

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

**“AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOELECTOCATALÍTICA
DOS FILMES DE CuO/NiO_x, CuO/Cu₂O/CuS E WO₃/MoO_{3-x}
FRENTE A FOTOELECTRÓLISE DA ÁGUA PARA A
PRODUÇÃO DE H₂ VERDE”**

Hugo Leandro Sousa dos Santos*

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

Orientadora: Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

*Bolsa: FAPESP (2019/26860-2) e CNPq (141092/2018-1)

São Carlos – SP
2023



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 Hugo Leandro Sousa dos Santos, realizada em 24/02/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCar)

Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo (University of Helsinki)

Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos (UFABC)

Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima (IQSC/USP)

Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira (EMBRAPA)

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

Esta tese é dedicada aos meus pais, José
Pereira dos Santos e Maria Dalva Sousa dos
Santos.

AGRADECIMENTO

Primeiramente aos meus pais por serem exemplos de responsabilidade, respeito e companheirismo;

À minha esposa Karla Patrícia pelo apoio, confiança e companheirismo;

À Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Mascaro, pelos conhecimentos repassados e amizade durante esses sete anos de orientação;

Ao Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo, pelos ensinamentos e orientação durante meu estágio de pesquisa na Universidade de Helsinque na Finlândia.

À Prof^a. Dr^a. Patrícia Gon Corradini e ao Dr. Marcos Antônio Santana Andrade Junior, pela parceria e auxílio no desenvolvimento deste trabalho;

Ao mestre vidreiro Ademir Sertori, pela confecção dos ótimos aparatos eletroquímicos.

Aos Profs. Drs. Valmor Roberto Mastelaro e Renato Vitalino Gonçalves, pelas medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X.

Aos técnicos Rorivaldo Camargo e Ricardo Tranquilin, pelas maravilhosas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Aos técnicos do LCE-UFSCar, pelas várias análises realizadas durante o doutorado.

Aos membros da banca examinadora, por terem aceitado contribuir com a minha carreira científica.

Aos muitos colegas e amigos feitos durante esses sete anos de convivência em São Carlos.

Aos demais professores do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelas concessões das bolsas de doutorado regular (processo 2019/26860-2) e de estágio de pesquisa no exterior (BEPE, processo 2021/08184-0);

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo 141092/2018-1) pela bolsa concedida nos primeiros dois anos do doutorado.

Por fim, a todos que contribuíram de alguma forma no desenvolvimento desse trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS

AM1.5G	<i>Air mass 1.5 global</i>
AM0	<i>Air mass 0</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
α	Coeficiente de absorção
BC	Banda de condução
BV	Banda de Valência
C_{CE}	Capacitância da região de carga espacial
DRX	Difração de raios X
e^-	Elétrons fotogerados
ΔE°	Potencial padrão da reação
E_{BC}	Potencial de borda da banda de condução
E_{BV}	Potencial de borda da banda de valência
E_{bp}	Potencial de banda plana
EDX	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
E_F	Nível de Fermi
$E_{f,e}$	Nível de quase Fermi dos elétrons
$E_{f,e}$	Nível de quase Fermi das lacunas/buracos
e.g.	<i>Exempli gratia</i> (por exemplo)
E_g	<i>Band gap</i>
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
$EMBC$	Energia mínima da banda de condução
$EMBV$	Energia máxima da banda de valência
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
ERD	Espectroscopia de reflectância difusa
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
F	Constante de Faraday

FTO	<i>Fluorine-doped tin oxide</i>
ΔG°	Energia livre de Gibbs
h^+	Lacunas/buracos fotogerados
HC-ABPE	<i>half-cell applied bias photon-to-current efficiency</i>
$h\nu$	Energia do fóton
ICSD	<i>Inorganic crystal structure database</i>
i.e.	<i>Id est</i> (isto é)
IPCE	<i>Incident Photon-to-Current Efficiency</i>
J	Densidade de fotocorrente
k_b	Constante de Boltzmann
LED	<i>Light-emitting diode</i>
LSPR	<i>Localized surface plasmon resonance</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NPs	Nanopartículas
N	Número de elétrons
η_{global}	Eficiência global do fotoeletrodo
η_{e^-/h^+}	Eficiências de separação de cargas
η_{transp}	Eficiências de transporte de cargas
η_{transf}	Eficiências de transferência de cargas
PEI	Polietilenonimina
R	Reflectância absoluta
RCE	Região de carga espacial
RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
SP_{RDH}	Sobrepotencial para a RDH
SP_{RDO}	Sobrepotencial para a RDO
V_f	Fotovoltagem

VL Voltametria linear
vs. *Versus*
XPS *X-ray photoelectron spectroscopy*

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Reagentes utilizados e suas especificações.	29
TABELA 3.1 – Tamanhos dos cristalitos estimados pela equação de Debye-Scherrer e energias de band gap ótico (E_g) obtidas por espectroscopia de refletância difusa.	48
TABELA 3.2 – Valores de E_g óptico, E_{bp} , $EMBV$ e $EMBC$ para os filmes de CuO e CuO/NiO _x 20.	62
TABELA 3.3. Valores de E_g óptico, E_{bp} , $EMBV$ e $EMBC$ para os filmes de CuO e Cu ₂ O.	86
TABELA 3.4. Densidades de fotocorrente medidas no potencial de 1.23 V _{ERH} para os filmes de WO ₃ e WO ₃ /MoO _{3-x} com diferentes LEDs.....	106
TABELA 3.5 – Valores de E_g óptico, E_{bp} , $EMBV$ e $EMBC$ para os filmes de WO ₃ e MoO _{3-x}	111

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – (a) Consumo de energia primária mundial discriminado pela fonte energética e (b) Emissão global de CO ₂ anual. Fonte: Adaptado de RITCHIE, H. et al. ^{2,5}	3
FIGURA 1.2 – Espectros de distribuição da irradiância solar de massa de ar zero (AM0) e de massa de ar 1.5 global (AM1.5G). Dados gratuitamente disponibilizados pela <i>National Renewable Energy Laboratory</i> (NREL). ¹²	5
FIGURA 1.3 – Imagem esquemática do funcionamento de uma célula fotoeletroquímica, onde a reação de desprendimento de hidrogênio ocorre em um semicondutor do tipo p e a reação de desprendimento de oxigênio e um ânodo de metal. Fonte: adaptado de ZHEBO, C. et al. ¹⁴	7
FIGURA 1.4 – Tipos de heterojunções comumente vistas em dispositivos fotoeletroquímicos: (a) tipo I, (b) tipo II e (c) esquema-Z. ²²	11
FIGURA 1.5 – Estruturas cristalinas de (a) CuO (monoclínica) e (b) Cu ₂ O (cúbica).....	14
FIGURA 1.6 – Estruturas das bandas eletrônicas para (a) CuO, (b) p-Cu ₂ O e (c) n-Cu ₂ O.....	15
FIGURA 1.7 – Imagem esquemática que mostra a transferência facilitada dos portadores de cargas foto gerados e o aprisionamento de luz em nanoestruturas “1D” (nanofios). Fonte: adaptado de VAN DE KROL, R. et al. ²⁰	20
FIGURA 2.1 – Representação esquemática do procedimento experimental empregado no preparo dos filmes de CuO/NiO _x	32
FIGURA 2.2 – Representação esquemática do procedimento experimental empregado no preparo dos filmes de CuO/Cu ₂ O/CuS.....	34

FIGURA 2.3 – Representação esquemática do procedimento experimental empregado na síntese das nanopartículas de ouro.	35
FIGURA 2.4 – (a) Representação esquemática do procedimento experimental empregado no preparo das nanofolhas de MoO_{3-x} . (b) Imagem fotográfica do produto obtido na síntese de MoO_{3-x} após o processo de lavagem.	36
FIGURA 2.5 – (a) Solução de tungstênio metálico após aquecimento a $90\text{ }^\circ\text{C}$ sob refluxo por 30 minutos. (b) Tinta precursora do WO_3 produzida pela mistura da solução de tungstênio com PEI. (c) Representação esquemática do preparo dos filmes de WO_3 por <i>drop-cast</i> . (d) Filmes produzidos após a etapa de secagem.	37
FIGURA 2.6 – Imagem fotográficas da (a) célula fotoeletroquímica fotoeletroquímicos e (b) <i>Setup</i> experimental utilizada para os experimentos fotoeletroquímicos para os filmes de CuO/NiO_x e $\text{CuO}/\text{CuO}/\text{CuS}$	40
FIGURA 2.7 – <i>Setup</i> experimental utilizada para os experimentos fotoeletroquímicos para os filmes de Au-CuO e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$	41
FIGURA 3.1 – Imagens de superfície obtidas por MEV dos filmes de (a) Cu_2O , (b) CuO , (c) CuO/NiO_x 20, (d) CuO/NiO_x 50 e (e) CuO/NiO_x 100.	44
FIGURA 3.2 – Imagens da seção transversal obtidas por MEV dos filmes de (a) CuO/NiO_x 20, (b) CuO/NiO_x 50 e (c) CuO/NiO_x 100. Todas as imagens foram coloridas artificialmente usando o <i>software</i> Inkscape.	46
FIGURA 3.3 – Difractogramas de DRX obtidos para os filmes de CuO , CuO/NiO_x 20, CuO/NiO_x 50 e CuO/NiO_x 100.	48
FIGURA 3.4 – Espectros de (a) refletância difusa e (b) gráficos de T_{auc} dos filmes de CuO , CuO/NiO_x 20, CuO/NiO_x 50, CuO/NiO_x 100.	50

FIGURA 3.5 – Espectros de XPS (a) exploratório (survey), (b) de alta resolução na região do Cu 2p, (c) de alta resolução na região do Ni 2p e (d) de alta resolução na região do O 1s para o filme de CuO/NiO _x 20.	53
FIGURA 3.6 – Voltamogramas lineares em 10 mV s ⁻¹ sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm ⁻²) para os filmes de (a) CuO, (b) CuO/NiO _x 20, (c) CuO/NiO _x 50 e (d) CuO/NiO _x 100 em solução de Na ₂ SO ₄ a 0,5 mol L ⁻¹ (pH 6). (e) Média e desvio padrão dos valores de densidade de fotocorrente obtidos em 0 V _{ERH}	55
FIGURA 3.7 – Transiente de fotocorrente (cronoamperometria) em 0 V _{ERH} sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm ⁻²), pulsos de 30 s, para os filmes de CuO, CuO/NiO _x 20, CuO/NiO _x 50 e CuO/NiO _x 100 em solução de Na ₂ SO ₄ a 0,5 mol L ⁻¹ (pH 6).....	56
FIGURA 3.8 – (a) Decaimento transiente de fotocorrente sob iluminação 1.5G (100 mW cm ⁻²) em 0 V _{ERH} e (b) Tempos de decaimento transiente para os filmes de CuO, CuO/NiO _x 20, CuO/NiO _x 50 e CuO/NiO _x 100 em solução de Na ₂ SO ₄ a 0,5 mol L ⁻¹ (pH 6).....	58
FIGURA 3.9 – Ensaio de estabilidade por cronoamperometria em 0,3 V _{ERH} para os filmes de (a) CuO e (b) CuO/NiO _x 20 sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm ⁻²). (c) Voltamogramas lineares em 10 mV s ⁻¹ sob iluminação pulsada para os filmes de CuO e CuO/NiO _x 20, após o ensaio de estabilidade. Experimentos realizado em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	59
FIGURA 3.10 – Gráficos de Mott-Schottky no escuro obtidos em diferentes frequências para (a) CuO e (b) CuO/NiO _x em solução de Na ₂ SO ₄ a 0,5 mol L ⁻¹ (pH 6).	61
FIGURA 3.11 – Diagrama de bandas dos filmes de FTO/CuO/NiO _x 20 obtido a partir dos valores de <i>EMBV</i> e <i>EMBC</i> e <i>E_g</i>	63

FIGURA 3.12 – Representação esquemática do crescimento de estruturas nanométricas de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sobre uma placa de cobre por anodização.	66
FIGURA 3.13 – Imagens de superfície obtidas por MEV dos filmes de (a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, (b) CuO , (c) Cu_2O , (d) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0\text{V}}$, (e) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,1\text{V}}$ e (f) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,2\text{V}}$	69
FIGURA 3.14 – (a) Imagem de superfície obtidas por MEV e mapeamentos elementares por EDX de (b) Cu, (c) O e (d) S para o filme de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$.	70
FIGURA 3.15 – Difratoogramas de DRX dos filmes de (a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, (b) CuO , (c) Cu_2O , (d) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{1\text{V}}$ e (e) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$	72
FIGURA 3.16 – Espectros de XPS (a) exploratório (survey), (b) de alta resolução na região do Cu 2p e (c) de alta resolução na região do S 2p para o filme de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$	74
FIGURA 3.17 – Espectros de refletância difusa (a), (c) e (e) dos filmes de CuO , Cu_2O e $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,1\text{V}}$, respectivamente. Gráficos de Tauc (b), (d) e (f) dos filmes de CuO , Cu_2O e $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,1\text{V}}$, respectivamente	76
FIGURA 3.18 – Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm^{-2}) para os filmes de (a) Cu_2O e (b) CuO , $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0\text{V}}$, CuO , $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,1\text{V}}$ e $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,2\text{V}}$ em solução de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6). (c) Média e desvio padrão dos valores de densidade de fotocorrente obtidos em $0,1 \text{ V}_{\text{ERH}}$	79
FIGURA 3.19 – (a) Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} e (b) Eficiência HC-ABPE para os filmes de CuO , $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,1\text{V}}$ e $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$. (c) Ensaio de estabilidade (transiente de fotocorrente) em $0,2 \text{ V}_{\text{ERH}}$ para os filmes de CuO e $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$. Experimentos realizados sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm^{-2}) e em solução de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6).	82

FIGURA 3.20 – Exemplificação da técnica de voltametria linear com iluminação pulsada na região de transição de condutividade.....	84
FIGURA 3.21 – Voltamograma linear sob luz pulsada (5 mV s^{-1} e frequência de pulso 1 Hz) na região de transição de condutividade para (a) p-CuO e (b) n-Cu ₂ O. Experimentos realizados sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm^{-2}) e em solução de Na ₂ SO ₄ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6).....	85
FIGURA 3.22 – Diagrama de bandas do filme de FTO/CuO/Cu ₂ O/CuS desenhado a partir dos valores de <i>EMBV</i> , <i>EMBC</i> e <i>E_g</i>	87
FIGURA 3.23 – (a) Representação esquemática da primeira metodologia empregado na modificação dos filmes de CuO com Au NPs. (b) Filme de CuO antes da reação (c) Filme de CuO após 30 min de reação.	90
FIGURA 3.24 – (a) Representação esquemática da segunda metodologia empregada na modificação dos filmes de CuO com Au NPs. (b) Imagens de MEV para o filme Au-CuO após 1h de imersão. (c) Histograma contento a distribuição do diâmetro das partículas de Au. (d) Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob LED de 525 nm (50 mW cm^{-2}) para os filmes Au-CuO em Na ₂ SO ₄ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6).	92
FIGURA 3.25 – (a) Representação esquemática da terceira metodologia empregada na modificação dos filmes de CuO com Au NPs. (b) Espectro de UV-vis para as Au NPs. (c) Imagens de MEV para o filme Au-CuO-1. (d) Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob LED de 525 nm (50 mW cm^{-2}) para os filmes Au-CuO em Na ₂ SO ₄ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6).	94
FIGURA 3.26 – (a) e (b) Imagens de superfície por MEV dos filmes de WO ₃ . (c) Imagem de MET para WO ₃ . Imagem de MEV da seção transversal do filme de WO ₃	97

FIGURA 3.27 – (a) Imagens de MEV e de (b) MET das nanofolhas de MoO_{3-x} . (c) Imagem de MEV e de (d) MET do filme de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C.....	98
FIGURA 3.28 – (a) Imagem de superfície obtidas por MEV e mapeamentos elementares por EDX de (b) W, (c) Mo e (d) O para o filme de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$..	99
FIGURA 3.29 – Espectros de Uv-vis (a) e (c) para os filmes de MoO_3 , MoO_{3-x} , WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$. Gráficos de T_{auc} (b) e (d) para os filmes de MoO_3 , MoO_{3-x} , WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$	101
FIGURA 3.30 – Difratomogramas de DRX para os filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$. Espectros de Raman para WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C.....	103
FIGURA 3.31 – Espectros de XPS (a) exploratório (survey), (b) de alta resolução na região do W 4f e (c) de alta resolução na região do Mo 3d para o filme de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C.	104
FIGURA 3.32 – Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} dos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ sob iluminação e no escuro com fonte de iluminação sendo (a) LED de 427 nm, (b) LEDs de 427 nm +740 nm e (c) LED de 740 nm. Experimentos realizados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	107
FIGURA 3.33 – (a) Eficiências IPCE e (b) ensaio de estabilidade (cronoamperometria) em $1,1 V_{\text{ERH}}$ para os filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C. Experimentos realizados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	109
FIGURA 3.34 – Gráficos de Mott-Schottky no escuro para (a) WO_3 e (b) MoO_{3-x} em solução de H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	110
FIGURA 3.35 – Diagrama de bandas do filme de FTO/ $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ construído a partir dos valores de $EMBV$, $EMBC$ e E_g	112
FIGURA A1 – Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm^{-2}) para os filmes de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ obtidos em diferentes	

densidades de cargas de deposição de Cu_2O em solução de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6). 134

FIGURA A2 – Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm^{-2}) para os filmes de $\text{CuO/Cu}_2\text{O/CuS}$ obtidos com diferentes números de ciclos SILAR em solução de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6). 135

RESUMO

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOELECTROCATALÍTICA DOS FILMES DE CuO/NiO_x, CuO/Cu₂O/CuS E WO₃/MoO_{3-x} FRENTE A FOTOELECTRÓLISE DA ÁGUA PARA A PRODUÇÃO DE H₂ VERDE. A utilização de energia solar é essencial para o futuro da humanidade. Nesse sentido, a conversão dessa energia em energia química, utilizando tecnologias de baixo custo, como células fotoeletroquímicas (*PECs*), tem ganhado relevância. Deste modo, nesta tese, será apresentado os principais resultados experimentais alcançados com os fotoeletrodos de CuO/NiO_x, CuO/Cu₂O/CuS e WO₃/MoO_{3-x} aplicados na reação de separação da água. Todos os materiais sintetizados neste trabalho foram caracterizados quanto à morfologia, composição e estrutura cristalina por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e difração de raios X (DRX), respectivamente. Para o sistema CuO/NiO_x, a influência de NiO_x como um cocatalisador e camada protetiva para os filmes de CuO aplicados para a reação de desprendimento de hidrogênio (RHD), foi estudado. Para isso, filmes de CuO foram obtidos a partir da conversão térmica de eletrodepósitos de Cu₂O. Então, finas camadas de NiO_x foram depositados sobre CuO por eletrodeposição e conversão térmica. O melhor filme de CuO/NiO_x exibiu uma densidade de fotocorrente de $-1,07 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0 V_{ERH}, que foi maior em comparação com CuO ($-0,99 \text{ mA cm}^{-2}$). Uma melhor estabilidade do filme de CuO/NiO_x também foi observado. A melhor atividade de CuO/NiO_x foi atribuída a atuação de NiO_x como sítio ativo para o RDH, que acelerou a transferência de carga e melhorou o desempenho do fotocátodo. Para o sistema de CuO/Cu₂O/CuS, inicialmente Cu metálico foi eletrodepositado sobre substratos FTO. Esses filmes foram anodizados para produzir nanofios de Cu(OH)₂, que foram convertidos a CuO por tratamento térmico. Após isso, foram funcionalizados com partículas de n-Cu₂O por eletrodeposição. Por último, os filmes de CuO/Cu₂O foram modificados com CuS (cocatalisador). O filme de CuO/Cu₂O/CuS otimizado exibiu uma fotocorrente de $-2,74 \text{ mA cm}^{-2}$ em 0 V_{ERH}, enquanto o CuO puro exibiu apenas $-2,11 \text{ mA cm}^{-2}$. Além disso, a eficiência de conversão de fótons para elétrons foi 51% maior para CuO/Cu₂O/CuS em comparação com CuO puro. De modo geral, concluiu-se que a heterojunção p-n do tipo II formada entre CuO e Cu₂O conduziu a uma melhor separação de cargas e a presença de CuS catalisou a RDH. Para o sistema WO₃/MoO_{3-x}, os filmes de WO₃ foram obtidos pelo método de deposição assistida por polímero (DAP) e funcionalizados com nanofolhas de MoO_{3-x} ricas em defeitos, produzidas por síntese solvotérmica. Imagens de MEV mostraram que as nanofolhas de MoO_{3-x} estavam aderidas às rachaduras do filme de WO₃. Em termos de atividade fotoeletrocatalítica, o melhor filme de WO₃/MoO_{3-x} apresentou uma fotocorrente de $3,18 \text{ mA cm}^{-2}$ para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), que foi 70% maior em comparação com WO₃ puro sob LED 427 nm. A estrutura de bandas construída a partir de Mott-Schottky e a espectroscopia Uv-vis mostraram que a energia da banda de condução e valência de WO₃ e MoO_{3-x} possibilitaram à formação de uma heterojunção tipo II entre estes materiais, que implicou em uma melhor separação de cargas e a diminuição de recombinações dos pares elétrons-lacunas.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THE PHOTOELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF FILMS OF CuO/NiO_x, CuO/Cu₂O/CuS and WO₃/MoO_{3-x}. The use of solar energy is essential for the future of humanity. In this context, the conversion of this energy into chemical energy, using low-cost technologies, such as photoelectrochemical cells (PECs), has gained relevance. Thus, in this thesis, the main experimental results achieved with the CuO/NiO_x, CuO/Cu₂O/CuS and WO₃/MoO_{3-x} photoelectrodes applied in the water splitting will be presented. All materials synthesized in this work were characterized in terms of morphology, composition, and crystal structure by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD) techniques, respectively. For the CuO/NiO_x system, the influence of NiO_x as a cocatalyst and protective layer for the CuO films applied for the hydrogen evolution reaction (HER), was studied. For this, CuO films were obtained from the thermal conversion of Cu₂O electrodeposits. Then, thin layers of NiO_x were deposited onto CuO by electrodeposition and thermal conversion. The best CuO/NiO_x film exhibited a photocurrent density of -1.07 mA cm^{-2} at 0 V_{RHE} , which was higher compared to CuO (-0.99 mA cm^{-2}). Better stability of CuO/NiO_x films was also observed. The best CuO/NiO_x activity was attributed to NiO_x acting as an active site for HER, which accelerated charge transfer and improved photocathode performance. For the CuO/Cu₂O/CuS system, metallic Cu was initially electrodeposited onto FTO substrates. These films were anodized to produce Cu(OH)₂ nanowires, which were converted to CuO by heat treatment. Then, these films were functionalized with n-Cu₂O particles by electrodeposition. Finally, the CuO/Cu₂O films were modified with CuS (cocatalyst). The optimized CuO/Cu₂O/CuS film exhibited a photocurrent of -2.74 mA cm^{-2} at 0 V_{RHE} , while bare CuO exhibited only -2.11 mA cm^{-2} . Furthermore, the photon-to-electron conversion efficiency was 51% higher for CuO/Cu₂O/CuS compared to bare CuO. Overall, it was concluded that the type II p-n heterojunction formed between CuO and Cu₂O led to better charge separation and the presence of CuS catalyzed the HER. For the WO₃/MoO_{3-x} system, WO₃ films were obtained by the polymer-assisted deposition (PAD) method and functionalized with defect-rich MoO_{3-x} nanosheets produced by solvothermal synthesis. SEM images showed that the MoO_{3-x} nanosheets were attached to the cracks in the WO₃ film. In terms of photoelectrochemical activity, the best WO₃/MoO_{3-x} film showed a photocurrent of 3.18 mA cm^{-2} for the oxygen evolution reaction (OER), which was 70% higher compared to bare WO₃ under LED 427 nm. The band structure constructed from Mott-Schottky, and the UV-vis spectroscopy showed that the energy of the conduction and valence bands of WO₃ and MoO_{3-x} enabled the formation of a type II heterojunction between these materials, which resulted in a better separation of charges and the reduction of recombination of electron-hole pairs.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. DESAFIO ENERGÉTICO E A ENERGIA SOLAR.....	2
1.2. A CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA.....	6
1.3. ÓXIDOS SEMICONDUTORES APLICADOS A PEC.....	12
1.4. FOTOCÁTODOS BASEADOS EM CuO E Cu ₂ O	13
1.5. WO ₃ COMO FOTOANODO.....	Erro! Indicador não definido.
1.6. OBJETIVOS	27
CAPÍTULO 2	27
2. MATERIAIS E MÉTODOS	29
2.2. OBTENÇÃO DOS FILMES DE CuO/NiO _x	30
2.3. OBTENÇÃO DOS FILMES DE CuO/Cu ₂ O/CuS.....	32
2.4. FUNCIONALIZAÇÃO DE CuO COM Au NP.....	34
2.5. SÍNTESE DE MoO _{3-x}	35
2.6. SÍNTESE DOS FILMES DE WO ₃ E WO ₃ /MoO _{3-x}	36
2.7. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS.....	37
2.8. CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS	38
CAPÍTULO 3	41
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
PARTE I: FILMES DE CuO E CuO/NiO _x	42
3.1. MORFOLOGIA E ESTRUTURA CRISTALINA	43
3.2. CARACTERIZAÇÕES OPTOELETRÔNICAS.....	48
3.3. CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR.....	51
3.4. CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS	53
PARTE II: FILMES NANOESTRUTURADOS DE CuO E CuO/Cu ₂ O/CuS	65
3.5. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS	67
3.6. ESTRUTURA CRISTALINA E ELEMENTAR.....	70
3.7. CARACTERIZAÇÕES OPTOELETRÔNICAS.....	74
3.8. CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS	76
PARTE III: FILMES DE Au-CuO E WO ₃ /MoO _{3-x}	87
3.9. FILMES DE Au-CuO	89
3.10. OBTENÇÃO DO FILMES DE WO ₃	94

3.11.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE WO ₃ , MoO _{3-x} E WO ₃ /MoO _{3-x}	95
3.12.	CARACTERIZAÇÕES OPTOELETRÔNICAS	99
3.13.	CRISTALINIDADE E ESTRUTURA QUÍMICA	102
3.14.	CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS	104
4.	CONCLUSÕES.....	114
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
	APÊNDICE A	134
	APÊNDICE B	136

1. INTRODUÇÃO

1.1. DESAFIO ENERGÉTICO E A ENERGIA SOLAR

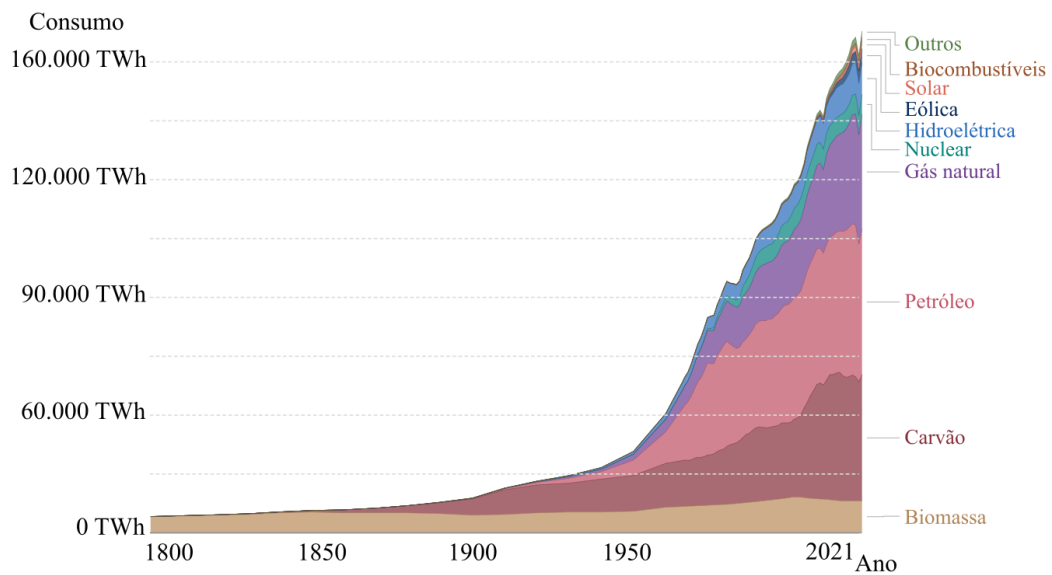
Com o advento das máquinas e o grande crescimento populacional, o consumo energético aumentou drasticamente e a exploração de recursos naturais ficou cada vez mais necessária.¹ Segundo levantamentos de RITCHIE, H. publicados no site *Our World in Data*,² o consumo de energia primária (FIGURA 1.1a) que era de aproximadamente 20 mil TWh em meados de 1950 passou para mais de 160 mil TWh nos dias atuais. Outro dado alarmante, é que cerca de 130 mil TWh dessa energia são provenientes de combustíveis fósseis como o carvão mineral, petróleo e gás natural. Deste modo, sabendo que as principais fontes de energia primária são derivadas de recursos não renováveis, espera-se que futuramente, se não houver uma substituição parcial dessas fontes por vetores renováveis, o mundo entrará em um colapso energético.³

O aumento indiscriminado no consumo dos combustíveis fósseis também tem acarretado vários problemas ambientais como chuvas ácidas e a liberação de gases relacionados ao efeito estufa, principal causador do aquecimento global.⁴ Como pode ser observado na FIGURA 1.1b, em 2021 foram emitidos mais de 40 bilhões de toneladas de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, sendo este valor 400% maior que o emitido em meados de 1950, quando liberava-se em torno de 10 bilhões de toneladas.⁵ Além disso, observa-se que a queima de combustíveis fósseis e a emissão de indústrias são responsáveis por quase 85% de todo CO₂ emitido, os outros 15% são provenientes de mudanças no uso do solo, como o desmatamento florestal.⁵

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

(a) Consumo de energia primária

*Medida em terawatt-horas (TWh)



(b) Emissão de CO₂ anual

*Medida em toneladas (t)

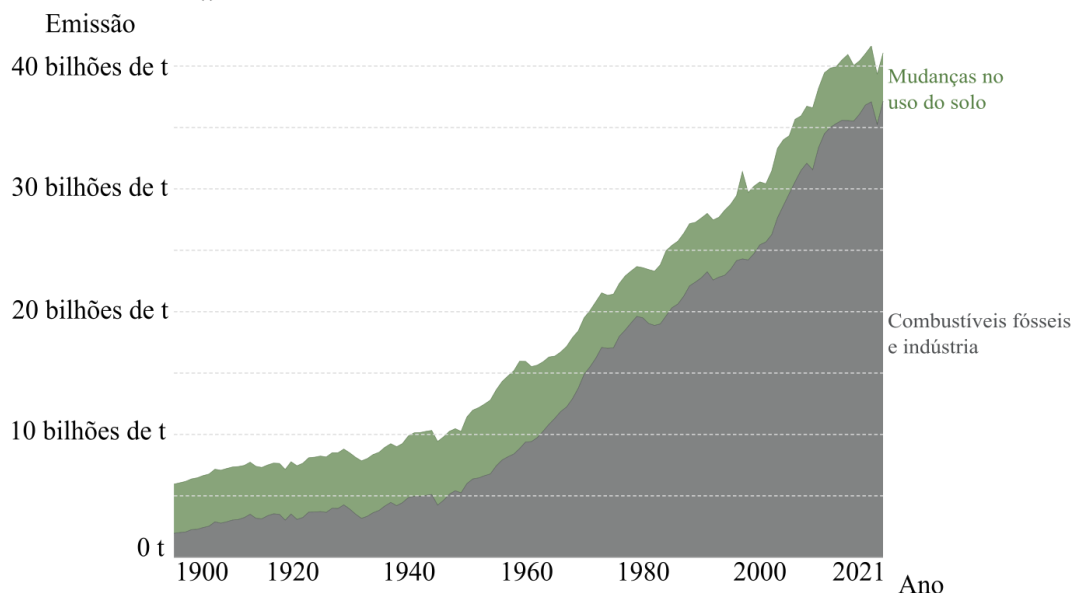


FIGURA 1.1 – (a) Consumo de energia primária mundial discriminado pela fonte energética e (b) Emissão global de CO₂ anual. Fonte: Adaptado de RITCHIE, H. et al.^{2,5}

Tanto a futura depleção quanto a poluição gerada pelos combustíveis fósseis mostram a necessidade de se encontrar vetores energéticos alternativos que sejam autossuficientes, renováveis, seguros e ambientalmente amigáveis.⁶ Nesse contexto, utilização de energia solar tem ganhado bastante atenção em

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

razão da quase infindável capacidade energética do sol.^{7,8} Estima-se que a quantidade de energia solar incidida na terra seja de aproximadamente 1367 W/m².⁹ Levando em consideração a área terrestre incidida pelo sol ($1,275 \times 10^{14}$ m²), o total da energia que atinge a terra é da ordem de 173.000 TW.⁹ Como quase 30% dessa energia é refletida ou absorvidos por moléculas presentes em nossa atmosfera, a energia incidida na superfície terrestre com possibilidade de aproveitamento é de cerca de 121.000 TW, que equivale aproximadamente a 7.000 vezes o consumo anual global de energia primária.^{2,9,10}

Os dispositivos baseados em semicondutores, que são a principal ferramenta para a conversão da luz solar em eletricidade (conversão fotovoltaica), devem ser projetados para absorverem fótons de comprimentos de onda das regiões espectrais de maior irradiância. Nesse contexto, é indispensável o conhecimento da composição espectral da luz solar que chega no solo terrestre. Tendo isto em vista, a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) a partir de dados de satélites, missões espaciais, entre outros, desenvolveu o espectro de referência de massa de ar zero (AM0) ou espectro extraterrestre da luz solar.¹¹ A partir desse espectro, e considerando as absorções e espalhamentos de luz proporcionados pelos gases da atmosfera terrestre, a ASTM também desenvolveu o padrão de distribuição de irradiância espectral solar terrestre, que levou o nome de AM1.5G, no qual o valor de 1000 W/m² foi escolhido como a intensidade padrão.¹¹ Os espectros AM0 e AM1.5G podem ser visualizados na FIGURA 1.2.

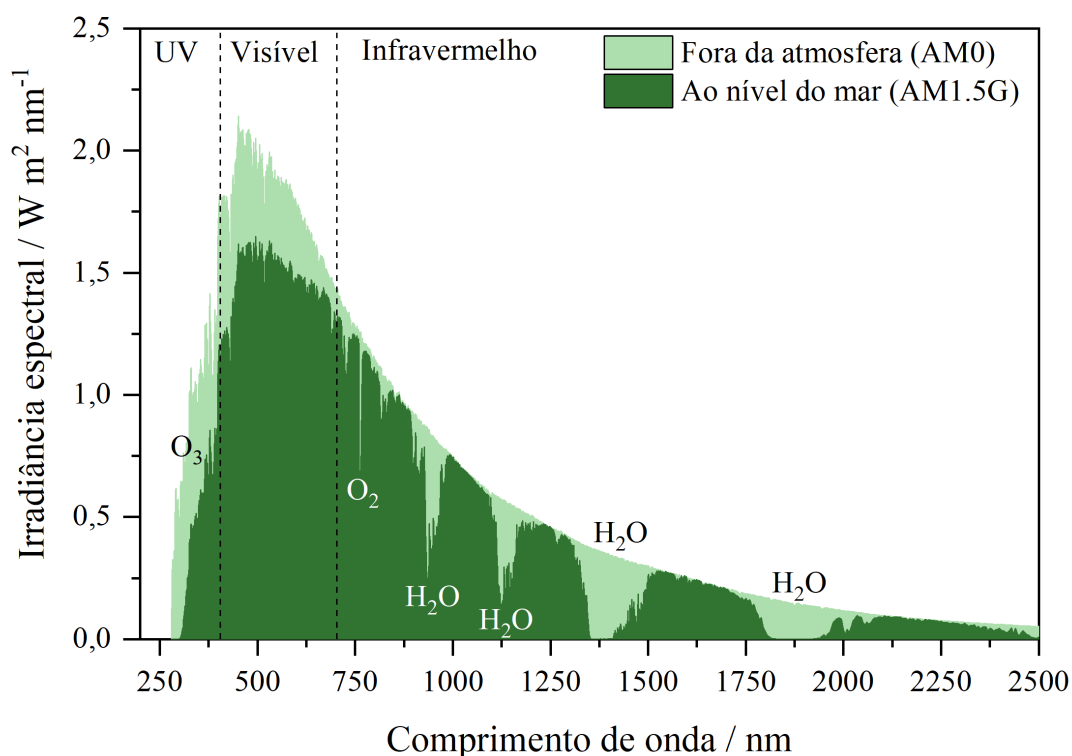


FIGURA 1.2 – Espectros de distribuição da irradiância solar de massa de ar zero (AM0) e de massa de ar 1.5 global (AM1.5G). Dados gratuitamente disponibilizados pela *National Renewable Energy Laboratory* (NREL).¹²

Atualmente a conversão fotovoltaica é a principal e mais usada forma de aproveitamento da energia solar. Em sua grande maioria, os dispositivos fotovoltaicos, presentes no mercado, têm como camada absorvedora principal o silício.¹³ A larga utilização desse semiconductor é devido ao seu razoável custo econômico, à sua boa eficiência de conversão e a sua ótima estabilidade.¹³ De forma geral, os painéis solares, como são conhecidas as células fotovoltaicas, são utilizados em pequenas instalações nos telhados de edifícios residenciais/comerciais ou em larga escala montados no solo para criar sistemas energéticos gigantescos, conhecidos como fazenda solares. A geração de energia fotovoltaica tem crescido a cada ano, e em 2021 a produção global anual de energia fotovoltaica foi de 1.021,22 TW, um aumento de mais de 30 vezes em relação ao produzido em 2010 (31,05 TWh).²

A produção de portadores densos de energia (energia química) é outra maneira promissora de aproveitamento da energia solar, mas que ainda demanda desenvolvimento científico.¹⁴ Assim, a produção de moléculas com ligações químicas altamente enérgicas, como o hidrogênio molecular (H_2), a partir de fontes energéticas renováveis, tem sido considerado fundamental para uma futura diversificação da cadeia energética global. O H_2 é considerado um vetor atraente por possuir elevada densidade energética (122 kJ mol^{-1}), sendo sua razão energia/massa cerca de 3 vezes maior que a de combustíveis fósseis, como o diesel. Isso porque 1 kg de H_2 possui um poder calorífico de 33 kWh, enquanto 1 kg de diesel contém apenas 12,0 kWh.^{15,16} Além disso, a sua queima não agride o meio ambiente, pois sua combustão produz apenas água como subproduto.^{17,18}

O H_2 livre na Terra é raro, e para sua obtenção é necessário o uso moléculas orgânicas ou inorgânicas que contenham átomos de hidrogênio em suas composições. Atualmente, mais de 95% de todo hidrogênio produzido no mundo é proveniente de processos termoquímicos que utilizam os combustíveis fósseis como matéria prima, levando a uma emissão anual de CO_2 de 830 milhões de toneladas.^{15,16} Nesse contexto, o aprimoramento da eletrólise ou fotoeletrólise da água a partir de energias limpas e renováveis para a produção de H_2 tem se destacado entre a comunidade científica.

1.2. A CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA

A célula fotoeletroquímica (PEC, do inglês *photoelectrochemistry cell*) é a principal e mais usada tecnologia na conversão da energia solar diretamente em energia química, na forma de ligações moleculares.^{8,19} De um modo geral, uma PEC é constituída de um semicondutor (tipo p ou n), ou um conjunto de semicondutores (heterojunções), ligados por um circuito externo a um contra eletrodo, este sendo um metal ou outro semicondutor. O contado

elétrico é fechado com auxílio de um eletrólito de alta condutividade, onde estão os pares redox. Uma representação esquemática de uma PEC de dois eletrodos pode ser observada na FIGURA 1.3.

Os semicondutores em sistemas fotoeletroquímicos são tão importantes quanto o coração para um humano. Eles são responsáveis por absorver os fótons incidentes, separar as cargas foto geradas no seu interior, transportar as cargas e, ao final, promover as reações fotoeletroquímicas na interface eletrodo/solução.²⁰ Além disso, idealmente, precisam ser economicamente viáveis e estáveis no escuro ou sob iluminação em meio aquoso.

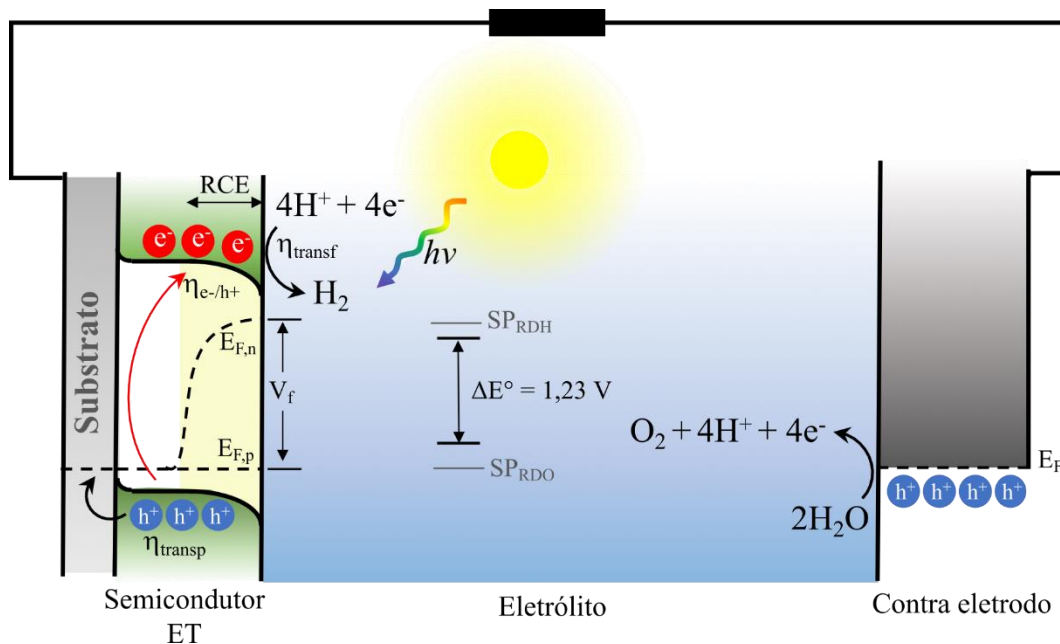


FIGURA 1.3 – Imagem esquemática do funcionamento de uma célula fotoeletroquímica, onde a reação de desprendimento de hidrogênio ocorre em um semicondutor do tipo p e a reação de desprendimento de oxigênio e um ânodo de metal. Fonte: adaptado de ZHEBO, C. et al.¹⁴

Detalhadamente, o funcionamento de uma PEC pode ser descrito a partir dos fenômenos mostrados na FIGURA 1.3, para um semicondutor do tipo p. Os fótons ($h\nu$) que chegam ao semicondutor com energia igual ou superior ao seu *band gap* ($h\nu \geq E_g$) são absorvidos, fazendo com que os elétrons (e^-)

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

localizados na banda de valência (BV) sejam excitados para a banda de condução (BC), com uma eficiência $\eta_{e-/h+}$. A excitação dos elétrons promove o surgimento, na mesma proporção, de lacunas/buracos (h^+), i.e., ausência de elétrons, na BV. Então, devido ao campo elétrico existente na região de carga espacial (RCE), os portadores de carga foto-gerados são separados espacialmente com uma eficiência η_{transp} .^{14,20}

Em um semicondutor do tipo p, os portadores de cargas minoritários (e^-) se deslocam na direção da interface fotoeletrodo/eletrólito e atuam em reações de eletro-redução com uma eficiência de transferência η_{transf} . Simultaneamente, os portadores majoritários (h^+) são conduzidos para o contato ôhmico (substrato) e através de uma conexão elétrica externa alcançam a superfície do contra eletrodo e promovem reações de eletro-oxidação.^{14,20}

Vale mencionar que em um semicondutor tipo n os portadores de carga minoritários são as lacunas e, portanto, são estas que se deslocam para a interface fotoeletrodo/solução e promovem as reações de eletro-oxidação. Logo, em sistemas fotoeletroquímicos, os semicondutores do tipo p e n atuam como fotocátodos e fotoanodos, respectivamente.

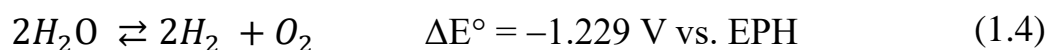
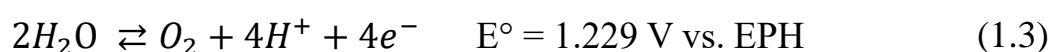
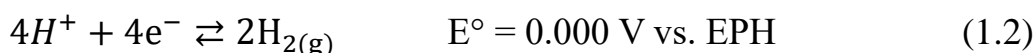
Outro ponto a destacar, é que a eficiência global do fotoeletrodo (η_{global}) dependerá intrinsecamente das eficiências de separação ($\eta_{e-/h+}$), de transporte (η_{transp}) e de transferência (η_{transf}) de cargas, como descrito na EQUAÇÃO 1.1:¹⁴

$$\eta_{global} = \eta_{e-/h+} \times \eta_{transp} \times \eta_{transf} \quad (1.1)$$

Perdas consideráveis na eficiência global do fotoeletrodo são promovidas por fenômenos como as recombinações dos portadores de carga, que podem ser do tipo radiativo (emissão de fótons) e/ou não radiativo (emissão de fônons), a ocorrência de resistências internas ao transporte dos portadores e uma lenta cinética de transferência de carga interfacial.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Em um eletrólito ácido, onde a espécie H^+ está presente em maior concentração, a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e a de desprendimento de oxigênio (RDO) são descritas pelas EQUAÇÕES 1.2 e 1.3, respectivamente.



Considerando as semirreações apresentadas nas EQUAÇÕES 1.2 e 1.3, a reação global de separação da água é descrita pela EQUAÇÃO 1.4. Essa reação apresenta um potencial padrão de $-1,229 \text{ V vs. eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)}$ e uma energia livre padrão (ΔG°), calculada a partir da EQUAÇÃO 1.5, em condições padrão de temperatura e pressão, i.e, 298 K e 1 bar, de $+237 \text{ kJ/mol}$.

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (1.5)$$

onde n é o número de elétrons que participa da reação, F é a constante de Faraday ($96\,485,3 \text{ C mol}^{-1}$) e ΔE° é o potencial padrão de reação.

O valor positivo de ΔG° indica que essa reação não ocorre espontaneamente, sendo necessário uma voltagem mínima de $\sim 1,23 \text{ V vs. EPH}$. Como as escalas de potencial (V) e energia (eV) aumentam nos mesmos incrementos, o que significa que uma variação de $1,23 \text{ V vs. EPH}$ é igual a $1,23 \text{ eV vs. vácuo}$, um semicondutor que não apresente perdas termodinâmicas e cinéticas promoverá a reação de separação da molécula água, com auxílio apenas

da luz, se sua energia de *band gap* (E_g) for de no mínimo de 1.23 eV. Pois, por exigências termodinâmicas, a BC do semiconductor deve estar posicionada energeticamente acima da energia mínima requerida para a RDH (EQUAÇÃO 1.2) e a BV deve ter energia menor que a requerida para a RDO (EQUAÇÃO 1.3).

