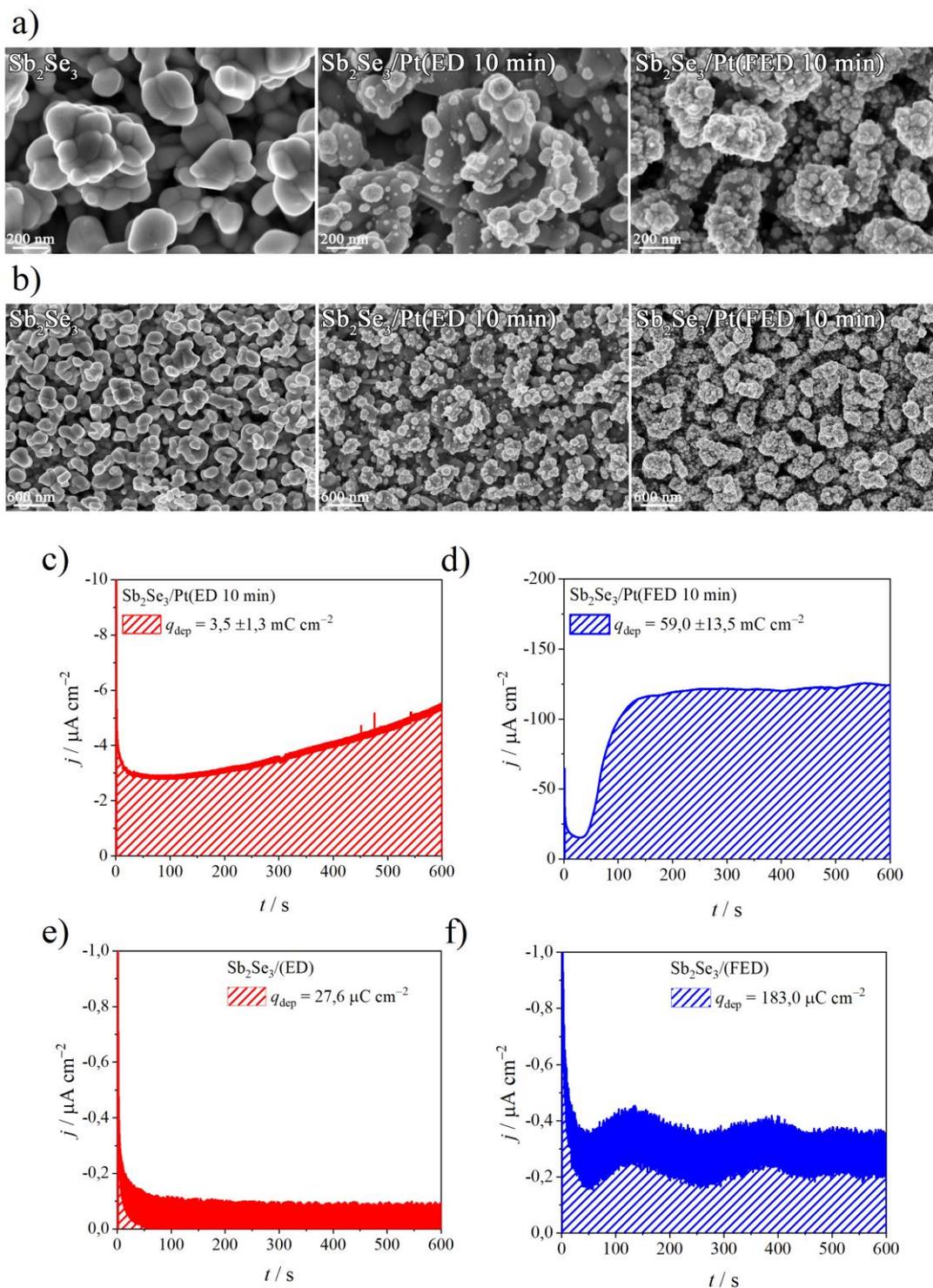
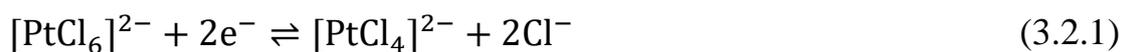


Figura 3.2.1. Micrografias obtidas por MEV com a) 150k e b) 50k de ampliação para os filmes Sb_2Se_3 , $Sb_2Se_3/Pt(ED)$ e $Sb_2Se_3/Pt(FED)$. Perfis cronoamperométricos de deposição de Pt sobre Sb_2Se_3 obtidos durante 10 min de c) ED e d) FED. Perfis cronoamperométricos de deposição em eletrólito sem Pt sobre Sb_2Se_3 obtidos durante 10 min de e) ED e f) FED.

mais eficiente dos pares elétron/buracos ¹³⁰. Conseqüentemente, a fotogeração de elétrons ocorre preferencialmente nessas regiões, aumentando a disponibilidade de sítios para depositar as espécies de Pt (mais detalhes serão mostrados adiante) ^{131,132}. Considerando que as espécies de Pt em solução podem ser depositadas de acordo com as reações 3.2.1 e 3.2.2, as quantidades médias de 1,8 e 29,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$ do metal foram obtidas para os filmes $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt(ED)}$ e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt(FED)}$, respectivamente (calculado a partir da equação de Faraday e considerando eficiência faradaica de 100%). Adicionalmente, os experimentos foram repetidos na ausência do íon $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ em solução e resultaram nas cargas de $\sim 0,03$ e $0,18 \mu\text{C cm}^{-2}$ para $\text{Sb}_2\text{Se}_3/(\text{ED})$ e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/(\text{FED})$, respectivamente, as quais foram tratadas como brancos (Figuras 3.2.1e e 3.2.1f, respectivamente).



Outro fato interessante é apontar as diferenças na dependência temporal de j_{ph} para ambos os processos de deposição. A primeira parte da curva está relacionada com a nucleação e difusão superficial dos átomos de Pt, enquanto a última parte está relacionada com a estabilidade da formação do depósito ^{133,134}. Na presença de luz, há um aumento na concentração de elétrons livres na BC e de sítios fotoativados no absorvedor, resultando em mais núcleos formados por unidade de área. O aumento do número de núcleos facilita a deposição de Pt e o crescimento das nanopartículas. Assim, a FED resulta em uma saturação mais precoce da j_{ph} em atingir um valor máximo, indicando que o estado estacionário foi alcançado mais rapidamente e com maior j_{ph} quando comparada à ED.

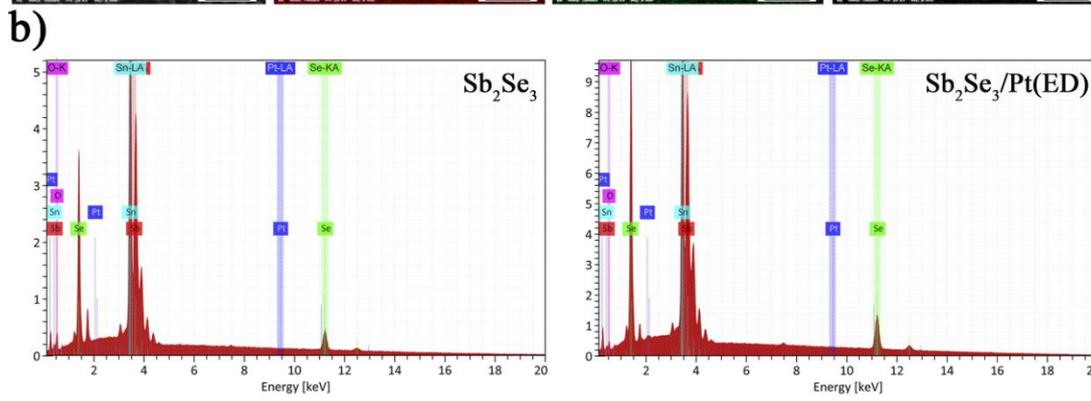
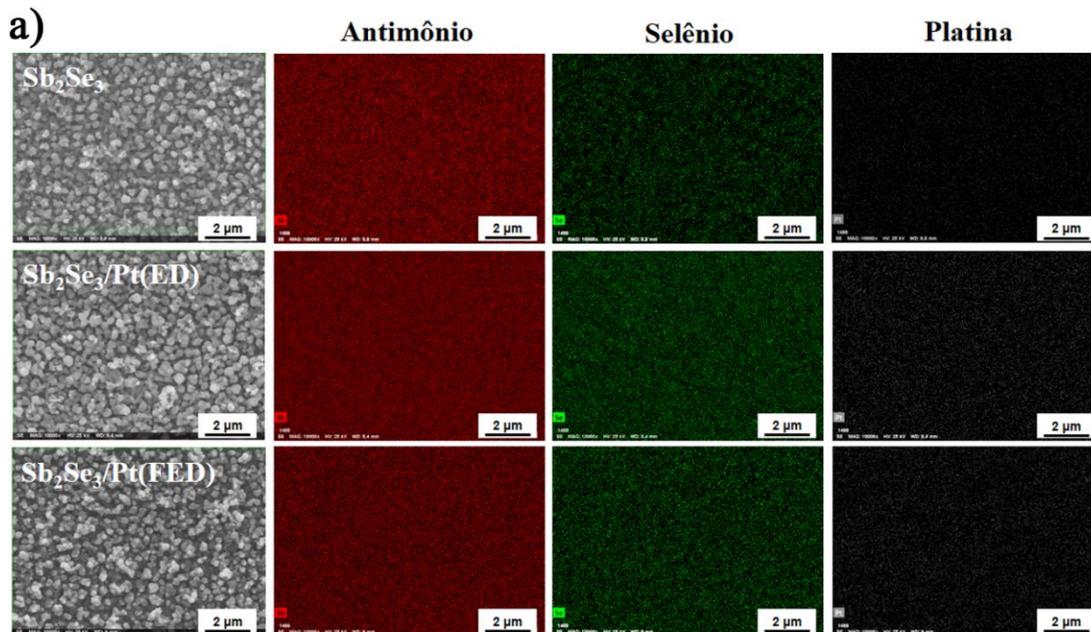
A presença de Pt nos filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{ED})$ e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$ foi investigada por EDX e os resultados mostraram um percentual atômico de 0,2 e 2,1% para $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{ED})$ e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$, respectivamente (Figura 3.2.2a e 3.2.2b). Este aumento de ~11 vezes indica uma maior quantidade de Pt na FED em comparação com a ED para a mesma condição de deposição (-0,1 V durante 10 min).

A fase cristalina do Sb_2Se_3 foi novamente determinada por DRX (Figura 3.2.3a) e está de acordo com o padrão ortorrômbico do Sb_2Se_3 (antimonselita, JCPDF 89-821). Todos os picos da amostra foram indexados sem a presença de nenhuma fase secundária, mostrando a eficiência do método em obter filmes cristalinos. No entanto, a presença de Pt não pode ser confirmada por DRX devido à falta de sensibilidade do equipamento à baixa quantidade depositada do metal.

A presença de Pt foi detectada por espectroscopia Raman, a qual apresentou os principais modos vibracionais de Sb_2Se_3 e Pt nos filmes modificados pelos diferentes métodos de deposição (Figura 3.2.3b). O filme de Sb_2Se_3 apresentou um pico intenso em 191 cm^{-1} e ombros em 120 e 210 cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais A_g da estrutura ortorrômbica do material ^{135,136}. A banda localizada em 120 cm^{-1} corresponde ao dobramento Se-Sb-Se ^{135,137}, enquanto as bandas localizadas em 191 e 210 cm^{-1} são atribuídas ao dobramento Sb-Se-Sb ^{138,139}. Para os filmes $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{ED})$ e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$, dois picos dominantes emergiram em 171 e 204 cm^{-1} . O aparecimento desses picos pode estar associado aos aglomerados de Pt presentes na superfície dos filmes, como visto na Figura 3.2.1. O pico em 171 cm^{-1} corresponde ao modo de alongamento antissimétrico dos átomos de Pt, enquanto o pico em 204 cm^{-1} corresponde ao modo de alongamento simétrico ¹⁴⁰. Os picos de menor intensidade (254 e 450 cm^{-1}) correspondem aos modos vibracionais do Sb_2O_3 que surgem como resultado de sua elevada energia livre de Gibbs e entalpia de reação

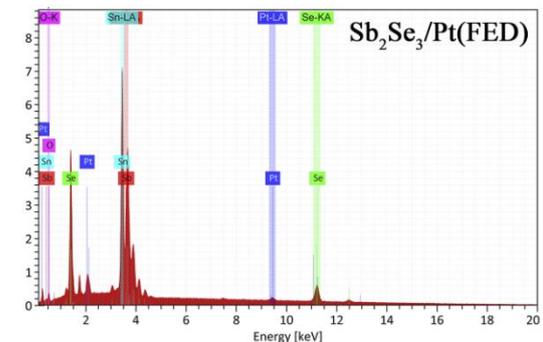
CAPÍTULO 3. RESULTADOS & DISCUSSÕES

molar ¹⁰⁹. Além disso, o feixe incidente do equipamento também contribuiu para a formação do óxido ^{76,135}.



Element	At. No.	Line s.	Netto [%]	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	abs. error [%] (2 sigma)	abs. error [%] (3 sigma)	re
Oxygen	8	K-Serie	3834	2,39	3,48	20,18	0,42	0,84	1,26	
Selenium	34	K-Serie	22073	7,99	11,61	13,66	0,24	0,48	0,72	
Tin	50	L-Serie	395267	48,75	70,86	55,44	1,46	2,92	4,39	
Antimony	51	L-Serie	77712	9,66	14,05	10,72	0,31	0,61	0,92	
Platinum	78	L-Serie	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
			Sum	68,79	100,00	100,00				

Element	At. No.	Line s.	Netto [%]	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	abs. error [%] (2 sigma)	abs. error [%] (3 sigma)	re
Oxygen	8	K-Serie	1983	0,49	0,69	4,53	0,12	0,24	0,35	
Selenium	34	K-Serie	74070	12,39	17,46	23,33	0,35	0,70	1,04	
Tin	50	L-Serie	703896	41,56	58,55	52,05	1,25	2,50	3,75	
Antimony	51	L-Serie	274775	16,30	22,96	19,90	0,50	0,99	1,49	
Platinum	78	L-Serie	1620	0,25	0,35	0,19	0,03	0,07	0,10	
			Sum	70,99	100,00	100,00				



Element	At. No.	Line s.	Netto [%]	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	abs. error [%] (2 sigma)	abs. error [%] (3 sigma)	re
Oxygen	8	K-Serie	2988	1,30	2,23	13,76	0,25	0,50	0,75	
Selenium	34	K-Serie	30035	9,32	15,96	19,94	0,27	0,54	0,82	
Tin	50	L-Serie	413407	36,25	62,06	51,56	1,09	2,19	3,28	
Antimony	51	L-Serie	101049	9,12	15,62	12,65	0,29	0,58	0,87	
Platinum	78	L-Serie	8430	2,41	4,12	2,08	0,09	0,19	0,28	
			Sum	58,40	100,00	100,00				

Figura 3.2.2. a) Mapeamento elemental com 10k de ampliação e b) gráficos de EDX para a quantificação relativa dos elementos Sb, Se e Pt dos filmes de Sb₂Se₃ e aqueles modificados com Pt usando diferentes métodos de deposição. Os picos indexados com Sn e O estão relacionados ao substrato.