Entretanto, além das exigências termodinâmicos, tanto a RDH quando a RDO possui uma barreira cinética imposta pela alta energia de ativação de formação dos intermediários de reação. Deste modo, na prática, sempre haverá sobrepotenciais associados a essas reações e, portanto, a E_g do semiconductor deverá ser maior que 1.23 eV. Na FIGURA 1.3, os sobrepotenciais para RDH e a RDO foram abreviados para SP_{RDH} e SP_{RDO} , respectivamente. Além disso, a fotovoltagem (V_f), diferença de potencial entre os níveis quase-Fermi de elétrons ($E_{F,n}$) e lacunas ($E_{F,p}$), que é a real força motriz promotora da reação de separação da água, é sempre menor que a gap do semiconductor.¹⁴ Isso ocorre devido aos fenômenos que reduzem a eficiência do dispositivo (e.g. recombinação do par elétron-lacuna), já discutidos acima. Fatores adicionais, como alinhamento de estrutura de banda não ideal, podem reduzir ainda mais a fotovoltagem do dispositivo. Importante mencionar que as barreiras cinéticas das reações envolvidas na separação da água podem ser minimizadas ao usar cocatalisadores eficientes para essas reações.¹⁴

A construção de heterojunções (i.e., junções de dois ou mais semicondutores) é uma estratégia eficaz de melhoramento da eficiência de separação de cargas ($\eta_{e-/h+}$) e da atividade fotocatalítica/fotoeletrocatalítica de um dispositivo fotoeletroquímico. O alinhamento energético entre as BC e BV dos semicondutores, é a principal força motriz para a transferência eletrônica entre os materiais, aumentando o escoamento de cargas e reduzindo recombinações.

Baseado nos níveis energéticos das BC e BV dos semicondutores, tipicamente três tipos de heterojunção binárias podem ser observadas: heterojunção do tipo I, do tipo II, e esquema-Z, FIGURA 1.4.^{21,22}

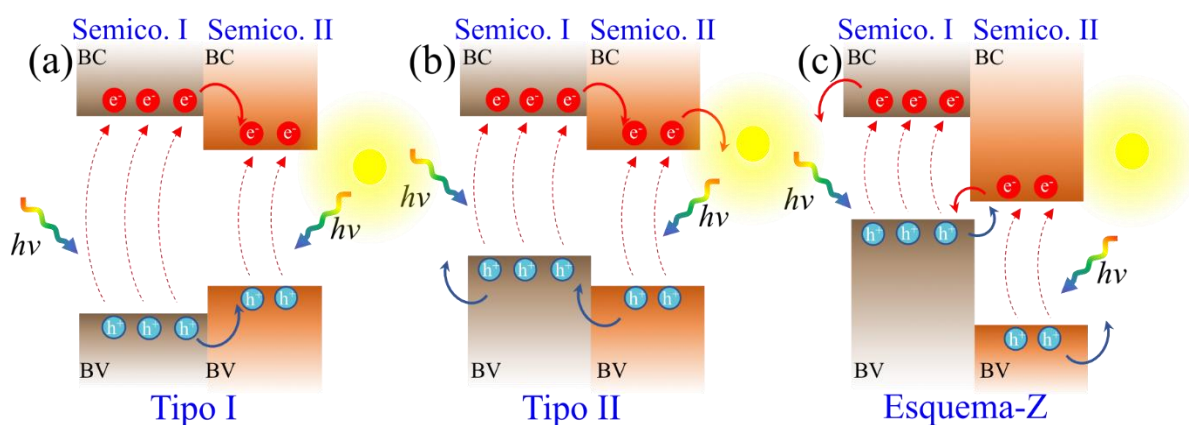


FIGURA 1.4 – Tipos de heterojunções comumente vistas em dispositivos fotoeletroquímicos: (a) tipo I, (b) tipo II e (c) esquema-Z.²²

Nas heterojunções tipo I (FIGURA 1.4a) as BC e BV do semicondutor II (semico. II) estão localizadas entre as bandas do semicondutor I (semico. I). Deste modo, quando há excitação eletrônica pela absorção de luz, as lacunas na BV do semicondutor I tendem a migrar para a BV semicondutor II, enquanto os elétrons são transferidos da BC do semicondutor I para a BC do semicondutor II. Como resultado, elétrons e lacunas se acumulam no semicondutor II, o que não melhora a separação dos portadores de carga. Uma vez que a separação eficiente das cargas desempenha um papel importante na eficiência do fotoeletrodo ou fotocatalisador, a formação de uma heterojunção tipo I se mostra desvantajosa.^{21,22}

Dentre as heterojunções apresentadas, a que apresenta um melhor desempenho na separação dos portadores de cargas fotogerados em sistemas fotoeletroquímicos é a heterojunção do tipo II. Conforme mostrado na FIGURA 1.4b, nessa heterojunção as BC e BV do semicondutor I estão posicionadas energeticamente logo acima das BC e BV do semicondutor II. Deste modo, quando há excitação eletrônica, os buracos fotogerados na BV do semicondutor II são transferidos para a BV do semicondutor I. De maneira oposta, os elétrons fotogerados no CB do semicondutor I migram para o do semicondutor II, resultando em uma separação espacial e escoamento dos portadores de carga mais

eficiente. Como resultado, a probabilidade de recombinação de pares elétrons-buracos pode ser significativamente reduzida e o tempo de vida dos elétrons pode ser aumentado.^{21,22}

A heterojunção do tipo esquema-Z é uma das mais empregadas em sistemas fotocatalíticos, nesse sistema a BV do semicondutor I fica energeticamente muito próxima da BC do semicondutor II (FIGURA 1.4c). Desde modo, as lacunas foto geradas no VB do semicondutor I se recombina com os elétrons foto induzidos no CB do semicondutor II, deixando os elétrons foto gerados no semicondutor I com alta capacidade redutora e as lacunas foto geradas no semicondutor II com alta capacidade oxidante.^{21,22}

1.3. ÓXIDOS SEMICONDUTORES APLICADOS A PEC

Para os dispositivos fotoeletroquímicos muitos tipos de semicondutores comumente já utilizados em células fotovoltaicas têm também sido empregados na redução e oxidação fotoeletroquímica da água. Apesar de apresentarem elevada eficiência na conversão da energia solar, esses materiais apresentam algumas desvantagens como elevada toxicidade, difícil obtenção e em sua maioria são constituídos de elementos escassos na crosta terrestre como Ga, In e Cd. Alguns exemplos de tais semicondutores são o CuGaSe_2 (CGSe),²³ CuInS_2 ,²⁴ CdS ,²⁵ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).²⁶ Levando em conta os transtornos causados pelo uso desses compostos, a busca por materiais menos tóxicos e abundantes é essencial para o crescente desenvolvimento da PEC.

Neste contexto, os óxidos de metais de transição com baixa toxicidade e complexidade estrutural, constituídos por elementos abundantes na terra e de fácil obtenção como TiO_2 ,²⁷ ZnO ,²⁸ Fe_2O_3 ,²⁹ WO_3 ,^{30,31} Cu_2O ,^{32,33} CuO ,^{34,35} têm se mostrado boas alternativas para substituição de semicondutores constituídos de materiais tóxicos e escassos. Embora apresentem menor eficiência na conversão

direta da luz solar, esses materiais têm mostrado bons resultados como fotoeletrodos aplicados na PEC. Dentre os exemplos citados, os óxidos de cobre (CuO e Cu₂O) e o trióxido de tungstênio (WO₃) têm atraído considerável atenção devido a elevada abundância na crosta terrestre, facilidade de síntese, reduzido preço, baixa toxicidade e suas potenciais aplicações em catalisadores³⁶, sensores^{37,38}, baterias^{39,40}, supercapacitores^{41,42}, dispositivos fotovoltaicos^{43,44} e em destaque, dispositivos fotoeletroquímicos⁴⁵⁻⁴⁷.

1.4. FOTOCÁTODOS BASEADOS EM CuO E Cu₂O

O Cu₂O em condições normais de pressão e temperatura apresenta estrutura cristalina do grupo espacial cúbico P \bar{n} 3m (FIGURA 1.5a). Nesta estrutura, as espécies Cu¹⁺ estão ligadas em uma geometria linear a dois átomos O²⁻ equivalentes.⁴⁸ Em contrapartida, o CuO apresenta uma estrutura cristalina do grupo espacial monoclinico C2/c (FIGURA 1.5b). Nesta estrutura, Cu²⁺ está ligado em uma geometria coplanar quadrada a quatro átomos O²⁻ equivalentes, que lhe confere propriedade antiferromagnética.^{48,49} Destaca-se que a simplicidade estrutural de ambos os óxidos de cobre permite que eles sejam sintetizados facilmente por diferentes técnicas, sem a presença de fases secundárias.

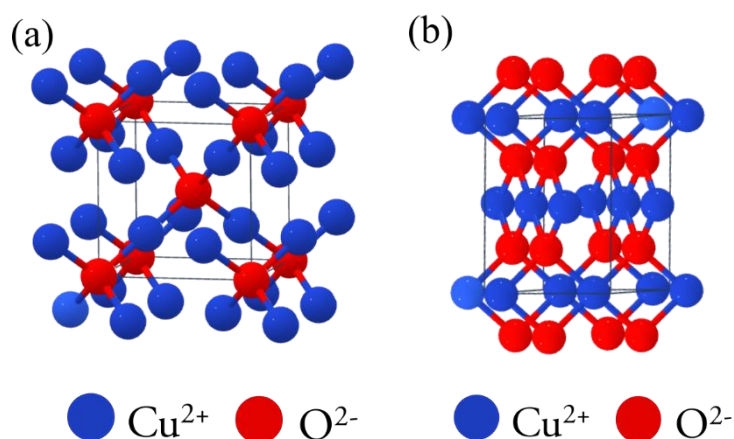


FIGURA 1.5 – Estruturas cristalinas de (a) CuO (monoclínica) e (b) Cu₂O (cúbica).

As diferenças estruturais e eletrônicas entre esses óxidos os conduzem a diferentes propriedades optoeletrônicas. Nesse sentido, o CuO é um semicondutor tipo-p que apresenta um pequeno E_g indireto que pode variar entre 1,3 e 1,8 eV, dependendo do método de preparo e morfologia dos filmes.⁵⁰⁻⁵² Já o Cu₂O pode apresentar condutividade do tipo-p ou n, dependendo do método de síntese,⁵³ e seu E_g direto pode variar entre 1,9 a 2,2 eV.^{54,55} O E_g de ambos os óxidos os permite absorverem na região visível do espectro solar.

De acordo com as FIGURAS 1.6a e 1.6b, que mostram o posicionamento das BC e BV para p-CuO como o p-Cu₂O, respectivamente, esses semicondutores apresentam alinhamentos de banda favoráveis para a redução fotoeletroquímica da água. Suas BCs posicionadas energeticamente acima da energia mínima requerida para a RDH (-4,44 eV), permite que os elétrons fotogerados migrem para a interface eletrodo/solução e atuem na RDH, com consequente geração de H₂.^{47,56} Em termos de fotocorrente, que é um dos principais parâmetros qualificatórios para um fotoeletrodo, o Cu₂O com E_g de ~2.1 eV pode alcançar uma fotocorrente teórica máxima é de ~15 mA cm⁻² sob radiação com espectro padrão global (AM1.5G).⁴⁷ Por outro lado, CuO com uma E_g de ~1.5 eV (que possibilita uma maior absorção do espectro solar) pode alcançar uma fotocorrente teórica máxima de 35 mA cm⁻² nas mesmas

condições.^{57,58} Vale mencionar que as energias das BC e BV para o n-Cu₂O são significativamente diferentes do p-Cu₂O, ambas são deslocadas para valores de energia menores, como mostrada a FIGURA 1.6c.

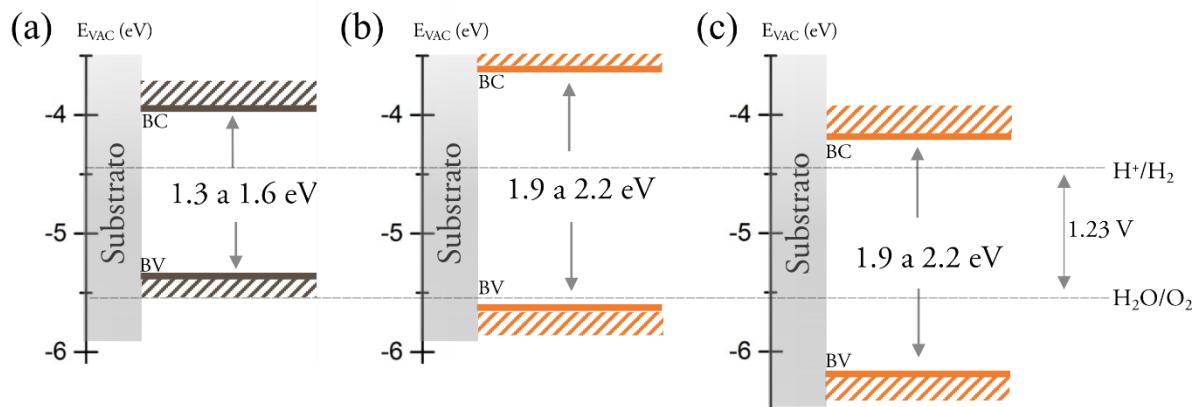


FIGURA 1.6 – Estruturas das bandas eletrônicas para (a) CuO, (b) p-Cu₂O e (c) n-Cu₂O.

Em razão das ótimas propriedades acima mencionadas, os óxidos de cobre têm sido intensamente estudados como fotocátodos para a RDH. Porém, devido a algumas deficiências como uma alta recombinação de portadores de carga,⁵⁹ um curto comprimento de difusão de elétrons (10-100 nm)⁶⁰ e uma baixa estabilidade química nas condições reacionais da PEC, pois são facilmente convertidos à cobre metálico nos potenciais onde a eletrolise da água ocorre, esses semicondutores apresentam atividades fotoeletrocatalíticas bem menores que as previstas teoricamente. Como exemplo, LIM, Y. F. et al.⁵⁸ sintetizaram filmes de fases puras de CuO e Cu₂O via sol-gel e tratamento térmico a 500 °C em ar e N₂, respectivamente. Esses filmes foram aplicados como fotocátodos para a RDH sem nenhum cocatalisador ou camada protetiva e apresentaram densidades de fotocorrentes, em 0,05 V_{ERH}, tão baixas quanto -0,28 e -0,35 mA cm⁻², para Cu₂O e CuO sob iluminação 1.5G (100 mW cm⁻¹), respectivamente. Em outro trabalho, MAHMOOD, A. et al.⁶¹ sintetizaram filmes finos de CuO a partir de filmes eletrodepositados de Cu₂O tratados termicamente, e assim como no trabalho de

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

LIM,⁵⁸ esses filmes foram aplicados na redução fotoeletroquímica da água sem a presença de cocatalisador ou camada protetiva, e apresentaram fotocorrentes da ordem de $-0,55 \text{ mA cm}^{-2}$ em $0,02 \text{ V}_{\text{ERH}}$.

Nos últimos anos, grandes esforços tem sido realizado para aprimorar a atividade e estabilidade dos óxidos de cobre por meio de heterojunções, camadas protetivas e co-catalisados.^{45,46,59,62} Como já comentado, a formação de heterojunções é uma ótima estratégia para reduzir a alta recombinação dos portadores de carga, e assim, melhorar a eficiência global do fotoeletrodo. De modo geral, as heterojunções reduzem a recombinação e prologam a vida do par elétron-buraco devido à combinação das energias de estruturas de banda, que facilita o transporte dos portadores de cargas positivos e negativos através da interface semicondutor/semicondutor.⁶³ Na literatura pode-se encontrar alguns trabalhos de heterojunções de CuO e Cu₂O com outros semicondutores do tipo n como ZnO^{63,64}, AZO^{65,66}, ZnS⁶⁷, sendo que todas essas heterojunções alcançaram valores de fotocorrentes muito superiores a dos óxidos de cobre puros.

Como mostrado na FIGURA 1.6, o posicionamento das BC e BV dos óxidos de cobre permitem a formação de heterojunções do tipo II entre eles. Assim, fotocátodos com configurações do tipo p-Cu₂O/p-CuO^{55,60,68} e p-Cu₂O/n-Cu₂O^{53,69} têm sido bastante discutidos na literatura. Nesse sentido, YANG, Y. et al.⁵⁵ produziram filmes planos de p-Cu₂O/p-CuO, usando técnicas simples como eletrodeposição e tratamento térmico. Os fotocátodos de Cu₂O/CuO exibiram uma atividade elevada e boa estabilidade para a RDH. A melhor densidade de fotocorrente alcançada por esse sistema foi de $-3,15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ no potencial de $0,40 \text{ V}_{\text{ERH}}$, utilizando eletrólito alcalino e iluminação 1.5G (100 mW cm^{-1}). A alta fotoatividade dessa heterojunção foi atribuída a maior absorção de luz, que foi ampliada pela combinação dos semicondutores, aos alinhamentos das BC e BV que permitiu uma alta eficiência de separação de cargas e à alta densidade de portadores majoritários que garantiu uma taxa de transporte de carga mais rápida.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A heterojunção do tipo p-CuO/n-Cu₂O tem sido usada em sistemas fotovoltaicos para conversão direta da luz solar em energia elétrica.^{43,70,71} Entretanto, até então, não há publicações na literatura desse sistema com aplicações fotoeletroquímicas.

A instabilidade de CuO e Cu₂O nas condições reacionais da PEC (i.e., em solução aquosa, sob iluminação e campo elétrico negativo), que ocorre devido a fotoredução dos óxidos de cobre, é outro fator limitante da aplicação desses materiais como fotocátodos.⁵² A formação de cobre metálico no processo de fotocorrosão de CuO e Cu₂O causa rápida perda de atividade desses materiais.⁴⁵

O emprego de camadas protetivas é uma das formas mais eficazes de reduzir a fotocorrosão dos semicondutores, essas camadas atuam como uma barreira física impedindo o contato direto entre o semicondutor e o eletrólito. Óxidos de metais de transição com elevados band gaps e razoável condutividade como TiO₂^{45,69,72}, SnO₂⁷³, ZnO⁷⁴ e Al-ZnO (AZO)⁷⁵ têm sido os materiais mais empregados para essa finalidade. Esses semicondutores se destacam por apresentarem boa estabilidade e por não absorverem luz na região visível, portanto, não interferem na absorção de luz das camadas absorvedoras. De modo geral, essas camadas devem recobrir uniformemente a superfície do material absorvedor e ser extremamente finas (até 100 nm de espessura) para não adicionar resistência ao sistema.⁷²

Camadas uniformes e com espessuras nanométricas são sintetizadas com superior qualidade por métodos físicos como CVD (*chemical vapor deposition*)⁷⁶, PLD (*pulsed layer deposition*) e mais comumente por ALD (*atomic layer deposition*).^{72,77,78} Como exemplo, PARACCHINO et al.⁴⁷ estudaram a atividade e estabilidade de filmes de Cu₂O/AZO (AZO é uma abreviação para Al-ZnO) com camada protetiva de TiO₂ obtido por ALD em diferentes eletrólitos e pHs. Os filmes obtidos neste trabalho apresentaram excelente estabilidade e o fotocátodo com estrutura Cu₂O/Al-ZnO(20 nm)/TiO₂(20 nm)/Pt foi o que teve

melhor estabilidade para redução fotoeletroquímica da água em uma solução de acetato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e pH 5, permanecendo com 62% da sua fotocorrente inicial após 10 h de teste. Entretanto, o alto custo e o difícil escalonamento das técnicas de vapor físico, limitam seus usos em larga escala.

O uso de cocatalisadores é outra boa forma de aumentar a eficiência e estabilidade dos fotoeletrodos. Levando em conta a reação de redução fotoeletroquímica da água os cocatalisadores desempenham três importantes papéis⁷⁹:

- (I) Reduzem drasticamente a energia de ativação para início da reação de desprendimento de hidrogênio fazendo com que elevadas densidades de corrente possam ser alcançadas em baixos sobrepotenciais.
- (II) Auxiliam na separação do par elétron-buraco na interface semicondutor/eletrólito. Os elétrons foto gerados são transferidos rapidamente para os cocatalisadores que promovem a redução da molécula de água e, conseqüentemente, diminuem a recombinação dos portadores de carga no *bulk* do semicondutor.
- (III) Os cocatalisadores podem reduzir a fotocorrosão ou fotorredução indesejada do semicondutor. Os cocatalisadores agem sequestrando os elétrons foto gerados para redução da água, com conseqüente inibição da fotorredução.

Metais nobres e seus derivados com elevadas atividades para RDH como Pt⁸⁰, Pd⁵⁰ e RuO_x⁸¹ ainda são os materiais mais empregados como cocatalisadores em dispositivos de alta eficiência. Como alternativas aos metais nobres, cocatalisadores baseados em elementos abundantes e baratos como os sulfetos e os óxidos de metais de transição vêm sendo estudados.^{62,68,82} Esses materiais podem apresentar boa estabilidade tanto em meio ácido como básico e já são bastante utilizados como eletrocatalisadores bifuncionais para produção de

hidrogênio e oxigênio a partir da redução e oxidação eletroquímica da água, respectivamente.⁸³ Nesse sentido, o sulfeto de cobre (CuS) tem sido utilizado como cocatalisador para sistemas fotoeletroquímicos que empregam os óxidos de cobre como fotocátodos para a RDH.^{59,68} DUBALE A. A. et al.⁵⁹ depositaram CuS pelo método de adsorção de camadas iônicas sucessivas e reação (SILAR, do inglês: *successive ionic layer adsorption and reaction*) sobre a heterojunção de Cu₂O/CuO e notaram um aumento da densidade de fotocorrente de mais de duas vezes para o filme modificado comparado com o filme sem modificação. A melhor atividade fotoeletrocatalítica e a melhor estabilidade de CuO/Cu₂O/CuS foi atribuído à atuação de CuS, que não apenas promove uma maior velocidade de transferência de carga na interface fotoeletrodo/solução, mas também impede parcialmente que os elétrons fotogerados atuem nos processos de fotocorrosão dos óxidos de cobre.

Têm sido demonstrado que os óxidos de níquel são cocatalisadores eficazes não só para fotoanodos,⁸⁴ mas também para fotocátodos.^{62,85} O NiO é um semicondutor do tipo p com elevado band gap (3,2-3,6 eV) e apresenta alta mobilidade e concentração de buracos fotoinduzidos.⁸⁶ O uso de NiO_x como cocatalisador pode resultar em uma melhoria na eficiência de separação e no tempo de vida dos portadores de carga, o que resulta em uma diminuição da recombinação.⁸⁵ LIN, C-Y et al.⁶², modificaram nanoestruturas de Cu₂O com o cocatalisador de NiO_x e notaram um aumento de mais de 70% na densidade de fotocorrente para o filme modificado em comparação ao Cu₂O puro. A melhor atividade de Cu₂O/NiO_x foi atribuída à melhor transferência de carga interfacial promovida pelo NiO_x. O seguinte mecanismo de atuação do NiO_x foi sugerido por LIN, C-Y et al.: a absorção da luz visível pelo Cu₂O promove a separação dos pares elétron-buraco. Parte dos elétrons fotogerados são capturados pelos oxihidróxidos presentes na camada de NiO_x, que se reduzem a Ni metálico e atua como um catalisador para a RDH. Devido ao aumento do pH interfacial causado

pela reação de evolução do H_2 , o Ni metálico formado pode ser regenerado em NiO_x .

Tanto CuO como Cu_2O exibem um pequeno caminho de difusão dos elétrons fotogerados, não sendo estes compatíveis com a profundidade de absorção de fótons, essa deficiência é um dos principais motivos da elevada recombinação do par elétron-buraco nesses materiais.⁸⁷ Uma forma de contornar tal problema é pela produção de “estruturas 1D”, como nano-agulhas ou nanofios. De acordo com a FIGURA 1.7, essas estruturas formam um caminho facilitado para a difusão dos elétrons e buracos fotogerados e reduzem a recombinação desses portadores de cargas.^{87,88} Além disso, o aprisionamento da luz entre as nanoestrutura pode levar a uma aumento da absorção de luz pelo material. Outro ponto favorável é a elevada área superficial proporcionada pelas nanoestruturas, que geralmente conduzem a uma maior área eletroativa e a maiores eficiências, em comparação aos eletrodos lisos.⁸⁸

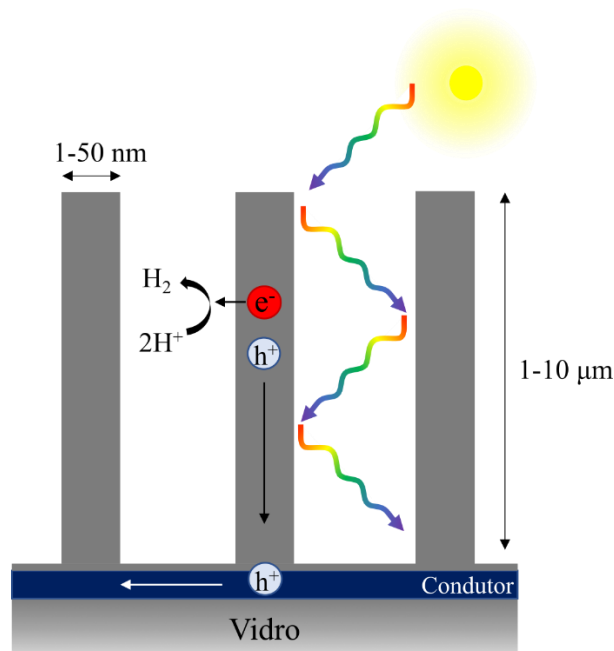


FIGURA 1.7 – Imagem esquemática que mostra a transferência facilitada dos portadores de cargas fotogerados e o aprisionamento de luz em nanoestruturas “1D” (nanofios). Fonte: adaptado de VAN DE KROL, R. et al.²⁰

Nesse contexto, destaca-se que tanto CuO como Cu₂O podem ser sintetizados facilmente na forma de nano-agulhas ou nanofios utilizando técnicas baratas e simples como anodização e tratamento térmico.⁸⁹ Como exemplo, LUO et al.⁸¹ sintetizaram nanofios de Cu₂O pela anodização de filmes de Cu depositado por *sputtering* sobre vidro recoberto com FTO (óxido de estanho dopado com flúor) em uma solução de 3 mol L⁻¹ de KOH aplicando uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² por 60 s. O melhor filme nanoestruturado de Cu₂O alcançou densidade de fotocorrente -10 mA cm⁻² em -0,3 V_{ERH}, esse filme possuía camadas de TiO₂ como camada protetiva e RuO_x como cocatalisador. Para comparação os autores também depositaram por eletrodeposição filmes planos de Cu₂O, o melhor filme plano depositado exibiu densidade de fotocorrente de -7.8 mA cm⁻² mas mesmas condições experimentais. Em outro trabalho, ZHAO et al.⁹⁰ sintetizaram nanofios de CuO alinhados verticalmente a partir da oxidação térmica de uma placa de Cu em 500 °C por 4 h em atmosfera de ar e decoraram os nanofios obtidos com nanopartículas de Ag. O filme de Ag-CuO otimizado exibiu uma elevada densidade de fotocorrente de -8,78 mA cm⁻² em 0,27 V vs. RHE e uma alta eficiência de conversão de 2,16 % sob iluminação 1.5G (100 mW cm⁻²) e potencial aplicado de -0,57 V_{ERH}.

Considerando tudo o que foi discutido, pode-se destacar que o uso de filmes nanoestruturados de óxidos de cobre aliados a presença de camadas protetivas e bons cocatalisadores pode levar a fotocátodos com boa atividade fotoeletrocatalítica e estáveis.

1.5. CARACTERÍSTICAS SEMICONDUTORAS E COCATALÍTICAS DE WO₃ E MoO_{3-x}

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Nessa seção será discutido brevemente as ótimas características de semicondutoras do trióxido de tungstênio (WO_3), e o que leva esse material ser tão explorado em aplicações fotoquímicas e fotoeletroquímicas.

O WO_3 é um óxido semicondutor que possui várias formas polimorfas, porém, tem sido demonstrado que a estrutura cristalina mais ativa para reações fotoquímicas e fotoeletroquímicas é a monoclínica.⁹¹ O E_g indireto do WO_3 pode variar em um intervalo entre 2,4–2,8 eV dependendo da forma de síntese.³⁰ Dessa maneira, o WO_3 absorve apenas em uma pequena parte da região visível do espectro solar (≤ 480 nm) e na região do UV. Além disso, esse material possui sua BV localizada energeticamente abaixo da energia requerida para a RDO, o que possibilita a aplicação de WO_3 como fotoanodo para essa reação. Outros pontos positivos, é que esse material possui um maior comprimento de difusão de buracos (~ 150 nm) em comparação com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2–4 nm) e uma melhor mobilidade de elétrons (~ 12 cm² V⁻¹ s⁻¹) em comparação com TiO_2 ($\sim 0,3$ cm² V⁻¹ s⁻¹).²⁹ Além disso, esse material apresenta uma ótima estabilidade em soluções aquosas ácidas.³⁰

Embora WO_3 tenha boas características optoeletrônicas, a sua atividade fotoeletrocatalítica para a RDO ainda precisa ser melhorada. Por possuir uma E_g indireto, o WO_3 requer um filme relativamente espesso para uma adequada absorção de luz, uma vez que seu coeficiente de absorção é pequeno (10^4 – 10^5 cm⁻¹).⁹² Entretanto, filmes mais espessos facilitam a ocorrência de recombinação dos portadores de carga e diminuem o desempenho para a RDO. Além disso, durante a RDO, peróxidos podem ser formadas na superfície do WO_3 , acelerando sua fotocorrosão e, conseqüentemente, reduzindo sua estabilidade.³⁰ Também, devido ao seu grande E_g , a eficiência máximo teórica de energia solar para hidrogênio é de aproximadamente 6% e a densidade teórica de fotocorrente é de apenas 5 mA cm⁻² sob iluminação solar AM 1,5 G.¹⁴ Nesse sentido, consideráveis tentativas têm sido feitas para contornar as desvantagens do WO_3 ,

incluindo engenharia de morfologia, heterojunções e modificações com cocatalisadores.

Filmes de WO_3 podem ser sintetizados sobre diversos tipos de substratos com diferentes morfologias, dependendo do método de síntese empregado. Como já discutido, morfologias nanoestruturadas têm importante papel na atividade fotoeletrocatalítica do material, uma vez que esse tipo de estrutura pode melhorar a difusão dos portadores de cargas fotogerados, aumentar a absorção de luz pelo semicondutor e o número de sítios ativos pela maior área superficial.^{87,88,93} Dentre os métodos mais comumente empregados na síntese de WO_3 pode-se citar o hidrotermal/solvotermal,⁴² sol-gel,⁹⁴ anodização⁹⁵ e a deposição assistida por polímero (DAP).^{96,97} Geralmente, filmes de WO_3 produzidos por síntese hidrotermal/solvotermal são bastante compactos e apresentam morfologia nanoestruturadas dos tipos nanoplacas (NP), nanobastões (NB) e nanofolhas (NF), todas verticalmente alinhadas. Como exemplo, SU, J. et al.⁹⁸ sintetizaram filmes de WO_3 sobre FTO com morfologias do tipo NB e NF alinhadas verticalmente, por síntese solvotermal. Esses filmes foram aplicados como fotoanodos para a RDO. O melhor resultado fotoeletroquímico foi obtido com o filme de WO_3 NF, que com uma espessura de 5,6 μm alcançou uma densidade de fotocorrente de 1,43 mA cm^{-2} em 1,23 V_{ERH} sob iluminação AM1.5G (100 mW cm^{-2}) em solução de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , e uma eficiência de conversão de fóton incidente a corrente (IPCE, do inglês *Incident Photon-to-Current Efficiency*) de ~55% em 400 nm. Embora produza filmes de ótima qualidade, os métodos hidrotermais/solvotermais requerem tempos de síntese relativamente grandes.

Por sua vez, filmes de WO_3 obtidos pelo método de sol-gel são menos compactos comparados aos produzidos por síntese hidrotermal/solvotermal e, geralmente, são constituídos de aglomerados de nanoesferas, formando filmes com elevada porosidade. Como exemplo, WANG, Y. et al.⁹⁹ sintetizaram filmes mesoporosos de WO_3 por sol-gel usando poliestireno como *template*. Esses filmes

foram aplicados para a RDO, onde o melhor filme exibiu uma densidade de fotocorrente de $0,97 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,23 \text{ V}_{\text{ERH}}$ sob iluminação AM1.5 (100 mW cm^{-2}) em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e um IPCE de $\sim 46\%$ em 400 nm .

No método PAD um polímero é adicionado à solução precursora do óxido e possui papel de agente estabilizante e inibidor do crescimento de partículas, além de atuar na aderência do filme ao substrato. Assim, os filmes de WO_3 produzidos por esse método, comumente apresentam morfologia porosa irregular constituída por nanoesferas, o que lhes confere grande área superficial, sendo esses filmes semelhantes àqueles obtidos por sol-gel.¹⁰⁰ Nesse sentido, HONG, S. J. et al.⁹⁷ sintetizaram filmes nonocristalinos altamente porosos formados por aglomerados de nanoesferas de WO_3 . Esses filmes foram aplicados como fotoanodo para a RDO. O filme que apresentou o melhor resultado possuía uma espessura de $3,3 \text{ }\mu\text{m}$ e exibiu uma fotocorrente de $2,3 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,23 \text{ V}_{\text{ERH}}$ sob iluminação AM1.5 (100 mW cm^{-2}) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e um IPCE de $\sim 50\%$ em 400 nm .

A modificação com cocatalisadores é outro aspecto importante no aprimoramento da atividade fotoeletrocatalítica de filmes de WO_3 . Nesse sentido, trabalhos recentes mostram que a funcionalização de fotocatalisadores com nanopartículas (NPs) plasmônicas, como Ag, Au e MoO_{3-x} , levam a um aumento significativo na captura de fótons e na eficiência de conversão de energia.^{90,101–104} Isso ocorre porque essas partículas atuam como componentes adicionais na captura de luz visível devido à sua ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*).^{104–106} O fenômeno de LSPR é resultado das interações que ocorrem entre fótons e elétrons presentes na banda de condução de nanopartículas condutoras que apresentam tamanhos menores que o comprimento do luz incidente.¹⁰⁷ Essa interação produz oscilações de plásmom localizadas e coerentes com uma frequência de ressonância que depende fortemente da composição, tamanho e geometria das NPs.¹⁰⁷

O fenômeno LSPR, leva a um aumento na absorção de fótons, campo elétrico local e excitação de elétrons e buracos fotogerados. Outra característica importante é a formação da junção Schottky pelo contato direto das partículas metálicas (Au ou Ag) com o semicondutor. A transição de Schottky aumenta a separação de elétrons e buracos foto-excitados e reduz significativamente a recombinação.¹⁰⁶ Além do LSPR e da transição de Schottky, a rápida transferência de elétrons e o efeito de aquecimento localizado, que contribui para o aumento da velocidade reacional, ajudam a explicar por que NPs plasmônicas frequentemente produzem aumento na eficiência de catalítica.¹⁰⁶

Recentes trabalhos que abordam a modificação de WO_3 com NPs de Au e Ag podem ser encontradas na literatura.^{108,109} Nesse sentido, LIU, Y.¹⁰⁸ que modificaram filmes de WO_3 , obtidos a partir do método hidrotermal, com nanoplaquetas de Au, notaram um aumento de quase 100% na densidade de fotocorrente e 70% na eficiência IPCE do Au- WO_3 em comparação ao filme de WO_3 puro. A melhor atividade de Au- WO_3 foi atribuída à amplificação do campo elétrico e a injeção de “hot” elétrons, produzido pela ressonância plasmônica das nanoplaquetas de Au. Embora, o uso de NPs de Au e Ag melhorem a atividade de WO_3 , o elevado preço e a escassez desses metais desfavorecem seus usos como cocatalisadores.

Recentemente tem sido demonstrado a ocorrência do fenômeno de LSPR em semicondutores com elevada concentração de portadores de cargas livres (i.e., número elevado de elétrons ou lacunas livres).¹¹⁰ Dentre estes, o óxido de molibdênio não-estequiométrico (MoO_{3-x}), rico em vacâncias de oxigênio, tem se destacado por possuir LSPR na região do visível e do infravermelho próximo. As vacâncias de oxigênio presentes no MoO_{3-x} introduzem elétrons “extras” na BC desse material, possibilitando a ocorrência do fenômeno de LSPR.¹¹¹ Trabalhos que usam o MoO_{3-x} como fotocatalisador ou cocatalisador para materiais aplicados a fotocatalise têm sido publicados na literatura.^{111,112} Neste contexto, a síntese de materiais híbridos contendo WO_3 e nanopartículas

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

plasmônicas de MoO_{3-x} para aplicações em fotoeletrocatalise pode ser uma boa alternativa para contornar as deficiências de WO_3 .

1.6. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi avaliar a atividade eletrocatalítica dos fotocátodo de CuO/NiO_x e $\text{CuO/Cu}_2\text{O/CuS}$ para reação fotoeletroquímica de desprendimento de hidrogênio e do fotoanodo de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ para a reação de desprendimento de oxigênio.

Especificamente os objetivos foram:

- I. Avaliar a influência da carga de deposição de NiO_x na atividade de CuO/NiO_x como fotocátodo para a RDH;
- II. Avaliar o potencial de deposição de Cu_2O e a presença de CuS na atividade de $\text{CuO/Cu}_2\text{O/CuS}$ como fotocátodo para a RDH;
- III. Avaliar a influência do número de camadas de MoO_{3-x} , depositado por drop-cast, na atividade de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ como fotoanodo para a RDO;
- IV. Determinar a energia de *band gap* ótico por meio de refletância difusa; ou quanto aos aspectos eletrônicos, determinando as posições de banda, potencial de banda plana, densidade de portadores de carga utilizando análise de Mott-Schottky;
- V. Determinar as densidades de fotocorrentes dos filmes por meio de caracterizações fotoeletroquímica utilizando fonte luminosa AM1.5G e LEDs.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção serão apresentados todos os reagentes utilizados bem como o detalhamento de todas as metodologias empregadas na síntese dos fotoeletrodos produzidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

2.1. REAGENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes utilizados na síntese dos materiais produzidos e caracterizados nesta tese foram utilizados sem nenhum processo de purificação adicional e estão especificados na TABELA 2.1.

TABELA 2.1 – Reagentes utilizados e suas especificações.

Nome	Fórmula	Pureza (%)	Marca
Sulfato de cobre(II)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99	Alfa Aesar
Cloreto de cobre(II)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobre(II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	98	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel(II)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	Synth
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	98,5	Sigma-Aldrich
Sulfeto de sódio	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98	Synth
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	99	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	95	Synth
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	98,5	Synth
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	98	Synth
Tungstênio em pó, 12 μm	W	99,9	Alfa Aesar
Molibdênio em pó, 3-7 μm	Mo	99,9	Alfa Aesar
Ácido tetracloroáurico(III)	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma-Aldrich
Ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	99	Sigma-Aldrich
Polivinilpirrolidona (PVP) Mw ~55.000	$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$	98	Sigma-Aldrich

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Poliétilenoimina (PEI) Mw ~25.000	$H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$	98	Sigma-Aldrich
Vidro recoberto com F- SnO ₂ (2.2 mm, ~7 Ω/sq)	FTO		Sigma-Aldrich
Nome	Fórmula	Título (%)^a	Marca
Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃	75	Synth
Amônia	NH ₃	25 ^a	Neon
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	30 ^a	Neon

^aTítulo (τ) volume/volume, em %

2.2. OBTENÇÃO DOS FILMES DE CuO/NiO_x

Antes de qualquer processo de eletrodeposição, os substratos de vidro revestido com SnO₂ dopado com F (FTO) foram cortados nas dimensões de 1,5 × 1 (altura × largura) e limpos em acetona, isopropanol e etanol (nessa sequência) por 10 min em um banho ultrassônico. Após a limpeza com solventes, os substratos passaram por um processo de hidrofilição. Uma vez que os FTOs apresentavam uma moderada hidrofobicidade, o processo de hidrofilição foi muito importante para uma melhor aderência dos eletrodépósitos. Esse processo consistia em mergulhar os FTOs, com as faces condutoras voltadas para cima, em uma solução de NH₃ 25% e H₂O₂ 30% na proporção de 1:1 (v/v) na temperatura de 65 °C por 60 min.

Com os substratos prontos, a primeira etapa para obtenção dos filmes de CuO/NiO_x consistiu na eletrodeposição de Cu₂O. A composição do banho e o potencial de deposição foram definidos baseando-se no método descrito por GOLDEN et al.¹¹³ Para isso, uma solução composta por CuSO₄.5H₂O a 0,4 mol L⁻¹ e ácido láctico a 3,0 mol L⁻¹ com pH 12, ajustado com NaOH, foi utilizado como banho de deposição. O potencial de deposição foi fixado em -0,45 V_{Ag/AgCl} e a temperatura do banho foi mantida constante em 60°C. Fixou-se a área exposta

dos substratos em aproximadamente 1 cm^2 . Uma célula eletroquímica de vidro encamisada, um contra eletrodo de platina (placa) de 1 cm^2 e um eletrodo de $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^-$ (KCl saturado) (confeccionado no nosso laboratório) como eletrodo de referência, foram utilizados como *setup* eletroquímico. A espessura dos filmes de Cu_2O foram controladas pela densidade de carga que foi fixada em -400 mC cm^{-2} . A densidade de carga usada foi escolhida levando em conta a melhor densidade de fotocorrente medida para a RDH em testes preliminares e baseando-se no trabalho de YANG, Y. et al.⁵⁵. Em média, os filmes obtidos possuíam uma espessura de aproximadamente 600 nm. Após as eletrodeposições, os filmes de Cu_2O foram convertidos a CuO por meio de tratamento térmico na temperatura de patamar de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h com rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera ambiente. A temperatura e o tempo de tratamento foram definidos em testes preliminares e baseando-se no trabalho de YANG, Y. et al.⁵⁵

Sobre os filmes de CuO , uma fina camada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi depositada por precipitação eletroquímica. Os parâmetros eletroquímicos para deposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram definidos baseando-se no trabalho de JAGADALE, A. D. et al.¹¹⁴ O potencial de deposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi fixado em $-0,7 \text{ V}$ e o banho era composto por $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado para 6,7 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Três diferentes densidades de carga de deposição foram usadas para avaliar a influência da espessura de NiO_x na atividade do fotoeletrodo CuO/NiO_x , foram elas -20 , -50 e -100 mC cm^{-2} . Os filmes de $\text{CuO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram convertidos a CuO/NiO_x por tratamento térmico na temperatura de patamar de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera ambiente. Uma ilustração esquemática do procedimento experimental empregado pode ser observada na FIGURA 2.1. Os filmes de CuO/NiO_x foram nomeados de acordo com a densidade de carga utilizada no processo de deposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, assim, o filme de CuO/NiO_x obtido com -20 mC cm^{-2} foi chamado de $\text{CuO}/\text{NiO}_x 20$, o obtido em -50 mC cm^{-2} de $\text{CuO}/\text{NiO}_x 50$ e obtido em -100 mC cm^{-2} de $\text{CuO}/\text{NiO}_x 100$.

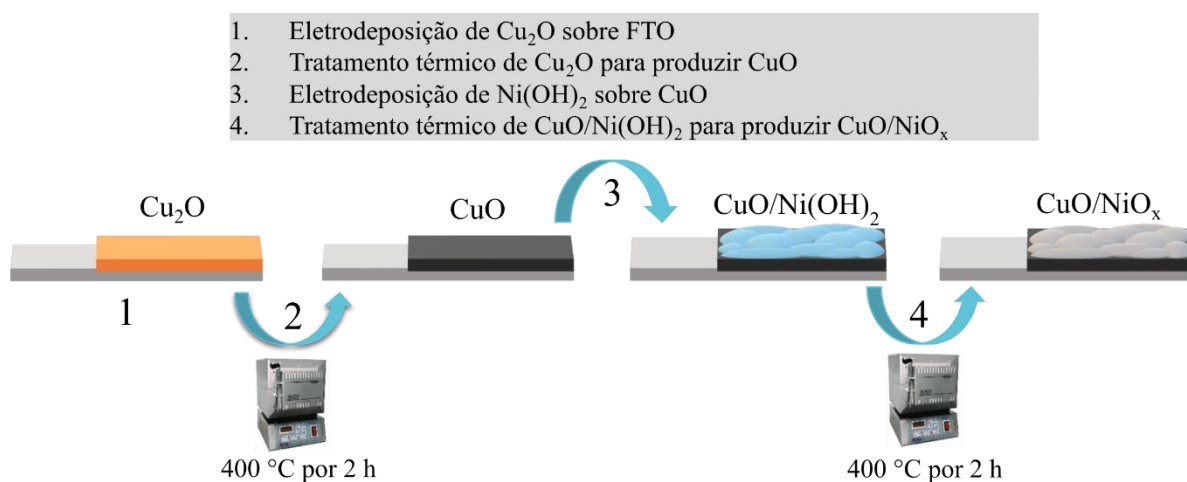


FIGURA 2.1 – Representação esquemática do procedimento experimental empregado no preparo dos filmes de CuO/NiO_x .

2.3. OBTENÇÃO DOS FILMES DE $\text{CuO/Cu}_2\text{O/CuS}$

Visando adequar o procedimento experimental desenvolvido por LUO et al.⁸⁸, que produziram nanobastões de Cu_2O , optou-se por produzir filmes de cobre metálico sobre o FTO por eletrodeposição ao invés do uso de métodos de deposição física a vapor como a pulverização catódica ou *Sputtering*.

Antes das eletrodeposições, os substratos de FTO passaram por um processo de limpeza e hidrofilição igual aquele descrito na seção experimental 2.2. O parâmetros usados na eletrodeposição dos filmes de cobre foram adaptados do trabalho de Balleteros et al.¹¹⁵ As eletrodeposições foram realizadas em banho de deposição composto por $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, glicina a $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com o pH ajustado para 10 com solução de NaOH a $4,0 \text{ mol L}^{-1}$. O mesmo *setup* eletroquímico usado nas deposições dos filmes de Cu_2O (descrito na seção experimental 2.2) também foi usado aqui. As eletrodeposições foram realizadas aplicando um potencial constante de $-1,1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e temperatura do banho em $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Baseando-se no trabalho de PAN, L. *et al.*,¹¹⁶ definiu-se uma carga de deposição de $-3,0 \text{ C cm}^{-2}$, que de acordo com os cálculos, deveria ser suficiente para produzir filmes com espessuras de aproximadamente $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Logo

após as deposições os eletrodepósitos foram lavados abundantemente com água deionizada e secos em fluxo de nitrogênio.

Os filmes de cobre foram anodizados aplicando uma densidade de corrente constante de 10 mA cm^{-2} até que o potencial de $0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ fosse alcançado. Para isso, uma solução de NaOH a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ na temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ foi utilizado como eletrólito. O processo de anodização produziu filmes de coloração azul, cor característica do hidróxido de cobre(II). Após as anodizações, os filmes eram lavados abundantemente com água deionizada e secos sob fluxo de nitrogênio. A conversão dos filmes de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ produzidos por anodização para CuO foi conduzida por tratamento térmico em $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h, com rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e atmosfera ambiente.

Os filmes de CuO produzidos a partir de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ foram decorados com partículas poliedrais de $n\text{-Cu}_2\text{O}$ usando a técnica de eletrodeposição. A composição do banho de deposição foi baseada na metodologia descrita por WANG, T. *et al*⁶⁹. Uma solução composta por acetato de cobre (II) a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido acético a $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado para pH 4,9 e temperatura de 70°C , foi usado como banho de deposição. Para avaliar a influência do potencial de deposição, as partículas de Cu_2O foram eletrodepositadas em três diferentes potencias, $0,0 \text{ V}$, $-0,1 \text{ V}$ e $-0,2 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. A carga de deposição foi fixada em $-0,1 \text{ C cm}^{-2}$. Esses filmes foram nomeados de acordo com o potencial usado na deposição das partículas de Cu_2O . Por exemplo, o filme produzido em $-0,0 \text{ V}$ foi nomeado de $\text{CuO/Cu}_2\text{O}_{-0,0\text{V}}$, já o filme produzido aplicando $-0,1 \text{ V}$ foi nomeado de $\text{CuO/Cu}_2\text{O}_{-0,1\text{V}}$, e assim por diante.

Os filmes de $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ obtidos em $-0,1 \text{ V}$ foram modificados superficialmente com CuS pelo método de adsorção de camadas iônicas sucessivas e reação (SILAR, do inglês: *successive ionic layer adsorption and reaction*) com base no trabalho de DUBALE, A. A. *et al.*⁵⁹ Para isso, esses fotoeletrodos foram mergulhados em solução alcoólica de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por 45 s, seguido pelo enxague em etanol, depois mergulhados em solução

alcoólica de Na_2S a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por mais 45 s e por último lavados com etanol cuidadosamente. Esse procedimento foi repetido por 6 vezes. A FIGURA 2.2 esquematiza o procedimento experimental usado na produção dos filmes de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$.

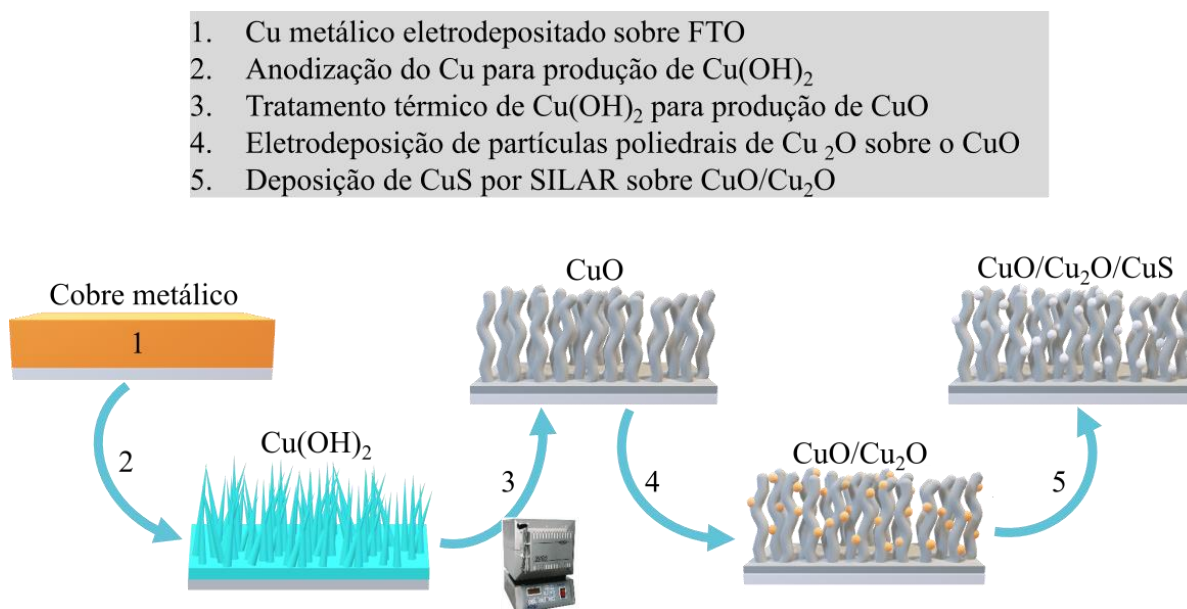


FIGURA 2.2 – Representação esquemática do procedimento experimental empregado no preparo dos filmes de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$.

2.4. FUNCIONALIZAÇÃO DE CuO COM Au NP

Os filmes nanoestruturados de CuO foram funcionalizados com nanopartículas de ouro (Au NPs) por três métodos diferentes. No primeiro método, os filmes de CuO foram imersos em 10 ml de solução aquosa contendo 58 mg de PVP e 100 mg de ácido ascórbico a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, adicionou-se 5 ml de solução de HAuCl_4 a 1 mmol L^{-1} , sob agitação constante.¹¹⁷ Após 30 min de reação, os filmes de CuO foram retirados, lavados com água deionizada e secos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

No segundo método, os filmes de CuO foram imersos em uma solução de HAuCl_4 a 10 mmol L^{-1} em etanol com pH ajustado para 8, durante três

tempos diferentes (1h, 2h e 3h). Em seguida, foram lavados com água deionizada e levados ao tratamento térmico a 300 °C por 2 h.¹¹⁸

No terceiro método, os filmes de CuO foram imersos em uma dispersão de Au NPs de aproximadamente 15 nm de diâmetro por 30 s, lavados ligeiramente com água e seco a 60 °C. Este processo foi repetido de uma a três vezes, após isso os filmes foram tratados a 200 °C por 2 h. A dispersão de Au NPs foi produzida conforme mostrado na Figura 2. Para esta síntese, 99 ml de água contendo 50,98 mg de citrato de sódio foram aquecidos a 100 °C e mantidos nesta temperatura por 15 min sob agitação constante.¹¹⁹ Em seguida, 1 ml de solução HAuCl₄ 25 mmol L⁻¹ foi adicionada e a solução mantida sob agitação por 30 min até a coloração mudar de pálido para vermelho vinho.

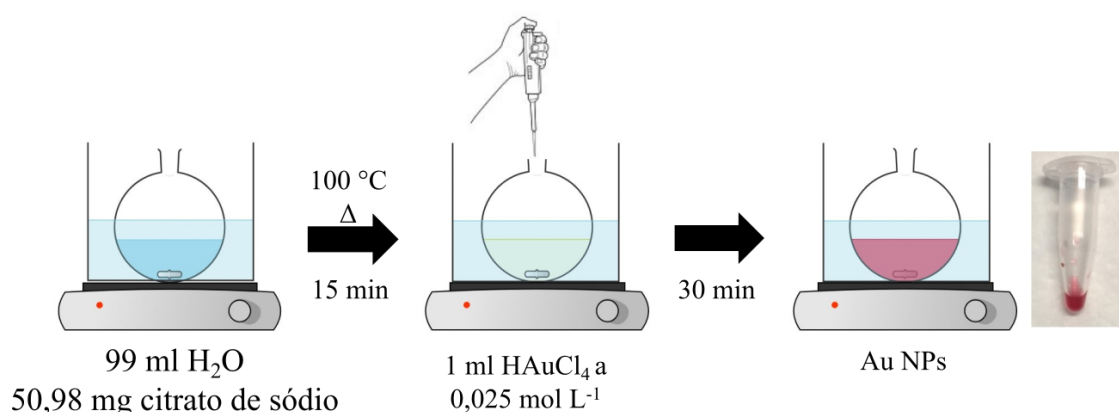


FIGURA 2.3 – Representação esquemática do procedimento experimental empregado na síntese das nanopartículas de ouro.

2.5. SÍNTESE DE MoO_{3-x}

Nanofolhas de MoO_{3-x} foram sintetizadas por método solvotérmico, conforme mostrado na FIGURA 2.4a. Por este método, 0,192 g (2 mmol) de pó de molibdênio metálico foi dissolvido em 3 ml de solução de H₂O₂ 30%, produzindo uma solução amarela. Em seguida, foram adicionados 24 mL de etanol sob agitação constante. A solução de molibdênio etanólica foi colocada em

uma autoclave e submetida a tratamento térmico a 150 °C por 12 h, com taxa de aquecimento de 3 °C/min. O produto formado de coloração azul (vide FIGURA 2.4b) foi centrifugado e lavado 4 vezes com água e seco a 60°C.¹¹⁰

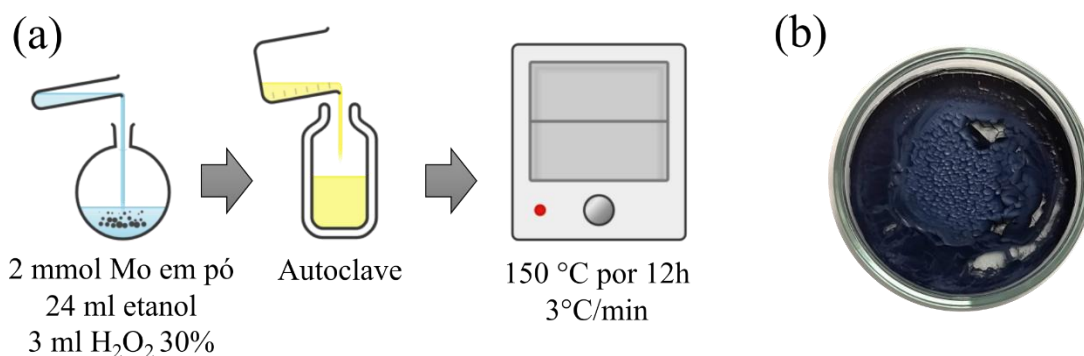


FIGURA 2.4 – (a) Representação esquemática do procedimento experimental empregado no preparo das nanofolhas de MoO_{3-x}. (b) Imagem fotográfica do produto obtido na síntese de MoO_{3-x} após o processo de lavagem.

2.6. SÍNTESE DOS FILMES DE WO₃ E WO₃/MoO_{3-x}

Os filmes de WO₃ foram produzidos pelo método de deposição assistida por polímero (DAP). Para isso, uma tinta precursora de WO₃ foi produzida a partir da dissolução de 0,5 g de tungstênio metálico granulado em 6 ml de solução de H₂O₂ 18%, a dissolução completa demorou aproximadamente 12 h. Em seguida, a solução de tungstênio foi aquecida a 90 °C sob refluxo por 30 minutos para decompor o excesso de peróxido. Após o processo de decomposição do H₂O₂, produziu-se uma solução de coloração amarelo pálido (FIGURA 2.5a). Em outro frasco, 10 mg de polietilenoimina (PEI) foram dissolvidos em 0,6 ml de água. Após a completa dissolução, 0,6 ml da solução recém preparada de W foi adicionada à solução de PEI e homogeneizada usando um vórtice, e colocada em banho de ultrassom por 10 min, produzindo uma tinta pastosa de cor branco-amarelada (FIGURA 2.5b). A utilização do PEI como ligante foi baseada no trabalho de HONG, S. J. *et al.*⁹⁷

Os filmes WO_3 foram produzidos pelo método *drop-casting*. Antes das eletrodeposições, os substratos de FTO passaram por um processo de limpeza e hidrofilição igual aquele descrito na seção experimental 2.2. Os filmes foram produzidos espalhando $15 \mu\text{L}$ da tinta sobre uma área de 1 cm^2 de FTO (FIGURA 2.5c). Em seguida, os filmes foram secos em temperatura ambiente por 1h (FIGURA 2.5d) e levados ao tratamento térmico a 550°C por 2h, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os filmes de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ foram preparados também pelo método de *drop-cast*. Para isso, $10 \mu\text{L}$ de uma dispersão de MoO_{3-x} a 1 mg/ml em isopropanol foram espalhados sobre os filmes de WO_3 e secos a 60°C por 20 min.

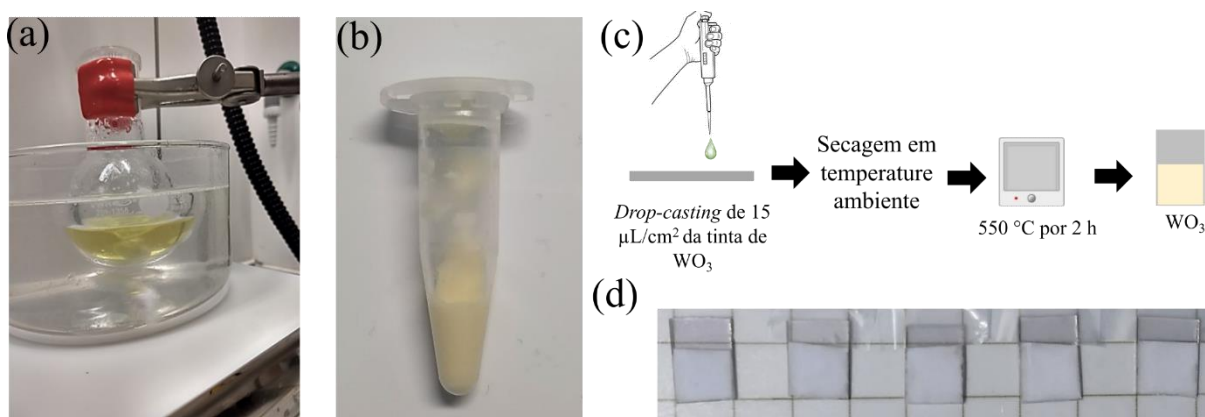


FIGURA 2.5 – (a) Solução de tungstênio metálico após aquecimento a 90°C sob refluxo por 30 minutos. (b) Tinta precursora do WO_3 produzida pela mistura da solução de tungstênio com PEI. (c) Representação esquemática do preparo dos filmes de WO_3 por *drop-cast*. (d) Filmes produzidos após a etapa de secagem.

2.7. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS

As caracterizações morfológicas foram realizadas por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) adquiridas em emissão de campo de alta resolução usando um FEG-SEM ZEISS SUPRATM 35, um Hitachi

S-4800 ou em um Philips XL-30 com tensão de aceleração de 5 kV. Para os filmes de WO_3 e MoO_{3-x} também foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) tiradas em um microscópio eletrônico Tecnai F20 operando a uma tensão de aceleração de 200 kV.

Detalhes da estrutura cristalina foram investigados por difração de raios X (DRX) usando um Rigaku - DMax2500PC com $\text{Cu K}\alpha$ como fonte de radiação com comprimento de onda de 1,5406 Å, trabalhando a 40kV e com corrente do feixe fixada em 30 mA. Os difratogramas de raios-X foram obtidos com velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$.

A análise elementar foi realizada no MEV de bancada TM4000PLUS II Hitachi equipado com um detector AZtecOneGO do tipo *Silicon Drift*.

O ambiente químico e o estado de oxidação dos elementos foram determinados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS, do inglês: *X-ray photoelectron spectroscopy*) utilizando um espectrômetro da marca Scienta Omicron, modelo ESCA 2SR com $\text{Al K}\alpha$ (1486,7 eV) como fonte de excitação. As posições dos picos foram corrigidas quando a eventuais deslocamentos usando como referência o pico adventício do C 1s em 284,8 eV. Para a deconvolução dos espectros de alta resolução dos elementos, utilizou-se como função de linha de base a Shirley e para a função de forma utilizou-se a GL(30) que é uma convolução de uma função Lorentziana com uma Gaussiana sendo 70% Gaussiana e 30% Lorentziana. Todos os espectros de XPS foram tratados no programa computacional CasaXPS versão 2.3.17PR1.1.¹²⁰

As caracterizações optoeletrônica foram realizadas em um espectrofotômetro NIR-UV-VIS (Varian, CARY 5G) equipado com um módulo de refletância difusa.

2.8. CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Uma célula equipada com janela de quartzo e corpo feito de politetrafluoroetileno foi utilizada para as reações fotoeletroquímicas (vide FIGURA 2.6a). O caminho óptico entre a janela e a superfície do filme dentro da célula era de aproximadamente 1 cm de comprimento. Os ensaios fotoeletroquímicos para os filmes de CuO/NiO_x e CuO/Cu₂O/CuS foram realizados usando um potenciostato/galvanostato (Autolab, PGSTAT 302N). Um simulador solar LCS-100 (Oriel, Newport) equipado com uma lâmpada Xe de 100 W, filtro AM1.5 e um obturador foi usado como fonte de luz. Todos os experimentos foram realizados usando uma densidade de potência de luz de 100 mW cm⁻², calibrada com uma célula de referência de silício acoplada a um medidor de potência óptica (Thorlabs, PM200). A configuração completa utilizada para os experimentos fotoeletroquímicos pode ser observada na FIGURA 2.6b. Todos os experimentos fotoeletroquímicos foram realizados em solução de Na₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹ ajustada para pH 6. Um eletrodo de espiral de platina foi utilizado como contra eletrodo e um eletrodo de Ag_(s)|AgCl_(s)|Cl⁻ (KCl saturado) como referência. A atividade fotoeletrocatalítica dos filmes de CuO e CuO/NiO_x foi avaliada levando em conta a fotocorrente produzida na reação fotoeletroquímica de desprendimento de hidrogênio (RDH) medidas por meio de voltametrias de varredura linear e cronoamperometria (fotocorrente transiente) sob luz obturada.

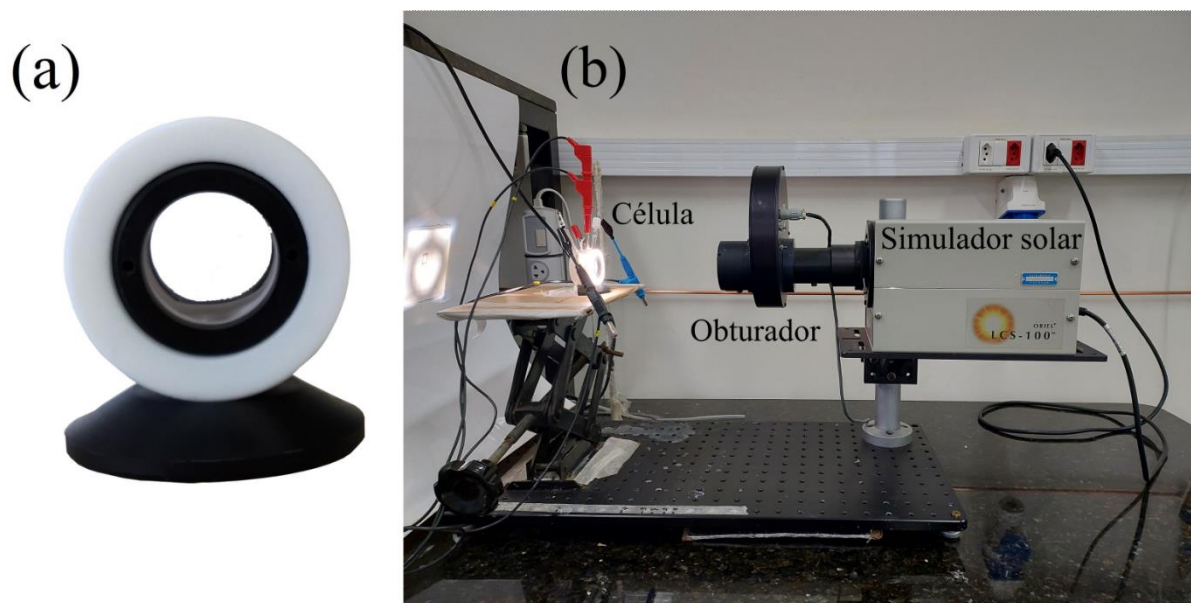


FIGURA 2.6 – Imagem fotográficas da (a) célula fotoeletroquímica fotoeletroquímicos e (b) *Setup* experimental utilizada para os experimentos fotoeletroquímicos para os filmes de CuO/NiO_x e CuO/CuO/CuS.

Para os filmes de Au-CuO e WO₃/MoO_{3-x} as caracterizações fotoeletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT302N). Diodos emissores de luz (LEDs, do inglês *light-emitting diode*) com comprimento de onda de 427 nm, 525 nm e 740 nm (Kessil PR160L), foram usados como fonte de luz. Todos os experimentos fotoeletroquímicos realizados para os filmes de WO₃ e WO₃/MoO_{3-x} foram realizados em solução de H₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹. Por sua vez, os ensaios para os filmes de Au-CuO foram realizados em Na₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹. Um eletrodo de espiral de platina foi utilizado como contra eletrodo e um eletrodo de Ag_(s)|AgCl_(s)|Cl⁻ (KCl saturado) como referência. A FIGURA 2.7 mostra o *setup* fotoeletroquímico usado.

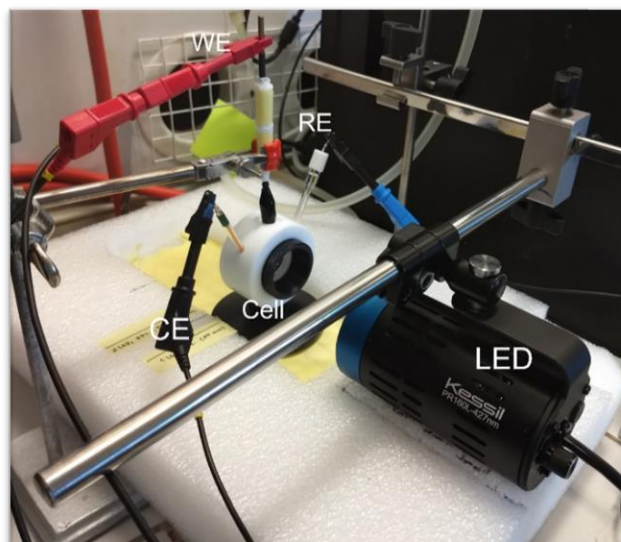


FIGURA 2.7 – *Setup* experimental utilizada para os experimentos fotoeletroquímicos para os filmes de Au-CuO e WO₃/MoO_{3-x}.

Para fins de comparação com a literatura, os potenciais originalmente medidos em Ag/AgCl foram convertidos para a escala do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) usando a seguinte equação:

$$E_{ERH} = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^{\circ} + (0.059 * pH) \quad (2.1)$$

onde E_{ERH} é o potencial na escala ERH, $E_{Ag/AgCl}$ é o potencial medido experimentalmente usando eletrodo de referência Ag/AgCl e $E_{Ag/AgCl}^{\circ}$ é o potencial padrão para Ag/AgCl/ KCl sat. que é 0,197 V.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para a determinação da capacitância da região de carga espacial (C_{ec}) dos filmes de CuO, Cu₂O, CuO/NiO_x, WO₃ e MoO_{3-x} e por meio de gráficos de Mott-Schottky (MS), C_{sc}^{-2} vs. potencial aplicado, determinou-se o potencial da banda plana (E_{bp}) desses materiais. As medidas de EIE foram realizadas na ausência de luz na faixa de potenciais. Diferentes frequências foram utilizadas nesse dependendo do material estudado, porém, todas com uma amplitude de perturbação de 10 mV.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE I: FILMES DE CuO E CuO/NiO_x

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à escassez de boas metodologias para a eletrodeposição direta de CuO, optou-se pela eletrodeposição do óxido de cobre I (Cu₂O) seguida da conversão térmica desse material para a produção de CuO. Nesse sentido, o Cu₂O foi escolhido devido sua facilidade de síntese e por fornecer filmes com alta qualidade morfológica e cristalina.⁶¹ Além disso, filmes de CuO com uma boa cristalinidade podem ser obtidos a partir de um simples tratamento térmico de Cu₂O em temperaturas relativamente baixas em atmosfera ambiente.

A ideia que tínhamos ao depositar NiO sobre os filmes de CuO era que esse material pudesse atuar como um cocatalisador e ao mesmo tempo como camada protetiva. Para isso, seria necessário a obtenção de uma camada de NiO_x com espessura fina, devido à alta resistividade do NiO_x,¹²¹ e uniforme. Por esses motivos, a técnica de eletrodeposição foi escolhida para a deposição de NiO_x sobre CuO. A eletrodeposição é um método simples, que permite um bom controle de espessura e proporciona boa aderência e homogeneidade.^{122,123}

3.1. MORFOLOGIA E ESTRUTURA CRISTALINA

As características morfológicas dos filmes produzidos nesse trabalho foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e podem ser observadas na FIGURA 3.1. A imagem superficial para filme de Cu₂O, como eletrodepositado, pode ser visualizado na FIGURA 3.1a. Nota-se que esse filme teve boa compactação e homogeneidade, possuindo uma morfologia granular composta por poliedros de diferentes tamanhos. A imagem de MEV para o CuO (FIGURA 3.1b) mostrou que esse filme possuía uma morfologia granular compacta e com alguns pequenos defeitos morfológicos em forma de buracos. Além disso, esse material apresentou grãos de diferentes formas e com diâmetro

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

médio de 155 ± 35 nm. Por outro lado, para o filme de CuO/NiO_x 20, obtido com carga de deposição de NiO_x de -20 mC cm⁻², notou-se que uma fina camada compacta recobriu os grãos de CuO de forma homogênea, tornando-os menos evidentes (FIGURA 3.1c). À medida que a carga de deposição de NiO_x aumentou de -20 para -50 e -100 mC cm⁻² (FIGURA 3.1d e FIGURA 3.1e, respectivamente), a camada que se formou tornou-se mais espessa e, como consequência, as formas granulares do CuO tornaram-se quase imperceptíveis. Também, para o CuO/NiO_x 50 e 100, observou-se o aparecimento de pequenos cristais e estruturas nanométricas semelhantes a flocos, que são estruturas características de óxido de níquel obtido por eletrodeposição.^{114,124}

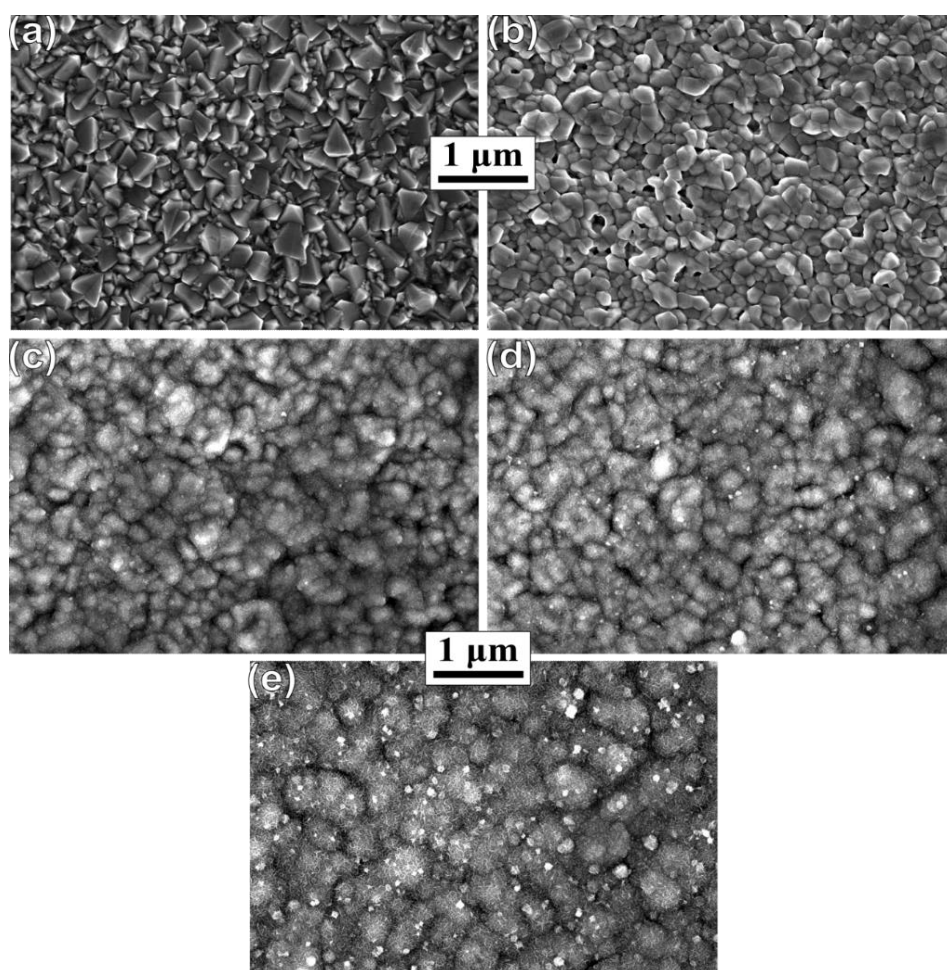


FIGURA 3.1 – Imagens de superfície obtidas por MEV dos filmes de (a) Cu₂O, (b) CuO, (c) CuO/NiO_x 20, (d) CuO/NiO_x 50 e (e) CuO/NiO_x 100.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A FIGURA 3.2 mostra imagens de MEV das seções transversais dos filmes de CuO/NiO_x. As espessuras apresentadas são relativas as médias aritméticas simples de cinco diferentes regiões da imagem obtida. Como mostrado na FIGURA 3.2a, o filme de CuO/NiO_x 20 possuía camadas de CuO e NiO_x com espessuras de 595±30 nm e 90±15 nm, respectivamente. Além disso, pode-se observar que ambas as camadas eram compactas e apresentavam poucos defeitos morfológicos como rachaduras e buracos. Por outro lado, o filme CuO/NiO_x 50 (FIGURA 3.2b) possuía camadas de CuO e NiO_x com 590±40 nm e 110±8 nm, respectivamente. Seguindo a tendência, o CuO/NiO_x 100 (FIGURA 3.2c) apresentou uma camada de NiO_x com a maior espessura (170±25 nm) entre os filmes estudados. Porém, foi observado uma diminuição considerável da espessura da camada de CuO, que para esse filme foi de apenas 500±30 nm.

Importante pontuar que diferentemente do observado para filme de CuO/NiO_x 20, as camadas de CuO nos filmes CuO/NiO_x 50 e CuO/NiO_x 100 apresentaram defeitos semelhantes a buracos. Estes defeitos podem ter sido gerados durante a eletrodeposição de Ni(OH)₂, uma vez que esses filmes foram polarizados em -0,7 V por maiores tempos, quando comparado com CuO/NiO_x 20. Nesse potencial, o CuO pode ser convertido eletroquimicamente a Cu₂O ou cobre metálico levando a mudanças morfológicas internas e a geração de defeitos estruturais.^{125,126} As mudanças morfológicas internas também podem ter causado a diminuição da espessura da camada de CuO no filme CuO/NiO_x 100. Por esse motivo, os filmes de CuO/Ni(OH)₂ foram termicamente tratados em 400 °C por 1 h (como descrito na seção 2.2), para converter qualquer fase reduzida de CuO que tenha se formado durante a deposição de Ni(OH)₂.

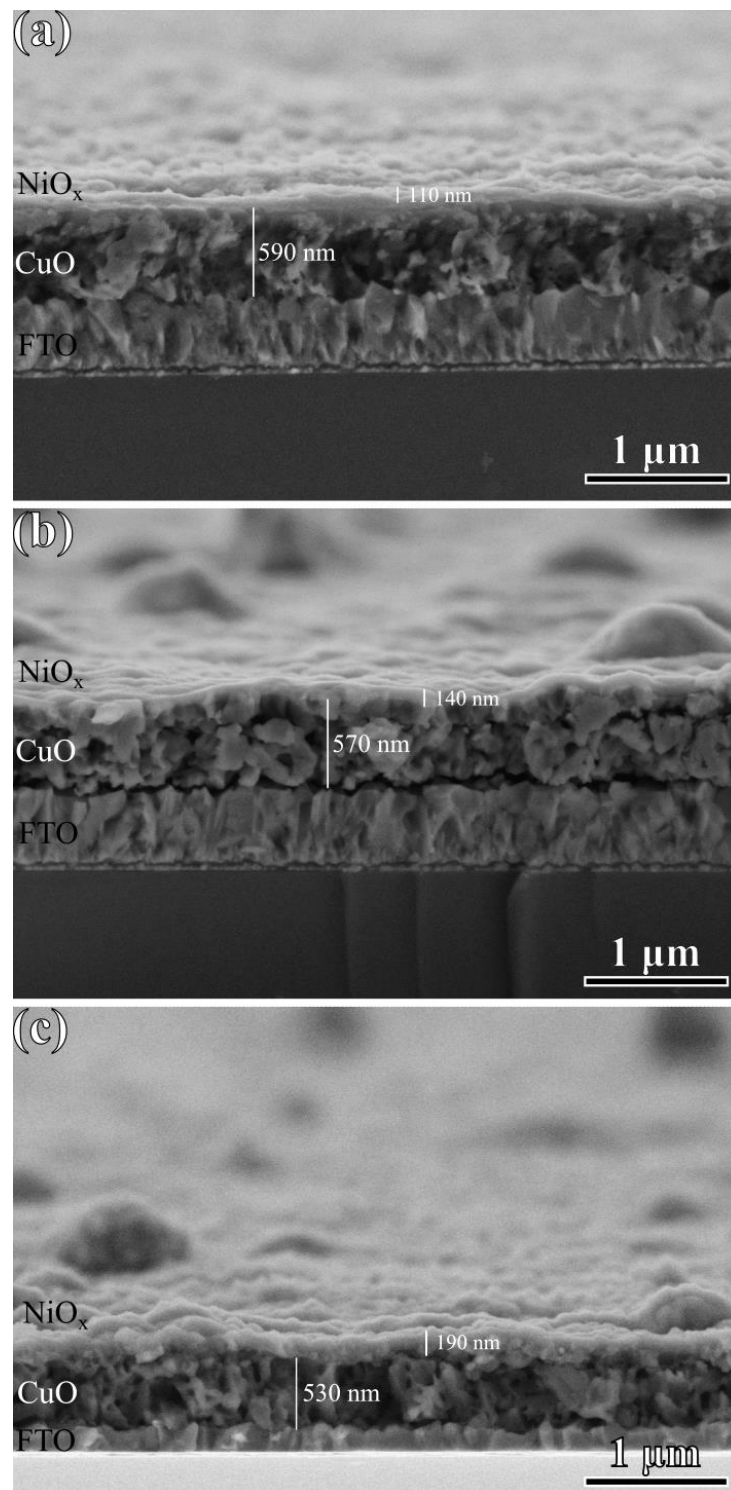


FIGURA 3.2 – Imagens da seção transversal obtidas por MEV dos filmes de (a) CuO/NiO_x 20, (b) CuO/NiO_x 50 e (c) CuO/NiO_x 100.

Os filmes de CuO e CuO/NiO_x também foram caracterizados quanto suas estruturas cristalinas por difração de raios-X (DRX), os padrões cristalográficos podem ser observados na FIGURA 3.3. Todos os filmes

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

apresentaram apenas picos característicos das fases de CuO (ICSD nº 87123, sistema monoclinico)¹²⁷ e SnO₂ referente ao substrato (ICSD nº 16635, sistema tetragonal)¹²⁸. Nenhum pico de fases de óxidos ou hidróxidos de níquel foram identificados. O fato do não aparecimento de picos relativos a óxidos ou hidróxidos de níquel pode estar relacionado à espessura fina ou a baixa cristalinidade dessa camada. Por outro lado, o surgimento dos picos estreitos e intensos de CuO indica que esses filmes possuíam uma alta cristalinidade.

A TABELA 3.1 mostra os tamanhos cristalitos estimados pela equação de Debye-Scherrer (EQUAÇÃO 3.1) usando o pico principal em $2\theta = 38,7^\circ$.¹²⁹

$$D = \left(\frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad (3.1)$$

Onde D tamanho do cristalito, k é a constante de Scherrer ($k = 0,94$), λ é comprimento de onda de raio-X ($1,5406 \text{ \AA}$), β é a largura total na metade do máximo do pico escolhido e θ é o ângulo de difração. Ambos os filmes CuO e CuO/NiO mostraram tamanhos de cristalitos semelhantes, com aproximadamente 22 nm. Portando, a deposição de NiO_x não promoveu alterações significativas no tamanho do cristalito de CuO. A utilização do método de eletrodeposição promove tamanhos de cristalitos superiores aos obtidos por via química,^{130,131} onde os tamanhos de cristalitos são de 9 a 16 nm; porém, são menores que os tamanhos obtidos pelo método hidrotérmico, onde esse tamanho pode chegar a 34 nm.¹³²

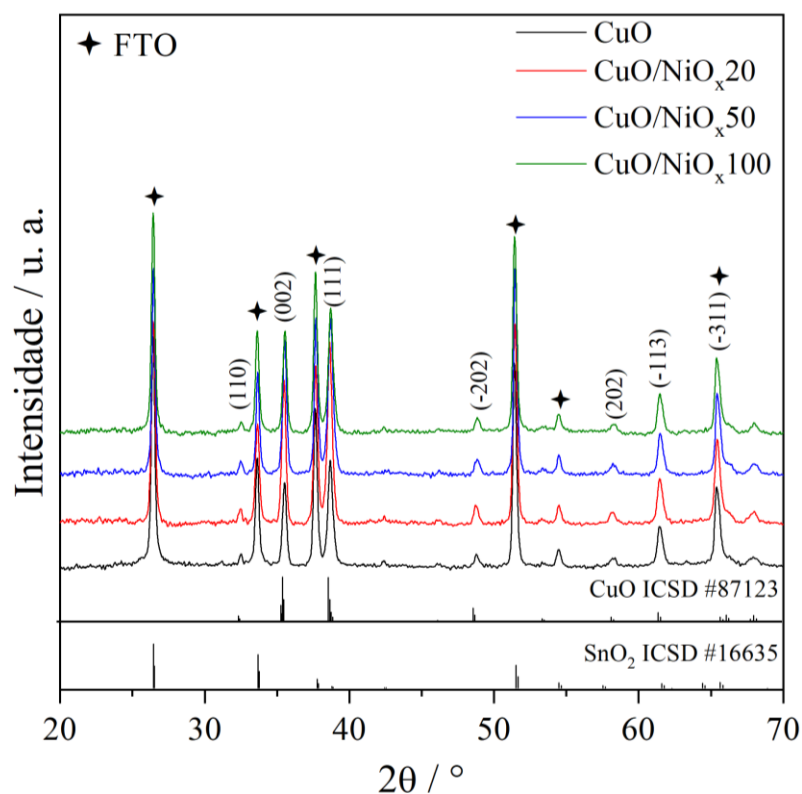


FIGURA 3.3 – Difratoigramas de DRX obtidos para os filmes de CuO, CuO/NiO_x 20, CuO/NiO_x 50 e CuO/NiO_x 100.

TABELA 3.1 – Tamanhos dos cristalitos estimados pela equação de Debye-Scherrer e energias de band gap ótico (E_g) obtidas por espectroscopia de refletância difusa.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)	Band gap (eV)
CuO	22.2	1.41
CuO/NiO _x 20	23.3	1.44
CuO/NiO _x 50	21.6	1.48
CuO/NiO _x 100	22.4	1.45

3.2. CARACTERIZAÇÕES OPTOELETRÔNICAS

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A espectroscopia de refletância difusa (ERD) na região do UV-vis foi empregada como forma de caracterizar os filmes de CuO e CuO/NiO_x quanto suas propriedades optoeletrônicas. Os espectros de ERD na região do UV-vis para todos os filmes estão mostrados na FIGURA 3.4a. Por possuírem superfícies lisas, o que provoca reflexões especulares,¹³³ os filmes de CuO e CuO/NiO_x apresentaram uma diminuição nos valores de refletância. Ainda assim, os filmes de CuO/NiO_x apresentaram um maior sinal de refletância comparado ao CuO. Essa diferença de sinal pode estar relacionada a diminuição das reflexões especulares devido ao aumento da rugosidade superficial promovida pelas estruturas nanométricas de NiO_x nos filmes de CuO/NiO_x. Outro ponto a destacar, é que todos os filmes tiveram o início da absorção de luz próximo de 880 nm, indicado pelo declínio das curvas de ERD nessa região. A partir dos dados de ERD da FIGURA 3.4a, a energia do band gap óptico (E_g) para os filmes de CuO e CuO/NiO_x foram determinadas. Para isso, a relação de Tauc mostrada na EQUAÇÃO 3.2 foi utilizada:^{14,134,135}

$$(\alpha h\nu)^n \propto (h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência e n é uma variável que pode assumir os valores de 2 ou 2/3 para transições eletrônicas diretas (permitida e proibida, respectivamente) e 1/2 ou 1/3 para transições indiretas (permitida e proibida, respectivamente).¹⁴

Quando a medida espectroscópica é realizada por ERD, o coeficiente de absorção (α) pode ser encontrado a partir do modelo de transferência radiativa de Kubelka-Munk apresentado na EQUAÇÃO 3.3.¹⁴

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (3.3)$$

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Onde $f(R)$ é a função de Kubelka-Munk, R é a refletância absoluta e s é o coeficiente de espalhamento. Assumindo que o coeficiente s é independente do comprimento de onda, a função $f(R)$ pode ser considerada proporcional a α .

De acordo com a literatura, o CuO é um semicondutor que permite transições eletrônicas indiretas permitidas entre as bandas de condução e de valência, portanto, o gráfico de Tauc foi elaborado fazendo $[F(R) \times hv]^{1/2}$ vs. hv e a energia do band gap (E_g) foi estimada extrapolando a região linear do gráfico de Tauc com o eixo de hv .¹³⁶ A TABELA 3.1 apresenta os valores de E_g para os filmes de CuO e CuO/NiO_x. A partir dos valores de E_g , pode-se destacar que a camada de NiO_x não afetou significativamente o band gap de CuO. Os filmes de CuO/NiO_x apresentaram E_g que variou entre 1,44 e 1,48 eV, enquanto o filme de CuO puro apresentou um valor de 1,41 eV. Esses valores são semelhantes aos relatados na literatura para CuO que podem variar de 1,40–1,80 eV, dependendo do método de síntese.^{136,137} Os E_g dos filmes aqui produzidos são adequados para absorver luz na faixa visível do espectro solar.

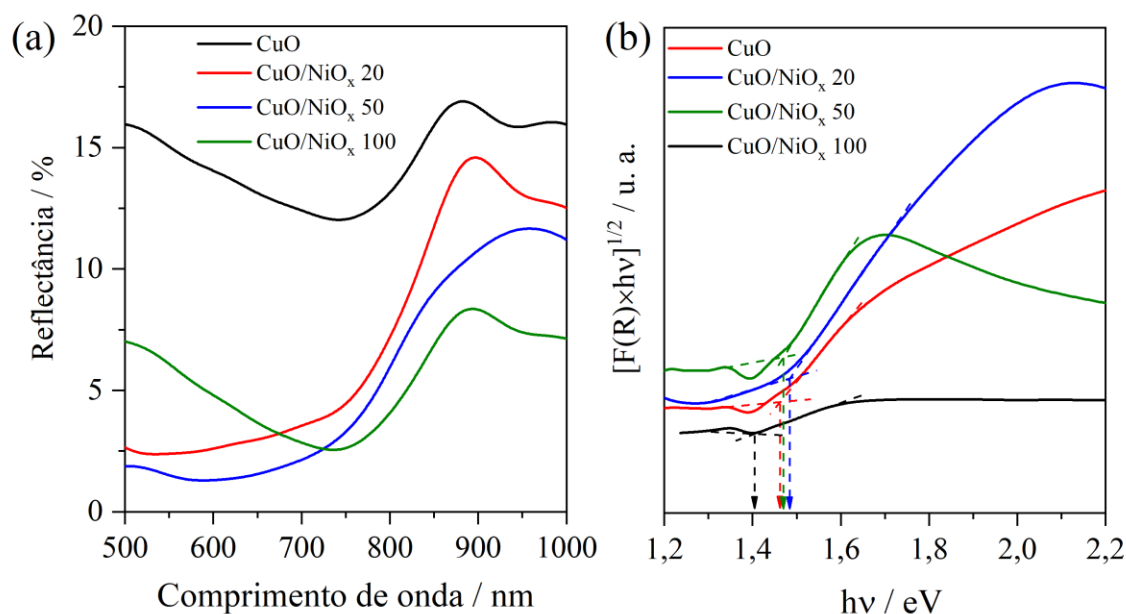


FIGURA 3.4 – Espectros de (a) refletância difusa e (b) gráficos de Tauc dos filmes de CuO, CuO/NiO_x 20, CuO/NiO_x 50, CuO/NiO_x 100.

3.3. CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR

O ambiente químico dos elementos no filme de CuO/NiO_x 20 foi analisado por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). O espectro exploratório (survey) está apresentado na FIGURA 3.5a. Como pode ser observado, todos os elementos constituintes da amostra como o cobre, oxigênio, níquel, estanho e silício foram identificados. O Sn e o Si são constituintes do substrato, portando, o aparecimento de picos referentes a esses elementos é coerente. Por sua vez, presença de carbono pode ser atribuída a CO₂ adsorvido e/ou contaminantes orgânicos possivelmente oriundos do ácido láctico usado na eletrodeposição de Cu₂O. Também, a partir do espectro de survey e com auxílio do software CasaXPS, foi possível fazer a quantificação em termos de porcentagem atômica dos elementos Ni e Cu, e determinou-se que a superfície do filme de CuO/NiO_x 20 era composta de aproximadamente 72% de Ni e 28% de Cu.

O espectro em alta resolução na região do Cu 2p está apresentado na FIGURA 3.5b. As bandas com valores de energias máximos em 932,6 eV e 952,2 eV são referentes a Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2}, respectivamente, e são atribuídas à presença de Cu²⁺.^{138,139} As bandas satélites que aparecem em aproximadamente 943 eV e em 960 eV confirmam a presença de Cu²⁺.¹⁴⁰ O espectro de alta resolução na região Cu 2p corrobora com os dados de DRX que mostrou a existência de apenas a fase monoclinica de CuO nos filmes de CuO/NiO_x.