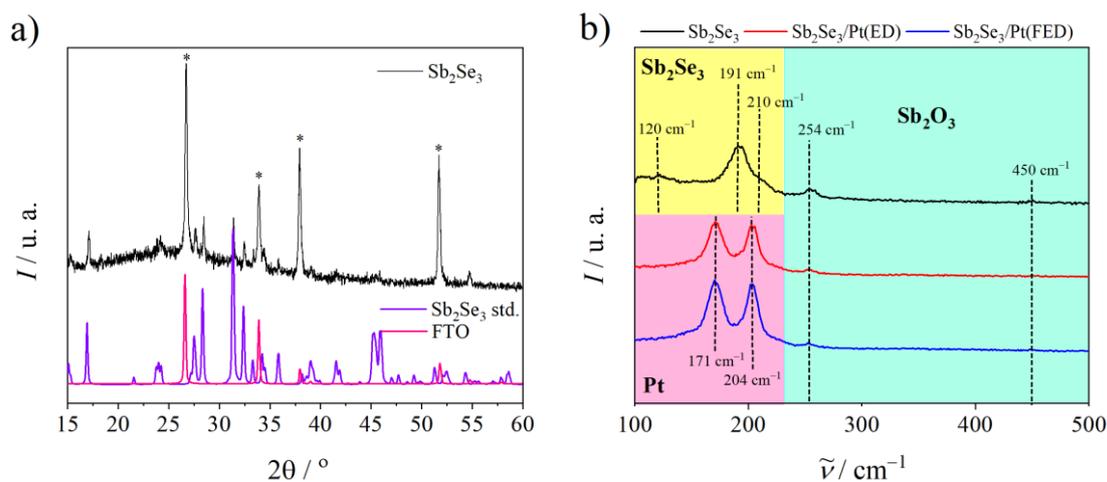


Figura 3.2.3. a) Difratomogramas de filmes de Sb_2Se_3 . Os padrões *FTO* (cassiterita, JCPDF 41-1445, indexado com '*') e Sb_2Se_3 (antimonselita, JCPDF 89-821) são exibidos na parte inferior do gráfico. b) Espectros Raman dos filmes Sb_2Se_3 e aqueles modificados com Pt por ED e FED. As cores representam diferentes regiões do espectro correspondentes às fases encontradas.

Os gráficos de R_{abs} e α , bem como os valores de E_g dos filmes Sb_2Se_3 , $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{ED})$ e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$, podem ser vistos na Figura 3.2.4. A partir do gráfico de R_{abs} na Figura 3.2.4a é possível mostrar que todos os filmes têm valores de R_{abs} entre 5 – 10 em $\lambda < 975$ nm. No entanto, há uma redução de ~50% em R_{abs} para os filmes modificados com Pt na região de $\lambda > 1050$ nm. Isso é um indicativo de que algum fenômeno de absorção ocorre em regiões menos energéticas quando Pt está presente na superfície dos filmes. O mesmo acontece com α de cada filme no detalhe da Figura 3.2.4a, i.e., em regiões de $\lambda > 1050$ nm, onde há uma maior interação da radiação eletromagnética com o material, permitindo que pouco da luz incidente seja refletida. Isso se deve ao fenômeno de ressonância plasmônica de superfície (do inglês, *surface plasmon resonance*, *SPR*) longitudinal de elétrons e está diretamente ligado à quantidade de Pt depositada^{96,141}. A Figura 3.2.4b

mostra o gráfico de Tauc com a extrapolação da curva com sua linha de base para obtenção da E_g . A presença de Pt nos filmes de Sb_2Se_3 não alterou a magnitude de E_g pois as partículas metálicas estão distribuídos regularmente sobre o absorvedor. Como esperado, o valor médio de E_g foi de $1,20 \pm 0,01$ eV e está de acordo com aqueles reportados na literatura [47,48]. Novamente, o efeito da absorção em regiões menos energéticas pôde ser visto para os filmes $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{ED})$ e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{PED})$.

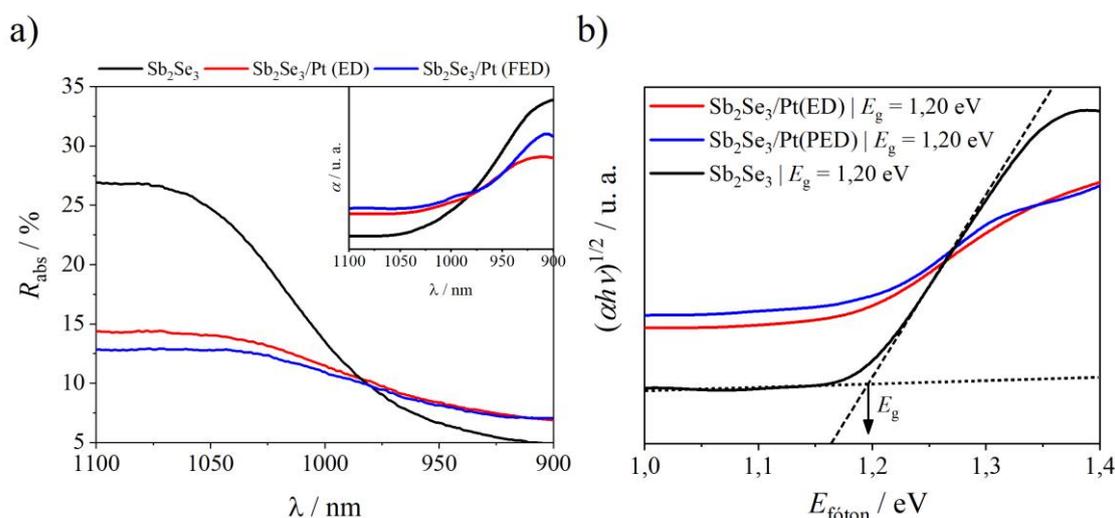


Figura 3.2.4. a) Espectros de R_{abs} com o gráfico em detalhe mostrando a variação do α com λ . b) Tauc plot dos filmes de Sb_2Se_3 e aqueles modificados com Pt usando diferentes métodos de deposição.

3.2.2. Caracterização (foto)eletroquímica

As medidas *PEC* foram feitas em uma solução eletrolítica de *PBS* $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,5) e realizadas por *LSV* sob irradiação de luz pulsada. Os gráficos estão dispostos na Figura 3.2.5a, enquanto os valores médios de j_{ph} obtidos em 0 V_{RHE} estão presentes na Figura 3.2.5b. A deposição de Pt por ED e FED na superfície dos filmes de Sb_2Se_3 melhorou a j_{ph} consideravelmente, atingindo valores de $-0,4 \pm 0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e $-1,4 \pm 0,3 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente, em comparação com j_{ph} de $-0,10 \pm 0,06 \text{ mA cm}^{-2}$ para Sb_2Se_3 sem a presença de Pt (Figura 3.2.5b). Para comparar os valores

de E_{onset} de ambos os filmes, foi realizada uma extrapolação linear da j_{ph} com sua linha de base (Figura 3.2.5c). Os valores de E_{onset} para os filmes de $Sb_2Se_3/Pt(ED)$ e $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ foram de 0,038 e 0,074 V, respectivamente, indicando que o filme $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ promoveu uma redução energética de 36 mV para produzir H_2 . Isso significa que além de proporcionar um aumento de j_{ph} , a Pt depositada pelo método FED resultou em uma diminuição de η durante a *HER*. No entanto, esses valores ainda estão distantes daqueles encontrados em sistemas multicamadas relatados na literatura, as quais atingem $\sim 0,3 V_{RHE}$ para $Sb_2Se_3/TiO_2/C_{60}/Pt$ ¹⁴², *FTO/Au/Bicamada* $Sb_2Se_3/TiO_2/Pt$ ⁷⁹ e $\sim 0,43 V_{RHE}$ para $Mo/Sb_2Se_3(Se)/CdS/TiO_2/Pt$ ⁵⁸.

A cronoamperometria para os filmes de Sb_2Se_3 e aqueles modificados com Pt (em 0 V_{RHE} e incidência de luz pulsada) é apresentada na Figura 3.2.5d. Em geral, quando o sistema está sob iluminação, os pares elétron-buracos se formam no absorvedor e o potencial aplicado constante minimiza a possibilidade de recombinação instantânea dessas cargas. Quando a luz está apagada, j cai instantaneamente devido à ausência de cargas fotoexcitadas. Neste caso, a j_{ph} obtida sob a incidência de luz pulsada a 0 V_{RHE} para o filme Sb_2Se_3 não-modificado foi da ordem de $-0,025 \text{ mA cm}^{-2}$. Para os filmes modificados com Pt, o fotocátodo atingiu altos valores de j_{ph} , chegando à ca. $-1,5$ e $-0,45 \text{ mA cm}^{-2}$ para $Sb_2Se_3(FED)$ e $Sb_2Se_3(ED)$, respectivamente. É possível observar uma j_{ph} ainda mais alta por meio de um pico acentuado no momento em que a luz é ligada (*spike*). Porém, esse valor inicial não permanece por muito tempo e decresce para um estado estacionário na forma de um platô característico da competição entre cargas fotogeradas e sua recombinação no semicondutor ¹⁴³. Isso significa que é possível observar um estado estacionário para os filmes Sb_2Se_3

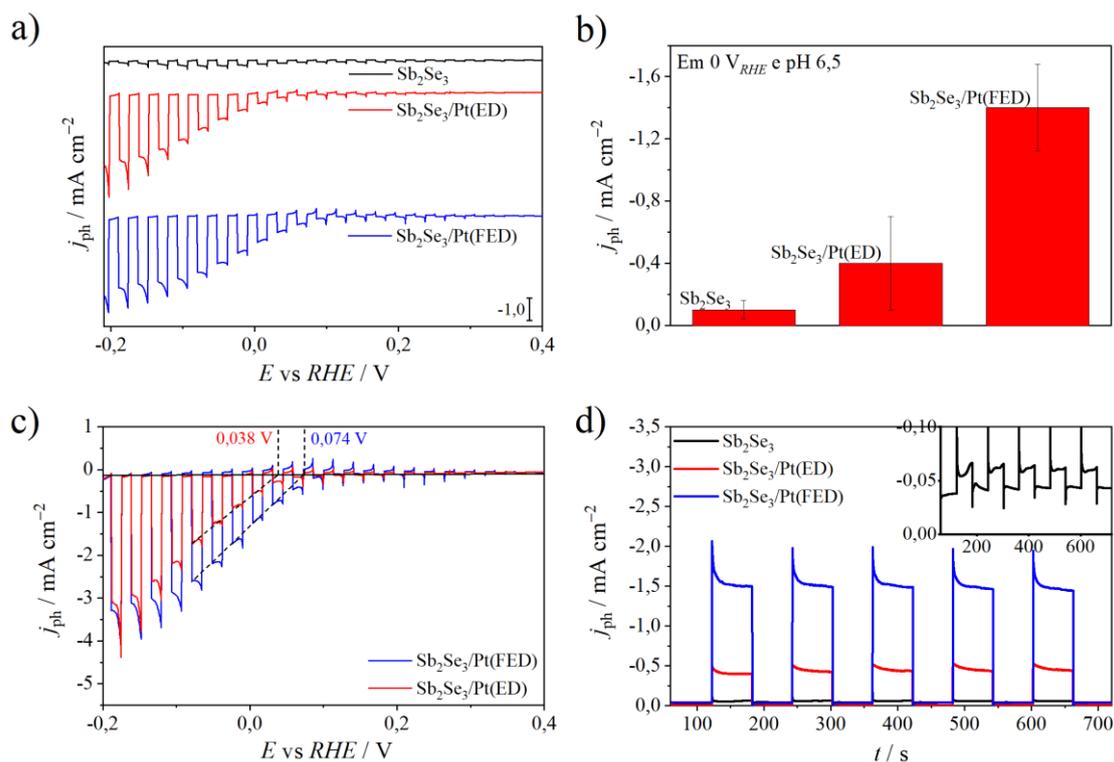


Figura 3.2.5. a) LSV sob incidência de luz pulsada em PBS 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,5), b) valor médio de j_{ph} em 0 V_{RHE} e c) cronoamperometria a 0 V_{RHE} com incidência de luz pulsada de 60 s para Sb₂Se₃, Sb₂Se₃/Pt(ED) e Sb₂Se₃/Pt(FED).

modificados com Pt em relação ao filme Sb₂Se₃ não-modificado, indicando uma baixa taxa de recombinação das cargas fotogeradas.

É bem conhecido que semicondutores à base de Sb₂Se₃ sofrem fotocorrosão em meio aquoso¹⁴⁴ e são bastante instáveis quando submetidos às medidas PEC, levando ao baixo desempenho fotoeletrocatalítico. Novamente, os filmes de Sb₂Se₃/Pt apresentaram uma j_{ph} mais estável durante o tempo de análise (aproximadamente 720 s) e mostraram que é possível superar essa desvantagem com altos índices de conversão PEC. A Pt depositada na superfície do semicondutor atuou como uma camada transferidora de elétrons e evitou a fotocorrosão em sua superfície, uma vez

que a cinética de transferência de carga é aprimorada na interface semicondutor|eletrólito ¹⁴⁵.

Eletrocatalisadores com elevada atividade eletrocatalítica, como Pt, Pd ou Ir, são necessários para minimizar η durante a *HER* ¹⁴⁶. A redução de prótons ocorre com a transferência de dois elétrons na presença de hidrogênio intermediário (H^*) em um sítio na superfície do eletrodo. As vias Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel descrevem a reação pelas seguintes equações ¹⁴⁷:



A taxa para que ocorra a *HER* é dependente da energia livre de Gibbs de adsorção de hidrogênio, ΔG_H . Em outras palavras, o hidrogênio não deve estar fracamente ou fortemente ligado ao sítio, ou seja, ΔG_H deve estar próximo de 0 para não ser limitado pela adsorção (Volmer) ou pela dessorção (Heyrovsky ou Tafel) ¹⁴⁸. É possível obter a curva vulcano com base no princípio de Sabatier a partir de cálculos de *DFT*, onde Pt está no topo ¹⁴⁹. Isso significa que a Pt apresenta $\Delta G_H \approx 0$ e η desprezíveis, enquanto os semicondutores apresentam diversos impedimentos cinéticos, como alta taxa de recombinação e baixa transferência de carga ¹⁵⁰.

Prova disso pode ser observada nas curvas de Nyquist na presença e ausência de Pt nos filmes de Sb_2Se_3 (Figura 3.2.6). O gráfico de Nyquist para $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ apresentou uma redução significativa na resistência à transferência de carga em relação ao filme Sb_2Se_3 , o que levou a uma melhora no desempenho fotoeletrocatalítico do sistema. É importante ressaltar que as medidas de *PEIS* também foram realizadas no escuro para este sistema, porém, forneceram dados que vão além da escala do

equipamento devido à alta resistência à transferência de carga na ausência de luz.