Como mostrado no espectro exploratório, níquel também foi identificado. A FIGURA 3.5c apresenta o espectro de alta resolução na região de Ni 2p. As bandas com valores de energia de ligação em 854,3 eV e 872,3 eV são referentes a Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2} e são atribuídas a espécies oxidadas de níquel. Segundo estudos recentes,^{141,142} os espectros em alta resolução na região do Ni 2p não permitem uma fácil diferenciação de NiO, Ni(OH)₂ e NiOOH, uma vez

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

que as energias de ligação e os espectros gerados por Ni^{2+} e Ni^{3+} são bastante semelhantes. No entanto, o espectro em alta resolução na região do O 1s (FIGURA 3.5d) e a razão O/Ni nesses materiais podem auxiliar na identificação dessas espécies.¹⁴³ Como pode ser observado na FIGURA 3.5d, o espectro de alta resolução de XPS na região de O 1s foi deconvolvido em três diferentes bandas, atribuídas a O^{2-} (ligação O–M em óxidos), OH^- (hidróxidos) e oxigênio orgânico atribuído às ligações C–O e C=O.^{143,144} Desconsiderando o oxigênio orgânico e considerando que 72% do O^{2-} e 100% do OH^- são referentes a espécies oxidadas do Ni, sendo os 28% do O^{2-} restantes pertencentes ao CuO, a razão atômica O/Ni encontrada foi de aproximadamente 1,5. Como para NiO e NiOOH a razão O/Ni esperada seria de 1,0 e 2,0, respectivamente, o valor de 1,5 para O/Ni nos permite afirmar que uma mistura entre NiO e NiOOH deve formar a camada de NiO_x nos filmes de CuO/ NiO_x . A presença de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é improvável, visto que a temperatura de desidratação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para formação de NiO inicia-se a partir de 240 °C e esses filmes foram tratados termicamente a 400° C.¹⁴⁵

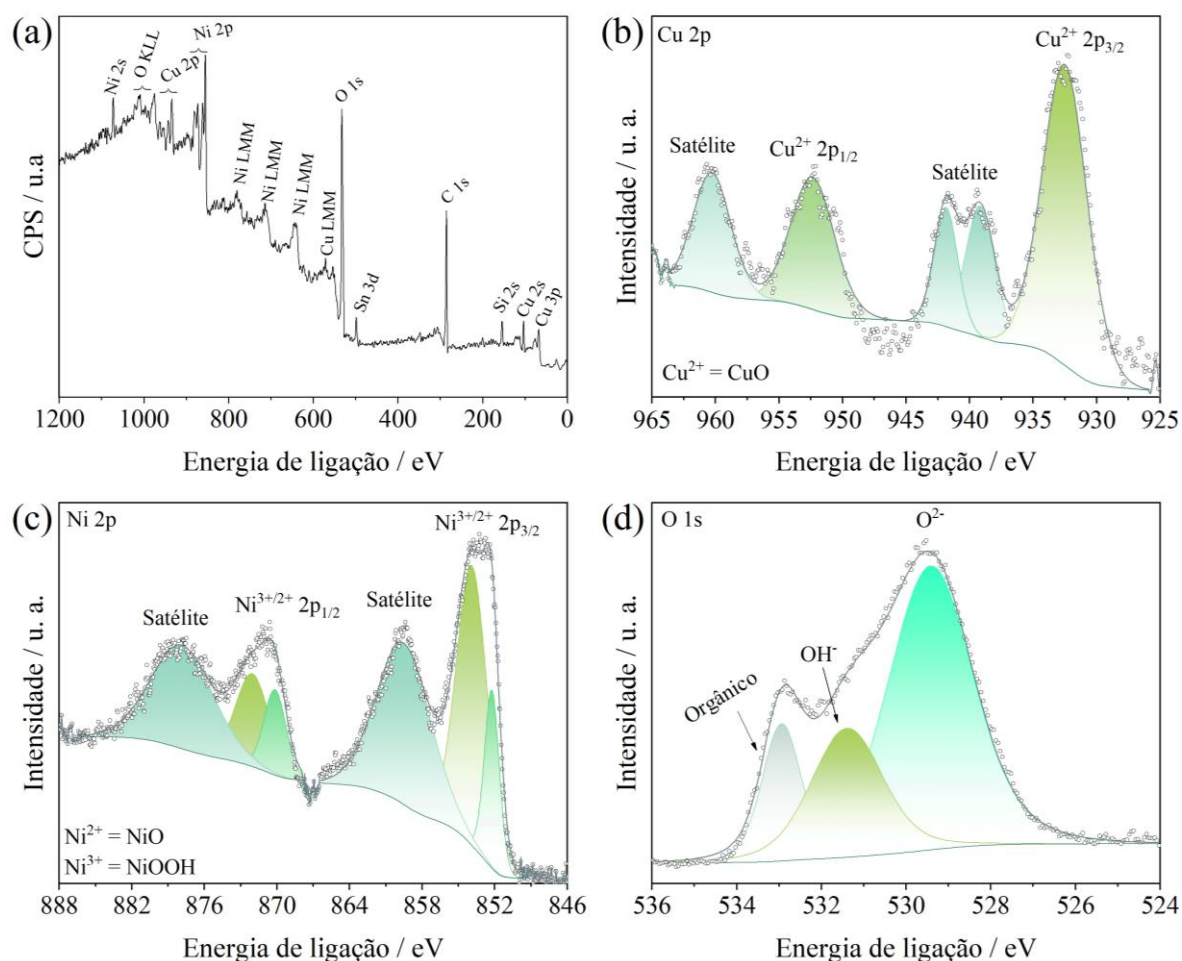


FIGURA 3.5 – Espectros de XPS (a) exploratório (survey), (b) de alta resolução na região do Cu 2p, (c) de alta resolução na região do Ni 2p e (d) de alta resolução na região do O 1s para o filme de CuO/NiO_x 20.

3.4. CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS

O desempenho fotoeletroquímico dos filmes de CuO e CuO/NiO_x para a RDH foi avaliado por voltametria de varredura linear (VL) e os melhores resultados obtidos podem ser observados nas FIGURAS 3.6a a 3.6d. A densidade de fotocorrente medida em 0 V_{ERH} foi considerado o fator principal para avaliar a qualidade dos fotocátodos, sendo calculada subtraindo a densidade de corrente medida na ausência de luz da densidade de fotocorrente medida sob iluminação. Pode-se notar que independente da espessura da camada de NiO_x,

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

todos os filmes de CuO/NiO_x apresentaram um perfil na medida de VL semelhante à do filme do CuO puro.

A densidade de fotocorrente média e o desvio padrão obtida em 0 V_{ERH} a partir da triplicada dos experimentos de VL pode ser observado na FIGURA 3.6e. A fotocorrente obtida para CuO puro foi de $-0,991 \pm 0,010$ mA cm⁻², sendo este valor maior ou semelhante àqueles de trabalhos recentes que relatam CuO com arquitetura plana como fotocátodo para RDH.^{58,146} Nesse sentido, a produção de filmes de Cu₂O por eletrodeposição seguida de tratamento térmico permitiu a produção de filmes finos de CuO compactos e de alta cristalinidade. Estas características estruturais foram essenciais para a boa atividade fotoeletrocatalítica do CuO. Pode-se destacar também, que o filme CuO/NiO_x 20 apresentou uma fotocorrente de $-0,985 \pm 0,106$ mA cm⁻² a 0 V_{RHE}, muito próxima da obtida para CuO, e o melhor resultado foi alcançado pelo filme CuO/NiO_x 50, com $-1,074 \pm 0,050$ mA cm⁻². Por outro lado, o filme CuO/NiO_x 100, obtido com a maior carga de deposição de NiO_x (-100 mC cm⁻²), apresentou a pior atividade, atingindo um valor de apenas $-0,896 \pm 0,103$ mA cm⁻² em 0 V_{RHE}.

A queda de desempenho do CuO/NiO_x 100 em relação aos demais fotoeletródos pode estar relacionada aos defeitos morfológicos da camada de CuO, como mostrado na FIGURA 3.2c. Defeitos estruturais podem resultar em perdas de contato ôhmico, levando à redução da taxa de transferência eletrônica na interface substrato/fotocátodo. Além disso, esses defeitos podem atuar como sítios de recombinação não radiativas (geração de fônons) dos portadores de carga.¹⁴⁷ Outro fator que pode ter influenciado negativamente a atividade do CuO/NiO_x 100, é o fato do NiO_x possuir baixa condutividade,¹²¹ e uma camada mais espessa desse material pode ter levado a uma taxa de transferência eletrônica reduzida na interface fotocátodo/solução.

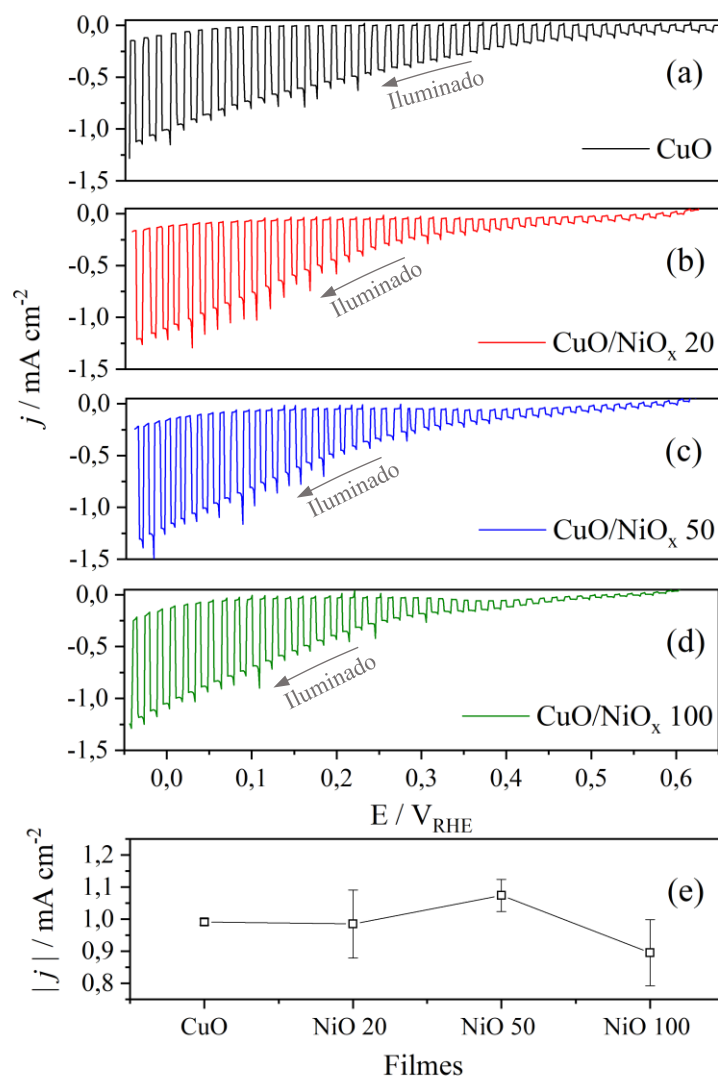


FIGURA 3.6 – Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm^{-2}) para os filmes de (a) CuO, (b) CuO/NiO_x 20, (c) CuO/NiO_x 50 e (d) CuO/NiO_x 100 em solução de Na₂SO₄ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6). (e) Média e desvio padrão dos valores de densidade de fotocorrente obtidos em 0 V_{ERH} .

O ensaio de transiente de fotocorrente também foi realizado para os fotoeletrodos estudados. Para isso, esses materiais foram polarizados em 0 V_{ERH} por 300 s com pulsos de luz de 30 s, como apresentado na FIGURA 3.7. Embora CuO/NiO_x 20 não tivesse a maior fotocorrente, este filme apresentou a melhor estabilidade dentre todos os fotoeletrodos. Por outro lado, CuO/NiO_x 50 que possuía uma camada de NiO_x mais espessa, apresentou uma redução da sua fotocorrente em metade do valor inicial em aproximadamente 200 s, semelhante

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

aos filmes de CuO/NiO_x 100 e CuO puro. A rápida fotodegradação de CuO é atribuída principalmente à redução fotoeletroquímica competitiva de CuO para Cu₂O e Cu metálico, que ocorre antes do potencial termodinâmico para redução de água.^{45,126} Conforme discutido acima, a baixa estabilidade CuO/NiO_x 50 e CuO/NiO_x 100 também pode estar relacionada ao aumento da porosidade interna da camada de CuO devido ao longo tempo de deposição de NiO_x para esses filmes. Os defeitos morfológicos internos nos filmes de CuO/NiO_x podem atuar como armadilhas para os elétrons foto gerados, fazendo com que eles sejam usados para reduzir o CuO ao invés de atuar na reação de desprendimento de hidrogênio.¹⁴⁷

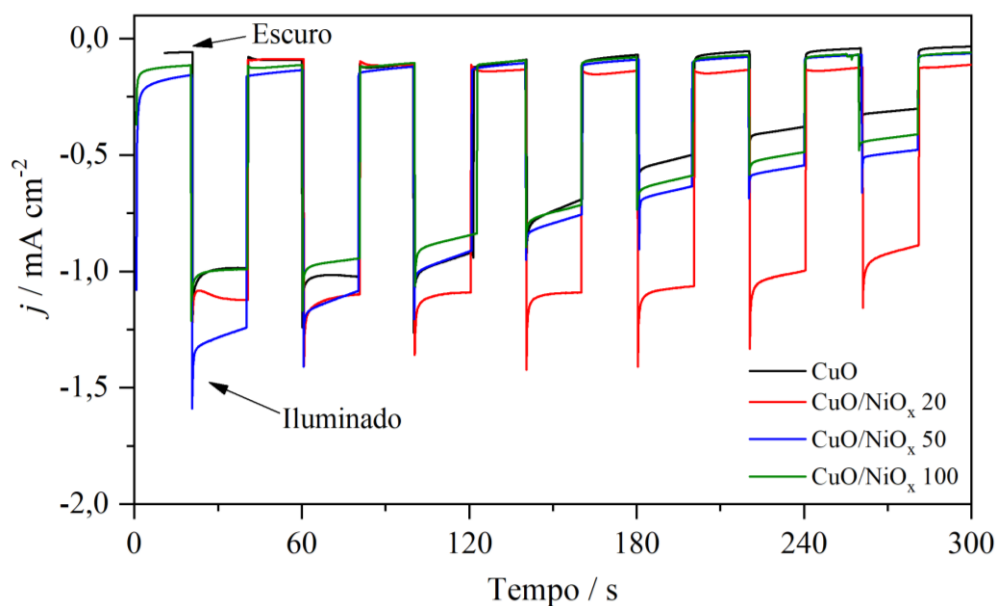


FIGURA 3.7 – Transiente de fotocorrente (cronoamperometria) em 0 V_{ERH} sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm⁻²), pulsos de 30 s, para os filmes de CuO, CuO/NiO_x 20, CuO/NiO_x 50 e CuO/NiO_x 100 em solução de Na₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹ (pH 6).

Para um melhor entendimento da ação do NiO_x na melhoria da fotocorrente dos filmes de CuO/NiO_x em comparação ao CuO, o decaimento dos picos de fotocorrente que aparecem nos primeiros segundos após a iluminação

tanto para o filme de CuO quanto para CuO/NiO_x nos ensaios de transiente de fotocorrente mostrados na FIGURA 3.8a, foram investigados. Esses picos são oriundos do carregamento capacitivo do semiconductor provocados pelo processo de separação de cargas.¹⁴⁸ Além disso, o decaimento desses picos em milésimos de segundo, está relacionado a altas taxas de recombinação dos portadores de carga no interior do fotoeletrodo, que devido a uma longa distância da superfície são recombinados antes de serem transferidos. Vale mencionar que baixas taxas de recombinação devem produzir longos tempos de decaimentos, e que quando a velocidade de recombinação e a de geração de cargas chegam ao equilíbrio a fotocorrente alcança um patamar estável.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Levando em conta o exposto, o tempo de decaimento transiente (τ), que está diretamente relacionado com o tempo de vida dos portadores de carga, pode ser expresso pelo gráfico do logaritmo do parâmetro D vs. tempo. A partir das curvas de transiente de fotocorrente mostradas na FIGURA 3.8a, obteve-se o parâmetro D , conforme a EQUAÇÃO 3.4:¹⁴⁸⁻¹⁵⁰

$$D = \frac{j_t - j_e}{j_i - j_e} \quad (3.4)$$

onde j_t é a densidade da fotocorrente dependente do tempo, j_i é a densidade da fotocorrente no tempo inicial sob iluminação e j_e é a densidade de fotocorrente estacionária. Os gráficos de $\ln D$ para os filmes de CuO e CuO/NiO_x estão apresentados na FIGURA 3.8b. Por definição e para vias de comparação, τ pode ser encontrado quando $\ln D = -1$.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Os valores de τ para CuO, CuO/NiO_x 20, CuO/NiO_x 50 e CuO/NiO_x 100 foram estimados em 0,39 s, 0,67 s, 0,59 s e 0,50 s, respectivamente. Como pode ser observado, todos os filmes de CuO/NiO_x apresentaram valores de τ maiores que o filme de CuO, indicando que NiO_x reduziu a recombinação dos portadores de carga do filme de CuO. O aumento dos valores de τ para os filmes de CuO/NiO_x, pode estar relacionado ao efeito

cocatalítico desempenhado por de NiO_x , que acelera a transferência de carga na interface fotocátodo/solução e inibe a recombinação de parte dos elétrons transferidos.

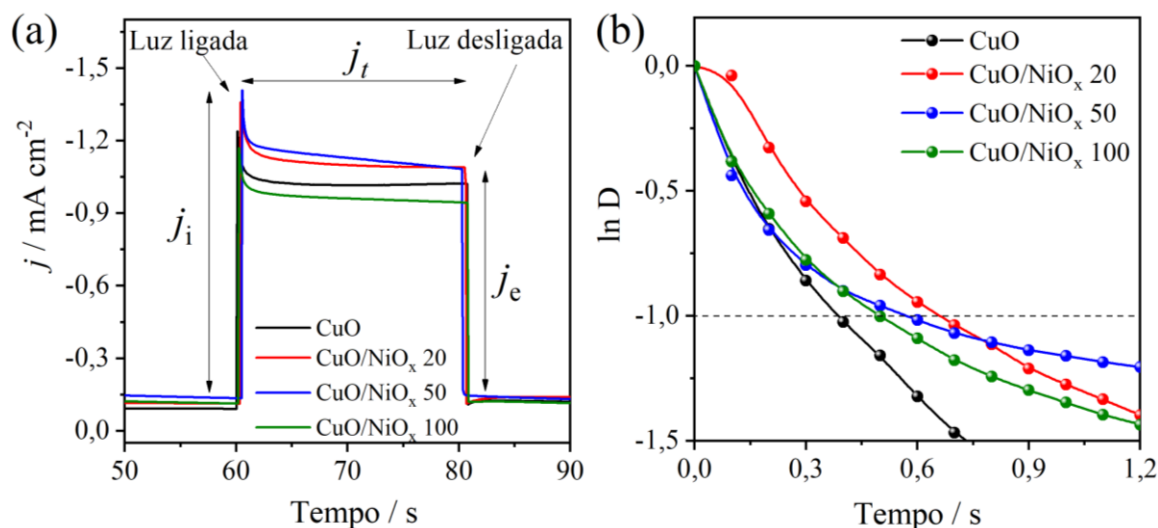


FIGURA 3.8 – (a) Decaimento transiente de fotocorrente sob iluminação 1.5G (100 mW cm^{-2}) em 0 V_{ERH} e (b) Tempos de decaimento transiente para os filmes de CuO, CuO/NiO_x 20, CuO/NiO_x 50 e CuO/NiO_x 100 em solução de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6).

Como forma de avaliar a estabilidade de CuO e CuO/NiO_x 20 em tempos de reação mais longos, esses fotocátodos foram polarizados a $0,3 \text{ V}_{\text{ERH}}$ por 40 min sob luz pulsada (vide FIGURA 3.9). O potencial de $0,3 \text{ V}_{\text{ERH}}$ foi escolhido pois a fotorredução de CuO par Cu^0 nesse potencial é improvável. Tanto CuO puro (FIGURA 3.9a) quanto o CuO/NiO_x 20 (FIGURA 3.9b) apresentaram uma boa estabilidade durante o experimento. Além disso, os dois fotoeletrodos apresentaram picos de correntes intensos oriundos dos mecanismos de recombinação dos pares elétrons-lacunas.

Após o ensaio de estabilidade, mediu-se a densidade de fotocorrente desses fotoeletrodos a partir de medidas de VL sob luz pulsada. Como pode ser observado na FIGURA 3.9c o filme de CuO/NiO_x 20 apresentou uma melhor

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

atividade fotoeletrocatalítica em comparação a CuO. Este resultado é observado principalmente para os potenciais menores que 0,25 V. A melhor estabilidade CuO/NiO_x 20 pode estar relacionada ao menor contato físico entre CuO e o eletrólito e a transferência facilitada de elétrons fotogerados fornecida pela camada de NiO_x que pode atuar como um cocatalisador.

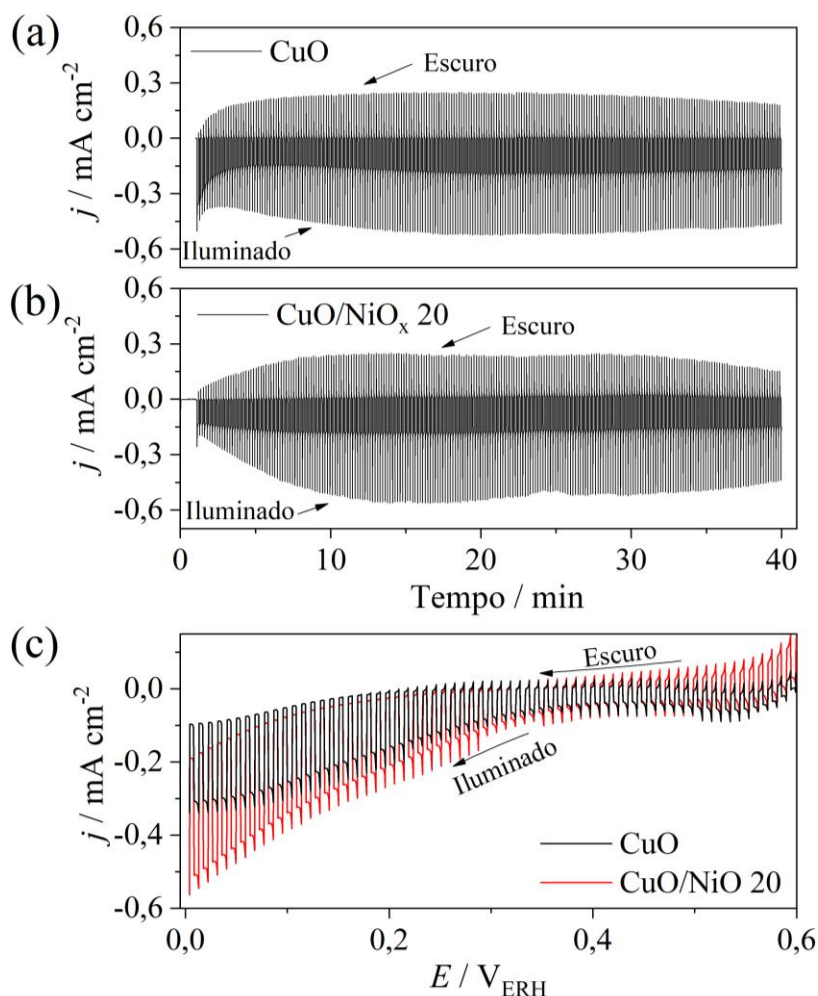


FIGURA 3.9 – Ensaio de estabilidade por cronoamperometria em $0,3 V_{ERH}$ para os filmes de (a) CuO e (b) CuO/NiO_x 20 sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm^{-2}). (c) Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob iluminação pulsada para os filmes de CuO e CuO/NiO_x 20, após o ensaio de estabilidade. Experimentos realizado em solução de Na₂SO₄ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Para avaliar a estrutura eletrônica e, assim, propor um mecanismo para a RDH fotoeletroquímica, foram realizados ensaios de EIE para o filme de

CuO e o CuO/NiO 20. A partir das capacitâncias da região de carga espacial (C_{CE}) obtidas por EIE, um gráfico Mott-Schottky (M-S) foi construído fazendo C_{CE} vs. o potencial aplicado. O potencial de banda plana (E_{bp}), que para um semiconductor do tipo p pode ser considerado igual ao potencial da borda da banda de valência (E_{BV}),¹⁵¹ está relacionado à C_{CE} como mostrado na equação de Mott-Schottky (EQUAÇÃO 3.5):

$$\frac{1}{C_{ce}^2} = \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 N_D A^2} \left(E - E_{bp} - \frac{\kappa_B T}{e} \right) \quad (3.5)$$

$$E_{bp} = E_{intercepto} + \frac{\kappa_B T}{e}, \quad \frac{\kappa_B T}{e} = 0.027 V \quad (3.6)$$

onde C_{CE} é a capacitância da região de carga espacial, e é a carga do elétron, ϵ_r é a constante dielétrica do semiconductor, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, N_D é densidade de portadores de cargas livres, A é a área do eletrodo, E é o potencial aplicado, κ_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Idealmente, $1/C_{CE}^2$ deve variar linearmente com E nas proximidades do E_{bp} e a extrapolação para $1/C_{CE}^2 = 0$ (intercepto da reta com o eixo dos potenciais) é aproximadamente igual ao E_{bp} , sendo este calculado usando a EQUAÇÃO 3.6.

Os gráficos de M-S para os filmes de CuO e CuO/NiO 20 podem ser observados nas FIGURAS 3.10a e 3.10b, respectivamente. Três diferentes frequências foram usadas nas medidas de EIE para proporcionar uma confiabilidade maior nos valores de E_{bp} determinados. As inclinações negativas nas regiões lineares dos gráficos de M-S, com esperado, confirmam a condutividade do tipo p para CuO e CuO/NiO_x. O valor de E_{bp} calculado para CuO foi de $1,06 \pm 0,04 V_{ERH}$, e está próximo do valor encontrado na literatura.¹⁵² Já para CuO/NiO_x, o valor medido foi de $1,09 \pm 0,02 V_{ERH}$.

Observando os valores dos E_{bp} , nota-se que para CuO/NiO_x 20 houve um leve deslocamento para potenciais mais positivos em comparação ao

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

CuO. Esse deslocamento se deve ao maior dobramento das bandas de CuO/NiO_x próximo da interface fotocátodo/solução e tem direta relação com o efeito cocatalítico de NiO_x.^{153,154} Esse efeito afeta positivamente a atividade catalítica do material, uma vez que provoca a redução do potencial de início da reação (potencial de *onset*) e pode levar ao aumento da velocidade de transferência de carga nessa região.^{153,154} Exemplos de deslocamentos do E_{bp} provocados pela adição de cocatalisadores a fotoeletrodos são encontrados na literatura.^{153–155} Por outro lado, esses mesmos valores de E_{bp} são praticamente iguais, dentro da margem de erro para CuO e CuO/NiO_x, e indica que o NiO_x não provoca nenhum efeito de alinhamento de bandas entre os dois materiais, ou seja, não há formação de uma heterojunção semiconductor-semiconductor entre CuO e NiO_x.¹⁵⁶

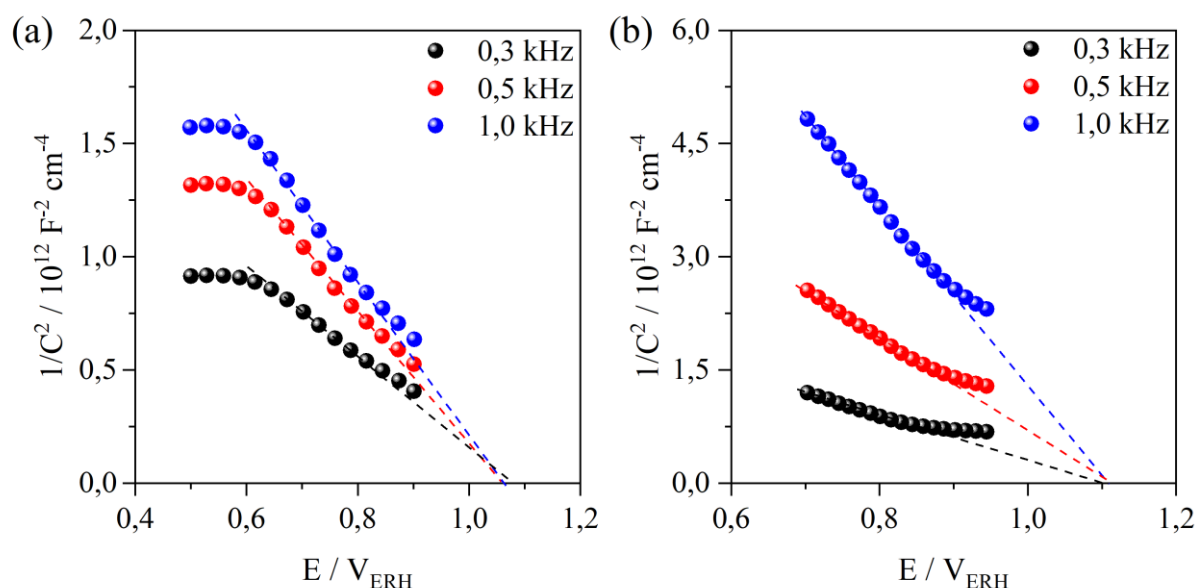


FIGURA 3.10 – Gráficos de Mott-Schottky no escuro obtidos em diferentes frequências para (a) CuO e (b) CuO/NiO_x em solução de Na₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹ (pH 6).

Em posse do valor de E_{bp} , a energia máxima da banda de valência ($EMBV$) para CuO e CuO/NiO_x foi determinada a partir da EQUAÇÃO 3.7. A partir do valor de $EMBV$ e conhecendo o band gap óptico (E_g) dos materiais (TABELA 3.1) pôde-se estimar o valor da energia mínima da banda de condução

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

(EMBC) para CuO e CuO/NiO_x usando a EQUAÇÃO 3.9. A TABELA 3.2 apresenta os dados de E_g , E_{bp} , $EMBV$ e $EMBC$ para CuO e CuO/NiO_x 20.

$$EMBV \text{ (vs. vácuo)} \cong -eE_{bp} - 4,44 \text{ eV} \quad (3.7)$$

$$EMBC \text{ (vs. vácuo)} \cong EMBV + E_g \quad (3.8)$$

TABELA 3.2 – Valores de E_g óptico, E_{bp} , $EMBV$ e $EMBC$ para os filmes de CuO e CuO/NiO_x 20.

Amostra	E_g (eV) ^a	E_{bp} (V)	$EMBV$ (eV)	$EMBC$ (eV)
CuO	1,41	1,06	-5,50	-4,09
CuO/NiO _x 20	1,44	1,09	-5,53	-4,09

^aEstimado por refletância difusa.

Levando em conta os valores de $EMBV$ e $EMBC$ (TABELA 3.2) e a função trabalho do FTO que é de aproximadamente $-5,0$ eV,¹⁵⁷ um diagrama de bandas para o filme de FTO/CuO/NiO_x 20 foi proposto e está apresentado na FIGURA 3.11. Tendo em vista o diagrama de bandas proposto, a RDH fotoeletroquímica sobre CuO/NiO_x pode ser explicada da seguinte forma:

1. A absorção da luz visível por CuO leva à geração dos portadores de cargas (elétrons e buracos).
2. Devido ao campo elétrico formado na camada de depleção do semicondutor e ao trabalho aplicado (potencial), os elétrons se deslocam para a interface fotocátodo/solução, enquanto os buracos são direcionados ao substrato.
3. Parte dos elétrons que chegam na superfície são capturados pela camada de NiO_x, que se reduz a Ni metálico e atua como catalisador.^{62,158} A energia com referência ao vácuo requerido para reduzir o Ni²⁺ para Ni⁰ é

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

de $-4,21$ eV (calculado a partir da EQUAÇÃO 3.6 usando o potencial padrão do par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ ($0,23$ V vs. EPH)). Essa energia é menor que o observado para *EMBC* do CuO ($-4,09$ eV), o que possibilita essa transferência eletrônica.¹⁵⁸

4. Por fim, Devido ao aumento do pH interfacial causado pela reação de desprendimento de H_2 em meio neutro, o Ni metálico formado pode ser regenerado a NiO_x .⁶²

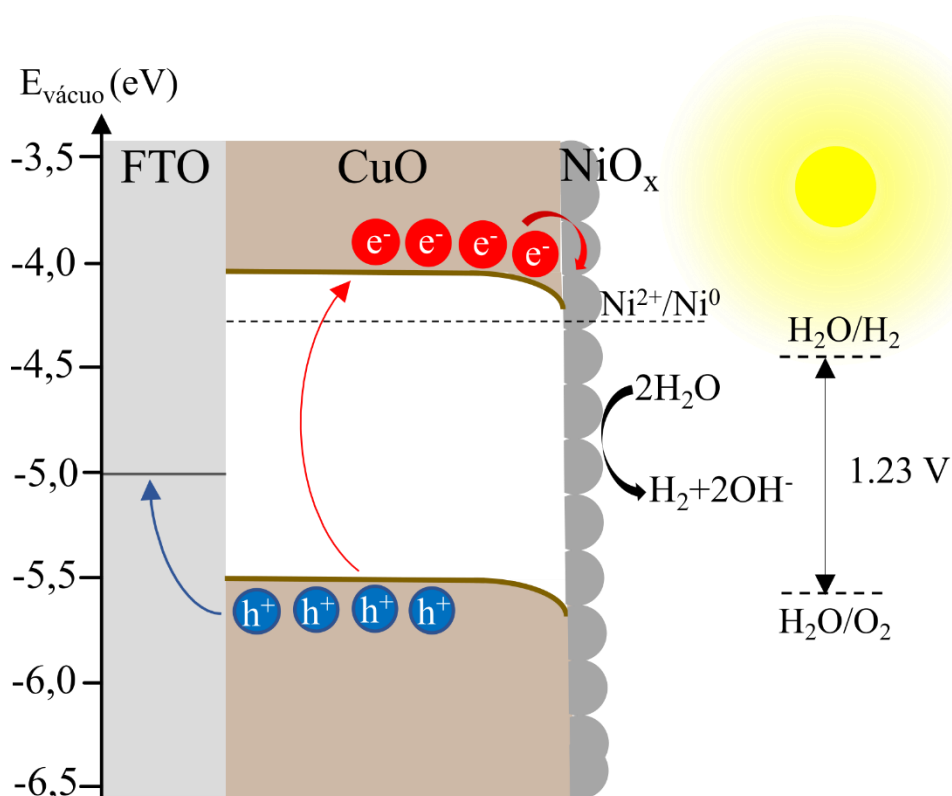


FIGURA 3.11 – Diagrama de bandas dos filmes de FTO/CuO/NiO_x 20 obtido a partir dos valores de *EMBV* e *EMBC* e E_g .

PARTE II: FILMES NANOESTRUTURADOS DE CuO E
CuO/Cu₂O/CuS

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após uma busca na literatura por metodologias para obtenção de filmes nanoestruturados (estruturas 1D) de CuO, concluiu-se que o procedimento empregado por LUO, J. *et al.*⁸⁸ para a produção nanofios de Cu₂O, se mostrou promissora em razão dos excelentes resultados apresentados nesse trabalho. Nele, LUO e os coautores depositaram filmes finos de cobre metálico sobre o substrato de FTO por *Sputtering*, após os anodizavam e tratavam termicamente em atmosfera inerte para a produção de nanofios de Cu₂O. Devido à falta de equipamentos em nosso laboratório que possibilitasse a obtenção do cobre por deposição física a vapor, optou-se pela obtenção dos nanofios de CuO a partir de filmes de cobre eletroquimicamente depositados sobre FTO.

Encontrar um banho eletroquímico que possibilitasse a obtenção de filmes aderentes de cobre foi o primeiro desafio detectado na adequação do procedimento experimental empregado por LUO, J. *et al.*⁸⁸ Inicialmente tentou-se usar banhos ácidos, visto que esses são os mais comumente utilizados para eletrodeposição de cobre, mas sem êxito. Partiu-se então para os banhos de deposição alcalinos. Nesse cenário, conseguiu-se com sucesso a obtenção de filmes finos de cobre metálico sobre FTO, a partir do banho composto por glicina (estabilizante) e cloreto de cobre. Após a bem-sucedida deposição de filmes de cobre aderentes, homogêneos e sem defeitos estruturais observados a olho nu, partiu-se então para o processo de anodização desses filmes.

A anodização em meio fortemente alcalino promove a dissolução eletroquímica do cobre metálico e a consequente liberação de íons Cu²⁺ em solução (EQUAÇÃO 3.9), e devido ao alto pH do eletrólito, os íons Cu²⁺ reagem rapidamente com os ânions OH⁻ levando a formação de Cu(OH)₂, que precipita sobre o substrato com morfologia semelhante a bastões ou agulhas de dimensões nanométricas, como mostrado na EQUAÇÃO 3.10 e esquematizado na FIGURA 3.12.^{88,159} Por outro lado, o tratamento térmico em ambiente rico em oxigênio induz a desidratação de Cu(OH)₂ e formação de CuO (EQUAÇÃO 3.11). Sabe-

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

se também que o tratamento térmico das amostras de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em atmosferas inertes como Ar e N_2 conduz a formação de Cu_2O .⁸⁸

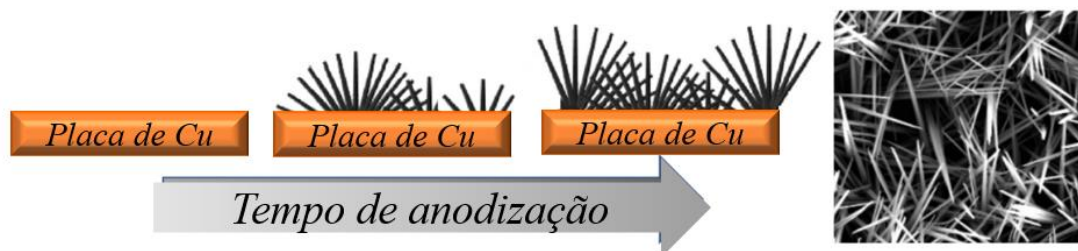
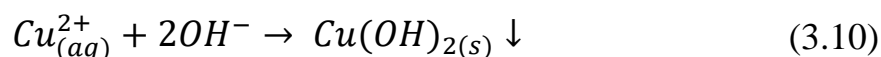
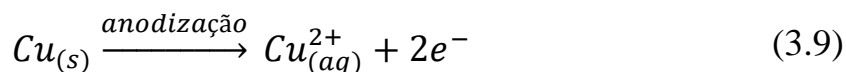


FIGURA 3.12 – Representação esquemática do crescimento de estruturas nanométricas de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sobre uma placa de cobre por anodização.

Os filmes nanoestruturados de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aqui produzidos foram convertidos a CuO por tratamento térmico em atmosfera ambiente, como descrito na EQUAÇÃO 3.11. Após essa etapa, esses filmes foram decorados com partículas poliedrais de Cu_2O tipo n. A modificação de CuO com Cu_2O tinha o intuito de produzir uma heterojunção p-n do tipo II entre esses dois semicondutores, visando a melhora no processo de separação e escoamento dos portadores de carga no CuO . Essas partículas foram depositadas em diferentes potenciais de deposição, mas com carga de deposição fixada em $-0,1 \text{ C cm}^{-2}$. A carga de deposição de Cu_2O foi definida a partir de teste preliminares levando em conta a atividade fotoeletrocatalítica do filme $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ obtido em $-0,1 \text{ V}$ com diferentes cargas de deposição. As curvas de voltametria linear para esses filmes podem ser visualizadas na FIGURA A1 do apêndice A.

Após a otimização dos parâmetros de deposição, a etapa de caracterização foi iniciada. Esses filmes foram caracterizados quando a

morfologia, propriedade optoeletrônicas, ambiente químico e atividade fotoeletrocatalítica.

3.5. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS

As caracterizações morfológicas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e podem ser observadas na FIGURA 3.13. Inicialmente, analisou-se as estruturas formadas pelo processo de anodização do filme de cobre (FIGURA 3.13a). Como pode ser observado, houve a formação de estruturas semelhantes a agulhas que foram atribuídas ao $\text{Cu}(\text{OH})_2$, elas recobriram de forma homogênea e compacta toda superfície do substrato, porém, sem um ordenamento direcional. Mais detalhes morfológicos dessas nanoestruturas podem ser observados na imagem inserida na FIGURA 3.13a.

Imagens superficiais de MEV para o filme de CuO produzido pelo tratamento térmico do filme $\text{Cu}(\text{OH})_2$, pode ser observado na FIGURA 3.13b. Pode-se notar que a elevada temperatura do tratamento produziu modificações morfológicas nas nanoagulhas, observados para o filme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, transformando-as em nanofios. Essas modificações morfológicas, que podem ser observadas nitidamente na inserção na FIGURA 3.4b, são oriundas da desidratação e reorganização estrutural devido a conversão térmica de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em CuO .

Na FIGURA 3.13c pode ser observado as partículas poliedrais de Cu_2O eletrodepositadas sobre FTO em $-0,1$ V, elas apresentaram boa homogeneidade na forma geométrica e um diâmetro médio de 627 ± 127 nm.

A morfologia do filme $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ obtido em $0,0$ V pode ser observado na FIGURA 3.13d. Nota-se que as estruturas superficiais de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ foram semelhantes às obtidas para CuO , diferenciando apenas pela ocorrência de poucas partículas poliedrais de Cu_2O depositadas de forma

dispersa sobre as estruturas tipo fios do CuO. Interessante apontar que as partículas de cobre depositadas nesse potencial apresentaram um diâmetro tão grande quanto $1,15 \pm 0,28 \mu\text{m}$. Provavelmente, devido ao baixo potencial de deposição aplicado (0 V), as partículas de Cu₂O nuclearam-se lentamente concentradas em poucas regiões dos nanofios de CuO, isso possibilitou a deposição de partículas grandes de Cu₂O. A imagem inserida na FIGURA 3.13d mostra que os nanofios de CuO permaneceram quase inalterados após o processo de deposição das partículas Cu₂O.

O filme de CuO/Cu₂O obtido em -0,1 (FIGURA 3.13e) apresentou estruturas tipo nanofios, entretanto, com uma maior quantidade de partículas de Cu₂O dispersas sobre estas estruturas em comparação ao filme de CuO/Cu₂O_0,0V. Nesse filme, as partículas de Cu₂O apresentaram um diâmetro médio de $0,43 \pm 13 \mu\text{m}$, bem menores daquelas observadas em CuO/Cu₂O_0,0V. Destaca-se que embora houvesse uma maior dispersão das estruturas de Cu₂O, os nanofios de CuO aparentemente estavam mais retorcidos e quebrados em comparação ao filme de CuO sem modificação.

Por fim, as imagens de MEV para o filme de CuO/Cu₂O obtido em -0,2 V pode ser observado na FIGURA 3.13f. Assim como no filme CuO/Cu₂O_0,1V, as partículas de Cu₂O estavam dispersas e com um diâmetro médio de $0,49 \pm 12 \text{ nm}$. Entretanto, aglomerados de partículas de Cu₂O foram observados. Um ponto negativo observado, foi que os nanofios de CuO se mostraram ainda mais retorcidos e quebrados comparado com CuO/Cu₂O_0,1V. Esse fato pode levar a uma diminuição substancial da área ativa do filme e a perda de contato ôhmico entre os fios de CuO e o substrato, tudo isso deve afetar negativamente a eficiência na RDH fotoeletroquímica para esse filme.

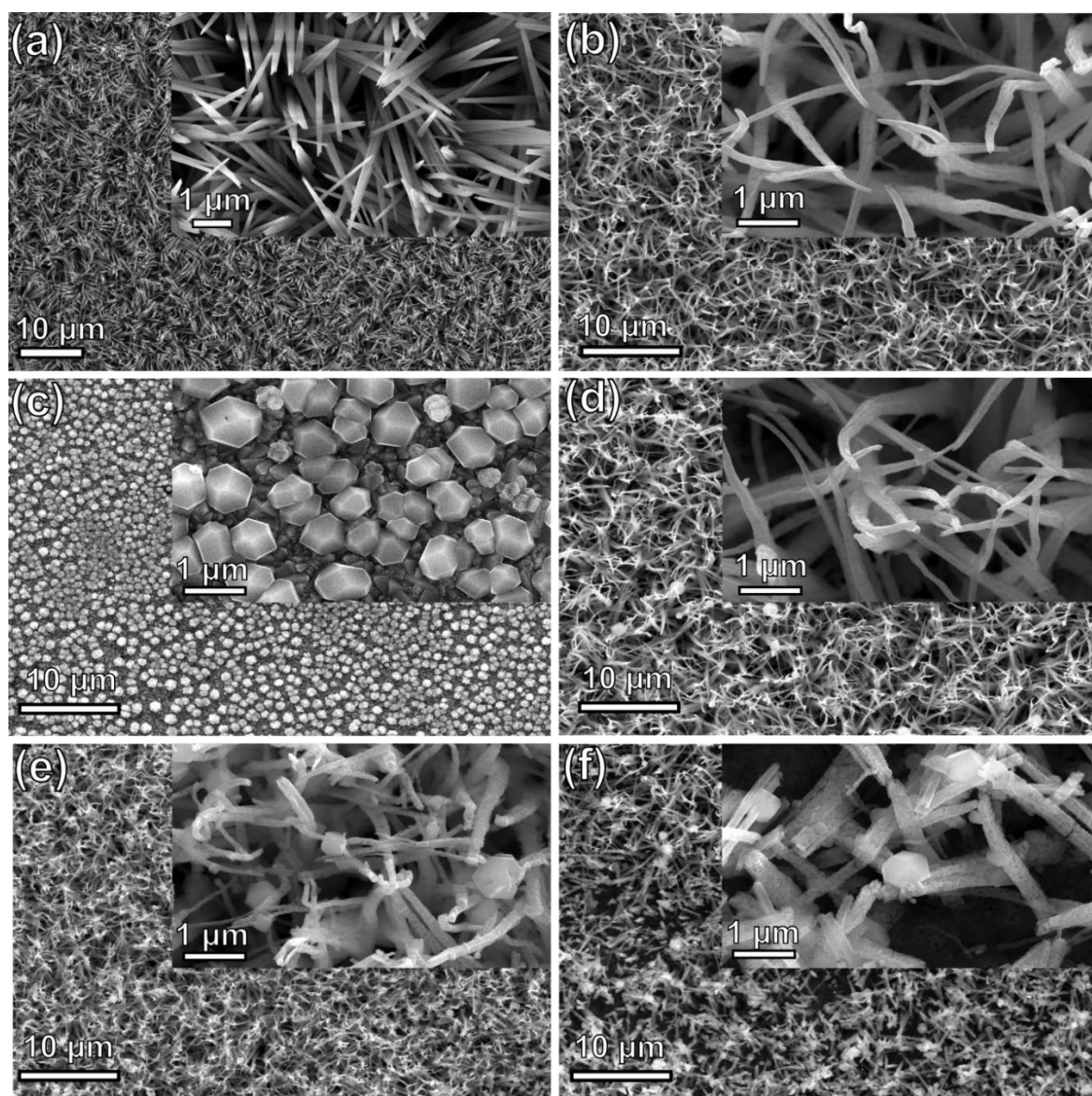


FIGURA 3.13 – Imagens de superfície obtidas por MEV dos filmes de (a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, (b) CuO , (c) Cu_2O , (d) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0\text{V}}$, (e) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,1\text{V}}$ e (f) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,2\text{V}}$.

Caracterizações morfológicas também foram realizadas para o filme de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,1}$ modificado com o cocatalisador CuS . A razão da escolha de CuS está na sua facilidade de síntese, por ser economicamente viável, e já ter sido demonstrado bons resultados desse material como cocatalisador para sistemas semelhantes aos produzidos nesse trabalho.^{59,68} A FIGURA 3.14a mostra a morfologia de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$ obtido após 6 ciclos de SILAR, a deposição de CuS foi detalhada na seção 3.2.2. Com a magnificação usada, não

foi possível notar diferenças significativas na morfologia de CuO/Cu₂O/CuS em comparação com CuO/Cu₂O_0,1, por essa razão realizou-se o mapeamento dos elementos por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). Como pode ser observado nas FIGURAS 3.14b, 3.14c e 3.14d os elementos Cu, O e S, respectivamente, estavam homogeneamente dispersos na superfície do filme de CuO/Cu₂O/CuS com uma porcentagem atômica estimada em 50,4%, 43,4% e 6,2%, respectivamente.

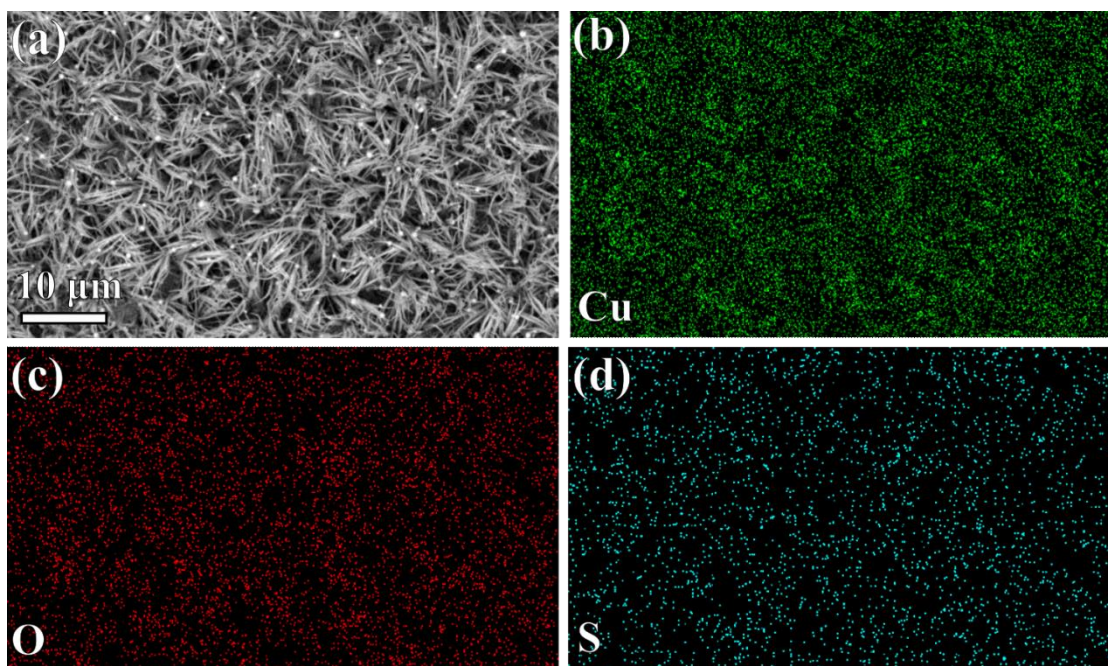


FIGURA 3.14 – (a) Imagem de superfície obtidas por MEV e mapeamentos elementares por EDX de (b) Cu, (c) O e (d) S para o filme de CuO/Cu₂O/CuS.

3.6. ESTRUTURA CRISTALINA E ELEMENTAR

A estrutura cristalina dos diferentes filmes produzidos neste trabalho foi avaliada por difração de raios-X, os difratogramas podem ser visualizados na FIGURA 3.15. O padrão para o filme obtido após o processo de anodização do cobre (FIGURA 3.15a), exibiu as fases de Cu(OH)₂ com seus picos principais em 16,7°, 23,8°, 34° e 53,2° (ICSD nº 68459, sistema

ortorrômbico)¹⁶⁰, Cu metálico com um pico intenso em 43,4° (ICSD n° 43493, sistema cúbico)¹⁶¹, Cu₂O (ICSD n° 63281, sistema cúbico)¹⁶² com os picos principais em 36,4° e 42,3° e o SnO₂ oriundo do substrato de FTO (ICSD n° 16635, sistema tetragonal)¹²⁸. A partir dos dados de DRX, pode-se inferir que a presença de cobre metálico se deve à conversão incompleta do cobre para Cu(OH)₂. Já a presença de Cu₂O mostra que Cu(OH)₂ não é única espécie oxidada de cobre formada durante o processo de anodização.

O difratograma para o filme obtido após o tratamento térmico (FIGURA 3.15b) exibiu apenas picos de CuO (ICSD n° 87123, sistema monoclinico)¹²⁷ localizados em 32,6°, 35,5° e em 38,8°. Os picos de CuO estavam relativamente largos indicando uma baixa cristalinidade desse filme. Picos de DRX referentes à fase de SnO₂ também foram identificados. A presença de apenas fases de CuO e SnO₂ aponta para uma completa conversão térmica das fases de Cu(OH)₂, Cu e Cu₂O.

Para comprovar que as partículas poliedrais apresentadas na FIGURA 3.4c eram de Cu₂O, o difratograma apresentado na FIGURA 3.15c foi obtido para o filme de Cu₂O depositado em -0,1V. Como observado, apenas os picos de Cu₂O e de SnO₂ foram identificados, confirmando que as partículas poliedrais realmente são de Cu₂O. Além disso, os picos de Cu₂O foram estreitos e intensos, indicando uma boa cristalinidade para esse filme.

O padrão para o filme de CuO/Cu₂O_0,1 (FIGURA 3.15d) apresentou apenas picos relativos às fases de CuO, Cu₂O e SnO₂, nenhuma fase de hidróxido de cobre ou cobre metálico foram observadas. Por fim, o difratograma para o filme de CuO/Cu₂O/CuS (FIGURA 3.15e) apresentou fases de CuO, Cu₂O e SnO₂, mas nenhuma fase CuS foi identificada. O não aparecimento de fases de CuS deve-se ao seu alto grau de amorficidade ou à baixa concentração de CuS no filme de CuO/Cu₂O/CuS, uma vez que apenas 6% (em porcentagem atômica) de enxofre foi detectado na medida de EDX. Pode-se observar ainda que os picos principais de CuO em 35,5° e 38,8° estavam bem

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

mais intensos que aqueles do Cu_2O , diferentemente do observado para o filme de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{0,1}$ (FIGURA 3.15d). Esse fato indica que parte das partículas de Cu_2O podem ter sido convertidas para CuS .

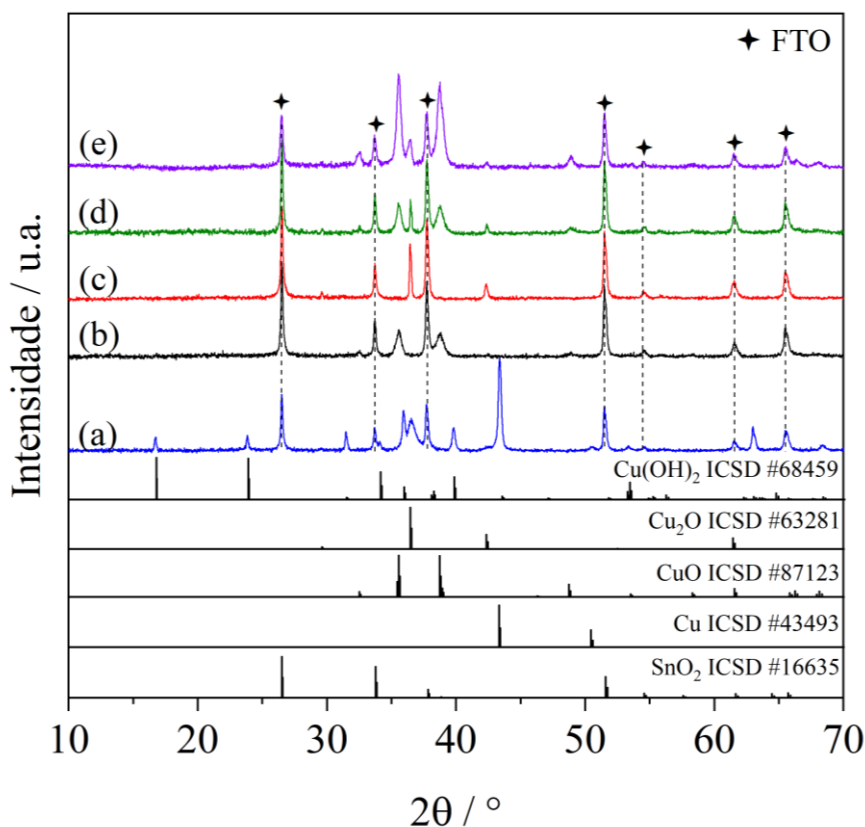


FIGURA 3.15 – Difratoformas de DRX dos filmes de (a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, (b) CuO , (c) Cu_2O , (d) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_{1V}$ e (e) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$.

O ambiente químico dos elementos no filme $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$ foi analisado por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), o espectro exploratório (survey) está apresentado na FIGURA 3.16a. Como pode ser observado, todos os elementos constituintes da amostra como o cobre, oxigênio e enxofre foram identificados. Além disso, notou-se um pico de carbono adventício que foi atribuído a presença de CO_2 adsorvido e/ou contaminantes orgânicos.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro em alta resolução na região do Cu 2p está apresentado na FIGURA 3.16b. Os sinais com valores de energia de ligação em aproximadamente 931,0 eV e 951,2 eV foram atribuídos a Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2}, respectivamente.^{138,139} A banda atribuída ao Cu 2p_{3/2} foi deconvoluido em duas outras bandas relativas a Cu⁺ (930,8 eV) e Cu²⁺ (932,5 eV).^{138,139} O aparecimento de sinais de Cu⁺ e Cu²⁺ no espectro de XPS corrobora com os dados de DRX que mostram a presença de CuO e Cu₂O nessa amostra. A partir da banda de Cu 2p_{3/2} determinou-se que a porcentagem atômica das espécies Cu²⁺ e Cu⁺ era de 72% e 28%, respectivamente.

O espectro de XPS de alta resolução na região de S 2p está apresentado na FIGURA 3.16c. A banda com energia de ligação em 163 eV foi atribuída à espécie S²⁻, esse sinal foi deconvoluido em dois outros sinais relativos a S 2p_{3/2} (162,3 eV) e S 2p_{1/2} (164,7 eV).^{59,68} A presença de S²⁻ confirma a formação de CuS pelo método SILAR sobre o filme de CuO/Cu₂O. Além do sinal de S²⁻, uma outra banda localizada entre 165,4 eV e 170,6 eV foi atribuída a SO₃²⁻.¹⁶³ Essa banda também foi deconvoluida em S 2p_{3/2} (168,1 eV) e S 2p_{1/2} (169,8 eV). O aparecimento de SO₃²⁻ pode estar relacionado à presença de Na₂SO₃ que se formou durante o processo de deposição de CuS.¹⁶³ Por fim, as porcentagens atômicas de Cu, O e S na superfície da amostra de CuO/Cu₂O/CuS foram determinados como sendo 29,9%, 52,9% e 17,3 %, respectivamente.

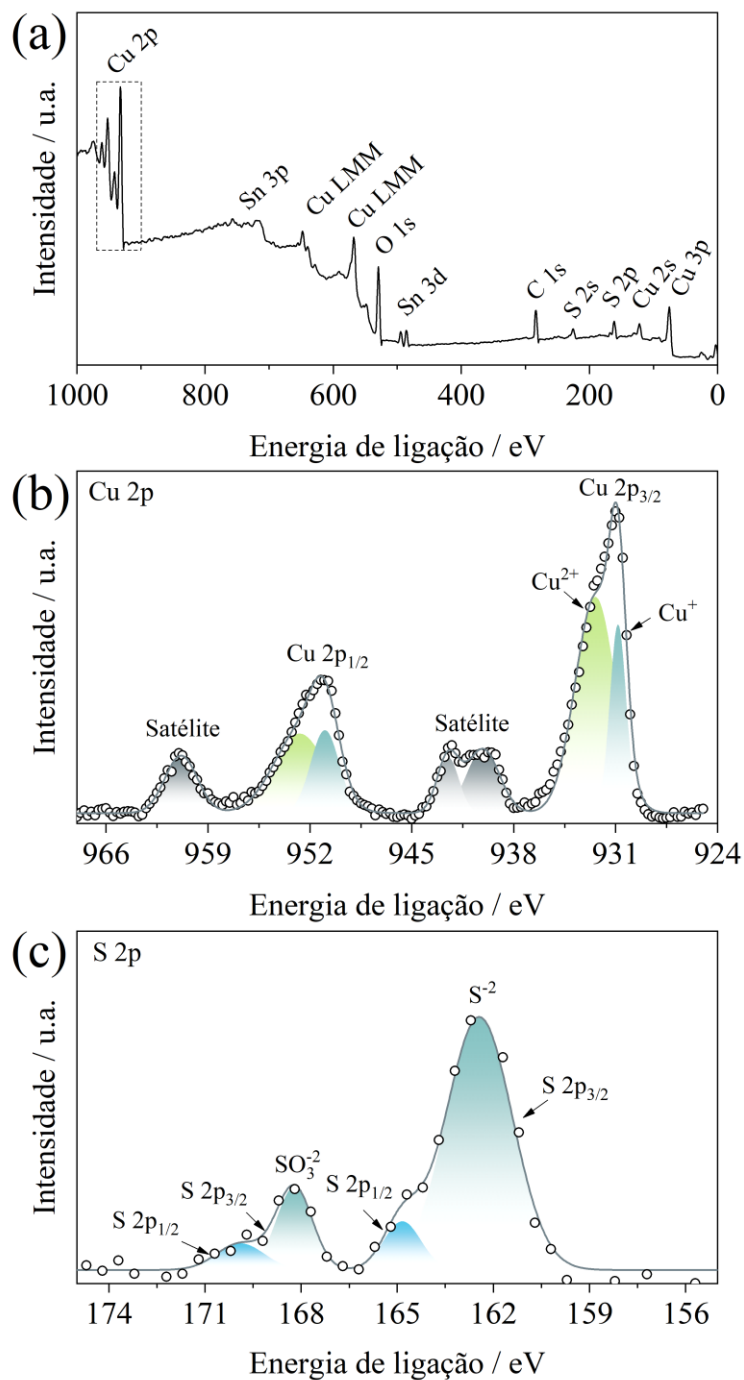


FIGURA 3.16 – Espectros de XPS (a) exploratório (survey), (b) de alta resolução na região do Cu 2p e (c) de alta resolução na região do S 2p para o filme de CuO/Cu₂O/CuS.

3.7. CARACTERIZAÇÕES OPTOELETRÔNICAS

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades optoeletrônicas dos filmes de CuO, Cu₂O e CuO/Cu₂O foram examinadas por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-vis (ERD). Os valores das energias de band gap (E_g) desses semicondutores foram determinados a partir da relação de Tauc (EQUAÇÃO 3.2) e o modelo de transferência radiativa de Kubelka-Munk (EQUAÇÃO 3.3). Os gráficos de ERD e de Tauc para CuO, Cu₂O e CuO/Cu₂O podem ser visualizados na FIGURA 3.17.

O gráfico de ERD para CuO (FIGURA 3.17a) mostra, pelo decaimento do valor de refletância, que a absorção de luz nesse filme inicia-se próximo de 900 nm e permanece por toda região do espectro visível (de 750 nm a ~400 nm). O gráfico de Tauc construído com os dados de ERD (FIGURA 3.17b) exibe um E_g de 1,62 eV para o CuO, e está próximo aos valores observados na literatura.^{39,50,164}

De acordo com a FIGURA 3.17c, o filme de Cu₂O apresentou um início de absorção em aproximadamente 650 nm. Devido à fina espessura e aos defeitos estruturas presentes nesse filme, o substrato de FTO ficou exposto fazendo com que a refletância desse filme não caísse para zero na região característica de absorção desse material. De acordo com o gráfico de Tauc (FIGURA 3.8d), o valor de E_g determinado para Cu₂O foi de 2,02 eV, este valor está em concordância com os valores observados na literatura.^{53,81,165}

O espectro de refletância difusa e o gráfico de Tauc para o filme de CuO/Cu₂O estão mostrados nas FIGURA 3.17e e 3.17f, respectivamente. Como pode ser observado, o CuO/Cu₂O apresentou um perfil de refletância semelhante ao do CuO, com início de absorção próximo de 900 nm e uma E_g de 1,65 eV que é apenas um pouco maior que o observado para CuO. A presença de Cu₂O deve ter influenciado o aumento da sua E_g , uma vez que esse material apresenta um E_g de 2,02 eV. Devido a defeitos no equipamento usado para medição dos espectros, alguns ruídos podem ser visualizados entre 900 nm e 800 nm nos gráficos de ERD das FIGURAS 3.17a e 3.17e.

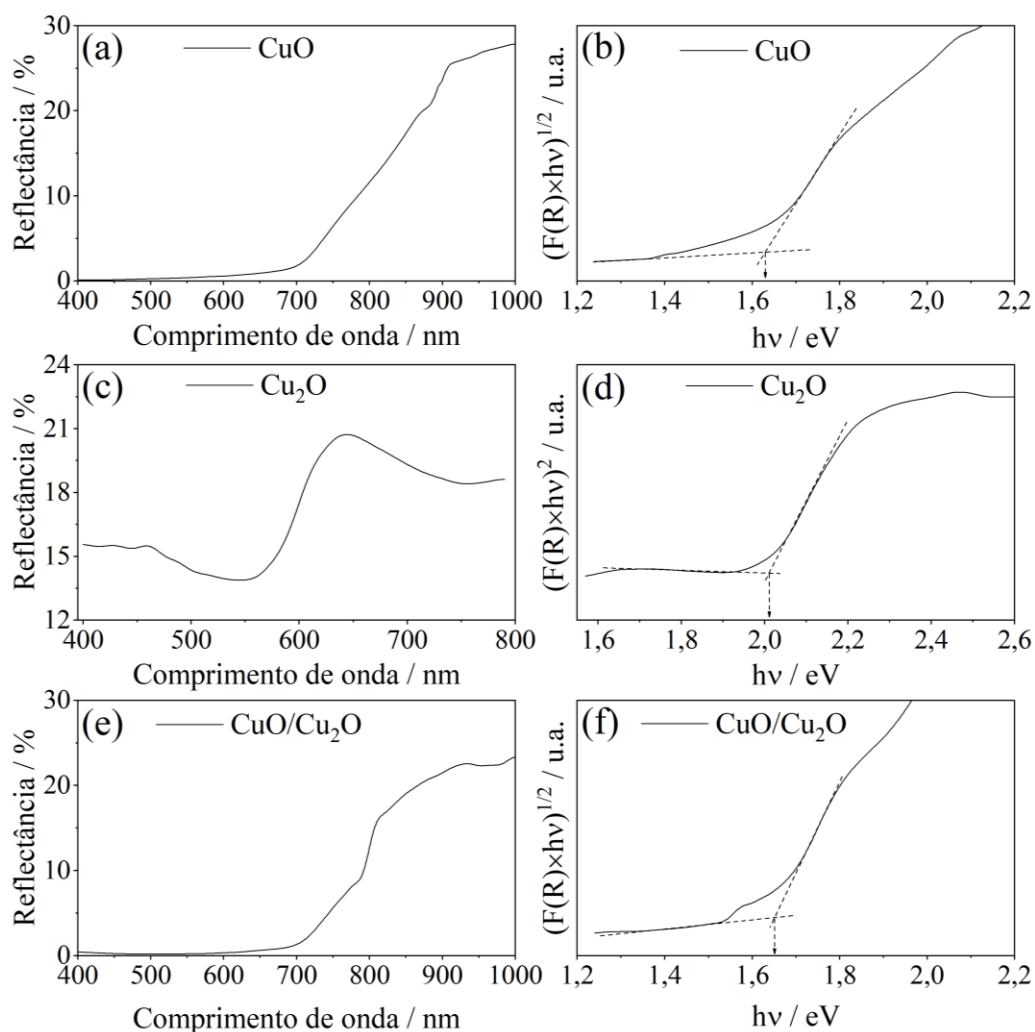


FIGURA 3.17 – Espectros de refletância difusa (a), (c) e (e) dos filmes de CuO, Cu₂O e CuO/Cu₂O_{0,1V}, respectivamente. Gráficos de Tauc (b), (d) e (f) dos filmes de CuO, Cu₂O e CuO/Cu₂O_{0,1V}, respectivamente

3.8. CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS

Após a conclusão das caracterizações físicas, os fotoeletrodos de CuO, CuO/Cu₂O e CuO/Cu₂O/CuS foram avaliados quanto à suas performances fotoeletroquímicas frente a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Para

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

isso, as técnicas de varredura de voltametria linear (VL) sob luz pulsada, cronoamperometria sob luz pulsada e Mott-Schottky foram empregadas.

A densidade de fotocorrente medida em $0,1 V_{ERH}$ foi considerado o fator principal para avaliar a qualidade dos fotocátodos, sendo esta densidade calculada a partir da subtração da densidade de corrente medida sob iluminação com a densidade de corrente medida ausência de luz.

O voltamograma linear sob luz pulsada para o filme de Cu_2O obtido em $-0,1 V$ sobre o substrato de FTO pode ser observado na FIGURA 3.18a. Nela, notamos que os pulsos de fotocorrente gerados com a presença de luz para potenciais mais positivos que $0,3 V_{ERH}$ foram anódicos, indicando um comportamento de um semicondutor tipo n. Além disso, identificou-se a ocorrência picos de corrente intensos que foram atribuídos ao mecanismo de recombinação dos portadores de carga fotogerados.¹⁴⁸ Como o intuito desse teste era apenas para ter ideia do tipo de condutividade de Cu_2O , não houve preocupação com os valores de fotocorrente produzidos.

A FIGURA 3.18b apresenta as curvas de VL obtidas sob luz pulsada para os melhores filmes produzidos de CuO e CuO/Cu_2O , obtidos nos diferentes potenciais de deposição de Cu_2O . Como pode ser observado, todos os filmes apresentaram valores de densidade de fotocorrente negativos indicando uma condutividade do tipo-p, ou seja, os elétrons fotogerados pela ação da luz e do potencial aplicado foram conduzidos para a interface eletrodo/eletrólito onde participaram da redução fotoeletroquímica da água com consequente geração de H_2 .¹⁴ Além disso, nota-se que os filmes de CuO/Cu_2O apresentaram um perfil na medida de VL semelhante ao do CuO puro, independentemente do potencial utilizado na deposição das partículas de Cu_2O . O aparecimento de corrente na região não iluminada das curvas de VL em potenciais mais negativos $0,1 V_{ERH}$ está relacionado com a redução eletroquímica dos óxidos de cobre a cobre metálico.⁴⁵

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As densidades de fotocorrentes médias e os desvios padrões obtidos em $0,1 V_{ERH}$ a partir da duplicata dos experimentos de VL, para todos os filmes, podem ser observados na FIGURA 3.18c. A densidade de fotocorrente obtida para filme de CuO foi de $-1,43 \pm 0,01 \text{ mA cm}^{-2}$. Este valor está dentro do esperado, como mostra recentes trabalhos que relatam nanoestruturas de CuO com como fotocátodo para RDH.^{34,62} Pode-se destacar também que os filme CuO/Cu₂O_{0,0V} e CuO/Cu₂O_{0,2V} com densidades de fotocorrentes iguais a $1,38 \pm 0,27 \text{ mA cm}^{-2}$ e $1,50 \pm 0,02 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente, não apresentaram um significativo acréscimo na atividade fotoeletrocatalítica em comparação ao CuO puro.

No caso de CuO/Cu₂O_{0,0V}, a ocorrência de poucas partículas dispersas sob os fios de CuO, como visto nas imagens de MEV (FIGURA 3.13d), deve ter sido a causa da imperceptível melhoria de atividade. Já para CuO/Cu₂O_{0,2V}, a grande quantidade de estruturas de CuO retorcidas e quebradas, ocasionadas pelo processo de deposição de Cu₂O, como observado nas imagens de MEV (FIGURA 3.13f), teve influência negativa na sua atividade fotoeletrocatalítica.

O filme de CuO/Cu₂O_{0,1V} foi o que apresentou a maior fotocorrente ($-1,62 \pm 31 \text{ mA cm}^{-2}$) e, portanto, a melhor atividade fotoeletrocatalítica para a RHD. Como mostrado na FIGURA 3.13e, as partículas de Cu₂O nesse filme estavam bem dispersas e as estruturas de CuO não estavam tão retorcidas e quebradas como em CuO/Cu₂O_{0,2V}. Portanto, o balanço entre a quantidade de partículas de Cu₂O e a manutenção da morfologia das estruturas manométricas do CuO deve ser o ponto ideal para a melhor atividade fotocatalítica nesses filmes.

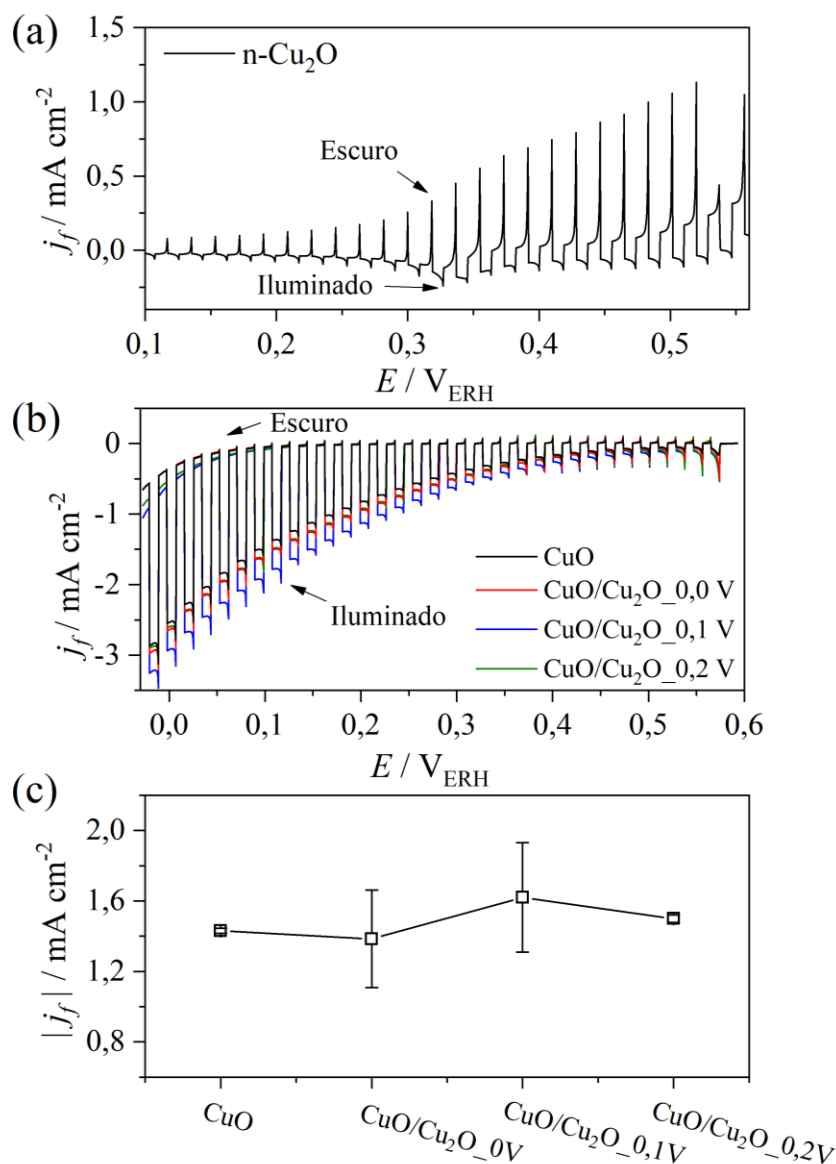


FIGURA 3.18 – Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm^{-2}) para os filmes de (a) Cu_2O e (b) CuO , $\text{CuO/Cu}_2\text{O}_{0\text{V}}$, CuO , $\text{CuO/Cu}_2\text{O}_{0,1\text{V}}$ e $\text{CuO/Cu}_2\text{O}_{0,2\text{V}}$ em solução de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6). (c) Média e desvio padrão dos valores de densidade de fotocorrente obtidos em $0,1 \text{ V}_{\text{ERH}}$.

Como forma de acelerar a transferência eletrônica na interface eletrodo/solução e assim promover um aumento na atividade fotoeletrocatalítica da junção $\text{CuO/Cu}_2\text{O}_{0,1\text{V}}$, realizou-se a modificação superficial desse fotoeletrodo com o catalisador CuS , depositado por 6 ciclos SILAR. O número

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

de ciclos SILAR foi definido levando em consideração a densidade de corrente em testes preliminares, 3 e 9 ciclos SILAR também foram testados. Curvas de VL sob luz pulsada para os filmes de CuO/Cu₂O/CuS testados podem ser visualizados na FIGURA A2 no apêndice A.

As curvas de VL para os filmes de CuO puro, CuO/Cu₂O_0,1V e CuO/Cu₂O/CuS podem ser visualizados na FIGURA 3.19a. Nitidamente pode-se notar que o fotoeletrodo modificado com CuS apresentou a maior densidade de fotocorrente (2,74 mA cm⁻² em 0 V_{ERH}) entre os filmes testados, indicado sua melhor eficiência como fotocátodo. A melhor atividade de CuO/Cu₂O/CuS também foi confirmada pela eficiência de conversão de fóton para corrente com polarização aplicada de meia célula ou em inglês *half-cell applied bias photon-to-current efficiency* (HC-ABPE). A HC-ABPE é uma das formas mais simples de se medir a eficiência de aproveitamento da luz incidida na conversão fotoeletroquímica pelo fotoeletrodo e pode ser calculada pela EQUAÇÃO 3.13:^{166,167}

$$HC_ABPE = \left(\frac{j_f \times (1.23 - V_{ap})}{P_i} \right) \times 100\% \quad (3.13)$$

onde j_f é a densidade de fotocorrente (mA cm⁻²), V_{ap} é o potencial externo aplicado na escala de ERH e P_i é a potência da luz incidente que para esse estudo foi de 100 mW cm⁻². As HC-ABPE mostradas na FIGURA 3.19b foram calculados a partir das curvas de VL da FIGURA 3.19a. Como pode ser observado, CuO apresentou valor máximo de HC-ABPE em 0,19 V_{RHE} com 0,17 %. Por outro lado, o filme CuO/Cu₂O_0,1 V apresentou um valor de HC-ABPE de 23 % em 0,18 V_{ERH}. O filme de CuO/Cu₂O/CuS que apresentou a melhor atividade fotoeletrocatalítica apresentou um valor de eficiência de 0,26% no potencial de 0,2 V_{ERH}, um aumento de 51% em comparação ao CuO puro.

O ensaio de transiente de fotocorrente (cronoamperometria) foi realizado para avaliar a estabilidade dos filmes de CuO e CuO/Cu₂O/CuS. Nesse

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

ensaio, os filmes foram polarizados em $0,2 V_{ERH}$ sob luz pulsada durante 600 s. Como mostrado na FIGURA 3.19c, o filme de CuO apresentou uma considerável redução de sua fotocorrente para tempos maiores que 20 s. A rápida fotodegradação de CuO é atribuída principalmente à redução fotoeletroquímica competitiva de CuO para Cu₂O e Cu metálico, que ocorre antes do potencial termodinâmico para redução de água.^{45,126} Por outro lado, o filme de CuO/Cu₂O/CuS mostrou uma maior estabilidade até 300 s de ensaio. Após esse tempo, sua fotocorrente caiu consideravelmente e no tempo de 600 s as fotocorrentes de CuO e CuO/Cu₂O/CuS eram praticamente iguais. Destaca-se que a melhor estabilidade de CuO/Cu₂O/CuS em comparação a CuO, nos tempos iniciais do ensaio de estabilidade, deve-se a maior velocidade de transferência de carga na interface fotoeletrodo/solução proporcionada pelo cocatalisador CuS que possibilita o escoamento mais rápido dos elétrons foto gerados e impede que esses elétrons possam ser usados na redução dos óxidos de cobre. A maior fotocorrente exibida pelo filme de CuO/Cu₂O/CuS em comparação com CuO e Cu₂O corrobora com a afirmação do aumento da transferência eletrônica na interface fotoeletrodo solução.

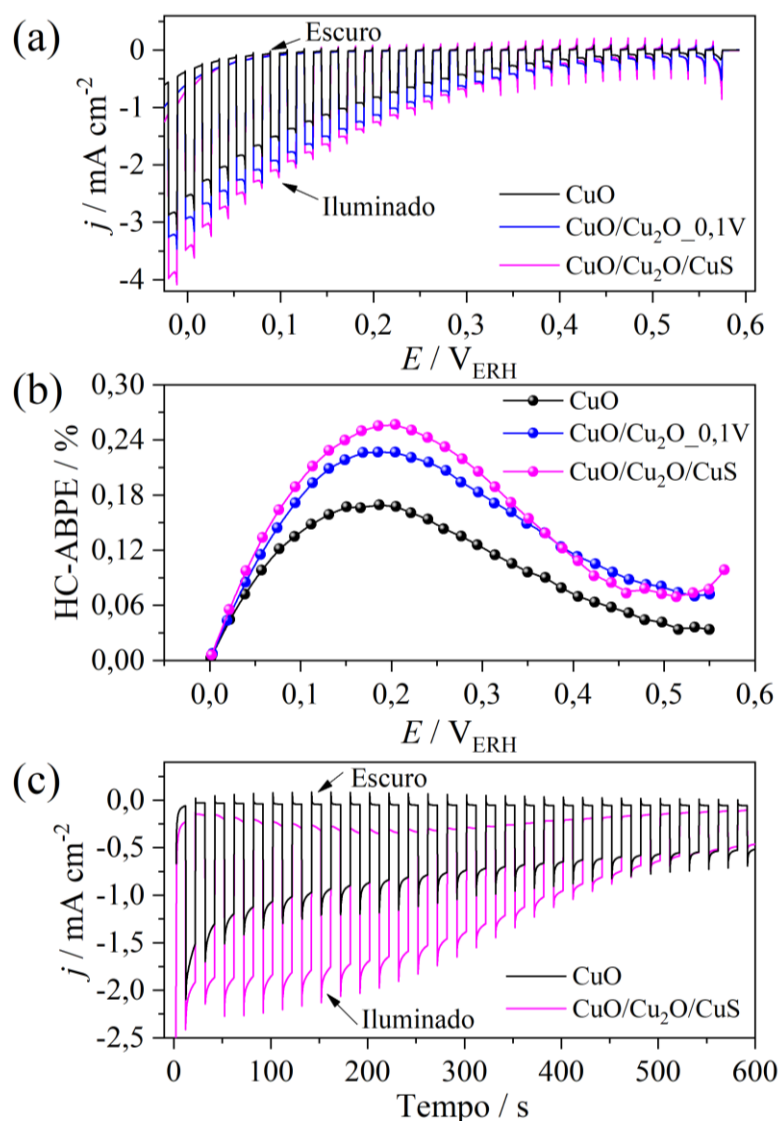


FIGURA 3.19 – (a) Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} e (b) Eficiência HC-ABPE para os filmes de CuO, CuO/Cu₂O_0,1V e CuO/Cu₂O/CuS. (c) Ensaio de estabilidade (transiente de fotocorrente) em $0,2 V_{ERH}$ para os filmes de CuO e CuO/Cu₂O/CuS. Experimentos realizados sob iluminação pulsada $1.5G$ (100 mW cm^{-2}) e em solução de Na₂SO₄ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6).

Após as caracterizações fotoeletroquímicas, buscou-se entender o funcionamento da junção CuO/Cu₂O e o porquê desse material apresentar um melhor desempenho fotoeletroquímico para a RDH quando comparado com CuO. Para isso, a energia máxima da banda de valência (*EMBV*) e a energia

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

mínima da banda de condução (*EMBC*) para os filmes de FTO/CuO e FTO/Cu₂O depositado em -0,1 V, foram determinados.

Inicialmente, tentou-se usar a técnica de Mott-Schottky (M-S) para esse propósito, mas os valores determinados para CuO estavam muito distantes daqueles observados na literatura. Procurou-se então compreender o motivo das anomalias detectadas nas medidas de M-S e encontrou-se que as estruturas nanométricas (nanofios) de CuO poderiam estar interferindo na determinação da capacitância da região de carga espacial para esse material, levando ao aparecimento de valores anômalos.¹⁶⁸

Então, a partir de uma rápida busca na literatura por técnicas de determinação da energia de banda plana, constatou-se que a técnica de voltametria linear com iluminação pulsada na região de transição de condutividade seria a melhor opção para o nosso sistema. Nessa técnica, uma voltametria linear com uma velocidade de varredura lenta sob luz pulsada é realizada em regiões de potenciais onde ocorre a transição do tipo de condução do semicondutor. A FIGURA 3.20 exemplifica bem a técnica de luz pulsada para um semicondutor do tipo p. Em potenciais mais negativos o fotoeletrodo possui suas bandas de condução (BC) e de valência (BV) curvadas para valores de energias mais negativos (curvaturas para baixo) e produzem pulsos de fotocorrente catódicos quando iluminados. Ao passo que o potencial aplicado se torna mais positivo, alcança-se o potencial de banda plana (E_{bp}) (potencial de transição). Nessa etapa, a BC e BV estão planas e os pulsos de fotocorrente gerados pela iluminação são praticamente nulos. Ao aplicar potenciais ainda mais positivos, o sistema é conduzido a um ponto de inversão no qual as energias da BC e BV curvam-se em direção a valores positivos (curvatura para cima) e os pulsos de fotocorrente, agora, se tornam anódicos. Esse mesmo processo de determinação da E_{bp} pode ser realizado para um semicondutor do tipo n, entretanto o potencial aplicado deverá ser na direção negativa. Essa técnica foi estudada por HANKIN e colaboradores¹⁶⁹ para filmes finos de Fe₂O₃, e em

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

comparação com outras técnicas de determinação do potencial de banda plana, essa está entre as que exibiram melhor exatidão.

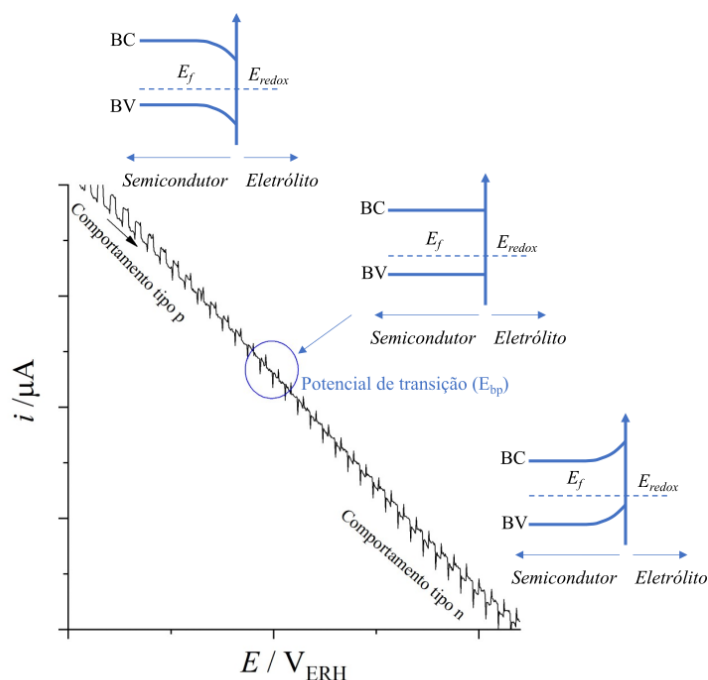


FIGURA 3.20 – Exemplificação da técnica de voltametria linear com iluminação pulsada na região de transição de condutividade.

Como pode ser observado na voltametria linear sob luz pulsa na região de transição para o filme de CuO, apresentado na FIGURA 3.21a, o ponto de transição e, portanto, E_{bp} para CuO foi de $1,1 V_{ERH}$. Esse valor pode ser considerado como o valor máximo do potencial da BV para o CuO.⁴⁵ O valor de E_{bp} encontrado para o filme nanoestruturado de CuO está muito próximo daquele determinado por Mott-Schottky para o filme plano de CuO ($E_{bp} = 1,06 V_{ERH}$) mostrado na FIGURA 3.10. A similaridade entre esses valores usando duas técnicas diferentes reforçam confiabilidade da medida.

A técnica de voltametria linear sob luz pulsada também foi usada para determinar o E_{bp} do filme de Cu₂O depositado em $-0,1 V$ sobre FTO (FIGURA 3.21b). Nela pode-se notar que o ponto de transição entre uma condução do tipo-n para uma condução do tipo-p ocorre no potencial de $-0,22$

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

V_{ERH} , sendo este seu E_{bp} . Como o Cu_2O é um semicondutor do tipo n, espera-se que a E_{bp} seja muito próxima do valor mínimo de potencial da sua BC .¹⁶⁹ Como o filme de Cu_2O possuía morfologia relativamente plana, vide FIGURA 3.13c, optou-se por confirmar seu valor de E_{bp} pela técnica de M-S. Como mostrado no gráfico inserido na FIGURA 3.21b o valor da E_{bp} para Cu_2O determinado por M-S foi de $-0,2 V_{ERH}$, valor muito próximo daquele determinado pela voltametria linear sob luz pulsa.

Em posse dos valores de E_{bp} , o valor de $EMBV$ para CuO e a $EMBC$ para Cu_2O foi determinada a partir da EQUAÇÃO 3.7. A partir dos valores de $EMBV$ e $EMBC$ para CuO e Cu_2O , respectivamente, e conhecendo o band gap óptico (E_g) desses materiais, determinou-se a $EMBC$ para CuO e a $EMBV$ para o Cu_2O usando a EQUAÇÃO 3.8. A TABELA 3.3 apresenta os dados de E_g , E_{bp} , $EMBV$ e $EMBC$ para CuO e Cu_2O .

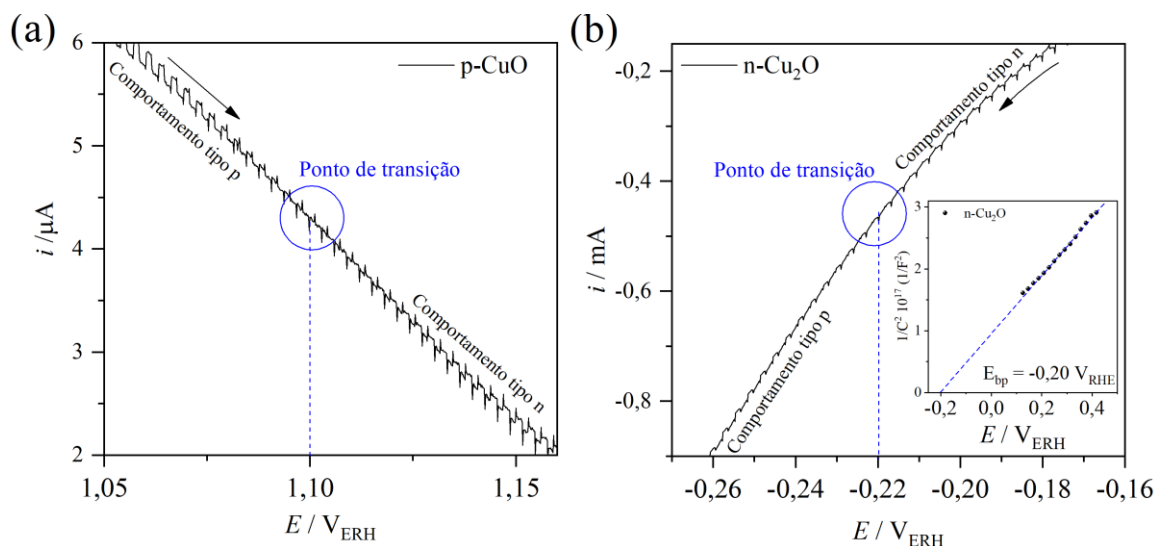


FIGURA 3.21 – Voltamograma linear sob luz pulsada (5 mV s^{-1} e frequência de pulso 1 Hz) na região de transição de condutividade para (a) p- CuO e (b) n- Cu_2O . Experimentos realizados sob iluminação pulsada $1.5G$ (100 mW cm^{-2}) e em solução de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6).

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 3.3. Valores de E_g óptico, E_{bp} , $EMBV$ e $EMBC$ para os filmes de CuO e Cu₂O.

Amostra	E_g (eV) ^a	E_{bp} (V)	$EMBV$ (eV)	$EMBC$ (eV)
CuO	1,62	1,10	-5,54	-3,92
Cu ₂ O	2,02	-0,22	-6,24	-4,22

^aEstimado por reflectância difusa.

Supondo que a junção entre os dois materiais não alterou significativamente os valores de $EMBV$ e $EMBC$ dos semicondutores individuais, um diagrama de bandas para o filme CuO/Cu₂O/CuS foi esquematizado e está apresentado FIGURA 3.22. Como pode ser observado, os valores $EMBV$ e $EMBC$ para p-CuO e n-Cu₂O sugerem a formação de uma heterojunção p-n tipo II entre esses dois materiais que implica em uma separação dos portadores de carga mais eficiente e uma consequente redução da recombinação.¹⁷⁰ Além disso, as posições das BC e BV dos dois semicondutores formam uma cascata de potenciais que auxilia no escoamento dos portadores de cargas foto-gerados. Por essa razão, a heterojunção CuO/Cu₂O apresentou uma melhor atividade fotoeletrocatalítica em comparação com CuO puro.

Uma vez que a ação do CuS como cocatalisador para um sistema semelhante ao nosso já havia sido descrito na literatura,⁵⁹ neste trabalho não se aprofundou na atuação de CuS. Mas de forma resumida, segundo DUBALE, A. A. *et al.*⁵⁹, a atuação do CuS como cocatalisador pode ser explicado da seguinte maneira: Parte dos elétrons foto-gerados a partir das bandas de valência de CuO e Cu₂O são sequestrados por CuS e atuam na sua redução parcial para formação de Cu₂S, levando a produção de um *cluster* de CuS/Cu₂S. O sequestro dos elétrons por CuS impede que estes sejam usados no processo de fotocorrosão dos óxidos de cobre, o que leva a um aumento da estabilidade do fotocátodo. Além disso, o cluster formado atua como um sítio ativo para a RHD acelerando a transferência eletrônica interfacial. Assim, a melhor atividade

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

fotoeletrocatalítica e a melhor estabilidade de CuO/Cu₂O/CuS deve-se à atuação de CuS, que não apenas promove uma maior velocidade de transferência de carga na interface fotoeletrodo/solução, mas também impede parcialmente que os elétrons fotogerados atuem nos processos de fotocorrosão dos óxidos de cobre.

De modo geral, tem-se que a heterojunção p-n do tipo II formada entre CuO e Cu₂O conduz a uma melhor separação e uma menor recombinação dos portadores de carga e a presença de CuS, por ser um bom catalisador, acelera a transferência eletrônica na interface fotocátodo/solução pois catalisa o processo de redução da água e a produção de H₂.^{59,68,171}

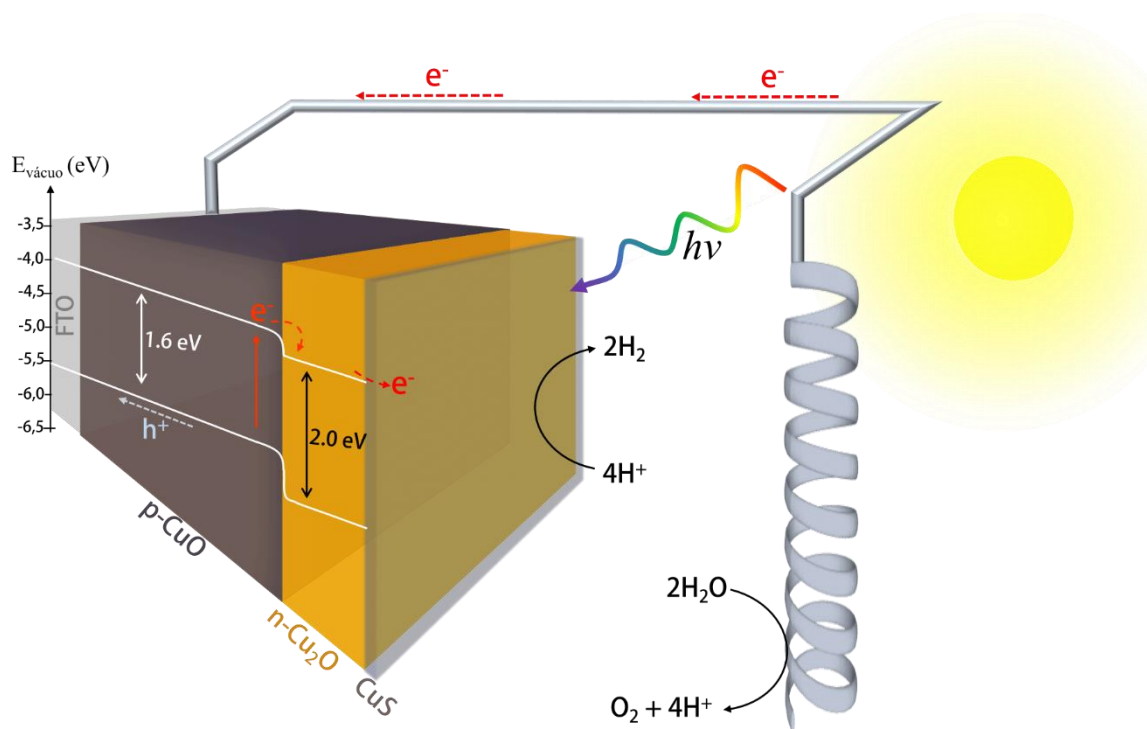


FIGURA 3.22 – Diagrama de bandas do filme de FTO/CuO/Cu₂O/CuS desenhado a partir dos valores de $EMBV$, $EMBC$ e E_g .