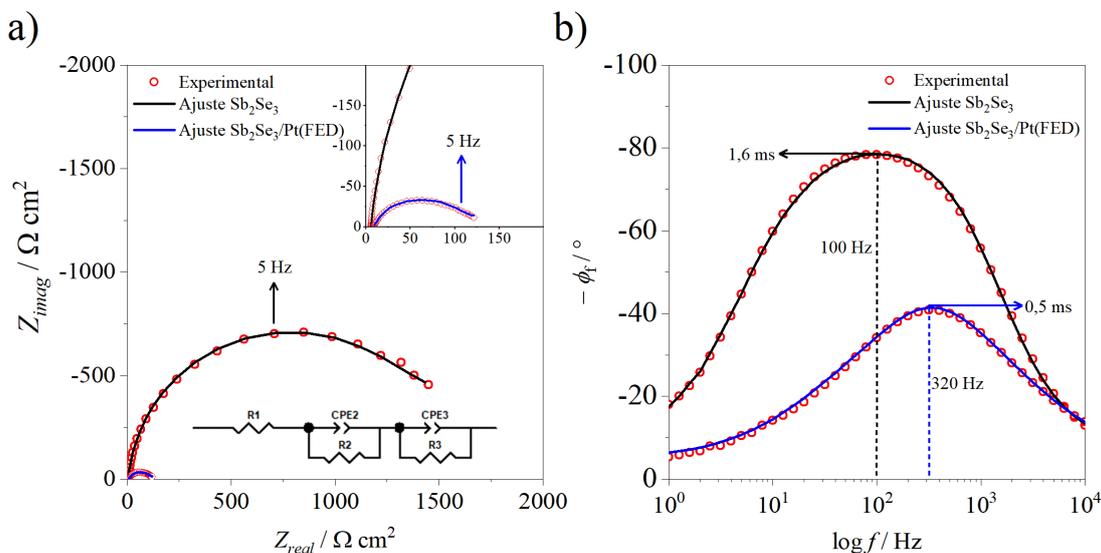


Figura 3.2.6. a) Gráfico de Nyquist para Sb_2Se_3 e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt(FED)}$. b) Gráfico de Bode correspondentes aos espectros de Nyquist. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas representam o ajuste baseado no circuito equivalente.

O ajuste do circuito equivalente foi realizado com o auxílio do software *ZView v3.1c* e apresentou erros abaixo de 10% atribuídos a cada elemento (os valores de χ^2 estão abaixo de 1×10^{-3}). O modelo analítico proposto por Bertoluzzi e Bisquert para *water splitting* solar foi adaptado novamente para este sistema ¹¹⁸ e está associado aos diferentes mecanismos cinéticos que regem a interface semiconductor|eletrólito, conforme relatado em tópicos anteriores ¹⁴⁴. Um circuito equivalente composto por dois semicírculos pôde ser ajustado e corresponde ao modelo de R - CPE conectados em série. O circuito está ilustrado na Figura 3.2.6a e todos os valores de R e CPE estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de R e CPE baseados no ajuste do circuito equivalente.

Amostra	$R1$ / $\Omega \text{ cm}^2$	$CPE2$ / $\mu\text{F s}^{n-1} \text{ cm}^{-2}$	$R2$ / $\Omega \text{ cm}^2$	$CPE3$ / $\mu\text{F s}^{n-1} \text{ cm}^{-2}$	$R3$ / $\Omega \text{ cm}^2$
Sb_2Se_3	7,9	276,6	587,4	19,9	1858,0
$\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$	8,1	93,1	39,1	706,3	83,3

Assim como relatado anteriormente, os semicírculos de altas e baixas frequências correspondem à t_{ss} ($R2$ e $CPE2$) e t_{BC} ($R3$ e $CPE3$), respectivamente. A Figura 3.2.6b apresenta os gráficos de Bode com duas regiões distintas de máxima frequência para os filmes de Sb_2Se_3 na presença e ausência de Pt, sendo uma delas em 100 Hz e a outra em 320 Hz. Essas regiões correspondem a duas constantes de tempo muito próximas uma da outra e, portanto, foram consideradas com fase máxima (f_{\max}) equivalentes para a análise a seguir. A partir de f_{\max} obtido no pico do gráfico de Bode, obtém-se o tempo de relaxação dos elétrons (τ_{rel}) de acordo com a Eq. 3.2.6. Isso significa que pode ser obtido o tempo para que as cargas sejam transferidas da superfície do eletrodo para o eletrólito suporte^{151,152}.

$$\tau_{\text{rel}} = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad 3.2.6$$

Os valores de τ_{rel} calculados para o filme de Sb_2Se_3 e $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$ atingiram 0,5 e 1,6 ms, respectivamente. Isso significa que a presença de Pt sobre o filme de Sb_2Se_3 resultou em elétrons com maiores tempos de vida e, conseqüentemente, um canal para alta transferência eletrônica em relação ao filme não-modificado. Esses resultados estão de acordo com os dados obtidos pelo gráfico de Nyquist e com a diminuição da resistência à transferência de carga observada para o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$. Isso reforça ainda mais que a cinética relacionada ao filme de Sb_2Se_3 pode

ser fortemente melhorada pela deposição das partículas metálicas de Pt para a reação de *water splitting* solar.

3.2.3. Comparando o desempenho dos filmes $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ e $Sb_2Se_3/Pt(ED)$

Para verificar se o aumento de j_{ph} dos filmes $Sb_2Se_3/Pt(ED)$ e $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ pode ser atribuído apenas à quantidade de Pt depositadas na superfície do Sb_2Se_3 (considerando a grande diferença de carga obtida em cada caso, Figuras 3.2.1c e 3.2.1d), foi realizada a deposição de um filme $Sb_2Se_3/Pt(ED)$ com a mesma carga obtida no método FED (estabelecida em de 60 mC cm^{-2}). Em outras palavras, considerou-se que Sb_2Se_3 foi modificado com a mesma quantidade de Pt ao usar a mesma carga para ambos os tipos de deposição (ED e FED; o perfil de deposição da Pt para Sb_2Se_3/Pt está na Figura 3.2.7).

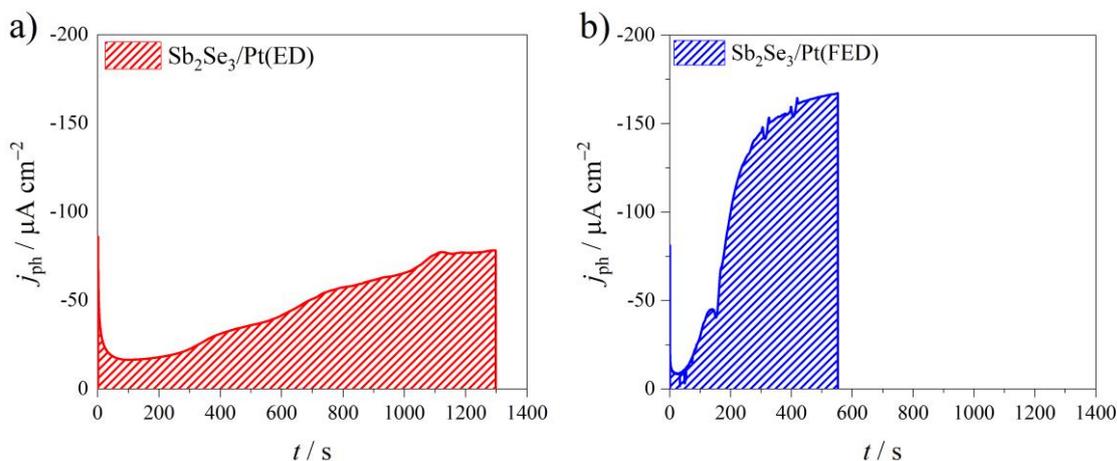


Figura 3.2.7. Perfil de deposição de carga para a) $Sb_2Se_3/Pt(ED)$ e b) $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ considerando $q_{dep} = 60 \text{ mC cm}^{-2}$.

Os filmes preparados dessa maneira foram submetidos à *LSV* sob irradiação de luz pulsada e são apresentados na Figura 3.2.8a. Independente da carga fixada para deposição da Pt(ED) de 60 mC cm^{-2} ,

observa-se ainda uma maior j_{ph} para o filme $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ em todos os potenciais analisados (de 0,4 a $-0,2 V_{RHE}$). Conforme discutido anteriormente, a presença de luz pode gerar sítios adicionais na superfície do absorvedor, correspondentes às regiões onde os pares elétron-buracos serão separados de forma mais eficiente. Isso pode ser observado nas imagens das superfícies dos filmes $Sb_2Se_3/Pt(ED)$ e $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ obtidas por MEV (Figuras 3.2.8b e 3.2.8c, respectivamente). Apesar de ter sido empregado 60 mC cm^{-2} de carga em ambas as deposições, é possível notar que no filme $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ existem mais partículas distribuídas por área em sua superfície (destacadas em vermelho) quando comparado ao filme $Sb_2Se_3/Pt(ED)$.

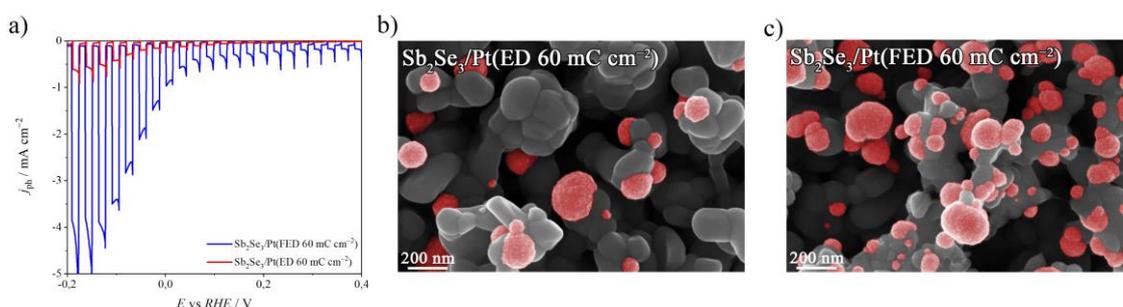


Figura 3.2.8. a) LSV sob luz pulsada para os filmes de Sb_2Se_3/Pt preparados por ED e FED com a carga de deposição da Pt fixada em 60 mC cm^{-2} para ambos os casos. Imagens de MEV de b) $Sb_2Se_3/Pt(ED)$ e c) $Sb_2Se_3/Pt(FED)$.

Para reforçar esse argumento, foram contadas as partículas expostas na superfície dos filmes com o auxílio do software *Image-J v1.52a* a partir das áreas das partículas visíveis nas imagens com 50k de ampliação (Figura 3.2.9a). Devido ao baixo número de partículas expostas na superfície do filme $Sb_2Se_3/Pt(ED)$, outra imagem de mesma ampliação foi utilizada para uma contagem mais adequada. A partir das Figuras 3.2.9b e 3.2.9c, é possível notar que o filme $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ apresentou maior número de

partículas com áreas de até $0,045 \mu\text{m}^2$, enquanto o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{ED})$ foi o que apresentou partículas com áreas maiores de $\sim 0,065 \mu\text{m}^2$. Isso significa que as partículas de Pt que nucleiam nos sítios intrínsecos do filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{ED})$ tendem a crescer ainda mais, enquanto que no filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$ mais partículas com dimensões menores são distribuídas na superfície do filme por unidade de área. Assim, a FED das partículas de Pt permite uma melhor distribuição do metal na superfície do semiconductor, melhorando sua j_{ph} , transferência de carga e, portanto, na fotoconversão da energia solar. Por consequência, este comportamento afetara positivamente a *water splitting* solar catalisada por $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$.

A deposição do co-catalisador na ausência de luz (ED) ocorre nos sítios intrínsecos do Sb_2Se_3 e promove uma baixa j_{ph} , como pode ser

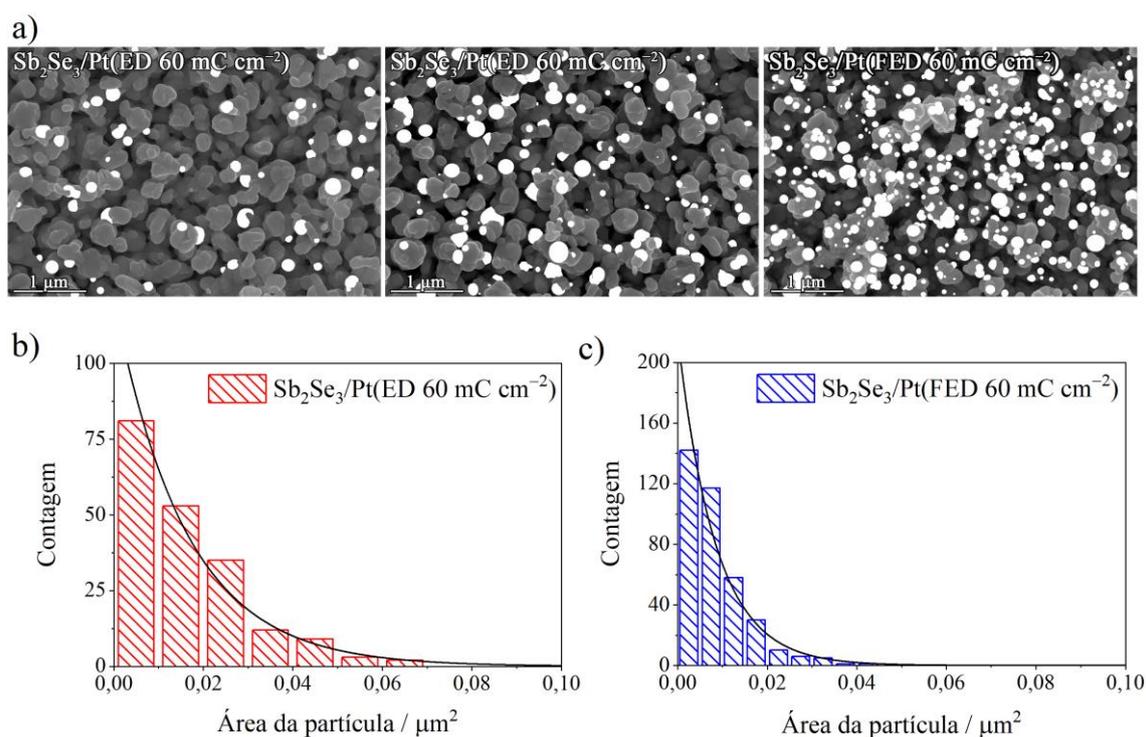


Figura 3.2.9. a) Micrografias obtidas por MEV para contagem de partículas (marcas brancas) expostas na superfície dos filmes com ampliação de 50k. Distribuição de partículas para b) $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{ED } 60 \text{ mC cm}^{-2})$ e c) $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED } 60 \text{ mC cm}^{-2})$.

observado na Figura 3.2.8a. Esses resultados mostram que não há somente uma nucleação de Pt diferente para os dois métodos de deposição, como também há uma diferença na cinética de crescimento das partículas. Ao estabelecer uma carga fixa de deposição, o crescimento do metal utilizando o método ED resultou na aglomeração de Pt e uma consequente formação de partículas maiores, expondo diferentes faces do metal ao eletrólito de suporte. De acordo com Ciapina e colaboradores (2018), faces cristalográficas expostas do metal e seus defeitos de superfície, tais como vacâncias, degraus, torções e terraços, podem influenciar na atividade do catalisador¹⁵³ e, portanto, ter levado à baixa j_{ph} observada no filme $Sb_2Se_3/Pt(ED)$. Infelizmente, o pequeno número de partículas de Pt depositadas sobre o filme de Sb_2Se_3 não permite a identificação dessas faces por DRX.

A melhor uniformidade na deposição das partículas de Pt está intimamente relacionada ao maior número de sítios disponíveis para a deposição do metal, conforme observado no método FED. De acordo com Nakibli e colaboradores (2015)¹⁵⁴, para reações multieletrônicas, tais como desprendimento de H_2 e redução de CO_2 , o melhor *designer* para um fotocatalisador inclui a distribuição de um único eletrocatalisador por sítio reacional. Dessa forma, será garantida a proximidade dos intermediários formados na reação multietapas e permitirá que todos sejam formados no mesmo sítio catalítico. Isso reforça o raciocínio dos filmes de $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ apresentarem o melhor desempenho.

A Figura 3.2.10 resume as possíveis diferenças entre os mecanismos de deposição da Pt discutidos até o momento para os métodos ED e FED. Na $Pt(FED)$, novos sítios fotoativados são formados na superfície do Sb_2Se_3 (destacados com um círculo vermelho) devido à incidência de fótons, ocorrendo a fotoexcitação de mais elétrons e, conseqüentemente, mais carga para a redução de Pt. Enquanto isso, a $Pt(ED)$ é caracterizada pela

formação de vacâncias, degraus, torções e terraços (contorno pontilhado). Como resultado, a distribuição das partículas de Pt na superfície do Sb_2Se_3 é diferente para cada caso, favorecendo a *water splitting* solar para o método de deposição de Pt assistida por luz.

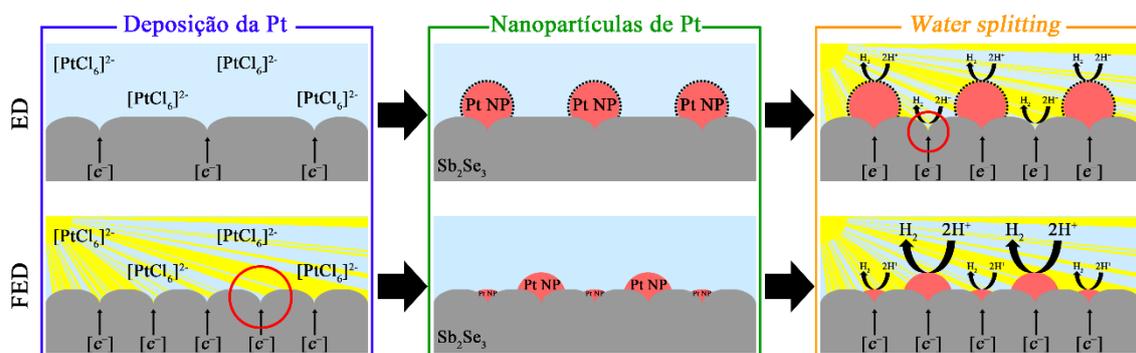


Figura 3.2.10. Representação esquemática para deposição de Pt por ED e FED em filmes de Sb_2Se_3 . 'Pt NP' representa as nanopartículas de Pt e o símbolo $[\text{e}^-]$ representa elétrons disponíveis para esses sítios.

3.2.4. Avaliação do tempo de síntese do filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$

Os dados apresentados acima indicam a eficácia do método FED sobre o método ED na deposição das partículas de Pt sobre Sb_2Se_3 para obtenção de um fotocátodo com alta j_{ph} e boa estabilidade. Por outro lado, há a necessidade de otimizar a síntese de deposição de co-catalisador pelo método FED para conseguir o melhor desempenho possível do material^{84,144}, principalmente considerando os aspectos econômicos da deposição de metais nobres e sua escalabilidade. Assim, diferentes tempos de deposição de Pt(FED) na superfície de Sb_2Se_3 foram investigados (1, 5, 10 e 15 min) e os resultados referentes às caracterizações físicas e (foto)eletroquímicas são apresentados a seguir.

As imagens de MEV da superfície dos filmes preparados com diferentes tempos de Pt(FED) estão apresentadas na Figura 3.2.11. É visivelmente fácil verificar uma tendência na deposição de Pt ao variar o

tempo durante a FED, como esperado, quanto maior o tempo de deposição, maior o recobrimento de Pt na superfície do Sb_2Se_3 .

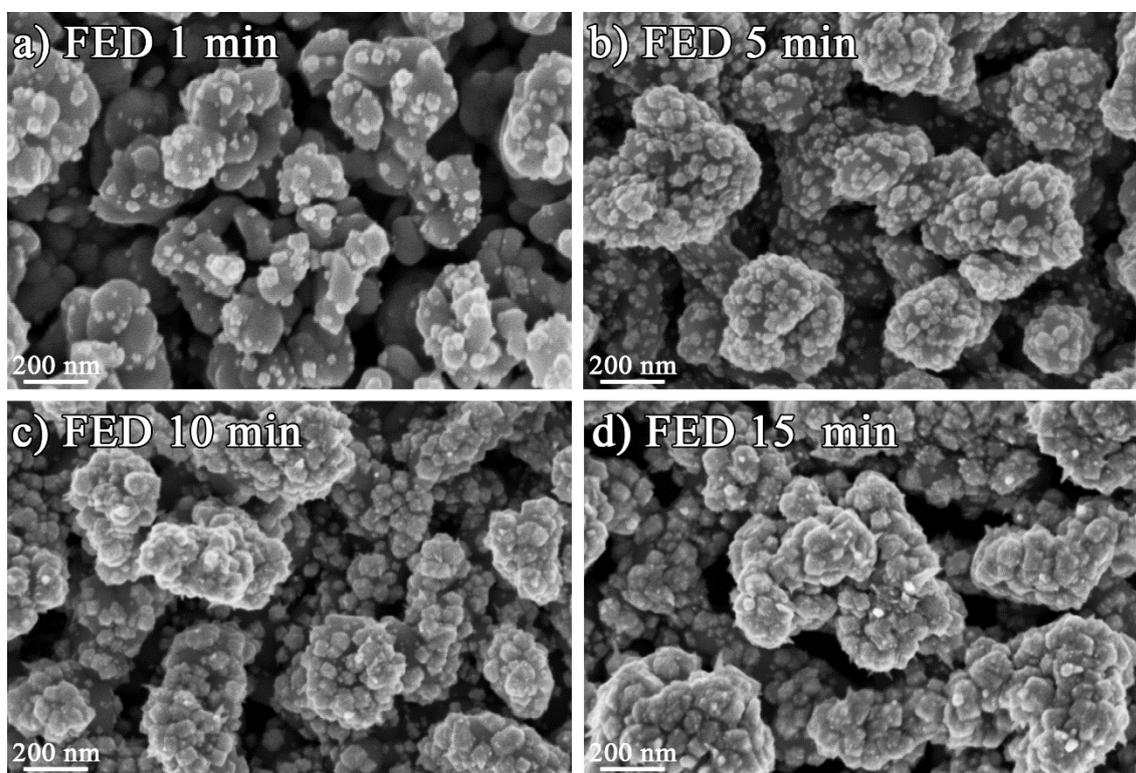


Figura 3.2.11. Micrografias obtidas por MEV com 150k de ampliação para a superfície dos filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}$ sintetizados com a) 1 min, b) 5 min, c) 10 min, e d) 15 min de FED.

Para o filme preparado com Pt(FED 1 min), a deposição do metal ocorreu principalmente na área mais externa dos aglomerados de Sb_2Se_3 , enquanto que em Pt(FED 5 min) a deposição de Pt passou a ocorrer em regiões mais internas do absorvedor (Figuras 3.2.11a e 3.2.11b, respectivamente). Um recobrimento mais massivo da superfície do Sb_2Se_3 se iniciou após 10 min de deposição da Pt (Figura 3.2.11c) e, finalmente, aos 15 min de FED já não foi possível observar nenhuma superfície de Sb_2Se_3 exposta (Figura 3.2.11d). Mesmo com uma distribuição semelhante das partículas de Pt sobre Sb_2Se_3 com 10 min e 15 min de FED, as quantidades depositadas em ambos os casos são completamente diferentes, conforme

indicado pela q_{dep} obtida para cada deposição (Figura 3.2.12). A carga envolvida na deposição de Pt para o filme com 15 min de FED é o dobro daquela observada para o filme com 10 min de FED, mostrando que a deposição de Pt é um processo autocatalítico.

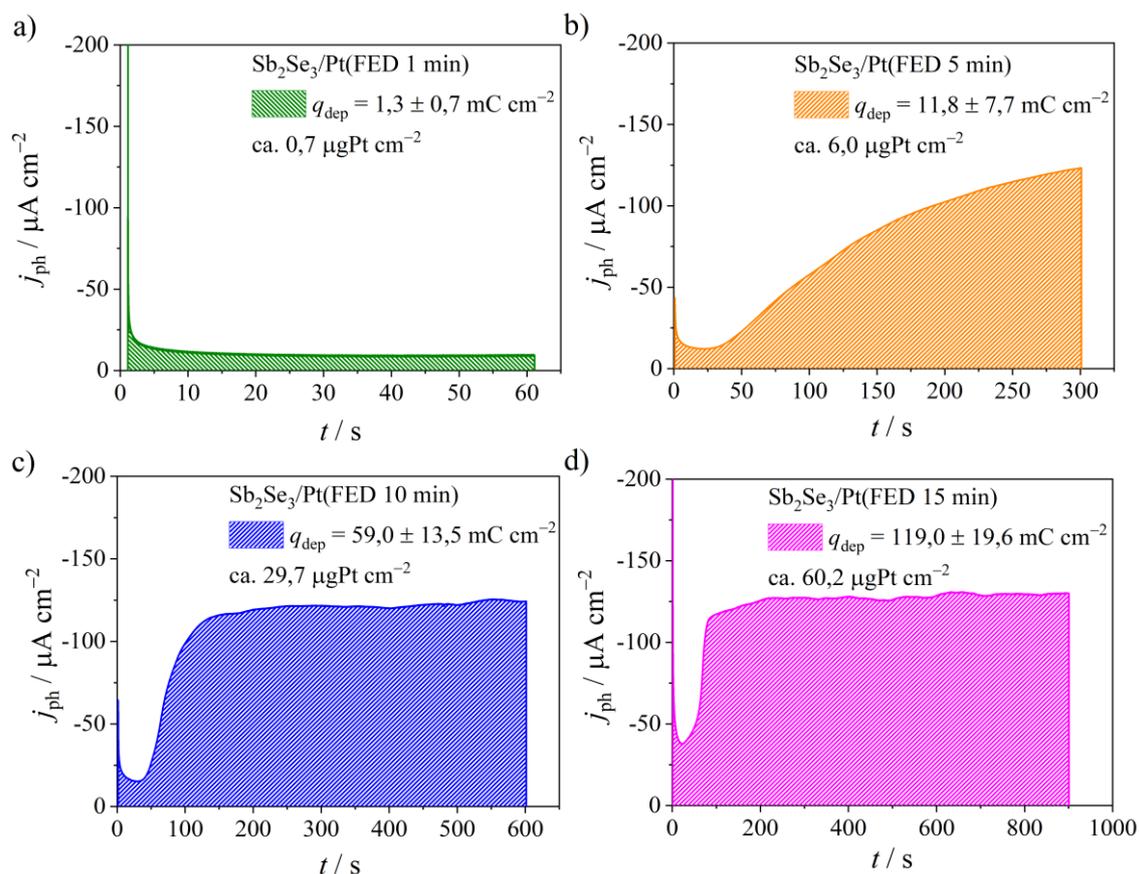


Figura 3.2.12. Perfis de Pt(FED) em Sb_2Se_3 para tempos de deposição de a) 1 min, b) 5 min, c) 10 min, e d) 15 min.

A exposição do filme de Sb_2Se_3 é extremamente importante para a fotoatividade do material, pois o absorvedor precisa estar acessível aos fótons incidentes para que ocorra a geração dos pares elétron-buracos. Somente após essa etapa que as partículas de Pt podem contribuir para a separação das cargas e viabilizar sua transferência. Isso é confirmado pelas curvas de j_{ph} apresentadas na Figura 3.2.13a para cada tempo de deposição

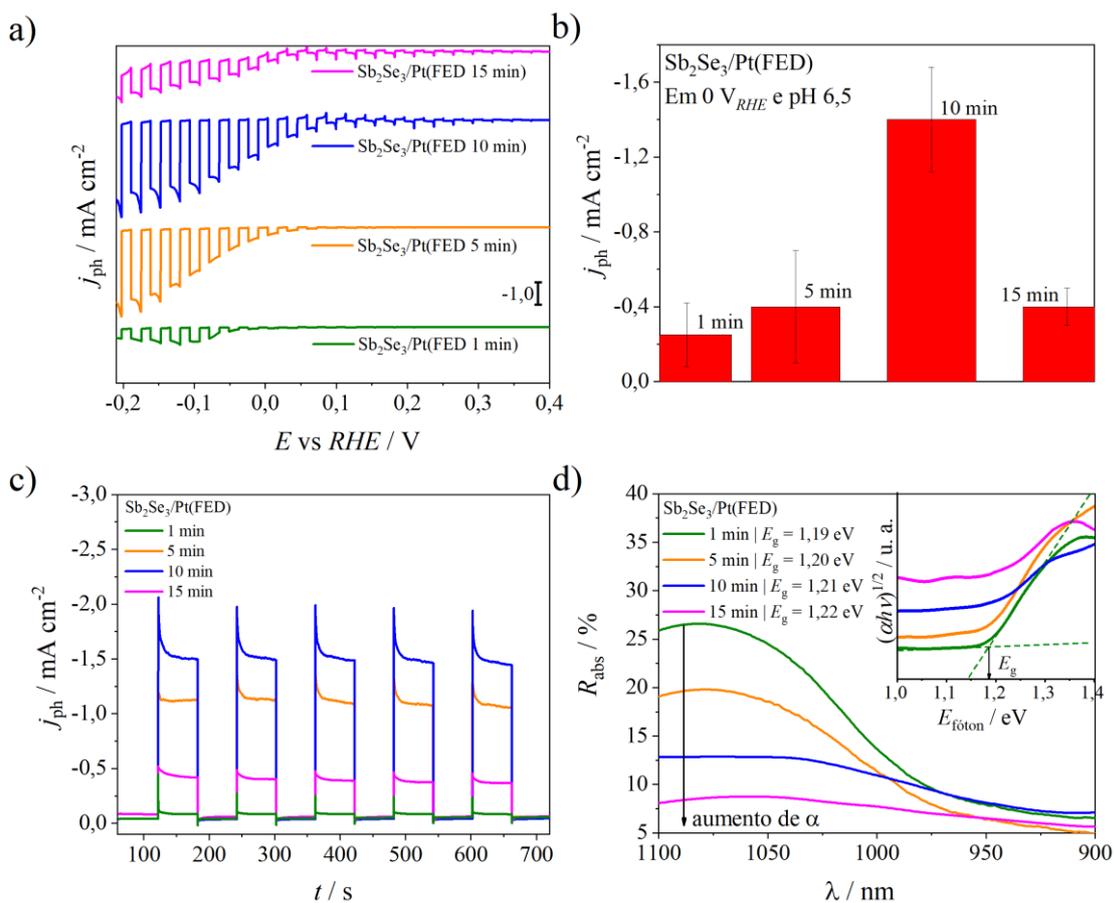


Figura 3.2.13. a) LSV sob incidência de luz pulsada, b) valor médio da j_{ph} em 0 V_{RHE} e c) transientes de fotocorrente sob incidência de luz pulsada a 0 V_{RHE} para os filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$ preparados com 1, 5, 10 e 15 min de deposição. d) Espectros de R_{abs} com extrapolação de Tauc em detalhe.

estudado e seus valores médios obtidos em 0 V_{RHE} para as réplicas dos filmes (Figura 3.2.13b).

O filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED } 15 \text{ min})$ apresentou baixos valores de j_{ph} ($-0,4 \pm 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$), indicando que a quantidade extremamente alta de Pt recobriu a superfície do Sb_2Se_3 e impediu que a luz chegasse ao semiconductor. Por outro lado, o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED } 1 \text{ min})$ apresentou j_{ph} abaixo de $-0,25 \pm 0,17 \text{ mA cm}^{-2}$ devido à baixa quantidade de Pt depositada, o que resultou numa ineficaz transferência de elétrons fotogerados na interface semiconductor|eletrólito. A melhor condição foi observada para o

filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}$ (FED 10 min), apresentando o maior valor de j_{ph} , i.e., $-1,4 \pm 0,3 \text{ mA cm}^{-2}$. Vale ressaltar que numa região de potencial de 100 mV mais negativo que o potencial termodinâmico de redução do hidrogênio, j_{ph} para o filme $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}$ (FED 10 min) atingiu aproximadamente $-3,0 \text{ mA cm}^{-2}$. Esse valor representa uma quantidade expressiva de j_{ph} durante a *HER* a partir de um fotocátodo composto apenas por um semicondutor e um co-catalisador.

A Figura 3.2.13c mostra os transientes de fotocorrente para todos os filmes estudados, os quais apresentam uma j_{ph} estável ao longo do tempo. Além disso, o comportamento reprodutivo de decaimento em cada pulso indica que não houve alteração na cinética de recombinação de carga ao longo do tempo de irradiação, independente do filme ¹²¹. A formação de uma camada de Pt na superfície de Sb_2Se_3 também pode ser inferida a partir do comportamento observado nas medidas de R_{abs} e do aumento de α (Figura 3.2.13d). A presença de Pt no filme promoveu menores valores de R_{abs} na região do infravermelho-próximo devido ao efeito *SPR*, conforme observado anteriormente. Esse fenômeno também é observado sob diferentes tempos de deposição de Pt com a intensidade do efeito mais pronunciada para tempos maiores de FED. Esse comportamento causou uma variação em R_{abs} entre $\sim 7,5$ e 25% e é acompanhado pelo aumento de α em regiões de menor energia. Os filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}$ sintetizados com diferentes tempos de FED não apresentaram diferenças substanciais nos valores de E_g , uma vez que o semicondutor é o único componente a apresentar uma energia de *bandgap*. Isso implica que a absorção verificada na Figura 3.2.13d está relacionada à presença de Pt e seu efeito *SPR*.

Para confirmar se as partículas de Pt estão atuando como uma barreira para o absorvedor, foi realizada uma investigação sobre a mudança das constantes cinéticas dos filmes por meio do perfil de decaimento dos três

últimos pulsos dos transientes de fotocorrente da Figura 3.2.13c. Detalhes do ajuste exponencial do perfil de decaimento para os diferentes tempos de deposição de Pt podem ser vistos na Figura 3.2.14. A constante de tempo (τ_{ct}) pode ser calculada pela Eq. 3.2.7^{155,156}, enquanto as constantes cinéticas de transferência de elétrons e recombinação de elétrons (k_{trans} e k_{rec} , respectivamente) e a eficiência de transferência de elétrons (η_{trans}) podem ser obtidas pela Eq. 3.2.8^{157,158}.

$$\frac{j_t - j_{ss}}{j_{in} - j_{ss}} = D = e^{-t/\tau_{ct}} \quad (3.2.7)$$

$$\eta_{trans} = \frac{j_{ss}}{j_{in}} = \frac{k_{trans}}{k_{trans} + k_{rec}} \quad (3.2.8)$$

onde:

j_t é a densidade de fotocorrente em um intervalo de tempo específico t ;

j_{ss} é a densidade de fotocorrente no estado estacionário;

j_{in} é a densidade de fotocorrente no início do decaimento;

τ_{ct} é o constante de tempo;

η_{trans} é a eficiência de transferência de elétrons;

k_{trans} é a constante cinética de transferência de elétrons;

k_{rec} é a constante cinética de recombinação de elétrons.

De acordo com a Tabela 9, os valores das constantes cinéticas não apresentaram alterações significativas entre os filmes $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ sintetizados sob diferentes tempos. Isso significa que a quantidade de Pt depositada pelo método de FED não influenciou os parâmetros cinéticos e a recombinação de cargas, considerando um nível de saturação alcançado com 10 min de FED. Isso ajuda a sustentar a conclusão de que a diminuição da j_{ph} observada no filme $Sb_2Se_3/Pt(FED)$ 15 min está associada apenas à

diminuição da probabilidade dos fótons atingirem a superfície do absorvedor devido à formação de uma camada barreira de Pt.

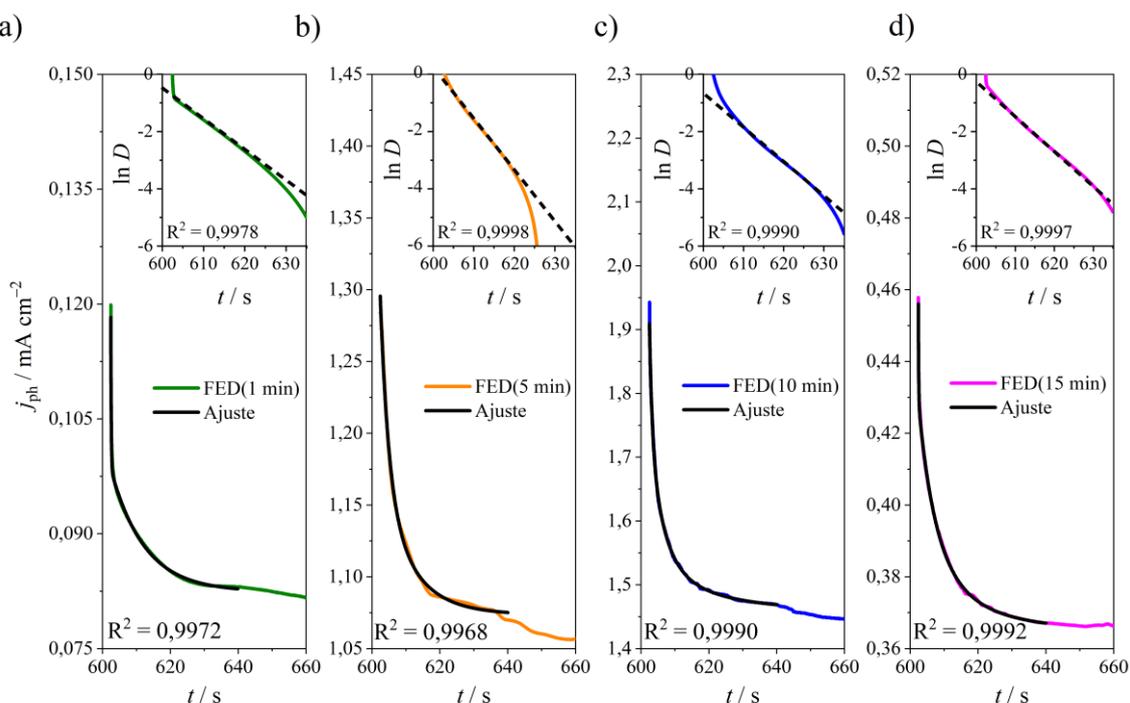


Figura 3.2.14. Regiões de decaimento dos últimos transientes de fotocorrente para os filmes de Sb_2Se_3 modificados com Pt para a) 1 min, b) 5 min, c) 10 min, e d) 15 min de FED. Os detalhes nos gráficos representam a região linear de $\ln D$ para obter o valor de τ_{ct} .

Tabela 9. Parâmetros cinéticos dos filmes de Sb_2Se_3 modificados com partículas de Pt por FED utilizando diferentes tempos de deposição.

	$\tau_{\text{ct}} / \text{s}$	$k_{\text{trans}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rec}} / \text{s}^{-1}$	η_{trans}
FED 1 min	8,33	0,09	0,03	$0,72 \pm 0,02$
FED 5 min	8,98	0,09	0,02	$0,82 \pm 0,01$
FED 10 min	8,66	0,09	0,03	$0,75 \pm 0,01$
FED 15 min	8,68	0,09	0,02	$0,80 \pm 0,01$

3.2.5. Conclusões

Este estudo apresentou a análise de dois métodos diferentes para a deposição de Pt sobre filmes de Sb_2Se_3 . Apesar do método ED ser comumente descrito na literatura para a síntese de nanopartículas de Pt, o material resultante apresentou desempenho muito inferior ao do co-catalisador obtido por eletrodeposição assistida por incidência de luz. Os filmes de $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}$ preparados por FED apresentaram maior número de partículas de Pt distribuídas na superfície do semicondutor em um menor tempo de deposição e com j_{ph} $3\times$ maior do que aqueles preparados por ED nas mesmas condições. Os melhores resultados para os filmes $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Pt}(\text{FED})$ provavelmente estão relacionados ao aumento do número de sítios disponíveis para a deposição do metal devido à ativação do semicondutor pela incidência de fótons. Adicionalmente, foi otimizada as condições de síntese usando o método de FED para a deposição da Pt e obtido um material cuja j_{ph} atingiu um valor de $-1,4 \pm 0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0 V_{RHE} , i.e., um valor $10\times$ maior que a j_{ph} obtida para o Sb_2Se_3 sem modificação.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES GERAIS

Filmes semicondutores de Sb_2Se_3 foram sintetizados sobre *FTO* e modificados com co-catalisadores baseados em MoS_x e Pt totalmente obtidos por eletrodeposição. Após a fabricação destes dispositivos, os filmes foram aplicados em *water splitting* solar na produção de H_2 de modo a ser diagnosticado diretamente pelas médias dos valores de j_{ph} . Em ambos os estudos foi possível obter filmes de boa qualidade e de desempenho satisfatório, considerando um dispositivo formado unicamente por uma camada absorvedora. Apesar dos dois co-catalisadores apresentarem resultados similares, a presença de Pt se mostrou uma melhor opção para a *HER* em pH 6,5 e em 0 V_{RHE} . Enquanto isso, a- MoS_x precisou estar em meio fortemente ácido e polarizado 200 mV mais negativo do que o potencial termodinâmico de redução do hidrogênio para atingir valores semelhantes. Vale a pena ressaltar que a ativação da superfície do Sb_2Se_3 pela luz e a deposição de nanopartículas de Pt em sítios fotoativados abre uma vasta possibilidade de investigações que podem elevar ainda mais o desempenho do semicondutor. Como exemplo, pode ser citado o uso de diferentes LEDs para auxiliar na FED da Pt e verificar sua influência energética na superfície do Sb_2Se_3 e como isso atua na distribuição das nanopartículas. Por fim, os co-catalisadores se mostraram essenciais para que os filmes de Sb_2Se_3 atingissem resultados consideráveis e minimizassem a fotocorrosão, permitindo seu uso como uma alternativa promissora em *water splitting* solar.

REFERÊNCIAS

1. Maar, J. H. *História da química: parte 1, Dos primórdios a Lavoisier*. (Instituto Granado de Tecnologia da Poliacrilonitrila, 2019).
2. *Encyclopedia of world history*. (Facts on File, 2008).
3. Callister, W. D. J., Rethwisch, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. (John Wiley & Sons, 2019).
4. Swart, J. W. *Semicondutores – Fundamentos, técnicas e aplicações*. (UNICAMP, 2008).
5. Askeland, D. R., Fulay, P. P., Wright, W. J. *The Science and Engineering of Materials*. (Springer US, 1996).
6. Costa, M. B. "Síntese Eletroquímica e Caracterização de Filmes Finos de Sb_2Se_3 ". (Federal University of São Carlos, 2017).
7. Bastos, V. D. "Biopolímeros e Polímeros de Matérias-Primas Renováveis Alternativos aos Petroquímicos". *Revista do BNDES* vol. 14 201–234, 2007.
8. *Statistical Review of World Energy*. (2020).
9. *CO₂ Emissions from Fuel Combustion*. (2017).
10. Stocker, T. F., *et al.* *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (2013).
11. Rashad, M., Daowd, M., Amin, A. M. A. "A comparative Study on Photovoltaic and Concentrated Solar Thermal Power Plants". *Recent Adv. Environ. Earth Sci. Econ.* 167–173, 2015.
12. Hoffert, M. I., *et al.* "Energy implications of future stabilization of atmospheric CO₂ content". *Nature* **395**, 881–884, 1998.
13. 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**, 4645–4660, 2017.
14. Barber, J. "Photosynthetic energy conversion: natural and artificial". *Chem. Soc. Rev.* **38**, 185–196, 2009.
 15. Krol, R. van de, Gratzel, M. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. (Springer US, 2012).
 16. Kumaravel, V., Bartlett, J., Pillai, S. C. "Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide (CO₂) into Fuels and Value-Added Products". *ACS Energy Lett.* **5**, 486–519, 2020.
 17. Song, H., Luo, S., Huang, H., Deng, B., Ye, J. "Solar-Driven Hydrogen Production: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives". *ACS Energy Lett.* **7**, 1043–1065, 2022.
 18. Wang, L., *et al.* "Photoelectrochemical nitrogen reduction: A step toward achieving sustainable ammonia synthesis". *Chinese J. Catal.* **43**, 1761–1773, 2022.
 19. Luo, Y., *et al.* "Plasma modified and tailored defective electrocatalysts for water electrolysis and hydrogen fuel cells". *EcoMat* **4**, 2022.
 20. Mazloomi, K., Gomes, C. "Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges". *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 3024–3033, 2012.
 21. Ye, W., *et al.* "Efficient Photoelectrochemical Route for the Ambient Reduction of N₂ to NH₃ Based on Nanojunctions Assembled from MoS₂ Nanosheets and TiO₂". *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 28809–28817, 2019.
 22. Zhao, Y., *et al.* "Ammonia Detection Methods in Photocatalytic and Electrocatalytic Experiments: How to Improve the Reliability of NH₃ Production Rates?". *Adv. Sci.* **6**, 1802109, 2019.
 23. Jenkins, T. "A brief history of ... Semiconductors". *Phys. Educ.* **40**, 430–439, 2005.
 24. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. (John Wiley & Sons,

- 2004).
25. Baccaro, A., Gutz, I. "Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala". *Quim. Nova* 2017 doi:10.21577/0100-4042.20170174.
 26. McCluskey, M. D., Haller, E. E. *Dopants and Defects in Semiconductors*. (CRC Press, 2012).
 27. Bard, A. J., Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*. (John Wiley & Sons, 2001).
 28. Sato, N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. (Elsevier, 1998).
 29. Smart, L. E., Moore, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction*. (CRC Press, 2012).
 30. Beranek, R. "(Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials". *Adv. Phys. Chem.* **2011**, 1–20, 2011.
 31. Bard, A. J., Stratmann, M., Licht, D. *Encyclopedia of Electrochemistry, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry Volume 6*. (Wiley-VCH, 2002).
 32. Forstmann, F., Díaz-Herrera, E., Juaristi, E. "The Fermi level in electrolytes—about electrochemical potentials at electrolyte-electrode interfaces". in *AIP Conference Proceedings* vol. 979 181–194, (AIP, 2008).
 33. Trasatti, S. "The absolute electrode potential: an explanatory note". *Pure Appl. Chem.* **58**, 955–966, 1986.
 34. He, J., Janáky, C. "Recent Advances in Solar-driven Carbon Dioxide Conversion: Expectations vs . Reality". *ACS Energy Lett.* **5**, 1996–2014, 2020.
 35. Walter, M. G., *et al.* "Solar Water Splitting Cells". *Chem. Rev.* **110**, 6446–6473, 2010.