PARTE III: FILMES DE Au-CuO E WO₃/MoO_{3-x}

Nessa seção, serão discutidos brevemente os resultados experimentais alcançados durante meu estágio de pesquisa no exterior (BEPE). O projeto de pesquisa tinha como objetivo principal a funcionalização de filmes nanoestruturados de CuO (nanofios) com partículas plasmônicas de Au e MoO_{3-x}. Essa modificação visava o aumento da atividade fotoeletrocatalítica dos filmes de CuO para a RDH proporcionados pelos benefícios da catalise plasmônica. Entretanto, devido à problemas relacionados a reprodução dos filmes de CuO, no laboratório da UH, os planos do projeto foram modificados. Assim, depois de uma busca na literatura e levando em consideração a estrutura laboratorial que tínhamos acesso na UH, decidiu-se trabalhar com a modificação de filmes de WO₃ com partículas plasmônicas de MoO_{3-x} e aplicá-los na reação fotoeletroquímica de desprendimento de oxigênio (RDO).

3.9. FILMES DE Au-CuO

Antes da partida para Helsinque, onde seria realizado o BEPE, foi possível sintetizar alguns filmes de CuO no Brasil e assim iniciar a funcionalização destes com as nanopartículas de Au. O primeiro experimento realizado para a síntese Au-CuO, consistia em mergulhar os filmes de CuO produzidos sobre FTO diretamente no meio reacional da síntese de nanopartículas de Au (FIGURA 3.23a), esse procedimento foi semelhante ao empregado por DAMATO, T. C. *et al*¹¹⁷ para produção de partículas de Au-TiO₂. Por esse método, seria esperado que os íons Au³⁺ fossem reduzidos pela ação do ácido ascórbico e crescessem espontaneamente como nanopartículas (NPs) sobre os nanofios de CuO estabilizadas pelas moléculas de PVP. No entanto, após 30 minutos de reação, o filme de CuO foi completamente dissolvido, conforme mostrado nas FIGURAS 3.43b e 3.23c. O baixo pH da solução de HAuCl₄ (pH ~ 1) foi identificado como a causa principal da dissolução química do CuO.¹⁷²

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Além disso, a alta temperatura (90 °C) utilizada nesse procedimento experimental pode ter acelerado o processo de dissolução. A substituição galvânica entre Cu e Au é improvável, uma vez que o CuO é inativo para esta reação.¹⁷³

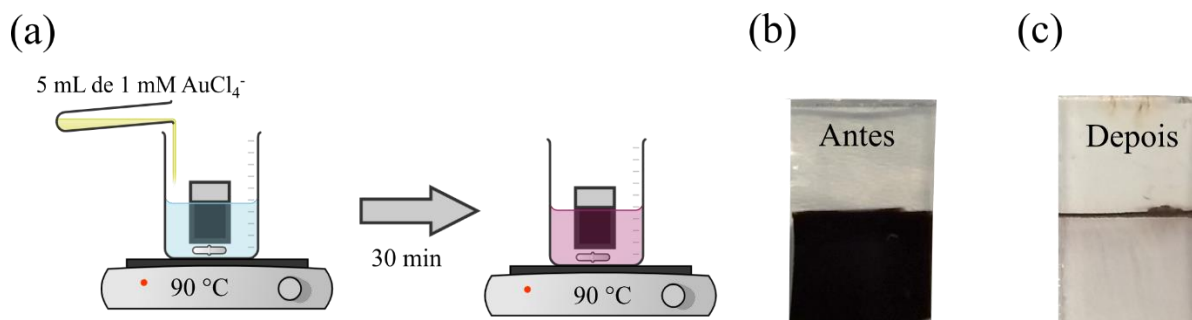
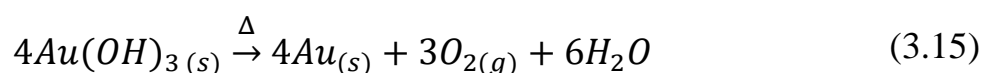
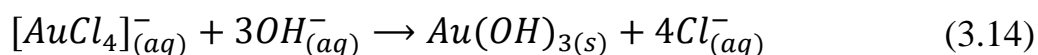


FIGURA 3.23 – (a) Representação esquemática da primeira metodologia empregada na modificação dos filmes de CuO com Au NPs. (b) Filme de CuO antes da reação (c) Filme de CuO após 30 min de reação.

Em um segundo experimento, os filmes de CuO foram imersos em uma solução de HAuCl_4 a 10 mmol L^{-1} com o pH ajustado 8 e mantidos nessa solução de 1 a 3 h (FIGURA 3.24a).¹⁷⁴ Nessas condições, o complexo $[\text{AuCl}_4]^-$ pode reagir com os ânions OH^- em solução para formar $\text{Au}(\text{OH})_3$ coloidal que precipita sobre as estruturas a ser funcionalizadas, de acordo com a EQUAÇÃO 3.14.¹⁷⁵ Posteriormente, os filmes de Au-CuO foram calcinados a 300 °C por 2 h, nessas condições as partículas de $\text{Au}(\text{OH})_3$ se decompõe dando lugar às partículas de Au, de acordo com a EQUAÇÃO 3.15.¹⁷⁵



A FIGURA 3.24b mostra imagens MEV para o filme Au-CuO preparado por imersão na solução de HAuCl_4 por 1 h. Pode-se notar que

partículas esféricas de Au se depositaram de forma dispersa sobre as nanoestruturas de CuO. A distribuição do diâmetro dessas partículas, exibido na FIGURA 3.24c, mostra que elas possuíam tamanhos variados e um diâmetro médio de 154 ± 51 nm. Destaca-se que o tamanho das partículas de Au depositadas eram demasiadamente grandes para exibir qualquer excitação plasmônica.¹⁷⁶

As atividades fotoeletrocatalíticas dos filmes de Au-CuO foram avaliados frente a RDH. Para isso, a técnica de varredura de voltametria linear (VL) foi empregada. As curvas de VL para os filmes de CuO e Au-CuO estão apresentadas na FIGURA 3.24d. Pode-se notar que as curvas de VL para os filmes Au-CuO 2h e Au-CuO 3 h apresentaram um pico catódico em $0,61 V_{ERH}$ que foi atribuído a redução de Au^{3+} para Au.¹⁷⁷ Além disso, nota-se que independente do tempo empregado na deposição das partículas de Au, nenhuma melhoria importante na atividade fotoeletrocatalítica dos filmes de Au-CuO comparado com CuO foi notado.

Conforme destacado anteriormente, o tamanho das partículas Au depositadas eram muito grandes. Portanto, além de não exercerem qualquer efeito plasmônico, essas partículas com diâmetros maiores que 100 nm poderiam levar ao surgimento de efeitos nocivos, como espalhamento e reflexão da luz incidente, conduzindo a uma diminuição da eficiência de absorção da luz pelo CuO.¹⁷⁷

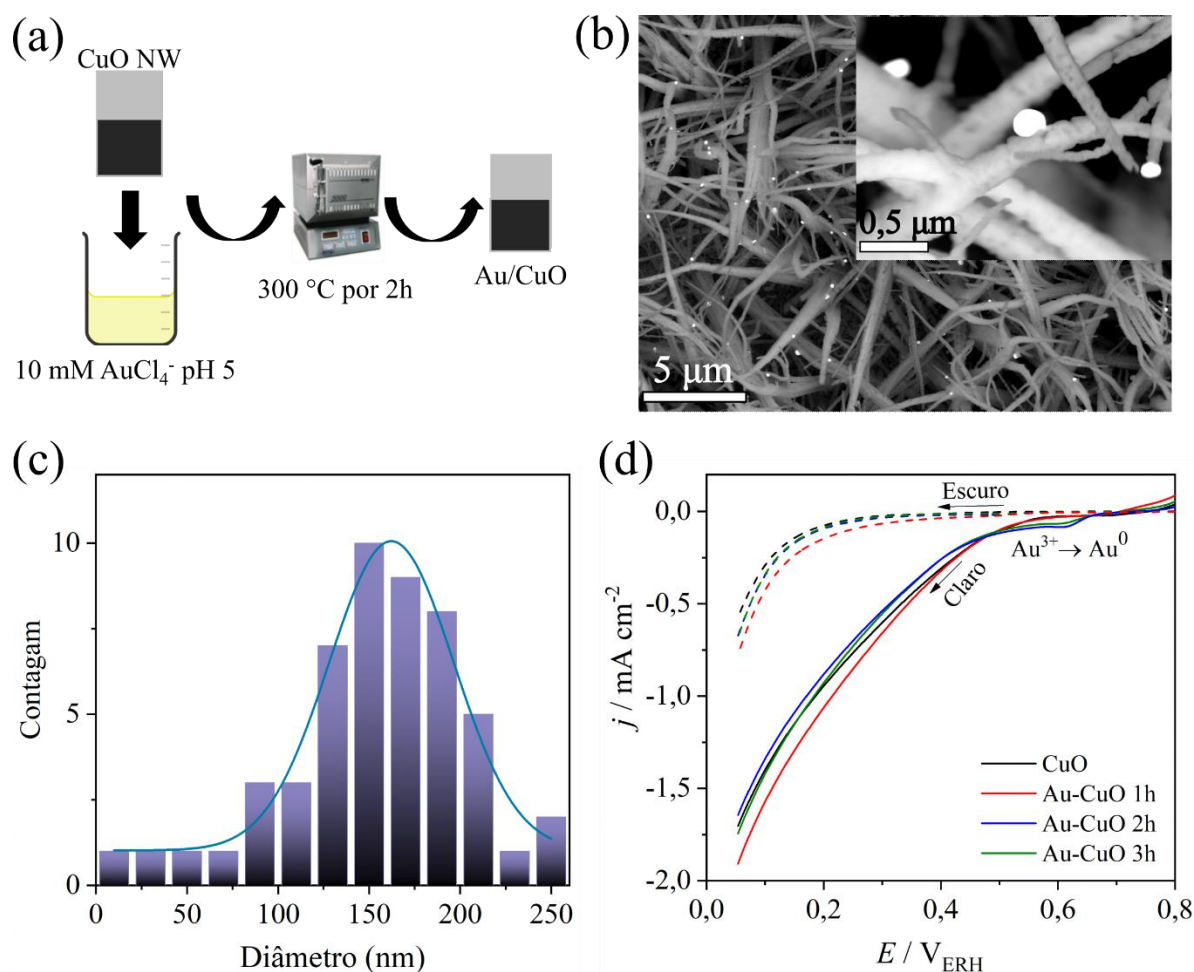


FIGURA 3.24 – (a) Representação esquemática da segunda metodologia empregada na modificação dos filmes de CuO com Au NPs. (b) Imagens de MEV para o filme Au-CuO após 1h de imersão. (c) Histograma contendo a distribuição do diâmetro das partículas de Au. (d) Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob LED de 525 nm (50 mW cm^{-2}) para os filmes Au-CuO em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6).

Em um último experimento, os filmes de CuO foram imersos em uma dispersão de nanopartículas de Au (diâmetro $\sim 15 \text{ nm}$), sintetizados conforme descrito na seção experimental e esquematizado na FIGURA 2.3, por 30 s e tratados termicamente em 200 °C por 1 h (FIGURA 3.25a). A imersão dos filmes de CuO na dispersão de Au NPs foi repetida de 1 a 3 vezes e as amostras foram nomeadas de acordo com o número de imersões: Au-CuO-1, Au-CuO-2 e Au-CuO-3.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de absorção na região do UV-vis para a suspensão de Au NPs está apresentado na FIGURA 3.25b. As Au NPs apresentaram uma banda de absorção larga e forte que se estendeu desde a região verde até a região azul do espectro visível, com absorbância máxima em 520 nm. A absorção de luz das Au NPs está relacionada ao fenômeno de ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR, do inglês *localized surface plasmon resonance*) que já é bem conhecido na literatura.^{176,178}

A partir das imagens de MEV obtidas para o filme Au-CuO-1 apresentados na FIGURA 3.25c, pode-se observar que poucas Au NPs se depositaram sobre os as estruturas de CuO. Essas partículas eram tão pequenas que puderam ser observadas apenas em grandes magnitudes, como na imagem inserida na FIGURA 3.25c.

As atividades fotoeletrocatalíticas dos filmes de CuO puro e Au-CuO foram avaliados frente a RDH a partir de curvas de varredura de voltametria linear (VL). Como mostra a FIGURA 3.25d, os filmes de Au-CuO-2 e Au-CuO-3 exibiram maiores fotocorrentes que o filme de CuO puro para potenciais mais negativos que $0,5 V_{ERH}$. Objetivamente, o filme de CuO exibiu uma densidade de fotocorrente de $-1,01 \text{ mA cm}^{-2}$ enquanto o filme de Au-CuO-2 obteve $-1,57 \text{ mA cm}^{-2}$ no potencial de $0,05 V_{ERH}$, um aumento de mais de 50% da densidade de fotocorrente. Como anteriormente comentado, as Au NPs podem gerar um aumento significativo na captura de fótons e na eficiência de conversão de energia do semicondutor. Isso ocorre porque essas NPs agem como componentes adicionais para capturar a luz visível devido à sua ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR).¹⁰⁶ Além disso, os elétrons e buracos gerados pelo LSPR podem participar da reação fotoeletroquímica ou serem injetados no fotoeletrodo, aumentando sua atividade.^{106,179} A amostra Au-CuO-3 apresentou uma melhor atividade que CuO puro, mas inferior ao Au-CuO-2 indicando que um excesso de Au NPs pode ser prejudicial para atividade desses fotocátodos.

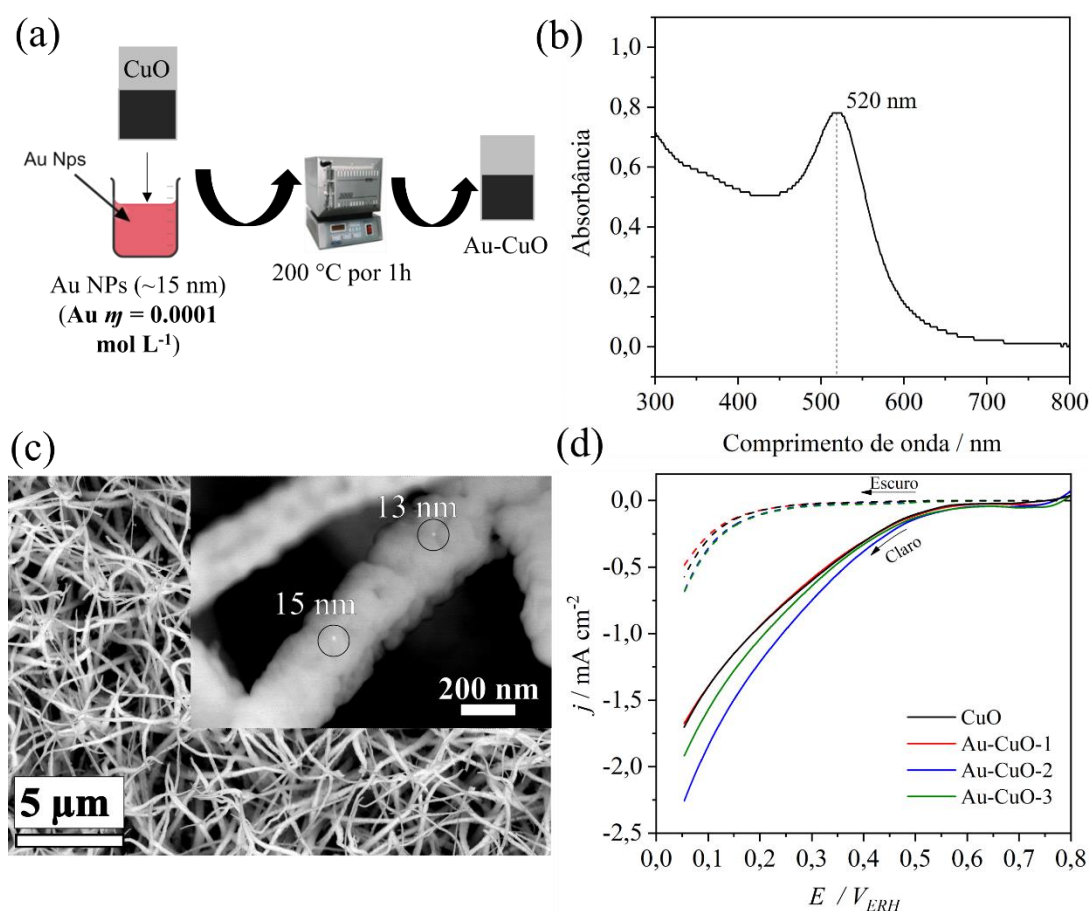


FIGURA 3.25 – (a) Representação esquemática da terceira metodologia empregada na modificação dos filmes de CuO com Au NPs. (b) Espectro de UV-vis para as Au NPs. (c) Imagens de MEV para o filme Au-CuO-1. (d) Voltamogramas lineares em 10 mV s⁻¹ sob LED de 525 nm (50 mW cm⁻²) para os filmes Au-CuO em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (pH 6).

3.10. OBTENÇÃO DO FILMES DE WO₃

A impossibilidade de produção dos filmes nanoestruturados de CuO devido a problemas de reprodutibilidade e aderência ao substrato durante o estágio na UH, nos conduziu a busca de um semiconductor alternativo para continuar os trabalhos experimentais, que fosse possível de sintetizar com a estrutura de laboratório de tínhamos e com conhecida aplicabilidade em reações

fotoeletroquímicas. Portanto, o óxido de tungstênio(VI) (WO_3) foi escolhido como um fotoanodo para aplicação na OER fotoeletroquímica.

Uma busca na literatura revelou que a modificação de filmes de WO_3 com partículas plasmônica de Au e Ag já havia sido bastante discutido. Assim, optou-se por modificar as estruturas de WO_3 com nanofolhas de óxido de molibdênio(VI) não estequiométrico (MoO_{3-x}). Recentes publicações têm mostrado que esse material, embora apresente uma energia de band gap de aproximadamente 3,0 eV, possui uma forte absorção de luz que se estende do infravermelho próximo até quase toda região do visível.¹¹¹ Essa absorção tem sido atribuída a grande quantidade de vacâncias de oxigênio (VO) intrínsecas do MoO_{3-x} que introduzem elétrons “extras” na banda de condução, fornecendo a capacidade de apresentar efeitos da ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR).^{111,180}

Os filmes de WO_3 foram produzidos pelo método de deposição assistida por polímero (DAP).¹⁰⁰ Para isso, primeiramente o tungstênio metálico, em forma de pó, foi dissolvido em uma solução de peróxido de hidrogênio, produzindo uma solução amarela de composta por ácidos pertungsticos solúveis.¹⁸¹ Em uma segunda etapa, o polímero catiônico polietilenoimina (PEI) foi misturada à solução de ácidos pertungsticos, produzindo uma tinta pastosa de cor branco-amarelada. O PEI atua como aglutinante e estabilizante para as espécies W e desempenha papel crucial na aderência e rugosidade dos filmes.⁹⁷ Os filmes de WO_3 foram então depositados pelo método de *drop-cast* sobre substratos de FTO. Para isso uma pequena quantidade de tinta (15 μL) foi espalhado sobre o lado condutor do substrato. Por fim, os filmes foram calcinados a 550 °C proporcionando a queima do polímero e produzindo WO_3 com estrutura monoclinica.

3.11. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE WO_3 , MoO_{3-x} E $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes de WO_3 inicialmente foram caracterizados quando suas morfologias por MEV, a imagem superficial do filme de WO_3 com baixa magnificação pode ser vista na FIGURA 3.26a. Embora esse filme tivesse um aspecto liso e homogêneo a olho nu, sua microestrutura era semelhante a terra rachada, ou seja, com rachaduras e craquelados. Como será mostrado mais adiante, essas microfissuras foram importantes para a fixação das partículas de MoO_{3-x} . Imagens de MEV com maiores magnificações (FIGURA 3.25b) indicaram que o filme de WO_3 era composto por aglomerados de nanoesferas com diâmetro médio de 46 ± 13 nm. A nanoestrutura de WO_3 também foi confirmada por imagens de MET conforme mostrado na FIGURA 3.26c. A espessura do filme de WO_3 foi determinada a partir da imagem de MEV da seção transversal, conforme mostrado na FIGURA 3.26d. Embora a determinação exata da espessura fosse difícil devido à irregularidade do filme, o valor de $6,3 \mu\text{m}$ foi considerado razoável.

As nanoestruturas de MoO_{3-x} foram sintetizado por um simples método solvotérmico livre de surfactante.¹¹⁰ Assim como para o filme de WO_3 , o pó de molibdênio metálico foi dissolvido em peróxido de hidrogênio produzindo uma solução amarela composta por superóxidos complexos de molibdênio.¹⁸² A solução de superóxidos de molibdênio foi então misturada com etanol. A solução etanólica de molibdênio foi então posta em um reator tipo autoclave e tratada termicamente a 150°C por 12 h. Nesse processo, o etanol atua como um agente redutor moderado e reduz parcialmente as espécies de Mo^{6+} para Mo^{5+} , produzindo óxidos de molibdênio não estequiométricos ricos em vacâncias de oxigênio.

As características morfológicas do MoO_{3-x} foram avaliadas por imagens MEV e podem ser visualizadas na FIGURA 3.27a. As partículas de MoO_{3-x} apresentaram morfologia tipo nanofolhas com espessura média de 25 ± 7 nm. Sabe-se que as estruturas de MoO_{3-x} são produzidas a partir do empilhamento de camadas 2D de MoO_{3-x} por forças de van der Waals.^{110,111} A

forma da nanofolha para MoO_{3-x} é comumente observada quando o método solvotérmico é empregado como forma de síntese.^{102,110,111} Mais detalhes da morfologia de MoO_{3-x} podem ser visualizadas na imagem de TEM da FIGURA 3.27b.

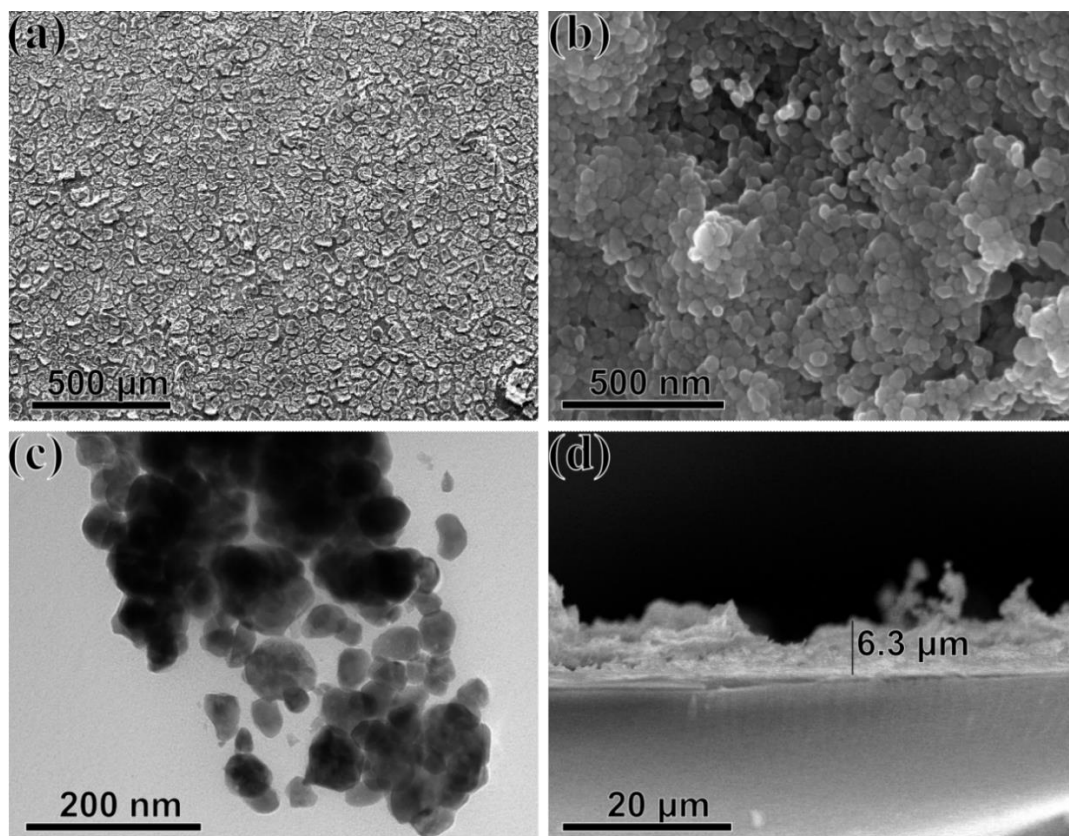


FIGURA 3.26 – (a) e (b) Imagens de superfície por MEV dos filmes de WO_3 . (c) Imagem de MET para WO_3 . Imagem de MEV da seção transversal do filme de WO_3 .

Os filmes de WO_3 foram funcionalizados com MoO_{3-x} também pelo método *drop-cast*. Para isso, sobre os filmes de WO_3 , foram espalhados 10 μL de uma suspensão de MoO_{3-x} a 1 mg/ml em isopropanol e em seguida esses filmes foram secos a 60° por 20 min. Este processo foi repetido de um a três vezes e os filmes foram nomeados como $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 1C, $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 2C e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C, onde o C significa camada.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para entender como as nanofolhas de MoO_{3-x} estavam dispersas sobre o filme de WO_3 , imagens de MEV e TEM foram feitas para o filme de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3 C. Conforme mostrado na FIGURA 3.27c, as nanofolhas de MoO_{3-x} estavam em sua maioria depositadas em forma de aglomerados nas rachaduras do WO_3 . Como comentado anteriormente, as rachaduras no filme de WO_3 foram importantes para fixar as partículas de MoO_{3-x} na superfície, tornando-as mais aderentes ao filme de WO_3 . Mais detalhes da interação entre partículas WO_3 e MoO_{3-x} podem ser visualizados na imagem de TEM na FIGURA 3.27d.

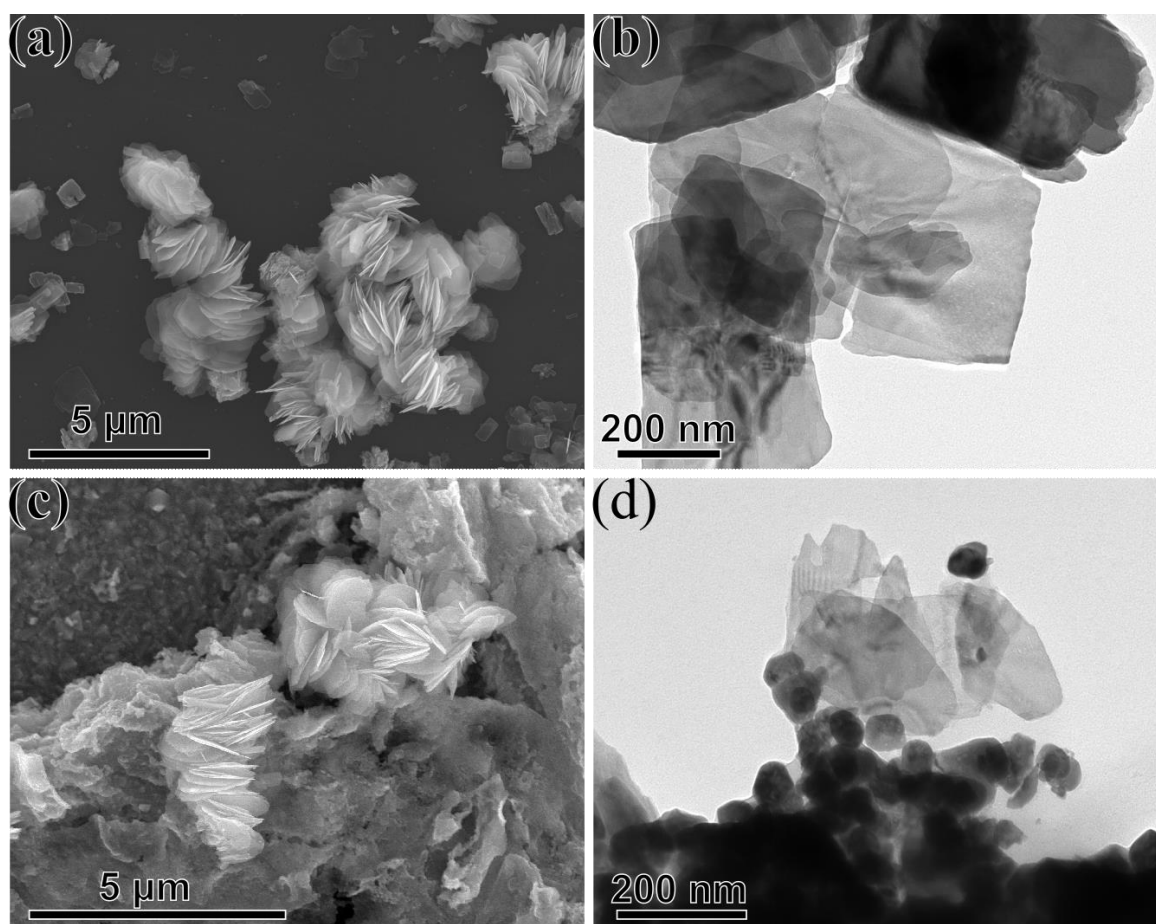


FIGURA 3.27 – (a) Imagens de MEV e de (b) MET das nanofolhas de MoO_{3-x} . (c) Imagem de MEV e de (d) MET do filme de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C.

A imagem de MEV para o filme $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C mostrada na FIGURA 3.28a foi gerada usando um detector de elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *backscattered electrons*) fazendo com que o W, que possui maior número atômico em que o Mo, apresentasse um maior brilho. Dessa forma, nota-se nitidamente que as nanofolhas de MoO_{3-x} (estruturas mais escuras) estavam depositadas nas fissuras do filme de WO_3 . Os mapeamentos por EDX mostrados nas FIGURAS 3.28b, 3.28c e 3.28d para os elementos W, Mo e O, respectivamente, corroboram com as imagens de MEV e mostram com clareza a distribuição dos elementos detectados.

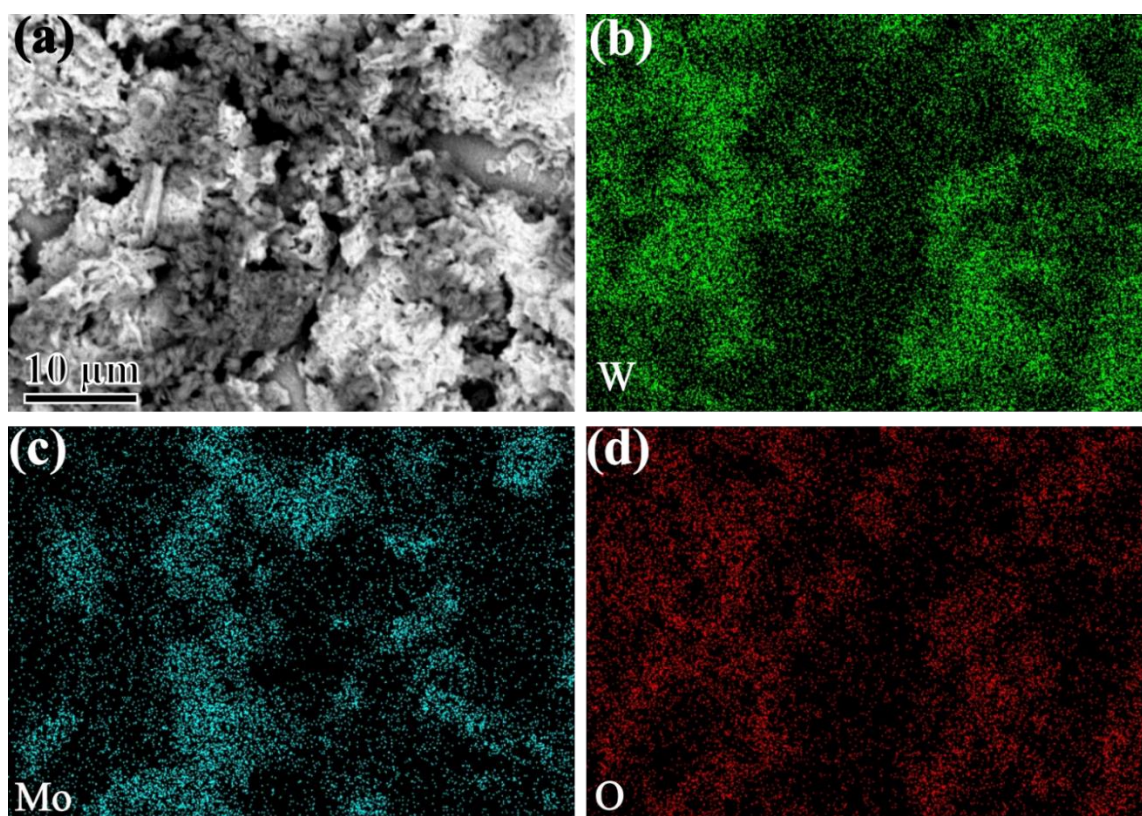


FIGURA 3.28 – (a) Imagem de superfície obtidas por MEV e mapeamentos elementares por EDX de (b) W, (c) Mo e (d) O para o filme de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$.

3.12. CARACTERIZAÇÕES OPTOELETRÔNICAS

As caracterizações optoeletrônicas dos filmes WO_3 , MoO_{3-x} e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ foram realizadas por espectroscopia na região do UV-vis. Os

espectros de absorvância para MoO₃ e MoO_{3-x} estão mostrados na FIGURA 3.29a. Para comparação, MoO₃ foi produzido a partir do tratamento térmico de MoO_{3-x} em 350 °C por 2 h em atmosfera ambiente. Como pode ser observado, o MoO₃ apresentou um perfil de absorvância com início de absorção em torno de 400 nm, atribuída à clássica excitação interbandas de um semicondutor.¹¹¹ Por outro lado, MoO_{3-x} exibiu uma banda larga de absorção que se iniciou no infravermelho próximo e se estendeu até a região do visível. Essa banda foi atribuída ao efeito LSPR associado com as transições eletrônicas intrabanda.^{111,112,183} Além disso, as nanofolhas MoO_{3-x} também exibiram uma forte absorção a partir de 405 nm correlacionada com a excitação interbandas, assim como MoO₃. A energia de band gap (E_g) de MoO₃ e MoO_{3-x} foram determinadas a partir do gráfico de Tauc, usando as EQUAÇÕES 3.16 e 3.17:

$$\alpha = 2,303 \times \frac{\text{absorvância}}{d} \quad (3.16)$$

$$(\alpha h\nu)^n \propto (h\nu - E_g) \quad (3.17)$$

onde α é o coeficiente de absorção, d é a espessura do filme, h é a constante de Planck, ν é a frequência e n é uma variável que para WO₃ e MoO₃ assume o valor de 1/2 por possuírem transições indiretas permitida.^{14,30,111} A partir das curvas de Tauc mostrados na FIGURA 3.29b, pode-se constatar que MoO_{3-x} apresentou uma E_g ligeiramente menor (2,90 eV) do que o MoO₃ (2,96 eV).

Os espectros de absorção dos filmes de WO₃ puro e WO₃/MoO_{3-x} estão apresentados na FIGURA 3.29c. Nenhuma modificação no perfil de excitação interbandas (aumento da absorção que ocorre a partir de 500 nm) pode ser observada para os filmes de WO₃/MoO_{3-x} em relação ao WO₃ puro. No entanto, observa-se que houve um aumento da absorção na região que se estende do visível ao infravermelho próximo (de 450 nm a 800 nm) com o aumento do

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

número de camadas de MoO_{3-x} . Essa absorção na região do visível para os filmes de $\text{MoO}_{3-x}/\text{WO}_3$ está diretamente correlacionada ao efeito LSPR do MoO_{3-x} e pode indicar um aumento da absorção de luz visível para esses filmes. A E_g dos filmes de WO_3 puro e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ também foram determinados, os gráficos de Tauc para esses materiais estão mostrados na FIGURA 3.29d. Como pode ser observado, não houve mudança no E_g dos $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ em comparação com o WO_3 puro e, assim, todas as amostras exibiram uma E_g de 2,65 eV. Valores iguais da E_g para WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ já eram esperados, uma vez que não foi observado nenhum deslocamento na absorção associada à excitação interbandas, conforme mostrado na FIGURA 3.29c.

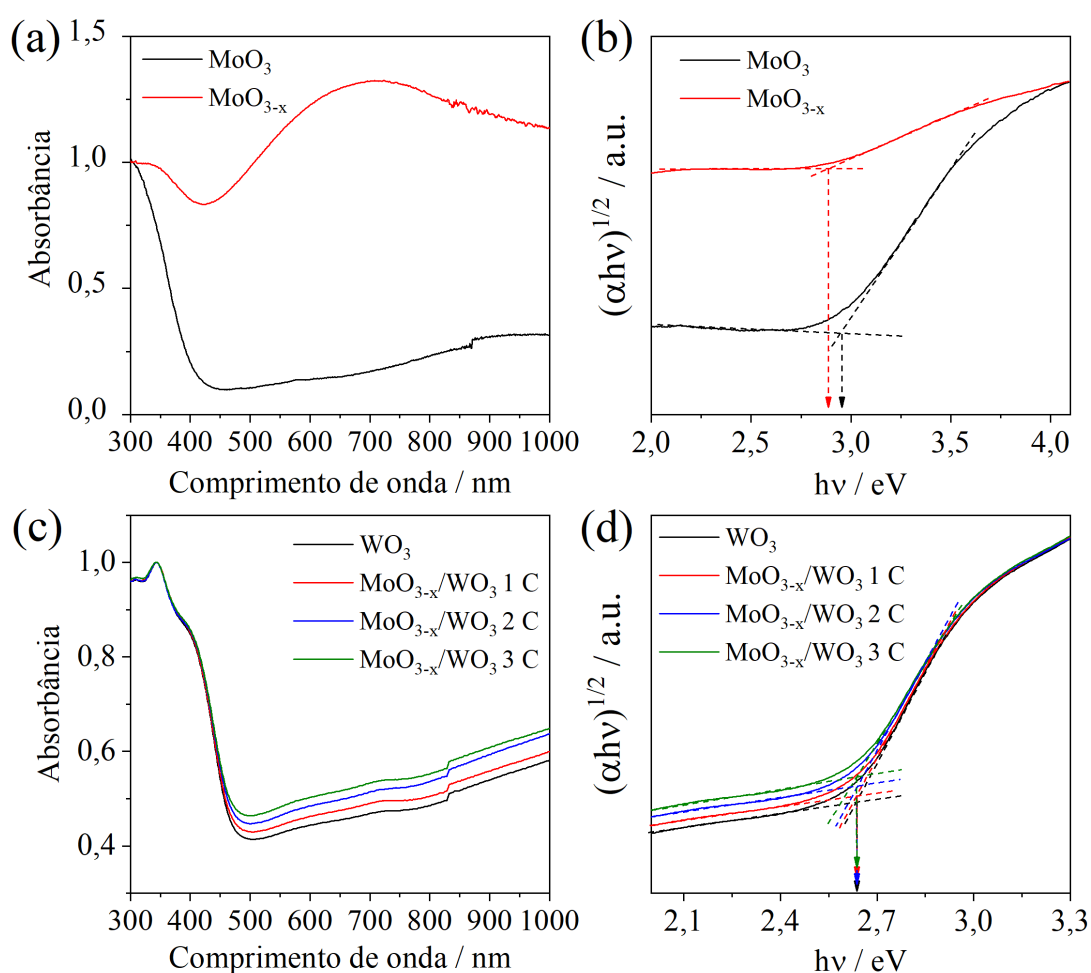


FIGURA 3.29 – Espectros de Uv-vis (a) e (c) para os filmes de MoO_3 , MoO_{3-x} , WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$. Gráficos de Tauc (b) e (d) para os filmes de MoO_3 , MoO_{3-x} , WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$.

3.13. CRISTALINIDADE E ESTRUTURA QUÍMICA

As caracterizações cristalográficas dos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ foram realizadas por difração de raios-X, os difratogramas podem ser visualizados na FIGURA 3.30a. Para todos os filmes estudados, apenas a fase monoclinica de WO_3 , indexado a partir do arquivo ICSD nº 50727, e a fase tetragonal de SnO_2 oriundo do substrato de FTO (ICSD nº 16635)¹²⁸ foram identificados. A baixa concentração de MoO_{3-x} nos filmes de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ é a provável causa da ausência de picos de MoO_3 nos padrões de DRX.

Os filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C também foram caracterizados por espectroscopia Raman (vide FIGURA 3.30b). Ambos os filmes apresentaram quatro bandas principais em 272, 330, 713 e 808 cm^{-1} , que são relativos aos modos vibracionais da fase monoclinica de WO_3 . Esse dado corrobora com os difratogramas de DRX que exibiram picos da fase monoclinica de WO_3 . Os principais modos vibracionais observados, são referentes aos estiramentos das ligações $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ e $\nu(\text{W}-\text{O})$ de 900–600 cm^{-1} e ao dobramento da ligação $\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ na região de 400–200 cm^{-1} .^{184,185} Além dos modos vibracionais de WO_3 , uma banda larga de baixa intensidade em 994 cm^{-1} foi identificada apenas no espectro do filme de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C, e foi atribuída ao modo vibracional de estiramento da ligação terminal $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, indicando a presença de MoO_{3-x} .^{102,186}

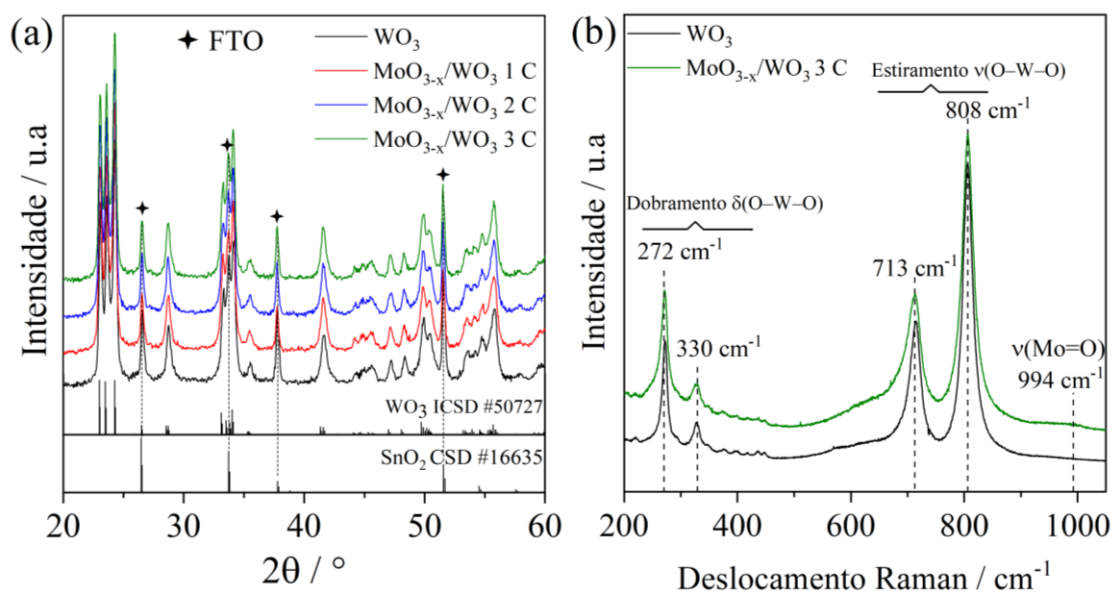


FIGURA 3.30 – Difratoformas de DRX para os filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$. Espectros de Raman para WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C.

A composição química superficial e o estado de oxidação dos elementos no filme $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C foram determinados por XPS. Como pode ser observado no espectro de exploratório (survey) da FIGURA 3.31a, todos os elementos constituintes da amostra de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C como W, Mo, O e Sn foram identificados. Apesar de não ser um constituinte do filme de $\text{MoO}_{3-x}/\text{WO}_3$, o Sn estava presente no substrato utilizado. As porcentagens atômicas de W e Mo na superfície do filme foram obtidas usando o espectro de XPS, e determinou-se que a superfície era composta por 85,4% de W e 14,6% de Mo.

O espectro de XPS de alta resolução na região de W 4f está apresentado na FIGURA 3.32b. Os dois picos com valores de energia de ligação em aproximadamente 35,8 eV, 38,0 eV foram atribuídos a $\text{W}^{6+} 4f_{7/2}$, $\text{W}^{6+} 4f_{5/2}$ respectivamente.^{187,188} Essas energias de ligação são características de W^{6+} ligados a oxigênio, corroborando com a análise XRD que mostra a presença de apenas a fase monoclinica de WO_3 .