36. Wei, D., Amaratunga, G. "Photoelectrochemical Cell and Its Applications in Optoelectronics". *Int. J. Electrochem. Sci.* **2**, 897–912, 2007.
37. Park, K., Kim, Y. J., Yoon, T., David, S., Song, Y. M. "A methodological review on material growth and synthesis of solar-driven water splitting photoelectrochemical cells". *RSC Adv.* **9**, 30112–30124, 2019.
38. Chen, Z., Dinh, H. N., Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*. (Springer-Verlag New York, 2013).
39. 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**, 8445–8451, 2016.
40. Jaegermann, W., Kaiser, B., Finger, F., Smirnov, V., Schäfer, R. "Design considerations of efficient photo-electrosynthetic cells and its realization using buried junction Si thin Film multi absorber cells". *Zeitschrift für Phys. Chemie* **234**, 549–604, 2020.
41. Jaegermann, W., Kaiser, B., Ziegler, J., Klett, J. "Interface Engineering of Semiconductor Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting: Application of Surface Characterization with Photoelectron Spectroscopy". in *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices* (eds. Giménez, S. & Bisquert, J.) 199–280, (Springer, 2016).
42. Xie, H., Wang, J., Ithisuphalap, K., Wu, G., Li, Q. "Recent advances in Cu-based nanocomposite photocatalysts for CO₂ conversion to solar fuels". *J. Energy Chem.* **26**, 1039–1049, 2017.
43. Zheng, H., Zhang, S., Liu, X., O'Mullane, A. P. "The application and improvement of TiO₂ (titanate) based nanomaterials for the

- photoelectrochemical conversion of CO₂ and N₂". *Catal. Sci. Technol.* **11**, 768–778, 2021.
44. Vu, M.-H., Sakar, M., Do, T.-O. "Insights into the recent progress and advanced materials for photocatalytic nitrogen fixation for ammonia (NH₃) production". *Catalysts* **8**, 621, 2018.
45. Bratsch, S. G. "Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K". *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1–21, 1989.
46. Gerischer, H. "Solar Photoelectrolysis with Semiconductor Electrodes". in *Solar Energy Conversion: Solid-State Physics Aspects* (ed. Seraphin, B. O.) 117–172, (Springer, 1979).
47. Gerischer, H. "On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition". *J. Electroanal. Chem.* **82**, 133–143, 1977.
48. Jian, J., Jiang, G., van de Krol, R., Wei, B., Wang, H. "Recent advances in rational engineering of multinary semiconductors for photoelectrochemical hydrogen generation". *Nano Energy* **51**, 457–480, 2018.
49. Chen, S., *et al.* "Semiconductor-based photocatalysts for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting: will we stop with photocorrosion?". *J. Mater. Chem. A* **8**, 2286–2322, 2020.
50. Hsieh, P.-Y., *et al.* "Near infrared-driven photoelectrochemical water splitting: Review and future prospects". *Arab. J. Chem.* **13**, 8372–8387, 2020.
51. Kaneko, H., Minegishi, T., Domen, K. "Chalcopyrite thin film materials for photoelectrochemical hydrogen evolution from water under sunlight". *Coatings* **5**, 293–311, 2015.
52. Tilley, S. D. "Recent advances and emerging trends in photoelectrochemical solar energy conversion". *Adv. Energy Mater.* **9**, 1802877, 2019.

53. Ding, P., Jiang, T., Han, N., Li, Y. "Photocathode engineering for efficient photoelectrochemical CO₂ reduction". *Mater. Today Nano* **10**, 100077, 2020.
54. Yan, Z., Ji, M., Xia, J., Zhu, H. "Recent advanced materials for electrochemical and photoelectrochemical synthesis of ammonia from dinitrogen: one step closer to a sustainable energy future". *Adv. Energy Mater.* **10**, 1–35, 2020.
55. Zeng, K., Xue, D.-J., Tang, J. "Antimony selenide thin-film solar cells". *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 1–13, 2016.
56. Mavlonov, A., *et al.* "A review of Sb₂Se₃ photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells". *Sol. Energy* **201**, 227–246, 2020.
57. Patrick, C. E., Giustino, F. "Structural and Electronic Properties of Semiconductor-Sensitized Solar-Cell Interfaces". *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4663–4667, 2011.
58. Zhang, L., *et al.* "Scalable Low-Band-Gap Sb₂Se₃ Thin-Film Photocathodes for Efficient Visible–Near-Infrared Solar Hydrogen Evolution". *ACS Nano* **11**, 12753–12763, 2017.
59. Chen, C., *et al.* "Optical properties of amorphous and polycrystalline Sb₂Se₃ thin films prepared by thermal evaporation". *Appl. Phys. Lett.* **107**, 043905, 2015.
60. Swati, S. I., Matin, R., Bashar, S., Mahmood, Z. H. "Experimental study of the optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin film absorber layer for solar cell application". *J. Phys. Conf. Ser.* **1086**, 012010, 2018.
61. Yang, B., *et al.* "CuSbS₂ as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental Study". *Chem. Mater.* **26**, 3135–3143, 2014.
62. Validžić, I. L., *et al.* "Structural analysis, electronic and optical properties of the synthesized Sb₂S₃ nanowires with small band gap". *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 035007, 2014.

63. Zhou, Y., *et al.* "Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries". *Nat. Photonics* **9**, 409–415, 2015.
64. Chen, C., *et al.* "Characterization of basic physical properties of Sb₂Se₃ and its relevance for photovoltaics". *Front. Optoelectron.* **10**, 18–30, 2017.
65. Costa, M. B., de Souza Lucas, F. W., Mascaro, L. H. "Thermal Treatment Effects on Electrodeposited Sb₂Se₃ Photovoltaic Thin Films". *ChemElectroChem* **4**, 2507–2514, 2017.
66. Dönges, E. "Über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. I. Über Selenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über Antimon(III)-selenid Mit 2 Abbildungen". *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **263**, 280–291, 1950.
67. Tideswell, N. W., Kruse, F. H., McCullough, J. D. "The crystal structure of antimony selenide, Sb₂Se₃". *Acta Crystallogr.* **10**, 99–102, 1957.
68. Torane, A. P., Bhosale, C. H. "Preparation and characterization of electrodeposited Sb₂Se₃ thin films from non-aqueous media". *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1849–1855, 2002.
69. Torane, A. P., Rajpure, K. Y., Bhosale, C. H. "Preparation and characterization of electrodeposited Sb₂Se₃ thin films". *Mater. Chem. Phys.* **61**, 219–222, 1999.
70. Fernández, A. M., Merino, M. G. "Preparation and characterization of Sb₂Se₃ thin films prepared by electrodeposition for photovoltaic applications". *Thin Solid Films* **366**, 202–206, 2000.
71. Kulal, P. ., Dubal, D. ., Fulari, V. "Single step electrochemical synthesis of Sb₂Se₃ thin films: effect of molarities of precursor solution". *J. Mater. Sci.* **46**, 2789, 2011.
72. Shi, X., Tian, Y., Shen, C., Wang, C., Gao, H. "Electrodeposition of

- Sb₂Se₃ on indium-doped tin oxides substrate: Nucleation and growth". *Appl. Surf. Sci.* **258**, 2169–2173, 2012.
73. Lai, Y., *et al.* "Electrodeposition of antimony selenide thin films from aqueous acid solutions". *J. Electroanal. Chem.* **671**, 73–79, 2012.
74. Costa, M. B., Lucas, F. W. S., Mascaro, L. H. "Electrodeposition Conditions Effect Sb₂Se₃ Thin-Film Properties". *ChemElectroChem* **6**, 2937–2944, 2019.
75. Costa, M. B., de Souza Lucas, F. W., Mascaro, L. H. "Electrodeposition of Fe-doped Sb₂Se₃ thin films for photoelectrochemical applications and study of the doping effects on their properties". *J. Solid State Electrochem.* **22**, 1557–1562, 2018.
76. Costa, M. B., Lucas, F. W. S., Mascaro, L. H. "Improvement of electrodeposited Sb₂Se₃ thin film photoelectroactivity by cobalt grain boundary modification". *J. Mater. Chem. A* 2020 doi:10.1039/D0TA03160G.
77. Brito, J. F. d., Corradini, P. G., Zanoni, M. V. B., Marken, F., Mascaro, L. H. "The influence of metallic Bi in BiVO₄ semiconductor for artificial photosynthesis". *J. Alloys Compd.* **851**, 2021.
78. Yang, W., *et al.* "Benchmark performance of low-cost Sb₂Se₃ photocathodes for unassisted solar overall water splitting". *Nat. Commun.* **11**, 861, 2020.
79. Park, J., *et al.* "Hierarchal Nanorod-Derived Bilayer Strategy to Enhance the Photocurrent Density of Sb₂Se₃ Photocathodes for Photoelectrochemical Water Splitting". *ACS Energy Lett.* **5**, 136–145, 2020.
80. Park, J., *et al.* "Efficient Solar-to-Hydrogen Conversion from Neutral Electrolytes using Morphology-Controlled Sb₂Se₃ Light Absorbers". *ACS Energy Lett.* **4**, 517–526, 2019.
81. Chen, X., Li, Y., Shen, S. "Surface- and interface-engineered

- heterostructures for solar hydrogen generation". *J. Phys. D. Appl. Phys.* **51**, 163002, 2018.
82. Wang, H., Faria, J. L., Dong, S., Chang, Y. "Mesoporous Au/TiO₂ composites preparation, characterization, and photocatalytic properties". *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 913–919, 2012.
83. Li, H., *et al.* "Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies". *Nat. Mater.* **15**, 364–364, 2016.
84. Medina, M., Corradini, P., Mascaro, L. H. "Facile One-Step Electrodeposition Fabrication of Amorphous MoS₂ Catalysts in Titanium for Hydrogen Evolution Reaction". *J. Braz. Chem. Soc.* **00**, 1–9, 2019.
85. Tributsch, H., Bennett, J. C. "Electrochemistry and photochemistry of MoS₂ layer crystals". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **81**, 97–111, 1977.
86. Britto, R. J., *et al.* "Molybdenum Disulfide as a Protection Layer and Catalyst for Gallium Indium Phosphide Solar Water Splitting Photocathodes". *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2044–2049, 2016.
87. Prabhakar, R. R., *et al.* "Photocorrosion-resistant Sb₂Se₃ photocathodes with earth abundant MoS_x hydrogen evolution catalyst". *J. Mater. Chem. A* **5**, 23139–23145, 2017.
88. Tan, J., *et al.* "Controlled Electrodeposition of Photoelectrochemically Active Amorphous MoS_x Cocatalyst on Sb₂Se₃ Photocathode". *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 10898–10908, 2018.
89. Feng, K., *et al.* "MoS_x-CdS/Cu₂ZnSnS₄-based thin film photocathode for solar hydrogen evolution from water". *Appl. Catal. B Environ.* **268**, 118438, 2020.
90. Guaraldo, T. T., Brito, J. F., Wood, D., Zanoni, M. V. B. "A New

- Si/TiO₂/Pt p-n Junction Semiconductor to Demonstrate Photoelectrochemical CO₂ Conversion". *Electrochim. Acta* **185**, 117–124, 2015.
91. Genovese, C., Ampelli, C., Perathoner, S., Centi, G. "A gas-phase electrochemical reactor for carbon dioxide reduction back to liquid fuels". *Chem. Eng. Trans.* **32**, 289–294, 2013.
92. Subramanian, V., Wolf, E., Kamat, P. V. "Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films?". *J. Phys. Chem. B* **105**, 11439–11446, 2001.
93. Septina, W., *et al.* "Photosplitting of Water from Wide-Gap Cu(In,Ga)S₂ Thin Films Modified with a CdS Layer and Pt Nanoparticles for a High-Onset-Potential Photocathode". *J. Phys. Chem. C* **119**, 8576–8583, 2015.
94. Tay, Y. F., *et al.* "Solution-Processed Cd-Substituted CZTS Photocathode for Efficient Solar Hydrogen Evolution from Neutral Water". *Joule* **2**, 537–548, 2018.
95. Lee, K.-Y., Sato, K., Mohamed, A. R. "Facile synthesis of anatase-rutile TiO₂ composites with enhanced CO₂ photoreduction activity and the effect of Pt loading on product selectivity". *Mater. Lett.* **163**, 240–243, 2016.
96. Almeida, L. C., Zandoni, M. V. B. "Decoration of Ti/TiO₂ Nanotubes with Pt Nanoparticles for Enhanced UV-Vis Light Absorption in Photoelectrocatalytic Process". *J. Braz. Chem. Soc.* 2014 doi:10.5935/0103-5053.20140034.
97. Redman, D. W., Kim, H. J., Stevenson, K. J., Rose, M. J. "Photo-assisted electrodeposition of MoS_x from ionic liquids on organic-functionalized silicon photoelectrodes for H₂ generation". *J. Mater. Chem. A* **4**, 7027–7035, 2016.

98. Zhong, D. K., Cornuz, M., Sivula, K., Grätzel, M., Gamelin, D. R. "Photo-assisted electrodeposition of cobalt–phosphate (Co–Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation". *Energy Environ. Sci.* **4**, 1759, 2011.
99. Sedaries, D., Levy-Clement, C., Godart, C. "Photoelectrodeposition of Nobel Metal Islands onto p-InSe". *ChemInform* **21**, 1733–1739, 1990.
100. Kawamura, Y. L., Sakka, T., Ogata, Y. H. "Photoassisted Control of Pt Electrodeposition on p-Type Si". *J. Electrochem. Soc.* **152**, C701, 2005.
101. Shoji, R., Mochizuki, Y., Kobayashi, Y., Yamauchi, N., Sato, K. "Adsorption and Photoelectrodeposition of Heavy Metal Ions". *Glob. J. Res. Eng. C Chem. Eng.* **18**, 23–35, 2018.
102. Chang, T., Lee, W., Su, Y., Hsiao, Y. "Effects of photo-assisted electrodeposition on CuInSe₂ thin films". *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 660, 2014.
103. KAWAMURA, Y. L., SAKKA, T., OGATA, Y. H. "Influence of Illumination on Morphology of Metal Electrodeposits on p-Type Si". *Electrochemistry* **76**, 121–124, 2008.
104. Tinoco, M. V. de L., Costa, M. B., Mascaro, L. H., Brito, J. F. de. "Photoelectrodeposition of Pt nanoparticles on Sb₂Se₃ photocathodes for enhanced water splitting". *Electrochim. Acta* **382**, 138290, 2021.
105. Wang, L., Lee, C., Schmuki, P. "Solar water splitting: preserving the beneficial small feature size in porous α -Fe₂O₃ photoelectrodes during annealing". *J. Mater. Chem. A* **1**, 212–215, 2013.
106. Gelderman, K., Lee, L., Donne, S. W. "Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation". *J. Chem. Educ.* **84**, 685, 2007.
107. Costa, M. B., Lucas, F. W. S., Medina, M., Mascaro, L. H. "All-

- Electrochemically grown Sb₂Se₃/a-MoS_x photocathodes for hydrogen production: the effect of the MoS_x Layer on the surface recombination and photocorrosion of Sb₂Se₃ films". *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 9799–9808, 2020.
108. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
109. Liu, X., *et al.* "Thermal Evaporation and Characterization of Sb₂Se₃ Thin Film for Substrate Sb₂Se₃/CdS Solar Cells". *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 10687–10695, 2014.
110. Benck, J. D., Chen, Z., Kuritzky, L. Y., Forman, A. J., Jaramillo, T. F. "Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production: Insights into the Origin of their Catalytic Activity". *ACS Catal.* **2**, 1916–1923, 2012.
111. Liu, X., *et al.* "Enhanced open circuit voltage of Sb₂Se₃/CdS solar cells by annealing Se-rich amorphous Sb₂Se₃ films prepared via sputtering process". *Sol. Energy* **195**, 697–702, 2020.
112. Mavlonov, A., *et al.* "A review of Sb₂Se₃ photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells". *Sol. Energy* **201**, 227–246, 2020.
113. Dutoit, E. C., van Meirhaeghe, R. L., Cardon, F., Gomes, W. P. "Investigation on the frequency-dependence of the impedance of the nearly ideally polarizable semiconductor electrodes CdSe, CdS and TiO₂". *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **79**, 1206–1213, 1975.
114. Jiang, H. "Electronic Band Structures of Molybdenum and Tungsten Dichalcogenides by the GW Approach". *J. Phys. Chem. C* **116**, 7664–7671, 2012.
115. Ting, L. R. L., *et al.* "Catalytic Activities of Sulfur Atoms in Amorphous Molybdenum Sulfide for the Electrochemical Hydrogen

- Evolution Reaction". *ACS Catal.* **6**, 861–867, 2016.
116. Ding, C., Shi, J., Wang, Z., Li, C. "Photoelectrocatalytic Water Splitting: Significance of Cocatalysts, Electrolyte, and Interfaces". *ACS Catal.* **7**, 675–688, 2017.
117. Yang, J., Wang, D., Han, H., Li, C. "Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis". *Acc. Chem. Res.* **46**, 1900–1909, 2013.
118. Bertoluzzi, L., Bisquert, J. "Equivalent Circuit of Electrons and Holes in Thin Semiconductor Films for Photoelectrochemical Water Splitting Applications". *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2517–2522, 2012.
119. Heine, V. "Theory of Surface States". *Phys. Rev.* **138**, A1689–A1696, 1965.
120. Le Formal, F., *et al.* "Back Electron–Hole Recombination in Hematite Photoanodes for Water Splitting". *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2564–2574, 2014.
121. Peter, L. M. "Dynamic aspects of semiconductor photoelectrochemistry". *Chem. Rev.* **90**, 753–769, 1990.
122. Zhang, J., Eslava, S. "Understanding charge transfer, defects and surface states at hematite photoanodes". *Sustain. Energy Fuels* **3**, 1351–1364, 2019.
123. Yang, X., Du, C., Liu, R., Xie, J., Wang, D. "Balancing photovoltage generation and charge-transfer enhancement for catalyst-decorated photoelectrochemical water splitting: A case study of the hematite/MnO_x combination". *J. Catal.* **304**, 86–91, 2013.
124. Ghimire, M. K., *et al.* "Defect-Affected Photocurrent in MoTe₂ FETs". *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 10068–10073, 2019.
125. Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. T., Takanabe, K. "Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion". *Sci. Rep.* **5**, 13801, 2015.

126. Escalera-López, D., *et al.* "Hydrogen evolution enhancement of ultra-low loading, size-selected molybdenum sulfide nanoclusters by sulfur enrichment". *Appl. Catal. B Environ.* **235**, 84–91, 2018.
127. Dukštienė, N., Sinkevičiūtė, D. "Photoelectrochemical properties of MoO₂ thin films". *J. Solid State Electrochem.* **17**, 1175–1184, 2013.
128. García-García, M., Colet-Lagrange, M. "Electrochemical Fabrication of MoO₂/MoO₃-based Photo-Anodes for Water Splitting". *ECS Trans.* **77**, 77–83, 2017.
129. Saji, V. S., Lee, C.-W. "Molybdenum, Molybdenum Oxides, and their Electrochemistry". *ChemSusChem* **5**, 1146–1161, 2012.
130. Tao, X., *et al.* "Photoinduced Surface Activation of Semiconductor Photocatalysts under Reaction Conditions: A Commonly Overlooked Phenomenon in Photocatalysis". *ACS Catal.* **10**, 5941–5948, 2020.
131. 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**, 2186–2192, 2012.
132. Steinmiller, E. M. P., Choi, K.-S. "Photochemical deposition of cobalt-based oxygen evolving catalyst on a semiconductor photoanode for solar oxygen production". *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, 20633–20636, 2009.
133. Grujicic, D., Pesic, B. "Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms". *Electrochim. Acta* **47**, 2901–2912, 2002.
134. Pastorek, F., Hadzima, B., Omasta, M., Mhaede, M. "Effect of electrodeposition temperature on corrosion resistance of calcium phosphate". *Acta Metall. Slovaca* **20**, 200–208, 2014.
135. Shongalova, A., *et al.* "On the identification of Sb₂Se₃ using Raman scattering". *MRS Commun.* **8**, 1–6, 2018.
136. Fleck, N., *et al.* "Identifying Raman modes of Sb₂Se₃ and their

- symmetries using angle-resolved polarised Raman spectra". *J. Mater. Chem. A* **8**, 8337–8344, 2020.
137. Efthimiopoulos, I., *et al.* "Sb₂Se₃ under pressure". *Sci. Rep.* **3**, 2665, 2013.
138. Li, G., *et al.* "Self-powered, high-speed Sb₂Se₃/Si heterojunction photodetector with close spaced sublimation processed Sb₂Se₃ layer". *J. Alloys Compd.* **737**, 67–73, 2018.
139. Kumar, A., Kumar, V., Romeo, A., Wiemer, C., Mariotto, G. "Raman Spectroscopy and In Situ XRD Probing of the Thermal Decomposition of Sb₂Se₃ Thin Films". *J. Phys. Chem. C* **125**, 19858–19865, 2021.
140. Singh, N. B., Sarkar, U. "Structure, vibrational, and optical properties of platinum cluster: a density functional theory approach". *J. Mol. Model.* **20**, 2537, 2014.
141. Li, A., *et al.* "Antigen-labeled mesoporous silica-coated Au-core Pt-shell nanostructure: a novel nanoprobe for highly efficient virus diagnosis". *J. Biol. Eng.* **13**, 87, 2019.
142. Tan, J., *et al.* "Fullerene as a Photoelectron Transfer Promoter Enabling Stable TiO₂-Protected Sb₂Se₃ Photocathodes for Photo-Electrochemical Water Splitting". *Adv. Energy Mater.* **9**, 1900179, 2019.
143. Mokhtarimehr, M., Tatarkova, S. A. "Photocurrent transients of thin-film solar cells". *J. Opt. Soc. Am. B* **34**, 1705, 2017.
144. Costa, M. B., Lucas, F. W. de S., Medina, M., Mascaro, L. H. "All-electrochemically-grown Sb₂Se₃/a-MoS_x Photocathode for Hydrogen Production: The Effect of the MoS_x Layer on the Surface Recombination and Photocorrosion of Sb₂Se₃ Films". *ACS Appl. Energy Mater.* acsaem.0c01413, 2020 doi:10.1021/acsaem.0c01413.
145. Liu, Y., *et al.* "Pt Particle Size Affects Both the Charge Separation

- and Water Reduction Efficiencies of CdS–Pt Nanorod Photocatalysts for Light Driven H₂ Generation". *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 2705–2715, 2022.
146. Jiao, Y., Zheng, Y., Jaroniec, M., Qiao, S. Z. "Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions". *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2060–2086, 2015.
147. Skúlason, E., *et al.* "Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations". *J. Phys. Chem. C* **114**, 18182–18197, 2010.
148. Seh, Z. W., *et al.* "Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design". *Science (80-.)*. **355**, 4998, 2017.
149. Luo, W., *et al.* "Boosting HER Performance of Pt-Based Catalysts Immobilized on Functionalized Vulcan Carbon by Atomic Layer Deposition". *Front. Mater.* **6**, 2019.
150. Pham, T. A., Ping, Y., Galli, G. "Modelling heterogeneous interfaces for solar water splitting". *Nat. Mater.* **16**, 401–408, 2017.
151. Yang, Y., *et al.* "Insight into the Improvement Mechanism of Copper Oxide/BiVO₄ Heterojunction Photoanodes for Solar Water Oxidation". *J. Electrochem. Soc.* **166**, H513–H520, 2019.
152. Dai, X.-C., *et al.* "Regulating spatial charge transfer over intrinsically ultrathin-carbon-encapsulated photoanodes toward solar water splitting". *J. Mater. Chem. A* **7**, 2741–2753, 2019.
153. Ciapina, E. G., Santos, S. F., Gonzalez, E. R. "Electrochemical CO stripping on nanosized Pt surfaces in acid media: A review on the issue of peak multiplicity". *J. Electroanal. Chem.* **815**, 47–60, 2018.
154. Nakibli, Y., Kalisman, P., Amirav, L. "Less is more: The case of metal cocatalysts". *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2265–2268, 2015.

155. Dholam, R., Patel, N., Santini, A., Miotello, A. "Efficient indium tin oxide/Cr-doped-TiO₂ multilayer thin films for H₂ production by photocatalytic water-splitting". *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 9581–9590, 2010.
156. Spadavecchia, F., *et al.* "Investigation and optimization of photocurrent transient measurements on nano-TiO₂". *J. Appl. Electrochem.* **43**, 217–225, 2013.
157. Peter, L. M. "Energetics and kinetics of light-driven oxygen evolution at semiconductor electrodes: the example of hematite". *J. Solid State Electrochem.* **17**, 315–326, 2013.
158. Rohloff, M., *et al.* "The role of synthesis conditions for structural defects and lattice strain in β -TaON and their effect on photo- and photoelectrocatalysis". *Zeitschrift für Naturforsch. B* **74**, 71–83, 2019.

CAPÍTULO 5

APÊNDICES

5.1. Despesas com a pesquisa durante o período de doutorado

A bolsa FAPESP de doutorado no país concedida ao bolsista teve um valor total de R\$ 166.899,60, enquanto que a reserva técnica teve um valor de R\$ 50.069,88. A Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE) concedida ao bolsista teve um valor total de US\$ 16.011,00, enquanto que a reserva técnica de BEPE teve um valor de US\$ 1.601,10. Além disso, houve um custeio de US\$ 1.779,00 para auxílio instalação, R\$ 10.200,00 com despesa de transporte e R\$ 4.185,00 para o seguro de viagem.

Utilizando a conversão do dólar para real do dia 27/07/2022, a pesquisa de todo o período de doutorado (4 anos e 9 meses, incluindo a bolsa no país e BEPE) teve um total de aproximadamente 325 mil reais.

5.2. Informações adicionais

5.2.1. Formação acadêmica

- **2018 - presente**

Doutorado Acadêmico no Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar.

Título: Modificação de Semicondutores de Sb_2Se_3 com co-catalisadores de MoS_x e Pt para a produção de hidrogênio verde via *water splitting* solar.

Orientadora: Lúcia Helena Mascaro.

Bolsa: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Brasil.

- **2021 - 2022**

Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE).

Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona – Espanha

Título: Synthesis and characterization of heterostructures based on SLG/Mo/Sb₂Se₃/CdS/ZnO/cocatalyst for photoelectrocatalytic applications.

Orientador: Edgardo Saucedo.

• **2016 - 2018**

Mestrado Acadêmico no Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar.

Título: Síntese eletroquímica e caracterização de filmes finos de Sb₂Se₃.

Orientadora: Lúcia Helena Mascaro.

Bolsa: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

• **2012 - 2015**

Graduação em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, IFES, Brasil.

• **2008 - 2009**

Curso técnico/profissionalizante em Química pelo CEA - Centro Educacional de Aracruz, CEA, Brasil.