O espectro de alta resolução na região de Mo 4d está apresentado na FIGURA 3.30d. Esta região foi deconvolvida em quatro diferentes picos com

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

energias de ligação de 232,7 eV, 235,9 eV, 231,4 eV e 234,6 eV atribuídos às espécies $\text{Mo}^{6+} 3d_{5/2}$, $\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$, $\text{Mo}^{5+} 3d_{5/2}$ e $\text{Mo}^{5+} 3d_{3/2}$.^{186,189} A porcentagem atômica determinada a partir do espectro de XPS para Mo^{+6} e Mo^{+5} foi de 88,2% e 11,8%, respectivamente. Destaca-se que a concentração de Mo^{5+} está diretamente correlacionada com a concentração das vacâncias de oxigênio (OVs), que é o principal fator para a ocorrência de LSPR no MoO_{3-x} .^{190,191}

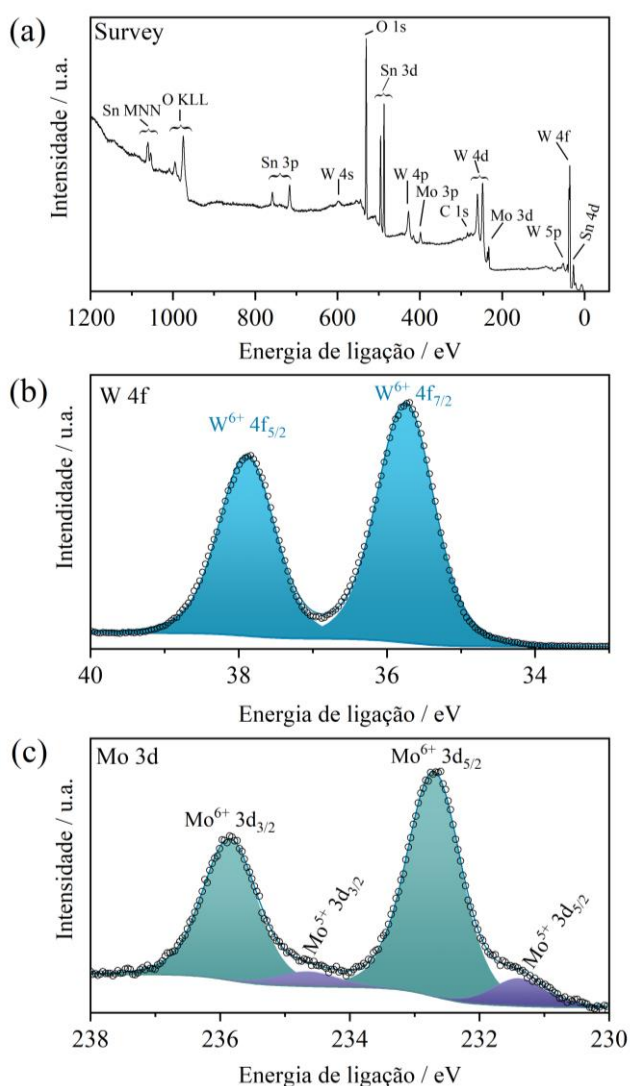


FIGURA 3.31 – Espectros de XPS (a) exploratório (survey), (b) de alta resolução na região do W 4f e (c) de alta resolução na região do Mo 3d para o filme de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x} 3\text{C}$.

3.14. CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade fotoeletrocatalítica dos filmes frente a RDO foram avaliadas por curvas de VL e cronopotenciometria. A fim de analisar a influência do comprimento de onda da fonte de luz, as medidas de VL foram realizadas usando LEDs com diferentes comprimentos de onda. Para todas as medidas, uma solução de H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi usado como eletrólito.

As curvas de VL para os filmes de WO_3 e $\text{MoO}_{3-x}/\text{WO}_3$ obtidos usando o LED de comprimento de onda de 427 nm (50 mW cm^{-2}) pode ser observado na FIGURA 3.32a. As voltametrias obtidas no escuro (linhas pontilhadas) não apresentaram nenhum processo eletroquímico apreciável, indicando que os fotoeletrodos possuíam uma boa estabilidade eletroquímica dos na faixa de potenciais estuda. Em termos de atividade fotoeletrocatalítica, o filme de WO_3 puro apresentou a pior resposta de fotocorrente, como mostrado na TABELA 3.4. Por outro lado, o filme $\text{MoO}_{3-x}/\text{WO}_3$ 3C apresentou a melhor resposta entre todos os filmes, com uma densidade de fotocorrente de $3,18 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,23 \text{ V}_{\text{ERH}}$, que é cerca de 70% maior que a obtida para WO_3 puro. Considerando que no comprimento de onda de 427 nm o MoO_{3-x} não deveria apresentar efeitos de LSPR, assim como excitações interbandas (vide FIGURA 3.29), a melhoria da atividade dos filmes de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ deveriam estar relacionados a um aumento na redução da recombinação de portadores de carga ou na transferência de carga promovida por um efeito cocatalítico de MoO_{3-x} .

As curvas de VL também foram obtidas usados os LEDs 427 nm e 740 nm ao mesmo tempo. A ideia por trás desse experimento era observar se o efeito LSPR apresentado pelas partículas de MoO_{3-x} , em 740 nm, melhoraria a atividade fotoeletrocatalítica dos fotoeletrodos de $\text{MoO}_{3-x}/\text{WO}_3$. Nesse experimento, as potências dos LEDs foram reduzidas para 25 mW/cm^{-2} para que o total da potência incidida fosse de 50 mW cm^{-1} . Como pode ser observado na FIGURA 3.32b, a tendência de atividade dos fotoeletrodos continuou sendo o mesmo que o observado para o experimento onde se usou apenas o LED 427 nm, conforme TABELA 3.4. Porém, as densidades de fotocorrentes de todos os

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

filmes, incluindo WO_3 puro, diminuíram em aproximadamente 40%. Em razão da incapacidade do WO_3 puro em absorver fótons de comprimento de onda de 740 nm devido ao seu elevado E_g (2,65 eV), esperava-se que sua fotocorrente caísse pela metade. A diminuição de apenas 40% da fotocorrente de WO_3 puro, ao invés de 50% como esperado, poder ser atribuído ao mal posicionamento do LED 427 nm nesse experimento.

Considerando que os “hot” elétrons gerados no MoO_{3-x} pelo efeito de LSPR pudessem ser aproveitados na RDO, esperava-se que as fotocorrente dos filmes de $\text{MoO}_{3-x}/\text{WO}_3$ fossem superiores a 50% do valor obtido usando apenas o LED 427 nm. Porém, o que se viu foi uma diminuição da fotocorrente na mesma proporção que o observado para o filme de WO_3 puro, indicando que o efeito plasmônico de MoO_{3-x} não gerou qualquer benefício na atividade desses filmes. Seguindo esse raciocínio, um experimento fotoeletroquímico usando apenas o LED de 740 nm também foi realizado. Como pode ser observado na FIGURA 3.32c, não houve o aparecimento de uma mínima fotocorrente para todos os filmes analisados. A impossibilidade de injeção dos “hot” elétrons do MoO_{3-x} gerados em 740 nm na banda de condução do WO_3 , devido a impedimentos energéticos, pode ser a razão pela qual não se observa aumento da atividade dos filmes $\text{MoO}_{3-x}/\text{WO}_3$.

TABELA 3.4. Densidades de fotocorrente medidas no potencial de 1.23 V_{ERH} para os filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ com diferentes LEDs.

Amostras	j (mA cm ⁻²)	
	LED 425 nm	LED 427+740 nm
WO_3	1,82	1,05
$\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 1C	2,08	1,26
$\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 2C	2,40	1,46
$\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C	3,18	1,83

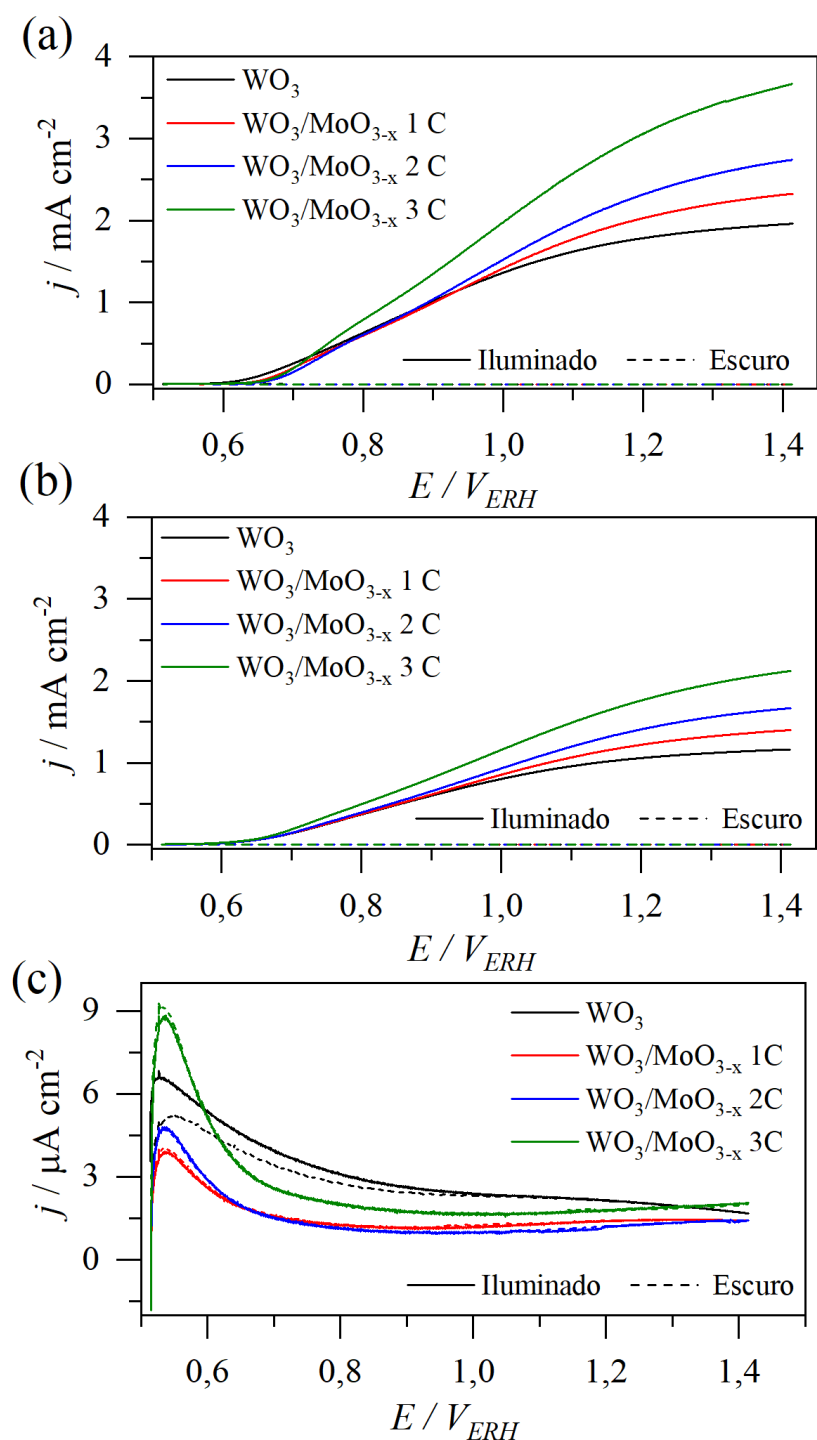


FIGURA 3.32 – Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} dos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ sob iluminação e no escuro com fonte de iluminação sendo (a) LED de 427 nm, (b) LEDs de 427 nm + 740 nm e (c) LED de 740 nm. Experimentos realizados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência de conversão de fóton incidente a corrente (IPCE, do inglês *Incident Photon-to-Current Efficiency*) é um importante parâmetro para avaliar a eficiência de conversão do fluxo de fótons incidentes a fotocorrente, em função do comprimento de onda da fonte de iluminação. O IPCE pode ser calculado a partir da EQUAÇÃO 3.18:^{14,166}

$$IPCE\% = \frac{|j \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}| \times 1239,8 \text{ (V} \times \text{nm)}}{P_{mono} \text{ (mW cm}^{-2}\text{)} \times \lambda \text{ (nm)}} \quad (3.18)$$

onde j é a densidade de fotocorrente medida, 1239,8 é o valor resultante da multiplicação da constante de Planck (h) pela velocidade da luz (c), P_{mono} é a potência da luz incidente, e λ é o comprimento de onda da luz incidente (nm). O gráfico de IPCE foi produzido ponto a ponto a partir de uma fonte de luz monocromática, e pode ser visualizada na FIGURA 3.33a. Como pode ser observado, respostas de IPCE superiores foram adquiridas para o filme WO_3/MoO_{3-x} 3C, com um valor de aproximadamente 79% em 410 nm. Coincidentemente na região entre 420 e 430 nm, comprimento de onda do LED usado nas medidas de VL, houve a maior diferença de IPCE entre os filmes os filmes analisados. Enquanto 48% dos fótons foram convertidos a fotocorrente para WO_3/MoO_{3-x} , apenas 12,5% destes foram convertidos pelo filme de WO_3 . Esta melhoria notável no desempenho pode estar relacionada ao transporte de carga interfacial aprimorado e a separação mais eficiente dos pares elétron-buraco.¹⁹²

A estabilidade, um fator muito importantes na fotoeletrocatalise, também foi avaliada para os filmes de WO_3 puro e WO_3/MoO_{3-x} 3C, conforme mostrado na FIGURA 3.33b. Para isso, os fotoeletrodos foram polarizados em 1,1 V_{ERH} por 30 min, com o LED de comprimento de onda de 427 nm como fonte de luz. Ambos os fotoanodo exibiram uma boa estabilidade durante 30 min

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

de teste e nenhuma corrente considerável foi observada no escuro. A retenção da fotocorrente inicial foi determinada aplicando a EQUAÇÃO 3.19:

$$\text{Retenção} = \left(\frac{j_f}{j_i} \right) \times 100\% \quad (3.19)$$

onde j_i e j_f são as densidades de fotocorrentes no início e no final do teste de estabilidade, respectivamente. O filme de $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C foi o que apresentou maior retenção inicial de fotocorrente sendo 89,7% da sua densidade de fotocorrente preservada após 30 min de reação, enquanto o WO_3 puro apresentou apenas 76,5%, indicando que além do aumento da atividade fotoeletrocatalítica, o MoO_{3-x} também melhorou a estabilidade do WO_3 .

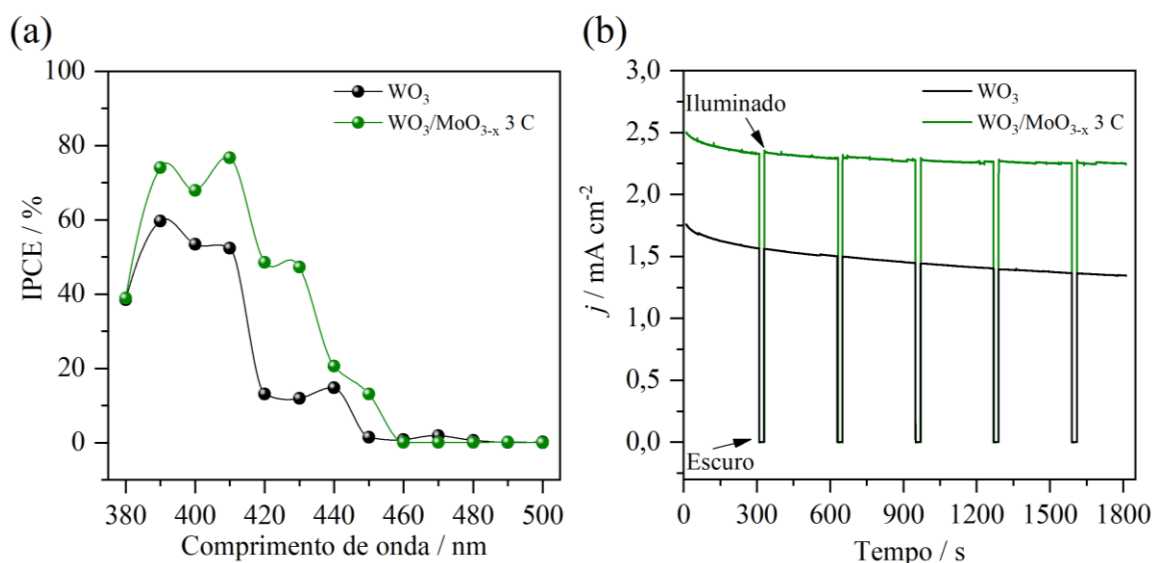


FIGURA 3.33 – (a) Eficiências IPCE e (b) ensaio de estabilidade (cronoamperometria) em 1,1 V_{ERH} para os filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ 3C. Experimentos realizados em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

Buscando um melhor entendimento do funcionamento da junção $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ e o porquê desse material apresentar um melhor desempenho fotoeletroquímico para a RDO quando comparado com WO_3 , determinou-se a

estrutura de bandas para os filmes WO_3 e MoO_{3-x} . Para isso, as capacitâncias da região de carga espacial (C_{CE}) foram obtidas por EIE, e gráficos de Mott-Schottky (M-S) foram construído fazendo C_{CE} vs. o potencial aplicado. O potencial de banda plana (E_{bp}), que para um semiconductor do tipo n pode ser considerado igual ao potencial da borda da banda de condução (E_{BC}),¹⁵¹ e está relacionado à C_{CE} como mostra a EQUAÇÃO 3.5.

Os gráficos de M-S para os filmes de WO_3 e MoO_{3-x} podem ser observados nas FIGURAS 3.34a e 3.34b, respectivamente. As inclinações positivas nas regiões lineares dos gráficos de M-S, confirmam a condutividade do tipo n para esses fotoeletrodos.^{108,111} O valor de E_{bp} encontrado para WO_3 foi de 0,43 V_{ERH} , e está próximo dos valores da literatura.¹⁹³ Já para MoO_{3-x} , o valor de E_{bp} foi de 0,15 V_{ERH} , e também está bem próximos de resultados da literatura.¹⁹⁴

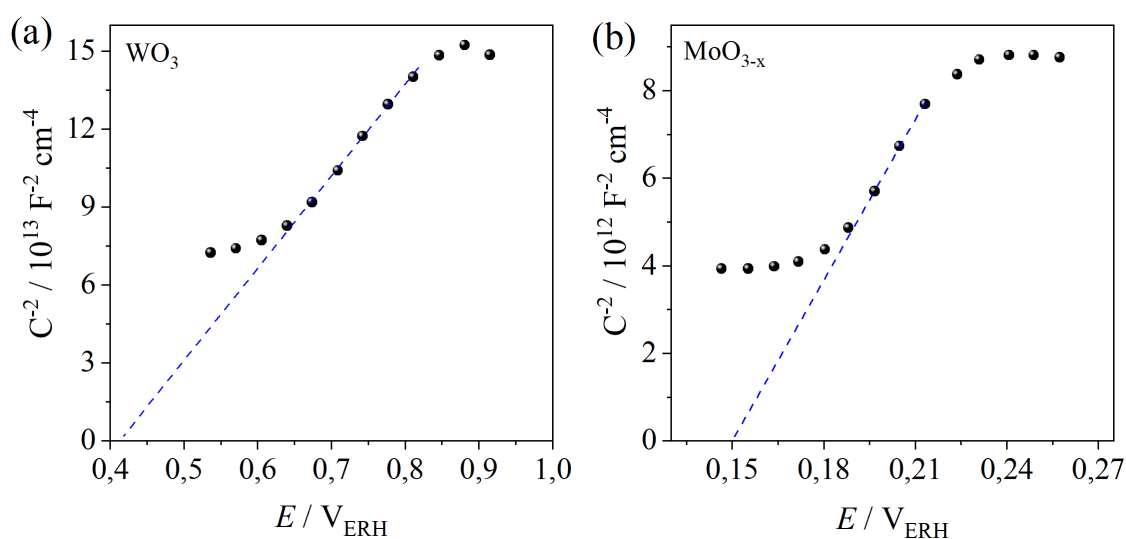


FIGURA 3.34 – Gráficos de Mott-Schottky no escuro para (a) WO_3 e (b) MoO_{3-x} em solução de H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Em posse dos valores de E_{bp} , as energias mínimas das bandas de condução ($EMBC$) foram determinadas a partir da EQUAÇÃO 3.7 e as energias máximas das bandas de valência ($EMBV$) foram determinadas a partir da E_g para

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

WO_3 e MoO_{3-x} pela EQUAÇÃO 3.7. A TABELA 3.1 apresenta os valores de E_g , E_{bp} , $EMBV$ e $EMBC$ para ambos os materiais.

TABELA 3.5 – Valores de E_g óptico, E_{bp} , $EMBV$ e $EMBC$ para os filmes de WO_3 e MoO_{3-x}

Amostra	E_g (eV) ^a	E_{bp} (V _{ERH})	$EMBV$ (eV)	$EMBC$ (eV)
WO_3	2,65	0,43	-7,52	-4,87
MoO_{3-x}	2,90	0,15	-7,49	-4,59

^aEstimados por espectroscopia de UV-vis

A partir dos valores $EMBV$ e $EMBC$ para WO_3 e MoO_{3-x} , um diagrama de bandas para o filme $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ foi esquematizado e está apresentado FIGURA 3.35. Como pode ser observado, os valores $EMBV$ e $EMBC$ para WO_3 e MoO_{3-x} sugerem a formação de uma heterojunção n-n tipo II que implica numa melhor separação de cargas.^{31,166} Observa-se também que as posições das BC e BV dos dois semicondutores formam uma cascata de potenciais que potencializa o escoamento dos portadores de cargas fotogerados. Além disso, estudos mostram que o MoO_{3-x} possui boa atividade eletrocatalítica para a RDO, podendo também atuar como um cocatalisador.^{195,196} Por essas razões, a heterojunção $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ apresentou uma melhor atividade fotoeletrocatalítica em comparação com WO_3 puro.

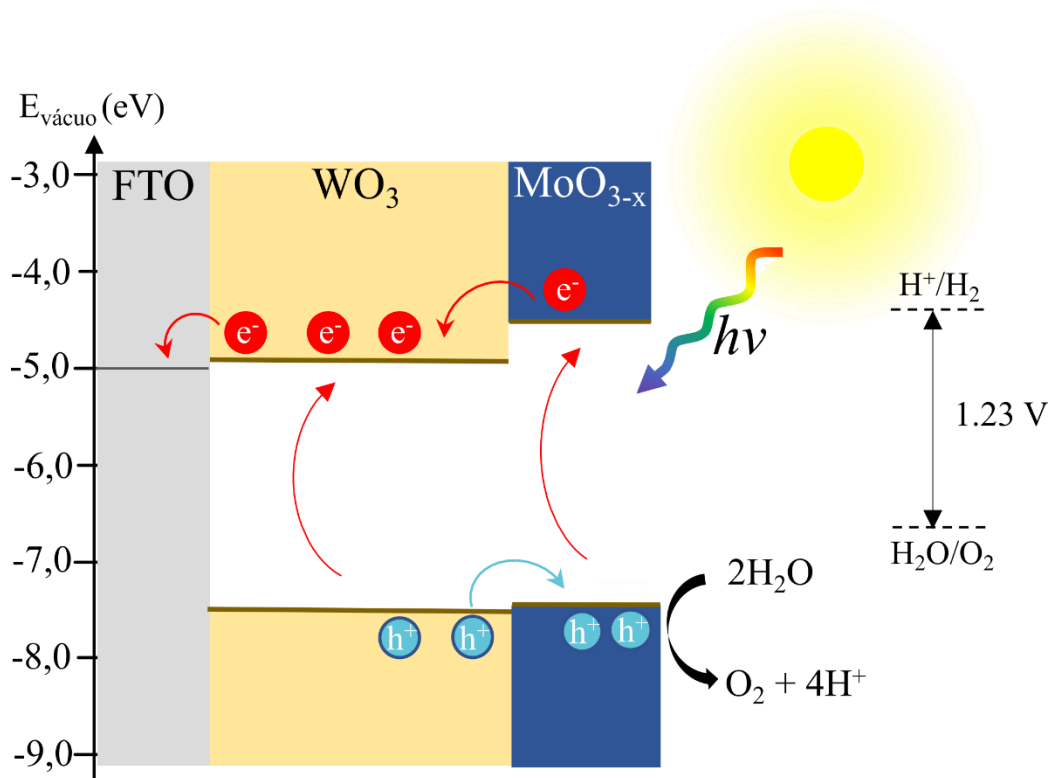


FIGURA 3.35 – Diagrama de bandas do filme de FTO/ $\text{WO}_3/\text{MoO}_{3-x}$ construído a partir dos valores de $EMBV$, $EMBC$ e E_g .

4. CONCLUSÕES

Nesta tese foram apresentados e discutidos os principais resultados experimentais de síntese e aplicação de três diferentes fotoeletrodos para a reação da quebra da molécula da água.

No primeiro sistema discutido, uma camada de óxidos mistos de níquel (NiO_x) foi estudado como cocatalisador e camada protetiva para filmes finos de CuO aplicados na RDH. Concluiu-se que embora as posições das bandas de condução de CuO e NiO_x , estimadas pela refletância difusa UV-Vis e as medições de Mott-Schottky, não tenham levado a um arranjo de banda adequado, a formação de uma fina camada de NiO_x em CuO foi benéfica para a atividade e estabilidade deste fotoeletrodo. Porém, defeitos morfológicos no filme de CuO causados pela eletrodeposição de NiO_x podem ter diminuído a atividade do material. O melhor filme de CuO/NiO_x exibiu uma densidade de fotocorrente de $-1,02 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0 V vs. RHE , que foi maior em comparação com CuO ($-0,92 \text{ mA cm}^{-2}$). A partir de medidas de transiente de fotocorrente foi mostrado que NiO_x aumentou o tempo de vida dos pares elétron-buraco fotogerados (τ) em CuO . O aumento dos valores de τ para os filmes de CuO/NiO_x foi relacionado ao efeito cocatalítico desempenhado por de NiO_x , que acelera a transferência de carga na interface fotocátodo/solução e inibe a recombinação de parte dos elétrons transferidos.

No segundo sistema, filmes nanoestruturas de CuO foram funcionalizados com $n\text{-Cu}_2\text{O}$. O $n\text{-Cu}_2\text{O}$ possui bandas de condução e valência adequadas para uma heterojunção p-n com CuO , o que promoveu a redução da recombinação e aumenta o tempo de vida dos portadores de carga. O fotocátodo $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ foi preparado por processos eletroquímicos como eletrodeposição e anodização. As micrografias eletrônicas de varredura mostraram que os filmes de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ tinham uma estrutura de nanofios decorada com partículas poliédricas de Cu_2O . Para melhorar ainda mais a atividade do filme de

CuO/Cu₂O, esse material foi modificado com CuS pelo método SILAR. O filme de CuO/Cu₂O/CuS otimizado exibiu uma fotocorrente de $-2,74 \text{ mA cm}^{-2}$ em 0 V_{ERH}, enquanto o filme de CuO teve apenas $-2,11 \text{ mA cm}^{-2}$ no mesmo potencial. Além disso, a eficiência HC-ABPE foi 51% maior para CuO/Cu₂O/CuS em comparação com CuO. De modo geral, concluiu-se que a heterojunção p-n do tipo II formada entre CuO e Cu₂O conduziu a uma melhor separação e uma menor recombinação dos portadores de carga, já a presença de CuS acelerou a transferência eletrônica na interface fotocátodo/solução catalisando o processo de redução da água e a produção de H₂.

No último trabalho discutido, filmes de WO₃ foram sintetizados pelo método de deposição assistida por polímero e funcionalizados com nanofolhas de MoO_{3-x} ricas em defeitos. A imagem de MEV mostrou que as rachaduras presentes no filme de WO₃ foram importantes para fixação das partículas de MoO_{3-x} na superfície, tornando o filme funcionalizado mais estável. A análise XPS mostrou que o melhor filme de WO₃/MoO_{3-x} foi composto por 85,4% W e 14,6% Mo, em porcentagem atômica. Em termos de atividade fotoeletrocatalítica, o melhor filme de WO₃/MoO_{3-x} apresentou uma fotocorrente de $3,18 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo essa fotocorrente 70% maior que a obtida para o filme de WO₃ puro. A estrutura de bandas, construída a partir de Mott-Schottky e a espectroscopia UV-vis, mostrou que a energia das bandas de condução e valência de WO₃ e MoO_{3-x} levaram à formação de uma heterojunção tipo II, promovendo uma melhor separação de cargas. Além disso a cascata de potenciais formado entre as BV e BC dos semicondutores potencializou o escoamento dos portadores de cargas fotogerados. Adicionalmente, estudos mostram que o MoO_{3-x} possui boa atividade eletrocatalítica para a RDO, podendo também atuar como um cocatalisador. Assim, concluiu-se que a melhor atividade e de WO₃/MoO_{3-x} em comparação a WO₃ foi devido à formação da heterojunção tipo II entre esses dois materiais e a possível atividade cocatalítica das nanoestruturas de MoO_{3-x} para RDO.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VEZIROĞLU, T. N.; & ŞAHİN, S. “21st Century’s Energy: Hydrogen Energy System.” *Energy Convers. Manag.*, 49 (7): 1820, 2008.
2. RITCHIE, H. How have the world’s energy sources changed over the last two centuries?. Disponível em <https://ourworldindata.org/global-energy-200-years>. Acessado em 20 de dezembro de 2022.
3. SHAFIEE, S.; & TOPAL, E. “When Will Fossil Fuel Reserves Be Diminished?” *Energy Policy*, 37 (1): 181, 2009.
4. WUEBBLES, D. J.; & JAIN, A. K. “Concerns about Climate Change and the Role of Fossil Fuel Use.” *Fuel Process. Technol.*, 71 (1–3): 99, 2001.
5. RITCHIE, H.; ROSER, M.; & ROSADO, P. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. Disponível em <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>. Acessado em 20 de dezembro de 2022.
6. BALAT, M. “Bioethanol as a Vehicular Fuel: A Critical Review.” *Energy Sources*, 31 (14): 1242, 2009.
7. NUNES, B. N.; PAULA, L. F.; COSTA, Í. A.; MACHADO, A. E. H.; PATERNO, L. G.; & PATROCINIO, A. O. T. “Layer-by-Layer Assembled Photocatalysts for Environmental Remediation and Solar Energy Conversion.” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 32: 1, 2017.
8. PHUAN, Y. W.; ONG, W. J.; CHONG, M. N.; & OCON, J. D. “Prospects of Electrochemically Synthesized Hematite Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting: A Review.” *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.*, 33: 54, 2017.
9. BREEZE, P. “Chapter 13 - Solar Power.” in: *Power Generation Technologies* (3^o ed.). BREEZE, P. (Ed.). Newnes, 2019. p. 293–321.
10. BELYAKOV, N. “Chapter Seventeen - Solar Energy.” IN: *Sustainable Power Generation*. BELYAKOV, N. (Ed.). Academic Press, 2019. p. 417–438.
11. MYERS, D. R.; EMERY, K.; & GUEYMARD, C. “Revising and Validating Spectral Irradiance Reference Standards for Photovoltaic Performance: Preprint.” in: *ASES/ASME Solar Conference*. Nevada, 2002.
12. NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Reference Air Mass 1.5 Spectra. Disponível em: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>. Acessado em 20 de janeiro de 2023.
13. BALLIF, C.; HAUG, F.-J.; BOCCARD, M.; VERLINDEN, P. J.; & HAHN, G. “Status and Perspectives of Crystalline Silicon Photovoltaics in Research and Industry.” *Nat. Rev. Mater.*, 7 (8): 597, 2022.

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

14. CHEN, Z.; DINH, H. N.; & MILLER, E. Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols. New York, Springer, 2013.
15. GIZ. Mapeamento Do Setor de Hidrogênio Brasileiro Panorama Atual e Potenciais Para o Hidrogênio Verde. Brasília, Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit, 2021.
16. OLIVEIRA, R. C. de. Texto Para Discussão: Panorama Do Hidrogênio No Brasil. MESQUITA, A. T. de (Ed.). Brasília, Instituto de Pesquisa Econômica-Ipea, 2022.
17. KAPDAN, I. K.; & KARGI, F. “Bio-Hydrogen Production from Waste Materials.” *Enzyme Microb. Technol.*, 38 (5): 569, 2006.
18. LUO, Z.; MIAO, R.; HUAN, T. D.; MOSA, I. M.; POYRAZ, A. S.; ZHONG, W.; CLOUD, J. E.; KRIZ, D. A.; THANNEERU, S.; HE, J.; ZHANG, Y.; RAMPRASAD, R.; & SUIB, S. L. “Mesoporous MoO-x Material as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reactions.” *Adv. Energy Mater.*, 6 (16): 1600528, 2016.
19. LIU, Y.; YU, Y. X.; & ZHANG, W. De. “Photoelectrochemical Properties of Ni-Doped Fe₂O₃ Thin Films Prepared by Electrodeposition.” *Electrochim. Acta*, 59: 121, 2012.
20. VAN DE KROL, R.; & GRATZEL, M. Photoelectrochemical Hydrogen Production. *Electronic Materials: Science & Technology*, 2012.
21. REN, Y.; ZENG, D.; & ONG, W. J. “Interfacial Engineering of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Metal Sulfide Heterojunction Photocatalysts for Energy Conversion: A Review.” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, 40 (3): 289, 2019.
22. DING, M.; HAN, C.; YUAN, Y.; XU, J.; & YANG, X. “Advances and Promises of 2D MXenes as Cocatalysts for Artificial Photosynthesis.” *Sol. RRL*, 5 (12): 1, 2021.
23. MORIYA, M.; MINEGISHI, T.; KUMAGAI, H.; KATAYAMA, M.; KUBOTA, J.; & DOMEN, K. “Stable Hydrogen Evolution from CdS-Modified CuGaSe₂ Photoelectrode under Visible-Light Irradiation.” *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (10): 3733, 2013.
24. LI, M.; ZHAO, R.; SU, Y.; HU, J.; YANG, Z.; & ZHANG, Y. “Hierarchically CuInS₂ Nanosheet-Constructed Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting.” *Adv. Mater. Interfaces*, 3 (20): 1600494, 2016.
25. BROWN, K. A.; HARRIS, D. F.; WILKER, M. B.; RASMUSSEN, A.; KHADKA, N.; HAMBY, H.; KEABLE, S.; DUKOVIC, G.; PETERS, J. W.; SEEFELDT, L. C.; & KING, P. W. “Light-Driven Dinitrogen Reduction Catalyzed by a CdS:Nitrogenase MoFe Protein Biohybrid.” *Science* (80-.), 352 (6284): 448, 2016.
26. YU, X.; SHAVEL, A.; AN, X.; LUO, Z.; IBÁÑEZ, M.; & CABOT, A.

- “Cu₂ZnSnS₄-Pt and Cu₂ZnSnS₄-Au Heterostructured Nanoparticles for Photocatalytic Water Splitting and Pollutant Degradation.” *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (26): 9236, 2014.
27. WANG, G.; WANG, H.; LING, Y.; TANG, Y.; YANG, X.; FITZMORRIS, R. C.; WANG, C.; ZHANG, J. Z.; & LI, Y. “Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting.” *Nano Lett.*, 11 (7): 3026, 2011.
 28. YANG, X.; WOLCOTT, A.; WANG, G.; SOBO, A.; FITZMORRIS, R. C.; QIAN, F.; ZHANG, J. Z.; & LI, Y. “Nitrogen-Doped ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting 2009.” *Nano Lett.*, : 2, 2009.
 29. LEE, M. G.; & JANG, H. W. “Photoactivities of Nanostructured α -Fe₂O₃ Anodes Prepared by Pulsed Electrodeposition.” *J. Korean Ceram. Soc.*, 53 (4): 400, 2016.
 30. ZHENG, G.; WANG, J.; LIU, H.; MURUGADOSS, V.; ZU, G.; CHE, H.; LAI, C.; LI, H.; DING, T.; GAO, Q.; & GUO, Z. “Tungsten Oxide Nanostructures and Nanocomposites for Photoelectrochemical Water Splitting.” *Nanoscale*, 11 (41): 18968, 2019.
 31. COELHO, D.; GAUDÊNCIO, J. P. R. S.; CARMINATI, S. A.; RIBEIRO, F. W. P.; NOGUEIRA, A. F.; & MASCARO, L. H. “Bi Electrodeposition on WO₃ Photoanode to Improve the Photoactivity of the WO₃/BiVO₄ Heterostructure to Water Splitting.” *Chem. Eng. J.*, 399 (April): 125836, 2020.
 32. NIAN, J. N.; HU, C. C.; & TENG, H. “Electrodeposited P-Type Cu₂O for H₂ evolution from Photoelectrolysis of Water under Visible Light Illumination.” *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (12): 2897, 2008.
 33. ZHANG, Z.; & WANG, P. “Highly Stable Copper Oxide Composite as an Effective Photocathode for Water Splitting via a Facile Electrochemical Synthesis Strategy.” *J. Mater. Chem.*, 22 (6): 2456, 2012.
 34. LI, J.; JIN, X.; LI, R.; ZHAO, Y.; WANG, X.; LIU, X.; & JIAO, H. “Copper Oxide Nanowires for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting.” *Appl. Catal. B Environ.*, 240 (August 2018): 1, 2019.
 35. MASUDY-PANAH, S.; EUGENE, Y. J. K.; KHIAMI, N. D.; KATAL, R.; & GONG, X. “Aluminum-Incorporated p-CuO/n-ZnO Photocathode Coated with Nanocrystal-Engineered TiO₂ Protective Layer for Photoelectrochemical Water Splitting and Hydrogen Generation.” *J. Mater. Chem. A*, 6 (25): 11951, 2018.
 36. DU, J.; LI, F.; WANG, Y.; ZHU, Y.; & SUN, L. “Cu₃P/CuO Core-Shell Nanorod Arrays as High-Performance Electrocatalysts for Water Oxidation.” *ChemElectroChem*, 5 (15): 2064, 2018.
 37. KIM, J.-Y.; LEE, J.-H.; KIM, J.-H.; MIRZAEI, A.; KIM, H. W.; & KIM, S. S. “Realization of H₂S Sensing by Pd-Functionalized Networked CuO

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Nanowires in Self-Heating Mode.” *Sensors Actuators B Chem.*, 299: 126965, 2019.
38. DONG, C.; ZHAO, R.; YAO, L.; RAN, Y.; ZHANG, X.; & WANG, Y. “A Review on WO₃ Based Gas Sensors: Morphology Control and Enhanced Sensing Properties.” *J. Alloys Compd.*, 820: 153194, 2020.
39. ZHANG, Z.; ZHANG, M.; LU, P.; CHEN, Q.; WANG, H.; & LIU, Q. “CuO Nanorods Growth on Folded Cu Foil as Integrated Electrodes with High Areal Capacity for Flexible Li-Ion Batteries.” *J. Alloys Compd.*, 809: 151823, 2019.
40. LI, W.-J.; & FU, Z.-W. “Nanostructured WO₃ Thin Film as a New Anode Material for Lithium-Ion Batteries.” *Appl. Surf. Sci.*, 256 (8): 2447, 2010.
41. LAN, W.; ZHANG, X.; ZHAI, A.; MENG, W.; SHENG, H.; DOU, W.; ZHANG, C. (John); SU, Q.; ZHOU, J.; & XIE, E. “Flexible CuO Nanotube Arrays Composite Electrodes for Wire-Shaped Supercapacitors with Robust Electrochemical Stability.” *Chem. Eng. J.*, 374: 181, 2019.
42. ZHENG, F.; XI, C.; XU, J.; YU, Y.; YANG, W.; HU, P.; LI, Y.; ZHEN, Q.; BASHIR, S.; & LIU, J. L. “Facile Preparation of WO₃ Nano-Fibers with Super Large Aspect Ratio for High Performance Supercapacitor.” *J. Alloys Compd.*, 772: 933, 2019.
43. CHARITH, J.; VASSILIOS, K.; WITHANA, S.; & SUMEDHA, J. “Improved Efficiency of Electrodeposited P-CuO/n-Cu₂O Heterojunction Solar Cell.” *Appl. Phys. Express*, 8 (6): 65503, 2015.
44. ZHENG, H.; TACHIBANA, Y.; & KALANTAR-ZADEH, K. “Dye-Sensitized Solar Cells Based on WO₃.” *Langmuir*, 26 (24): 19148, 2010.
45. SEPTINA, W.; PRABHAKAR, R. R.; WICK, R.; MOEHL, T.; & TILLEY, S. D. “Stabilized Solar Hydrogen Production with CuO/CdS Heterojunction Thin Film Photocathodes.” *Chem. Mater.*, 29 (4): 1735, 2017.
46. MORALES-GUIO, C. G.; TILLEY, S. D.; VRUBEL, H.; GRÄTZEL, M.; & HU, X. “Hydrogen Evolution from a Copper(I) Oxide Photocathode Coated with an Amorphous Molybdenum Sulphide Catalyst.” *Nat. Commun.*, 5 (1): 1, 2014.
47. PARACCHINO, A.; LAPORTE, V.; SIVULA, K.; GRÄTZEL, M.; & THIMSEN, E. “Highly Active Oxide Photocathode for Photoelectrochemical Water Reduction.” *Nat. Mater.*, 10 (6): 456, 2011.
48. HEINEMANN, M.; EIFERT, B.; & HEILIGER, C. “Band Structure and Phase Stability of the Copper Oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃.” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 87 (11): 3, 2013.
49. BELLO, A.; DODOO-ARHIN, D.; MAKGOPA, K.; FABIANE, M.; & MANYALA, N. “Surfactant Assisted Synthesis of Copper Oxide (CuO) Leaf-like Nanostructures for Electrochemical Applications.” *Am. J. Mater. Sci.*, 4 (2): 64, 2014.

50. GUO, X.; DIAO, P.; XU, D.; HUANG, S.; YANG, Y.; JIN, T.; WU, Q.; XIANG, M.; & ZHANG, M. “CuO/Pd Composite Photocathodes for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction.” *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (15): 7686, 2014.
51. KOFFYBERG, F. P.; & BENKO, F. A. “A Photoelectrochemical Determination of the Position of the Conduction and Valence Band Edges of P-Type CuO.” *J. Appl. Phys.*, 53 (2): 1173, 1982.
52. NAKAOKA, K.; UEYAMA, J.; & OGURA, K. “Photoelectrochemical Behavior of Electrodeposited CuO and Cu₂O Thin Films on Conducting Substrates.” *J. Electrochem. Soc.*, 151 (10): C661, 2004.
53. JIANG, T.; XIE, T.; YANG, W.; FAN, H.; & WANG, D. “Photoinduced Charge Transfer Process in P-Cu₂O/n-Cu₂O Homojunction Film and Its Photoelectric Gas-Sensing Properties.” *J. Colloid Interface Sci.*, 405: 242, 2013.
54. HSU, Y. K.; YU, C. H.; CHEN, Y. C.; & LIN, Y. G. “Synthesis of Novel Cu₂O Micro/Nanostructural Photocathode for Solar Water Splitting.” *Electrochim. Acta*, 105: 62, 2013.
55. YANG, Y.; XU, D.; WU, Q.; & DIAO, P. “Cu₂O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction.” *Sci. Rep.*, 6 (July): 1, 2016.
56. LONG, M. ce; BERANEK, R.; CAI, W. min; & KISCH, H. “Hybrid Semiconductor Electrodes for Light-Driven Photoelectrochemical Switches.” *Electrochim. Acta*, 53 (14): 4621, 2008.
57. MASUDY-PANAH, S.; SIAVASH MOAKHAR, R.; CHUA, C. S.; TAN, H. R.; WONG, T. I.; CHI, D.; & DALAPATI, G. K. “Nanocrystal Engineering of Sputter-Grown CuO Photocathode for Visible-Light-Driven Electrochemical Water Splitting.” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2): 1206, 2016.
58. LIM, Y.-F.; CHUA, C. S.; LEE, C. J. J.; & CHI, D. “Sol–Gel Deposited Cu₂O and CuO Thin Films for Photocatalytic Water Splitting.” *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 16: 25928, 2014.
59. DUBALE, A. A.; TAMIRAT, A. G.; CHEN, H. M.; BERHE, T. A.; PAN, C. J.; SU, W. N.; & HWANG, B. J. “A Highly Stable CuS and CuS-Pt Modified Cu₂O/CuO Heterostructure as an Efficient Photocathode for the Hydrogen Evolution Reaction.” *J. Mater. Chem. A*, 4 (6): 2205, 2016.
60. JEONG, D.; JO, W.; JEONG, J.; KIM, T.; HAN, S.; SON, M. K.; & JUNG, H. “Characterization of Cu₂O/CuO Heterostructure Photocathode by Tailoring CuO Thickness for Photoelectrochemical Water Splitting.” *RSC Adv.*, 12 (5): 2632, 2022.
61. MAHMOOD, A.; TEZCAN, F.; & KARDAŞ, G. “Photoelectrochemical Characteristics of CuO Films with Different Electrodeposition Time.” *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (36): 23268, 2017.