5.2.2. *Formação complementar acadêmica*

• 2022 - 2022 III Escola de Eletroquímica do Espírito Santo. (Carga horária: 20 h). Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, Vitória, Brasil;

• 2022 - 2022 Escola de Microscopia Eletrônica de Transmissão. (Carga horária: 20 h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar/LCE, São Carlos, Brasil;

• 2021 - 2021 Curso de curta duração em *Design of experiments* - SG Soluções Científicas. (Carga horária: 8 h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, Brasil;

- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Excel para químicos I - SG Soluções Científicas. (Carga horária: 8 h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Excel para químicos II - SG Soluções Científicas. (Carga horária: 8 h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Multimeios em Educação. (Carga horária: 60 h). Universidade Estadual do Maranhão, UEMA, São Luis, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Como Produzir Videoaulas. (Carga horária: 25 h). Universidade Estadual do Maranhão, UEMA, São Luis, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Introdução à Física do Estado Sólido. (Carga horária: 10 h). Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em O que é revelado quando a luz é desviada por uma amostra?. (Carga horária: 12 h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Segurança Química em Laboratórios de Ensino e Pesquisa. (Carga horária: 40 h). Escola Nacional de Administração Pública, ENAP, Brasília, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Comunicação e Escrita Científica. (Carga horária: 5 h). *American Chemical Society*, ACS, Estados Unidos;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Desenho Didático para o Ensino on-line. (Carga horária: 50 h). Universidade Estadual do Maranhão, UEMA, São Luis, Brasil;

- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Psicologia da Educação. (Carga horária: 60 h). Universidade Estadual do Maranhão, UEMA, São Luis, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Eletroquímica Ambiental. (Carga horária: 12 h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Ecologia Química. (Carga horária: 12 h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Dificuldades de Aprendizagem. (Carga horária: 45 h). Universidade Estadual do Maranhão, UEMA, São Luis, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Transição de Fase. (Carga horária: 10 h). Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil;
- 2021 - 2021 Curso de curta duração em Desenvolvimento Humano e Educação. (Carga horária: 20 h). Universidade Estadual do Maranhão, UEMA, São Luis, Brasil;
- 2020 - 2020 Curso de curta duração em Fluorescência de raios X: fundamentos teóricos e práticos. (Carga horária: 60 h). Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, Brasil;
- 2019 - 2019 Curso de curta duração em Espectroscopia Raman e estrutura cristalina. (Carga horária: 30 h). Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil;
- 2018 - 2018 III Ciclo de Minicursos de Cristalografia. (Carga horária: 40 h). Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, Brasil;
- 2016 - 2016 Curso de curta duração em XPS: fundamentos e aplicações. (Carga horária: 15 h). Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil;

5.2.3. Publicações

- *Current trending and beyond for solar-driven water splitting reaction on WO₃ photoanodes. Journal of Energy Chemistry, 2022.*

Costa, Magno B.; De Araújo, Moisés A.; De Lima Tinoco, Marcos V.; De Brito, Juliana F.; Mascaro, Lucia H.;

- *Ammonia production from nitrogen under simulated solar irradiation, low overpotential, and mild conditions. Electrochimica Acta, v.421, p.140475, 2022.*

De Brito, Juliana Ferreira; Costa, Magno Barcelos; Rajeshwar, Krishnan; Mascaro, Lucia Helena;

- *Improved Photoelectrochemical Hydrogen Gas Generation on Sb₂S₃ Films Modified with an Earth-Abundant MoS Co-Catalyst. ACS Applied Energy Materials, p.1010 - 1022, 2022.*

De Araújo, Moisés A.; Costa, Magno B.; Mascaro, Lucia H. Mascaro;

- *Photoelectrodeposition of Pt nanoparticles on Sb₂Se₃ photocathodes for enhanced water splitting. Electrochimica Acta, v.382, p.138290 - , 2021.*

Costa, Magno Barcelos; Tinoco, Marcos Vinicius De Lima; Mascaro, Lucia Helena; De Brito, Juliana Ferreira;

- *All-Electrochemically Grown Sb₂Se₃/a-MoS_x Photocathodes for Hydrogen Production: The Effect of the MoS Layer on the Surface Recombination and Photocorrosion of Sb₂Se₃ Films. ACS Applied Energy Materials, v.3, p.9799 - 9808, 2020.*

Costa, Magno B.; Lucas, Francisco W. S.; Medina, Marina; Mascaro, Lucia H.;

- *Improvement of electrodeposited Sb₂Se₃ thin film photoelectroactivity by cobalt grain boundary modification. Journal of Materials Chemistry A, v.8, p.13742 - 13753, 2020.*

Costa, Magno Barcelos; Lucas, Francisco W. S.; Mascaro, Lucia Helena;

- *Electrodeposition Conditions Effect Sb₂Se₃ Thin-Film Properties. ChemElectroChem*, v.6, p.2937 - 2944, 2019.

Costa, Magno Barcelos; Lucas, Francisco W. S.; Mascaro, Lucia Helena;

- *Electrodeposition of Fe-doped Sb₂Se₃ thin films for photoelectrochemical applications and study of the doping effects on their properties. Journal Of Solid State Electrochemistry*, v.22, p.1, 2017.

Costa, Magno Barcelos; De Souza Lucas, Francisco Willian; Mascaro, Lucia Helena;

- *Thermal Treatment Effects on Electrodeposited Sb₂Se₃ Photovoltaic Thin Films. ChemElectroChem*, v.4, p.2507 - 2514, 2017.

Costa, Magno Barcelos; De Souza Lucas, Francisco Willian; Mascaro, Lucia Helena;

Capítulos de livros publicados

- *Transition Metal Chalcogenides for Photoelectrochemical Water Splitting In: Photoelectrochemical Water Splitting.1 ed. Millersville, PA: Materials Research Forum LLC, 2020, v.71.*

Costa, M. B.; Medina, M.; M.A.S. Andrade Jr.; Coelho, D.; Mascaro, L. H.;

- *Application of Oxides and Chalcogenides Semiconductor Films in Photoelectrochemical Reduction Reactions, Advances in Materials Research and Technology, v. Advanced Semiconductors (livro ainda não publicado).*

Moisés A. De Araújo, Juliana F. De Brito, Mariana C. Silva, Magno B. Costa, Lucia H. Mascaro;

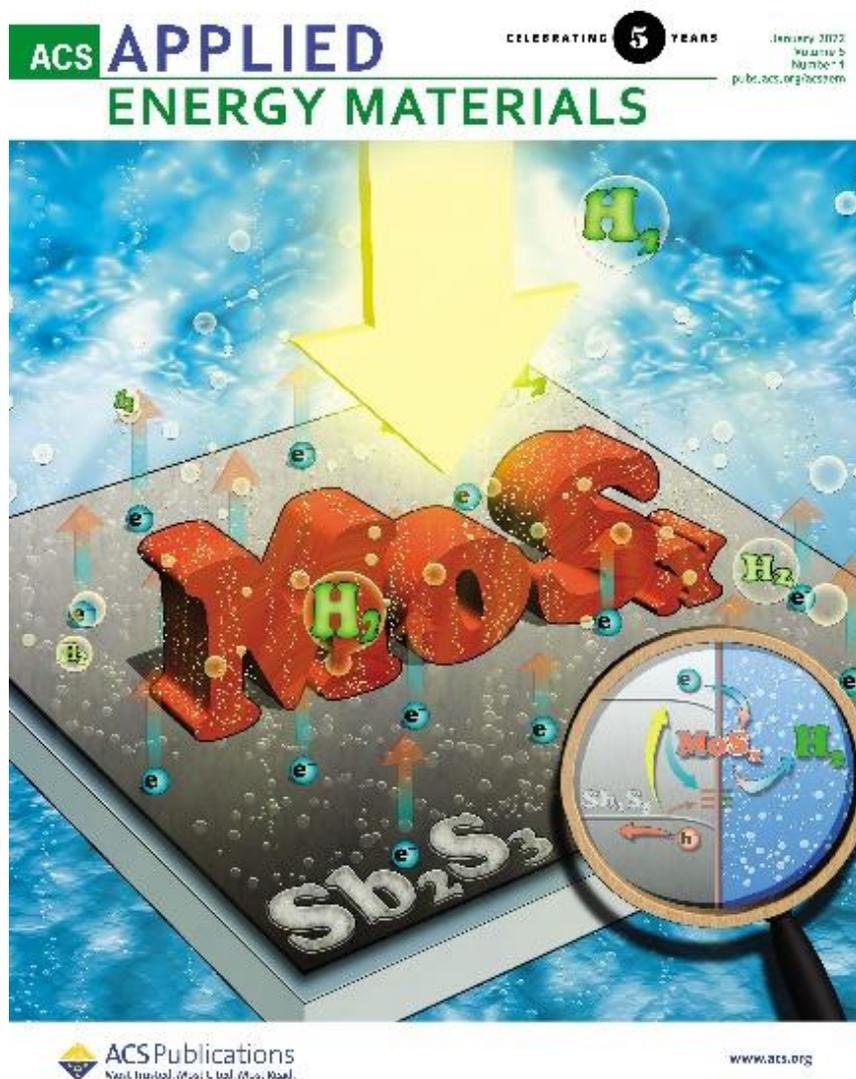
Trabalhos em andamentos

- *Plasma treatment for the improvement of electrodeposited Sb₂Se₃ thin films applied to hydrogen production;*
- *Influence of pre-annealed Sb film in Sb₂Se₃ synthesis for solar-driven water splitting;*

- *Investigation of modified silicone-based device with interfacial dipole layer in Al/AZO/ N_2O_5 /c-Si(p)/dipolo/TiO-c configuration.*

5.2.4. Premiações

- 2022 Artigo convidado para capa frontal da revista *ACS Applied Energy Materials* vol. 5, série 1, *ACS Applied Energy Materials*;



- 2020 Prêmio de visibilidade em publicação de artigo com $FI > 9$, Programa de Pós-graduação em Química da UFSCar;
- 2020 Trabalho premiado em 1º Lugar no II SBEE na área de "Materiais nanoestruturados, dispositivos e armazenadores de energia", Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, SBEE;

CAPÍTULO 5. APÊNDICES

- 2020 Trabalho premiado no *e-Meeting Materials & Science 2020* na área de Energia, Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais, CDMF;
- 2019 Trabalho premiado em 1º Lugar no XII SIBEE 2019, XII SIBEE 2019;
- 2017 Artigo convidado para capa interna da revista *ChemElectroChem* vol. 4 série 10, *ChemElectroChem*;



5.2.5. Disciplinas cursadas durante o Programa de Pós-Graduação em Química

- Eletroquímica Avançada;

- Termodinâmica Química;
- Cinética Química;
- Tópicos em Físico-Química: Técnicas de Caracterização em Sólidos;
- Tópicos em Química: Introdução à Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
- Ciência com Qualidade: a Importância das Boas Práticas;
- Química Quântica;
- Tópicos em Físico-Química: *Espectroscopía de Aniquilación de Positrones: Una Herramienta Para La Caracterización de Defectos En Sólidos*;
- Tópicos em Química: *Fundamental And Applied Aspects Of Thin Film Photovoltaics*;
- Tópicos em Físico-Química: Processos de Interação de Fótons e Elétrons com a Matéria e Espectroscopia Molecular;
- Tópicos em Físico-Química: Eletrocatalise (cursada como ouvinte);

Disciplinas cursadas remotamente por meio de redes sociais

- Física do Estado Sólido, UFF;
- Cálculo IV, Escola Politécnica da USP;
- Álgebra Linear, Escola Politécnica da USP;

5.2.6. Apresentação de trabalhos durante o Programa de Pós-Graduação em Química

- *Plasma treatment for the improvement of electrodeposited Sb₂Se₃ thin films applied to solar-driven water splitting in hydrogen production*, 2022.

M. B. Costa; Mascaro, L. H.;

- *Nb₂O₅ Nanotubes as Efficient Platform for Sb₂Se₃ Immobilization with Catalytic Activity Improvement by Pt Nanoparticles*, 2021.

Brito, J. F.; M.B. Costa; Tinoco, M. V. L.; Mascaro, L. H.;

- *Photoelectrocatalytic production of solar fuels using semiconductors materials*, 2021.

M. B. Costa; Andrade Jr, M. A.; Coelho, D.; Araujo, M. A.; Perini, N.; Sitta, E.; Mascaro, L. H.;

- *Photoelectrosynthesis Of NH₃ Under Sb₂Se₃-Pt Catalyst At Ambient Conditions*, 2021.

Brito, J. F.; M.B. Costa; Mascaro, L. H.;

- *Sb₂Se₃ thin films applied for CO₂ photoelectroreduction: a preliminary study*, 2021.

M.B. Costa; Brito, J. F.; Mascaro, L. H.;

- *Síntese eletroquímica de Sb₂Se₃ modificado com cobalto e co-catalisadores para water splittig solar*, 2021.

Souza, B. R. L.; M. B. Costa; Mascaro, L. H.;

- *Effect of photoelectrodeposition time of Pt on Sb₂Se₃ thin films under photoelectrocatalytic activity*, 2020.

Tinoco, M. V. L.; Costa, M. B.; Mascaro, L. H.; Brito, J. F.

- *Effect of Pt and MoS_x cocatalysts on the photoelectrocatalytic properties of Sb₂Se₃ thin films*, 2020.

Costa, M. B.; Tinoco, M. V. L.; Medina, M.; Lucas, F. W. S.; Mascaro, L. H.

- *Estudo de diferentes métodos de deposição de Pt sobre filmes finos de Sb₂Se₃ e seu impacto na fotoatividade catalítica*, 2020.

Tinoco, M. V. L.; M.B. Costa; Mascaro, L. H.; Brito, J. F.

- *Improving the photoelectroactivity of the Sb₂S₃ photocathodes with earth-abundant hydrogen evolution catalyst*, 2020.

Araujo, M. A.; Costa, M. B.; Mascaro, L. H.

- *Investigação da deposição de Pt sobre Sb₂Se₃ por métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos*, 2020.

M.B. Costa; Tinoco, M. V. L.; Mascaro, L. H.; Brito, J. F.

- *Sb₂S₃/AZO heterostructure modified with Pt co-catalyst for efficient photoelectrochemical water splitting*, 2020.

Costa, M. B.; Araujo, M. A.; Tinoco, M. V. L.; Mascaro, L. H.

- *Efeito do MoS_x nas propriedades fotoeletrocatalíticas de filmes finos de Sb₂Se₃ na produção de H₂*, 2019.

Costa, M. B.; Medina, M.; Lucas, Francisco W. S.; Mascaro, L. H.

- *Electrochemical synthesis and characterization of Sb₂Se₃ thin films for applications in the hydrogen production*, 2019.

Costa, M. B.; Lucas, Francisco W. S.; Mascaro, L. H.

- *Optimizing the electrochemical synthesis of Sb₂Se₃ thin films to the hydrogen production*, 2019.

Costa, M. B.; Lucas, Francisco W. S.; Medina, M.; Mascaro, L. H.

- *The effect of MoS_x on the photoelectrocatalytic properties of Sb₂Se₃ thin films to hydrogen production*, 2019.

Costa, M. B.; Medina, M.; Lucas, Francisco W. S.; Mascaro, L. H.

- *Doping effects on electrodeposited Sb₂Se₃ thin films*, 2018.

Costa, M. B.; Lucas, Francisco W. S.; Mascaro, L. H.

- *Systematic Studies on the Effects of the Electrodeposition Conditions on Sb₂Se₃ Thin Film Properties*, 2018.

Costa, M. B.; Lucas, F. W. S.; Mascaro, L. H.

- *Electrodeposition of non-Doped and Fe-, Co- and Ni-Doped Sb₂Se₃ Thin Films: Study of the Deposition Parameters and Doping Effects*, 2017.

Lucas, F. W. S.; Costa, M. B.; Mascaro, L. H.

- *Thermal treatment effects on electrodeposited Sb₂Se₃ photovoltaic thin films*, 2017.

Costa, M. B.; Lucas, F. W. S.; Mascaro, L. H.