62. LIN, C.-Y.; LAI, Y.-H.; MERSCH, D.; & REISNER, E. “Cu₂O|NiO_x Nanocomposite as an Inexpensive Photocathode in Photoelectrochemical Water Splitting.” *Chem. Sci.*, 3 (12): 3482, 2012.
63. LIU, C.; MENG, F.; ZHANG, L.; ZHANG, D.; WEI, S.; QI, K.; FAN, J.; ZHANG, H.; & CUI, X. “CuO/ZnO Heterojunction Nanoarrays for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation.” *Appl. Surf. Sci.*, 469 (November 2018): 276, 2019.
64. KARGAR, A.; JING, Y.; KIM, S. J.; RILEY, C. T.; PAN, X.; & WANG, D. “ZnO/CuO Heterojunction Branched Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation.” *ACS Nano*, 7 (12): 11112, 2013.
65. MASUDY-PANAH, S.; EUGENE, Y. J. K.; KHIAVI, N. D.; KATAL, R.; & GONG, X. “Aluminum-Incorporated p-CuO/n-ZnO Photocathode Coated with Nanocrystal-Engineered TiO₂ Protective Layer for Photoelectrochemical Water Splitting and Hydrogen Generation.” *J. Mater. Chem. A*, 6 (25): 11951, 2018.
66. KIM, D. S.; KIM, Y. B.; JUNG, S. H.; DESHPANDE, N. G.; CHOI, J. H.; LEE, H. S.; & CHO, H. K. “Atomically Tunable Photo-Assisted Electrochemical Oxidation Process Design for the Decoration of Ultimate-Thin CuO on Cu₂O Photocathodes and Their Enhanced Photoelectrochemical Performances.” *J. Mater. Chem. A*, 8 (41): 21744, 2020.
67. DAI, P.; LI, W.; XIE, J.; HE, Y.; THORNE, J.; MCMAHON, G.; ZHAN, J.; & WANG, D. “Forming Buried Junctions to Enhance the Photovoltage Generated by Cuprous Oxide in Aqueous Solutions.” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 53 (49): 13493, 2014.
68. PANZERI, G.; CRISTINA, M.; JAGADEESH, M. S.; BUSSETTI, G.; & MAGAGNIN, L. “Modification of Large Area Cu₂O/CuO Photocathode with CuS Non-Noble Catalyst for Improved Photocurrent and Stability.” *Sci. Rep.*, 10 (1): 1, 2020.
69. WANG, T.; WEI, Y.; CHANG, X.; LI, C.; LI, A.; LIU, S.; ZHANG, J.; & GONG, J. “Homogeneous Cu₂O P-n Junction Photocathodes for Solar Water Splitting.” *Appl. Catal. B Environ.*, 226 (December 2017): 31, 2018.
70. WIJESUNDERA, R. P. “Fabrication of the CuO/Cu₂O Heterojunction Using an Electrodeposition Technique for Solar Cell Applications.” *Semicond. Sci. Technol.*, 25 (4)2010.
71. WIJESUNDERA, R. P.; HIDAKA, M.; KOGA, K.; HOI, J. Y.; & SUNG, N. E. “Structural and Electronic Properties of Electrodeposited Heterojunction of CuO/Cu₂O.” *Ceram. - Silikaty*, 54 (1): 19, 2010.
72. MOEHL, T.; SUH, J.; SÉVERY, L.; WICK-JOLIAT, R.; & TILLEY, S. D. “Investigation of (Leaky) ALD TiO₂ Protection Layers for Water-Splitting Photoelectrodes.” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (50): 43614,

- 2017.
73. AZEVEDO, J.; TILLEY, S. D.; SCHREIER, M.; STEFIK, M.; SOUSA, C.; ARAÚJO, J. P.; MENDES, A.; GRÄTZEL, M.; & MAYER, M. T. “Tin Oxide as Stable Protective Layer for Composite Cuprous Oxide Water-Splitting Photocathodes.” *Nano Energy*, 24: 10, 2016.
 74. SHAISLAMOV, U.; KRISHNAMOORTHY, K.; KIM, S. J.; CHUN, W.; & LEE, H. J. “Facile Fabrication and Photoelectrochemical Properties of a CuO Nanorod Photocathode with a ZnO Nanobranched Protective Layer.” *RSC Adv.*, 6 (105): 103049, 2016.
 75. ROVELLI, L.; TILLEY, S. D.; & SIVULA, K. “Optimization and Stabilization of Electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ Photocathodes for Solar Water Reduction.” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (16): 8018, 2013.
 76. DAS, C.; ANANTHOJU, B.; DHARA, A. K.; ASLAM, M.; SARKAR, S. K.; & BALASUBRAMANIAM, K. R. “Electron-Selective TiO₂/CVD-Graphene Layers for Photocorrosion Inhibition in Cu₂O Photocathodes.” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4: 1700271, 2017.
 77. WU, F.; CAO, F.; LIU, Q.; LU, H.; & LI, L. “Enhancing Photoelectrochemical Activity with Three-Dimensional p-CuO/n-ZnO Junction Photocathodes.” *Sci. China Mater.*, 59 (10): 825, 2016.
 78. PARACCHINO, A.; MATHEWS, N.; HISATOMI, T.; STEFIK, M.; TILLEY, S. D.; & GRÄTZEL, M. “Ultrathin Films on Copper(i) Oxide Water Splitting Photocathodes: A Study on Performance and Stability.” *Energy Environ. Sci.*, 5 (9): 8673, 2012.
 79. RAN, J.; ZHANG, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; & QIAO, S. Z. “Earth-Abundant Cocatalysts for Semiconductor-Based Photocatalytic Water Splitting.” *Chem. Soc. Rev.*, 43 (22): 7787, 2014.
 80. WEI, Y.; CHANG, X.; WANG, T.; LI, C.; & GONG, J. “A Low-Cost NiO Hole Transfer Layer for Ohmic Back Contact to Cu₂O for Photoelectrochemical Water Splitting.” *Small*, 13 (39): 1, 2017.
 81. LUO, J.; STEIER, L.; SON, M. K.; SCHREIER, M.; MAYER, M. T.; & GRÄTZEL, M. “Cu₂O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting.” *Nano Lett.*, 16 (3): 1848, 2016.
 82. HAO, Z.; GUO, Z.; RUAN, M.; YA, J.; YANG, Y.; WU, X.; & LIU, Z. “Multifunctional WO₃/NiCo₂O₄ Heterojunction with Extensively Exposed Bimetallic Ni/Co Redox Reaction Sites for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting.” *ChemCatChem*, 13 (1): 271, 2021.
 83. CHE, Q.; LI, Q.; TAN, Y.; CHEN, X.; XU, X.; & CHEN, Y. “One-Step Controllable Synthesis of Amorphous (Ni-Fe)_x/NiFe(OH)_y Hollow Microtube/Sphere Films as Superior Bifunctional Electrocatalysts for Quasi-Industrial Water Splitting at Large-Current-Density.” *Appl. Catal. B Environ.*, 246 (2): 337, 2019.
 84. LEE, S. A.; LEE, T. H.; KIM, C.; LEE, M. G.; CHOI, M. J.; PARK, H.;

- CHOI, S.; OH, J.; & JANG, H. W. “Tailored NiOx/Ni Cocatalysts on Silicon for Highly Efficient Water Splitting Photoanodes via Pulsed Electrodeposition.” *ACS Catal.*, 8 (8): 7261, 2018.
85. JIAN, J.; KUMAR, R.; & SUN, J. “Cu₂O/ZnO p-n Junction Decorated with NiOx as a Protective Layer and Cocatalyst for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting.” *ACS Appl. Energy Mater.*, 3 (11): 10408, 2020.
86. UKOBA, K. O.; ELOKA-EBOKA, A. C.; & INAMBAO, F. L. “Review of Nanostructured NiO Thin Film Deposition Using the Spray Pyrolysis Technique.” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 82 (November 2017): 2900, 2018.
87. SHI, W.; ZHANG, X.; LI, S.; ZHANG, B.; WANG, M.; & SHEN, Y. “Carbon Coated Cu₂O Nanowires for Photo-Electrochemical Water Splitting with Enhanced Activity.” *Appl. Surf. Sci.*, 358: 404, 2015.
88. LUO, J.; STEIER, L.; SON, M. K.; SCHREIER, M.; MAYER, M. T.; & GRÄTZEL, M. “Cu₂O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting.” *Nano Lett.*, 16 (3): 1848, 2016.
89. WU, X.; BAI, H.; ZHANG, J.; CHEN, F.; & SHI, G. “Copper Hydroxide Nanoneedle and Nanotube Arrays Fabricated by Anodization of Copper.” *J. Phys. Chem. B*, 109 (48): 22836, 2005.
90. ZHAO, X.; WANG, P.; YAN, Z.; & REN, N. “Ag Nanoparticles Decorated CuO Nanowire Arrays for Efficient Plasmon Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting.” *Chem. Phys. Lett.*, 609: 59, 2014.
91. SZILÁGYI, I. M.; FÓRIZS, B.; ROSSELER, O.; SZEGEDI, Á.; NÉMETH, P.; KIRÁLY, P.; TÁRKÁNYI, G.; VAJNA, B.; VARGA-JOSEPOVITS, K.; LÁSZLÓ, K.; TÓTH, A. L.; BARANYAI, P.; & LESKELÄ, M. “WO₃ Photocatalysts: Influence of Structure and Composition.” *J. Catal.*, 294: 119, 2012.
92. COSTA, M. B.; DE ARAÚJO, M. A.; DE LIMA TINOCO, M. V.; DE BRITO, J. F.; & MASCARO, L. H. “Current Trending and beyond for Solar-Driven Water Splitting Reaction on WO₃ Photoanodes.” *J. Energy Chem.*, 73: 88, 2022.
93. COSTA, M. B.; DE ARAÚJO, M. A.; TINOCO, M. V. d. L.; BRITO, J. F. d.; & MASCARO, L. H. “Current Trending and beyond for Solar-Driven Water Splitting Reaction on WO₃ Photoanodes.” *J. Energy Chem.*, 73: 88, 2022.
94. JELINSKA, A.; BIENKOWSKI, K.; JADWISZCZAK, M.; PISAREK, M.; STRAWSKI, M.; KURZYDŁOWSKI, D.; SOLARSKA, R.; & AUGUSTYNSKI, J. “Enhanced Photocatalytic Water Splitting on Very Thin WO₃ Films Activated by High-Temperature Annealing.” *ACS Catal.*, 8 (11): 10573, 2018.
95. LEE, W.; KIM, D.; LEE, K.; ROY, P.; & SCHMUKI, P. “Direct Anodic

- Growth of Thick WO₃ Mesosponge Layers and Characterization of Their Photoelectrochemical Response.” *Electrochim. Acta*, 56 (2): 828, 2010.
96. KALAGI, S. S.; DALAVI, D. S.; PAWAR, R. C.; TARWAL, N. L.; MALI, S. S.; & PATIL, P. S. “Polymer Assisted Deposition of Electrochromic Tungsten Oxide Thin Films.” *J. Alloys Compd.*, 493 (1): 335, 2010.
 97. HONG, S. J.; JUN, H.; & LEE, J. S. “Nanocrystalline WO₃ Film with High Photo-Electrochemical Activity Prepared by Polymer-Assisted Direct Deposition.” *Scr. Mater.*, 63 (7): 757, 2010.
 98. SU, J.; FENG, X.; SLOPPY, J. D.; GUO, L.; & GRIMES, C. A. “Vertically Aligned WO₃ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis and Photoelectrochemical Properties.” *Nano Lett.*, 11 (1): 203, 2011.
 99. WANG, Y.; ZHANG, F.; ZHAO, G.; ZHAO, Y.; REN, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, L.; DU, J.; HAN, Y.; & KANG, D. J. “Porous WO₃ Monolith-Based Photoanodes for High-Efficient Photoelectrochemical Water Splitting.” *Ceram. Int.*, 45 (6): 7302, 2019.
 100. JIA, Q. X.; MCCLESKEY, T. M.; BURRELL, A. K.; LIN, Y.; COLLIS, G. E.; WANG, H.; LI, A. D. Q.; & FOLTYN, S. R. “Polymer-Assisted Deposition of Metal-Oxide Films.” *Nat. Mater.*, 3 (8): 529, 2004.
 101. NIU, J.; DAI, Y.; YIN, L.; SHANG, J.; & CRITTENDEN, J. C. “Photocatalytic Reduction of Triclosan on Au-Cu₂O Nanowire Arrays as Plasmonic Photocatalysts under Visible Light Irradiation.” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (26): 17421, 2015.
 102. LIU, Q.; WU, Y.; ZHANG, J.; CHEN, K.; HUANG, C.; CHEN, H.; & QIU, X. “Plasmonic MoO_{3-x} Nanosheets with Tunable Oxygen Vacancies as Efficient Visible Light Responsive Photocatalyst.” *Appl. Surf. Sci.*, 490: 395, 2019.
 103. HSU, S. W.; BRYKS, W.; & TAO, A. R. “Effects of Carrier Density and Shape on the Localized Surface Plasmon Resonances of Cu 2-XS Nanodisks.” *Chem. Mater.*, 24 (19): 3765, 2012.
 104. MO, J.; BARBOSA, E. C. M.; WU, S.; LI, Y.; SUN, Y.; XIANG, W.; LI, T.; PU, S.; ROBERTSON, A.; WU, T. sing; SOO, Y. liang; ALVES, T. V.; CAMARGO, P. H. C.; KUO, W.; & TSANG, S. C. E. “Atomic-Precision Tailoring of Au–Ag Core–Shell Composite Nanoparticles for Direct Electrochemical-Plasmonic Hydrogen Evolution in Water Splitting.” *Adv. Funct. Mater.*, : 2102517, 2021.
 105. KATAL, R.; PANAH, S. M.; SAEEDIKHANI, M.; KOSARI, M.; SHENG, C. C.; LEONG, O. S.; XIAO, G.; & JIANGYONG, H. “Pd-Decorated CuO Thin Film for Photodegradation of Acetaminophen and Triclosan under Visible Light Irradiation.” *Adv. Mater. Interfaces*, 5 (24): 3, 2018.

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

106. ZHANG, X.; CHEN, Y. L.; LIU, R. S.; & TSAI, D. P. “Plasmonic Photocatalysis.” *Reports Prog. Phys.*, 76 (4)2013.
107. PETRYAYEVA, E.; & KRULL, U. J. “Localized Surface Plasmon Resonance: Nanostructures, Bioassays and Biosensing—A Review.” *Anal. Chim. Acta*, 706 (1): 8, 2011.
108. LIU, Y.; CHANG, Y. S.; HSU, Y. J.; HWANG, B. J.; & HSUEH, C. H. “Fabrication of WO₃ Photoanode Decorated with Au Nanoplates and Its Enhanced Photoelectrochemical Properties.” *Electrochim. Acta*, 321: 134674, 2019.
109. LI, Y.; LIU, Z.; GUO, Z.; RUAN, M.; LI, X.; & LIU, Y. “Efficient WO₃ Photoanode Modified by Pt Layer and Plasmonic Ag for Enhanced Charge Separation and Transfer To Promote Photoelectrochemical Performances.” *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, 7 (14): 12582, 2019.
110. CHENG, H.; KAMEGAWA, T.; MORI, K.; & YAMASHITA, H. “Surfactant-Free Nonaqueous Synthesis of Plasmonic Molybdenum Oxide Nanosheets with Enhanced Catalytic Activity for Hydrogen Generation from Ammonia Borane under Visible Light.” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 53 (11): 2910, 2014.
111. WU, H.; LI, X.; CHENG, Y.; XIAO, Y.; LI, R.; WU, Q.; LIN, H.; XU, J.; WANG, G.; LIN, C.; CHEN, X.; & WANG, Y. “Plasmon-Driven N₂ Photofixation in Pure Water over MoO_{3-x} Nanosheets under Visible to NIR Excitation.” *J. Mater. Chem. A*, 8 (5): 2827, 2020.
112. HUANG, Q.; HU, S.; ZHUANG, J.; & WANG, X. “MoO_{3-x}-Based Hybrids with Tunable Localized Surface Plasmon Resonances: Chemical Oxidation Driving Transformation from Ultrathin Nanosheets to Nanotubes.” *Chem. - A Eur. J.*, 18 (48): 15283, 2012.
113. GOLDEN, T. D.; SHUMSKY, M. G.; ZHOU, Y.; VANDERWERF, R. A.; VAN LEEUWEN, R. A.; & SWITZER, J. A. “Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films.” *Chem. Mater.*, 8 (10): 2499, 1996.
114. JAGADALE, A. D.; KUMBHAR, V. S.; DHAWALE, D. S.; & LOKHANDE, C. D. “Potentiodynamically Deposited Nickel Oxide (NiO) Nanoflakes for Pseudocapacitors.” *J. Electroanal. Chem.*, 704 (3): 90, 2013.
115. BALLESTEROS, J. C.; CHAÎNET, E.; OZIL, P.; TREJO, G.; & MEAS, Y. “Initial Stages of the Electrocrystallization of Copper from Non-Cyanide Alkaline Bath Containing Glycine.” *J. Electroanal. Chem.*, 645 (2): 94, 2010.
116. PAN, L.; KIM, J. H.; MAYER, M. T.; SON, M. K.; UMMADISINGU, A.; LEE, J. S.; HAGFELDT, A.; LUO, J.; & GRÄTZEL, M. “Boosting the Performance of Cu₂O Photocathodes for Unassisted Solar Water Splitting Devices.” *Nat. Catal.*, 1 (6): 412, 2018.
117. DAMATO, T. C.; DE OLIVEIRA, C. C. S.; ANDO, R. A.; &

- CAMARGO, P. H. C. “A Facile Approach to TiO₂ Colloidal Spheres Decorated with Au Nanoparticles Displaying Well-Defined Sizes and Uniform Dispersion.” *Langmuir*, 29 (5): 1642, 2013.
118. PU, Y. C.; CHEN, Y. C.; & HSU, Y. J. “Au-Decorated Na_xH₂-XTi₃O₇ Nanobelts Exhibiting Remarkable Photocatalytic Properties under Visible-Light Illumination.” *Appl. Catal. B Environ.*, 97 (3–4): 389, 2010.
119. OJEA-JIMÉNEZ, I.; BASTÚS, N. G.; & PUNTES, V. “Influence of the Sequence of the Reagents Addition in the Citrate-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles.” *J. Phys. Chem. C*, 115 (32): 15752, 2011.
120. MAJOR, G. H.; FERNANDEZ, V.; FAIRLEY, N.; & LINFORD, M. R. “A Detailed View of the Gaussian–Lorentzian Sum and Product Functions and Their Comparison with the Voigt Function.” *Surf. Interface Anal.*, 54 (3): 262, 2022.
121. JANG, W.-L.; LU, Y.-M.; HWANG, W.-S.; & CHEN, W.-C. “Electrical Properties of Li-Doped NiO Films.” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2): 503, 2010.
122. SAYEM RAHMAN, A. S. M.; ISLAM, M. A.; & SHOROWORDI, K. M. “Electrodeposition and Characterization of Copper Oxide Thin Films for Solar Cell Applications.” *Procedia Eng.*, 105: 679, 2015.
123. BASHARAT, F.; RANA, U. A.; SHAHID, M.; & SERWAR, M. “Heat Treatment of Electrodeposited NiO Films for Improved Catalytic Water Oxidation.” *RSC Adv.*, 5 (105): 86713, 2015.
124. WU, M.-S.; HUANG, Y.-A.; & YANG, C.-H. “Capacitive Behavior of Porous Nickel Oxide/Hydroxide Electrodes with Interconnected Nanoflakes Synthesized by Anodic Electrodeposition.” *J. Electrochem. Soc.*, 155 (11): A798, 2008.
125. TOMITA, R.; PU, Z.; KAMEGAWA, T.; ANPO, M.; & HIGASHIMOTO, S. “Photoelectrochemical Properties of Copper Oxide (CuO) Influenced by Work Functions of Conductive Electrodes.” *Res. Chem. Intermed.*, 45 (12): 5947, 2019.
126. XING, H.; LEI, E.; GUO, Z.; ZHAO, D.; LI, X.; & LIU, Z. “Exposing the Photocorrosion Mechanism and Control Strategies of a CuO Photocathode.” *Inorg. Chem. Front.*, 6 (9): 2488, 2019.
127. MASSAROTTI, V.; CAPSONI, D.; BINI, M.; ALTOMARE, A.; & MOLITERNI, A. G. G. “X-Ray Powder Diffraction Ab Initio Structure Solution of Materials from Solid State Synthesis: The Copper Oxide Case.” *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, 213 (5): 259, 1998.
128. BAUR, W. H. “Über Die Verfeinerung Der Kristallstrukturbestimmung Einiger Vertreter Des Rutiltyps: TiO₂, SnO₂, GeO₂ Und MgF₂.” *Acta Crystallogr.*, 9 (6): 515, 1956.
129. KHORSAND ZAK, A.; MAJID, W. H. A.; EBRAHIMIZADEH ABRISHAMI, M.; YOUSEFI, R.; & PARVIZI, R. “Synthesis, Magnetic Properties and X-Ray Analysis of Zn_{0.97}X_{0.03}O Nanoparticles (X = Mn,

- Ni, and Co) Using Scherrer and Size–Strain Plot Methods.” *Solid State Sci.*, 14 (4): 488, 2012.
130. JUMA, A. O.; ARBAB, E. A. A.; MUIVA, C. M.; LEPODISE, L. M.; & MOLA, G. T. “Synthesis and Characterization of CuO-NiO-ZnO Mixed Metal Oxide Nanocomposite.” *J. Alloys Compd.*, 723: 866, 2017.
 131. DOLAI, S.; SARANGI, S. N.; HUSSAIN, S.; BHAR, R.; & PAL, A. K. “Magnetic Properties of Nanocrystalline Nickel Incorporated CuO Thin Films.” *J. Magn. Magn. Mater.*, 479: 59, 2019.
 132. WANG, W.; BAI, C.; & ZHANG, L. “CuO/Graphene Oxide Composite as a Highly Active Catalyst for One-Step Amination of Benzene to Aniline.” *Catal. Commun.*, 125: 1, 2019.
 133. PANDEY, K. K.; & THEAGARAJAN, K. S. “Analysis of Wood Surfaces and Ground Wood by Diffuse Reflectance (DRIFT) and Photoacoustic (PAS) Fourier Transform Infrared Spectroscopic Techniques.” *Holz als Roh - und Werkst.*, 55 (6): 383, 1997.
 134. NOWAK, M.; KAUCH, B.; & SZPERLICH, P. “Determination of Energy Band Gap of Nanocrystalline SbSI Using Diffuse Reflectance Spectroscopy.” *Rev. Sci. Instrum.*, 80 (4): 4, 2009.
 135. LUCAS, F. W. D. S.; LIMA, A. R. F.; & MASCARO, L. H. “Glycerol as Additive in Copper Indium Gallium Diselenide Electrodeposition: Morphological, Structural and Electronic Effects.” *RSC Adv.*, 5 (24): 18295, 2015.
 136. SENOBARI, S.; & NEZAMZADEH-EJHIEH, A. “A Comprehensive Study on the Enhanced Photocatalytic Activity of CuO-NiO Nanoparticles: Designing the Experiments.” *J. Mol. Liq.*, 261: 208, 2018.
 137. LUN, T.-T.; LIU, C.-Q.; WANG, N.; ZHAI, X.-N.; SONG, M.-S.; GE, Q.; ZHANG, X.-Y.; LIU, S.-M.; WANG, H.-L.; JIANG, W.-W.; & DING, W.-Y. “Preparation of Compact CuO Films by Sol-Gel Spin Coating Technique.” *Mater. Lett.*, 257: 126745, 2019.
 138. SEN, B.; KUYULDAR, E.; ŞAVK, A.; CALIMLI, H.; DUMAN, S.; & SEN, F. “Monodisperse Ruthenium–Copper Alloy Nanoparticles Decorated on Reduced Graphene Oxide for Dehydrogenation of DMAB.” *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (21): 10744, 2019.
 139. BIESINGER, M. C. “Advanced Analysis of Copper X-Ray Photoelectron Spectra.” *Surf. Interface Anal.*, 49 (13): 1325, 2017.
 140. BIESINGER, M. C.; LAU, L. W. M.; GERSON, A. R.; & SMART, R. S. C. “Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn.” *Appl. Surf. Sci.*, 257 (3): 887, 2010.
 141. GROSVENOR, A. P.; BIESINGER, M. C.; SMART, R. S. C.; & MCINTYRE, N. S. “New Interpretations of XPS Spectra of Nickel Metal and Oxides.” *Surf. Sci.*, 600 (9): 1771, 2006.

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

142. BIESINGER, M. C.; PAYNE, B. P.; LAU, L. W. M.; GERSON, A.; & SMART, R. S. C. "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Chemical State Quantification of Mixed Nickel Metal, Oxide and Hydroxide Systems." *Surf. Interface Anal.*, 41 (4): 324, 2009.
143. PAYNE, B. P.; BIESINGER, M. C.; & MCINTYRE, N. S. "Use of Oxygen/Nickel Ratios in the XPS Characterisation of Oxide Phases on Nickel Metal and Nickel Alloy Surfaces." *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 185 (5–7): 159, 2012.
144. WEIDLER, N.; SCHUCH, J.; KNAUS, F.; STENNER, P.; HOCH, S.; MALJUSCH, A.; SCHÄFER, R.; KAISER, B.; & JAEGERMANN, W. "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited NiO_x, NiO_x(OH)_y, and CoNiO_x(OH)_y: Influence of the Chemical Composition on the Catalytic Activity for the Oxygen Evolution Reaction." *J. Phys. Chem. C*, 121 (12): 6455, 2017.
145. WAHYUONO, R. A.; DELLITH, A.; SCHMIDT, C.; DELLITH, J.; IGNASZAK, A.; SEYRING, M.; RETTENMAYR, M.; FIZE, J.; ARTERO, V.; CHAVAROT-KERLIDOU, M.; & DIETZEK, B. "Structure of Ni(OH)₂ Intermediates Determines the Efficiency of NiO-Based Photocathodes-a Case Study Using Novel Mesoporous NiO Nanostars." *RSC Adv.*, 9 (67): 39422, 2019.
146. EMIN, S.; ABDI, F. F.; FANETTI, M.; PENG, W.; SMITH, W.; SIVULA, K.; DAM, B.; & VALANT, M. "A Novel Approach for the Preparation of Textured CuO Thin Films from Electrodeposited CuCl and CuBr." *J. Electroanal. Chem.*, 717–718: 243, 2014.
147. CREMADES, A.; & PIQUERAS, J. "Study of Carrier Recombination at Structural Defects in InGaN Films." *Mater. Sci. Eng. B*, 91–92: 341, 2002.
148. HAGFELDT, A.; LINDSTRÖM, H.; SÖDERGREN, S.; & LINDQUIST, S. E. "Photoelectrochemical Studies of Colloidal TiO₂ Films: The Effect of Oxygen Studied by Photocurrent Transients." *J. Electroanal. Chem.*, 381 (1–2): 39, 1995.
149. BELL, N. J.; NG, Y. H.; DU, A.; COSTER, H.; SMITH, S. C.; & AMAL, R. "Understanding the Enhancement in Photoelectrochemical Properties of Photocatalytically Prepared TiO₂-Reduced Graphene Oxide Composite." *J. Phys. Chem. C*, 115 (13): 6004, 2011.
150. ZHANG, H.; & CHENG, C. "Three-Dimensional FTO/TiO₂/BiVO₄ Composite Inverse Opals Photoanode with Excellent Photoelectrochemical Performance." *ACS Energy Lett.*, 2 (4): 813, 2017.
151. MORRISON, S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. New York, Plenum Press, 1980.
152. WANG, Z.; ZHANG, L.; SCHÜLLI, T. U.; BAI, Y.; MONNY, S. A.; DU, A.; & WANG, L. "Identifying Copper Vacancies and Their Role in the CuO Based Photocathode for Water Splitting." *Angew. Chemie*, 131 (49):

- 17768, 2019.
153. HU, Y. S.; KLEIMAN-SHWARSSTEIN, A.; STUCKY, G. D.; & MCFARLAND, E. W. "Improved Photoelectrochemical Performance of Ti-Doped α -Fe₂O₃ Thin Films by Surface Modification with Fluoride." *Chem. Commun.*, No. 19: 2652, 2009.
 154. WANG, P.; XING, J.; HE, Y.; LIU, Y.; YANG, Y.; CHEN, M.; & CAO, D. "Enhancement of Photoelectrochemical Reduction by LaFeO₃ Photocathodes Coated with Electroless Deposited Nickel Boride Catalyst." *Catal. Letters*, 150 (2): 555, 2020.
 155. LE FORMAL, F.; TÉTREAU, N.; CORNUZ, M.; MOEHL, T.; GRÄTZEL, M.; & SIVULA, K. "Passivating Surface States on Water Splitting Hematite Photoanodes with Alumina Overlayers." *Chem. Sci.*, 2 (4): 737, 2011.
 156. NAEEM, R.; EHSAN, M. A.; REHMAN, A.; YAMANI, Z. H.; HAKEEM, A. S.; & MAZHAR, M. "Single Step Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition of P-n Sn(II) Oxide-Ti(IV) Oxide Nanocomposite Thin Film Electrodes for Investigation of Photoelectrochemical Properties." *New J. Chem.*, 42 (7): 5256, 2018.
 157. HELANDER, M. G.; GREINER, M. T.; WANG, Z. B.; TANG, W. M.; & LU, Z. H. "Work Function of Fluorine Doped Tin Oxide." *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 29 (1): 011019, 2011.
 158. YU, J.; HAI, Y.; & CHENG, B. "Enhanced Photocatalytic H₂-Production Activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ Cluster Modification." *J. Phys. Chem. C*, 115 (11): 4953, 2011.
 159. ZHANG, Z.; DUA, R.; ZHANG, L.; ZHU, H.; ZHANG, H.; & WANG, P. "Carbon-Layer-Protected Cuprous Oxide Nanowire Arrays for Efficient Water Reduction." *ACS Nano*, 7 (2): 1709, 2013.
 160. OSWALD, H. R.; RELLER, A.; SCHMALLE, H. W.; & DUBLER, E. "Structure of Copper(II) Hydroxide, Cu(OH)₂." *Acta Crystallogr. Sect. C*, 46 (12): 2279, 1990.
 161. OTTE, H. M. "Lattice Parameter Determinations with an X-Ray Spectrogoniometer by the Debye-Scherrer Method and the Effect of Specimen Condition." *J. Appl. Phys.*, 32 (8): 1536, 1961.
 162. RESTORI, R.; & SCHWARZENBACH, D. "Charge Density in Cuprite, Cu₂O." *Acta Crystallogr. Sect. B*, 42 (3): 201, 1986.
 163. MURUGAN, S.; NIESEN, S.; KAPPLER, J.; KÜSTER, K.; STARKE, U.; & BUCHMEISER, M. R. "Ultra-Stable Cycling of High Capacity Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries Based on Sulfurated Poly(Acrylonitrile)." *Batter. Supercaps*, 4 (10): 1636, 2021.
 164. CHIANG, C. Y.; SHIN, Y.; & EHRMAN, S. "Dopant Effects on Conductivity in Copper Oxide Photoelectrochemical Cells." *Appl. Energy*, 164: 1039, 2016.

165. MEHER, S. R.; LAKSHMANAN, A.; GUPTA, D.; & ALEX, Z. C. “N-Type Doping Feasibility of Cu₂O with In and Al for Cost-Effective Photovoltaics: An Ab Initio Investigation.” *Mater. Today Commun.*, 26 (August 2020): 102015, 2021.
166. JI, J.; SANG, P.; & KIM, J. H. “Improving the Photoelectrochemical Performance of Spin-Coated WO₃/BiVO₄/ZnO Photoanodes by Maximizing Charge Transfer Using an Optimized ZnO Decoration Layer.” *Ceram. Int.*, 47 (18): 26260, 2021.
167. LIU, C.; QIU, Y.; WANG, F.; WANG, K.; LIANG, Q.; & CHEN, Z. “Design of Core–Shell-Structured ZnO/ZnS Hybridized with Graphite-Like C₃N₄ for Highly Efficient Photoelectrochemical Water Splitting.” *Adv. Mater. Interfaces*, 4 (21): 1, 2017.
168. SIVULA, K. “Mott-Schottky Analysis of Photoelectrodes: Sanity Checks Are Needed.” *ACS Energy Lett.*, 6 (7): 2549, 2021.
169. HANKIN, A.; BEDOYA-LORA, F. E.; ALEXANDER, J. C.; REGOUTZ, A.; & KELSALL, G. H. “Flat Band Potential Determination: Avoiding the Pitfalls.” *J. Mater. Chem. A*, 7 (45): 26162, 2019.
170. WANG, L.; & TAO, M. “Fabrication and Characterization of P-n Homojunctions in Cuprous Oxide by Electrochemical Deposition.” *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10 (9): 248, 2007.
171. JI, L.; ZHU, L.; WANG, J.; & CHEN, Z. “Self-Supported CuS Nanowire Array: An Efficient Hydrogen-Evolving Electrode in Neutral Media.” *Electrochim. Acta*, 252: 516, 2017.
172. MAJIMA, H.; AWAKURA, Y.; YAZAKI, T.; & CHIKAMORI, Y. “Acid Dissolution of Cupric Oxide.” *Metall. Trans. B*, 11 (2): 209, 1980.
173. LOWE, J. M.; & CORIDAN, R. H. “Mechanistic Control of a Galvanic Replacement Reaction on Cuprous Oxide.” *Nanoscale Adv.*, 1 (4): 1343, 2019.
174. SILVA, C. G.; JUÁ REZ, R.; MARINO, T.; MOLINARI, R.; & GARCÍA, H. “Influence of Excitation Wavelength (UV or Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen from Water.” *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (3): 595, 2011.
175. MACCHIONE, M. A.; SAMANIEGO, J. E.; MOIRAGHI, R.; PASSARELLI, N.; MACAGNO, V. A.; CORONADO, E. A.; YACAMAN, M. J.; & PÉREZ, M. A. “Gold Decoration of Silica by Decomposition of Aqueous Gold(III) Hydroxide at Low Temperatures.” *RSC Adv.*, 8 (36): 19979, 2018.
176. HUANG, X.; & EL-SAYED, M. A. “Gold Nanoparticles: Optical Properties and Implementations in Cancer Diagnosis and Photothermal Therapy.” *J. Adv. Res.*, 1 (1): 13, 2010.
177. HEZARD, T.; FAJERWERG, K.; EVRARD, D.; COLLIRE, V.; BEHRA,

- P.; & GROS, P. "Gold Nanoparticles Electrodeposited on Glassy Carbon Using Cyclic Voltammetry: Application to Hg(II) Trace Analysis." *J. Electroanal. Chem.*, 664: 46, 2012.
178. WU, J. L.; CHEN, F. C.; HSIAO, Y. S.; CHIEN, F. C.; CHEN, P.; KUO, C. H.; HUANG, M. H.; & HSU, C. S. "Surface Plasmonic Effects of Metallic Nanoparticles on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells." *ACS Nano*, 5 (2): 959, 2011.
179. KWON, J.; CHO, H.; JUNG, J.; LEE, H.; HONG, S.; YEO, J.; HAN, S.; & KO, S. "ZnO/CuO/M (M = Ag, Au) Hierarchical Nanostructure by Successive Photoreduction Process for Solar Hydrogen Generation." *Nanomaterials*, 8 (5): 323, 2018.
180. AGRAWAL, A.; JOHNS, R. W.; & MILLIRON, D. J. "Control of Localized Surface Plasmon Resonances in Metal Oxide Nanocrystals." *Annu. Rev. Mater. Res.*, 47: 1, 2017.
181. MURAU, P. C. "Dissolution of Tungsten by Hydrogen Peroxide." *Anal. Chem.*, 33 (8): 1125, 1961.
182. DICKMAN, M. H.; & POPE, M. T. "Peroxo and Superoxo Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten." *Chem. Rev.*, 94 (3): 569, 1994.
183. CHENG, H.; QIAN, X.; KUWAHARA, Y.; MORI, K.; & YAMASHITA, H. "A Plasmonic Molybdenum Oxide Hybrid with Reversible Tunability for Visible-Light-Enhanced Catalytic Reactions." *Adv. Mater.*, 27 (31): 4616, 2015.
184. DANIEL, M. F.; DESBAT, B.; LASSEGUES, J. C.; GERAND, B.; & FIGLARZ, M. "Infrared and Raman Study of WO₃ Tungsten Trioxides and WO₃·xH₂O Tungsten Trioxide Hydrates." *J. Solid State Chem.*, 67 (2): 235, 1987.
185. LOZANO-ROSAS, R.; LAMAS, D. G.; SÁNCHEZ-OCHOA, F.; COCOLETZI, G. H.; KARTHIK, T. V. K.; & ROBLES-ÁGUILA, M. J. "CO₂ Sensing Properties of WO₃ Powder: Experimental and Theoretical Studies." *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 127 (11): 1, 2021.
186. PATIL, M. K.; GAIKWAD, S. H.; & MUKHERJEE, S. P. "Phase- And Morphology-Controlled Synthesis of Tunable Plasmonic MoO₃-x Nanomaterials for Ultrasensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection." *J. Phys. Chem. C*, 124 (38): 21082, 2020.
187. LIU, Y.; DONG, X.; YUAN, Q.; LIANG, J.; ZHOU, Y.; QU, X.; & DONG, B. "In-Situ Synthesis of WO_{3-x}/MoO_{3-x} Heterojunction with Abundant Oxygen Vacancies for Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂." *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 621 (April): 126582, 2021.
188. ZHANG, F.; HUANG, L.; DING, P.; WANG, C.; WANG, Q.; WANG, H.; LI, Y.; XU, H.; & LI, H. "One-Step Oxygen Vacancy Engineering of WO_{3-x}/2D g-C₃N₄ Heterostructure: Triple Effects for Sustaining

- Photoactivity.” *J. Alloys Compd.*, 795: 426, 2019.
189. BAI, H.; YI, W.; LI, J.; XI, G.; LI, Y.; YANG, H.; & LIU, J. “Direct Growth of Defect-Rich MoO_{3-x} Ultrathin Nanobelts for Efficiently Catalyzed Conversion of Isopropyl Alcohol to Propylene under Visible Light.” *J. Mater. Chem. A*, 4 (5): 1566, 2016.
 190. ZHANG, Y.; YU, X.; LIU, H.; LIAN, X.; SHANG, B.; ZHAN, Y.; FAN, T.; CHEN, Z.; & YI, X. “Controllable Synthesis of the Defect-Enriched MoO_{3-x} Nanosheets as an Effective Visible-Light Photocatalyst for the Degradation of Organic Dyes.” *Environ. Sci. Nano*, 8 (7): 2049, 2021.
 191. LI, Y.; CHEN, X.; ZHANG, M.; ZHU, Y.; REN, W.; MEI, Z.; GU, M.; & PAN, F. “Oxygen Vacancy-Rich MoO_{3-x} Nanobelts for Photocatalytic N₂ Reduction to NH₃ in Pure Water.” *Catal. Sci. Technol.*, 9 (3): 803, 2019.
 192. TANG, H.; TANG, Z.; BRIGHT, J.; LIU, B.; WANG, X.; MENG, G.; & WU, N. “Visible-Light Localized Surface Plasmon Resonance of WO_{3-x} Nanosheets and Its Photocatalysis Driven by Plasmonic Hot Carriers.” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 9 (4): 1500, 2021.
 193. MARDARE, C. C.; & HASSEL, A. W. “Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings.” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, 216 (12): 1, 2019.
 194. HUANG, L.; ZHANG, F.; LI, Y.; WANG, H.; WANG, Q.; WANG, C.; XU, H.; & LI, H. “Chemical Reduction Implanted Oxygen Vacancy on the Surface of 1D MoO_{3-x/g}-C₃N₄ Composite for Boosted LED Light-Driven Photoactivity.” *J. Mater. Sci.*, 54 (7): 5343, 2019.
 195. LIU, Y.; LIU, P.; MEN, Y. L.; LI, Y.; PENG, C.; XI, S.; & PAN, Y. X. “Incorporating MoO₃ Patches into a Ni Oxyhydroxide Nanosheet Boosts the Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction.” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13 (22): 26064, 2021.
 196. ILLATHVALAPPIL, R.; GEORGE, L.; & KURUNGOT, S. “Coexisting Few-Layer Assemblies of NiO and MoO₃ Deposited on Vulcan Carbon as an Efficient and Durable Electrocatalyst for Water Oxidation.” *ACS Appl. Energy Mater.*, 2 (7): 4987, 2019.

APÊNDICE A

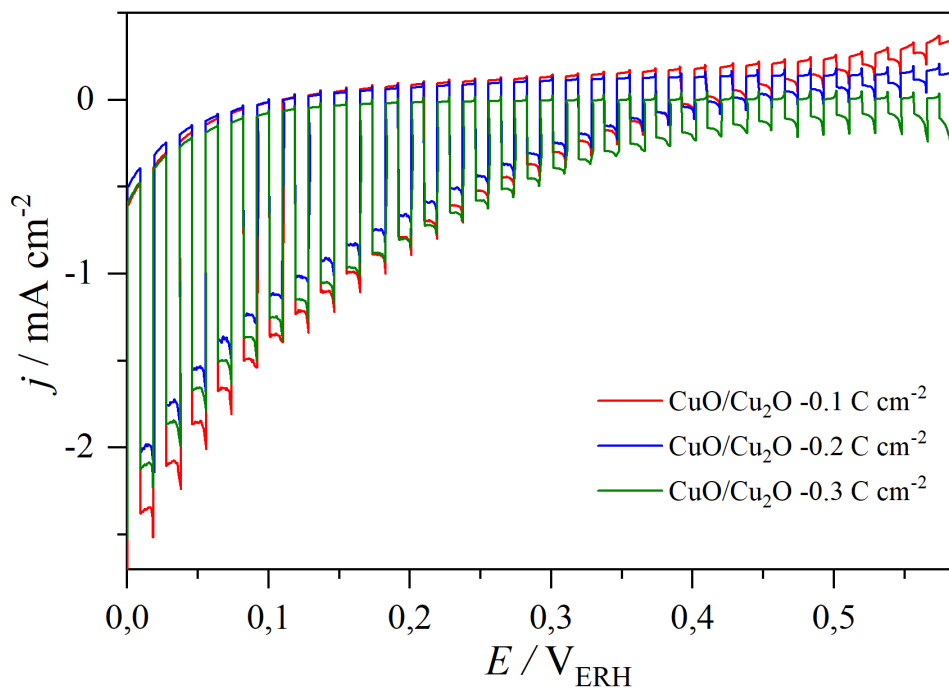


FIGURA A1 – Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm^{-2}) para os filmes de $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ obtidos em diferentes densidades de cargas de deposição de Cu_2O em solução de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6).

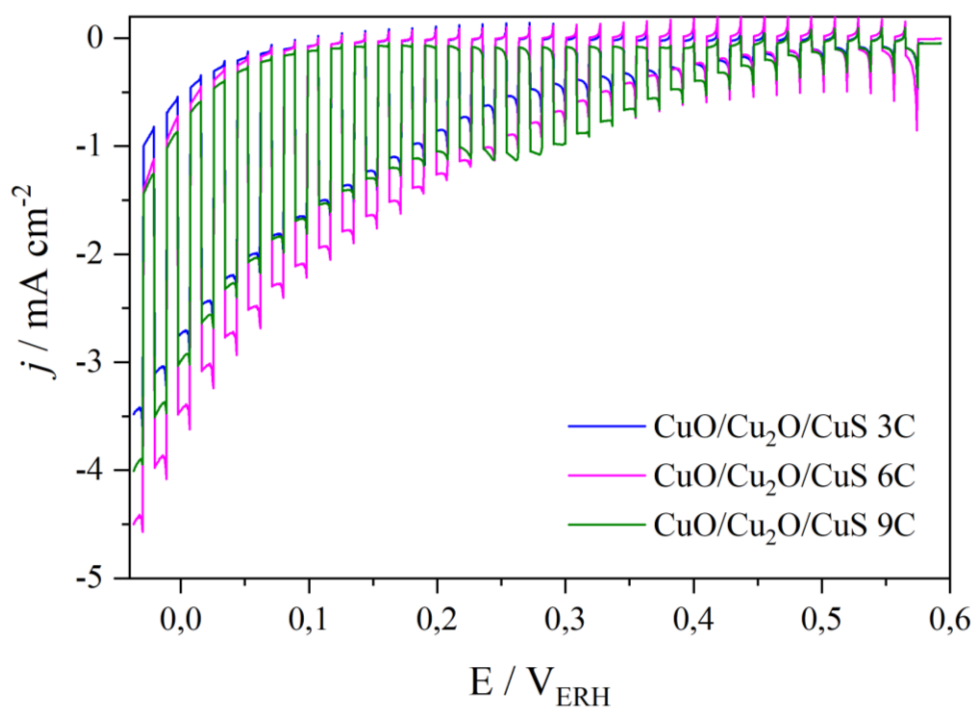


FIGURA A2 – Voltamogramas lineares em 10 mV s^{-1} sob iluminação pulsada 1.5G (100 mW cm^{-2}) para os filmes de CuO/Cu₂O/CuS obtidos com diferentes números de ciclos SILAR em solução de Na₂SO₄ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6).

APÊNDICE B

PERFIL PROFISSIONAL

FORMAÇÃO

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Brasil.

2018 - Presente

Doutorado em ciências, área de concentração físico-química

Orientadora: Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Brasil.

2016-2018

Mestrado, área de concentração físico-química

Orientadora: Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

Universidade Federal do Piauí – UFPI, Brasil.

2011-2015

Graduação em química com atribuições tecnológicas

PUBLICAÇÕES

Artigos científicos publicados

1. LIMA, A. E. B.; ASSIS, M.; RESENDE, A. L. S.; **SANTOS, H. L. S.**; MASCARO, L. H.; LONGO, E.; SANTOS, R. S.; CAVALCANTE, L. S.; & LUZ, G. E. “CuWO₄|MnWO₄ Heterojunction Thin Film with Improved Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties Using Simulated Solar Irradiation.” **J. Solid State Electrochem.**, 26 (4): 997, 2022.
2. BLASKIEVICZ, S. F.; **SANTOS, H. L. S.**; TEIXEIRA, I. F.; BOTT-NETO, J. L.; FERNÁNDEZ, P. S.; & MASCARO, L. H. Nickel-Modified Polymeric Carbon Nitride for Improving TiO₂-Based Photoanode: Photoelectrocatalytic Evaluation and Mechanistical Insights. **Mater. Today Nano.**, 8, 182022, 2022.
3. MEDINA, M.; CORRADINI, P. G.; DE BRITO, J. F.; **SANTOS, H. L. S.**; & MASCARO, L. H. “The Substrate Morphology Effect for Sulfur-Rich Amorphous Molybdenum Sulfide for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction.” **J. Electrochem. Soc.**, 169 (2): 026519, 2022.
4. SALOMAO, A. C.; ARAUJO, M. S.; **SANTOS, H. L. S.**; MEDINA, M.; MASCARO, L. H.; ANDRADE JUNIOR, M. A. S. “Towards Highly Efficient Chalcopyrite Photocathodes for Water Splitting: The Use of Cocatalysts beyond Pt.” **ChemSusChem**, 14 (21): 4671, 2021.

5. **SANTOS, H. L. S.**; CORRADINI, P. G.; MEDINA, M.; & MASCARO, L. H. "Effect of Copper Addition on Cobalt-Molybdenum Electrodeposited Coatings for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Medium." *Int. J. Hydrogen Energy*, 45 (58): 33586, 2020.
6. DIAS, J. A.; ANDRADE, M. A. S.; **SANTOS, H. L. S.**; MORELLI, M. R.; & MASCARO, L. H. "Lanthanum-Based Perovskites for Catalytic Oxygen Evolution Reaction." *ChemElectroChem*, 2020.
7. **SANTOS, H. L. S.**; CORRADINI, P. G.; MEDINA, M.; DIAS, J. A.; & MASCARO, L. H. "NiMo-NiCu Inexpensive Composite with High Activity for Hydrogen Evolution Reaction." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12 (15): 17492, 2020.
8. **SANTOS, H. L. S.**; CORRADINI, P. G.; ANDRADE JR, M. A. S.; & MASCARO, L. H. "CuO/NiOx Thin Film-Based Photocathodes for Photoelectrochemical Water Splitting." *J. Solid State Electrochem.*, 24: 1899, 2020.
9. **SANTOS, H. S. L.**; CORREA, A. A.; GROMBONI, M. F.; & MASCARO, L. H. "Electrodeposition Study of the Cu-Zn-Mo System in Citrate/Sulfate Medium." *Eclética Química J.*, 44 (1SI): 26, 2019.

Artigos Submetidos

1. MEDINA, M.; ARAUJO, M. S.; **SANTOS, H. L. S.**; SALOMAO, A. C.; ANDRADE JUNIOR, M. A. S.; MASCARO, L. H.; Vanquishing CZTSSe deep defects to enhance photoelectrocatalytic water splitting. *Electrochim. Acta*.

Artigos em fase de escrita

1. **SANTOS, H. S.**; MASCARO, L. H. Nanostructured films of p-CuO sensitized with polyhedral n-Cu₂O microparticles as a photocathode for water splitting.
2. **SANTOS, H. S.**; BEZERRA S. L.; MASCARO, L. H.; CAMARGO, P. H. C. Improving the photoelectrochemical performance of WO₃ to OER with defect-rich MoO_{3-x} nanosheets.

Capítulos de livro

1. ANDRADE JUNIOR, M. A. S.; **SANTOS, H. L. S.**; ARAÚJO, M. S.; SALOMÃO, A. C.; MASCARO, L. H.; Solution-Processed Chalcogenide Photovoltaic Thin Films. *In: Ares, A. E. (Ed.) Thin Films*. London, United Kingdom: IntechOpen, 2021. Cap 8.
2. **H.L.S. SANTOS**, J.A. DIAS, M.A.S. ANDRADE JR, L.H. MASCARO, Transition Metal-Based Electrocatalysts for Oxygen-Evolution Reaction beyond Ni, Co, Fe, *In: Materials Research Foundations*, Vol. 59, pp 1-36, 2019.

Patentes

1. DIAS, J. A. ; ANDRADE JUNIOR, M. A. S. ; MORELLI, M. R. ; BRETAS, R. E. S. ; **SANTOS, H. L. S.** ; MASCARO, L. H. ; GIRALDI, T. R. . Composição para filmes finos cerâmicos, processo de obtenção de resina para filmes finos cerâmicos sobre substrato de vidro/FTO e filmes finos cerâmicos sobre substrato de vidro/FTO obtidos. 2019, Brasil.
Número do registro: BR10201902556.
-