

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

**OXIDAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE METANOL,
ETILENO GLICOL E GLICEROL EM CdS, BiVO₄ E
BiVO₄:Zr-Mo:Pt**

Cristian Hessel de Oliveira*

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

Orientador: Elton Sitta

Bolsista CNPq

Bolsista FAPESP

São Carlos

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

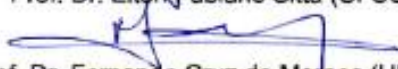
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Cristian Hessel de Oliveira, realizada em 15/12/2023.

Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)


Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes (UFSCar)


Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (UFSCar)


Prof. Dr. Juliana Ferreira de Brito (UNESP)


Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (IQSC/USP)

Dedico esta tese à minha mãe,
Gersonita Hessel (*in memoriam*).
Seu amor, apoio e dedicação me
ensinaram que tudo é possível com
esforço e perseverança. Seus
ensinamentos me guiarão por toda a
minha vida.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Gersonita Hessel que sempre me apoiou nas minhas decisões, deu suporte e acreditou em mim. Eu sou fruto de todo seu esforço em criar os filhos da melhor forma possível.

Ao meu namorado Rafael por todo apoio, amor e afeto durante todos os anos do meu doutoramento.

Ao meu pai Elizeu, e meus irmãos Caio e Marcos por sempre me lembrarem que a família sempre vai estar ali pra te ajudar.

Ao meu orientador professor Dr. Elton Sitta por todo apoio, os ensinamentos, discussões científicas e pela amizade.

À Prof. Dr. Lucia Mascaro e ao Prof. Dr. Ernesto Chaves por todo apoio.

A todos meus amigos do laboratório, especialmente a Kaline, Anelisse, Isabelle, Alessandra, Marina, Lorena, Roger, Lauren, Carlos e Charles.

Aos meus amigos de sempre Cassio, Carlos, Tathiane, Thiago, Diegos, Senger e Fabian.

À banca avaliadora por disponibilizarem de seu tempo para a leitura e discussão do presente trabalho.

À Capes pela bolsa concedida do período de dez./2019 à mar./2022.
À FAPESP pela bolsa concedida no período de abr./2022 à nov./2022, Processo 2022/02300-0. Ao CNPq pela bolsa concedida no período de set./2023 à dez./2023, Processo 141470/2023-2.

LISTA DE ABREVIATURAS

AM 1.5G	Air Mass 1.5G
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CE	Contraeletrodo
CPET	Transferência de prótons e elétrons acoplada
DHA	1,3-dihidroxiacetona
DRX	Difração de raios X
Efb	Potencial de banda plana
Eg	Energia de <i>bandgap</i>
Eon	Potencial onset
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
ET	Transferência de elétron
HMF	Hidroximetilfurfural
LSV	Voltametria de varredura linear
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PBS	Solução de tampão fosfato
PEC	Célula fotoeletroquímica
PT	Transferência de prótons e elétrons acoplada
RE	Eletrodo de referência
ROA	Reação de oxidação da água
ROEG	Reação de oxidação do etileno glicol
ROG	Reação de oxidação do glicerol
ROM	Reação de oxidação do metanol
ROS	Reação de oxidação do ânion sulfito
STH	Taxa de conversão solar para hidrogênio
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
WE	Eletrodo de trabalho
WS	Quebra da molécula de água

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes tipos de hidrogênio segundo a classificação da escala de cores.....	5
Tabela 2: Lista de reagentes utilizados.	30
Tabela 3: Valores de η_{tc} para a reação de oxidação do glicerol nos filmes puros e modificados de BiVO_4	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: esquema representativo dos processos redox em (A) um sistema particulado de fotocatalise. (B) uma PEC.	7
Figura 2: Representação esquemática de PECs utilizando um (A) fotoanodo; (B) fotocatodo e (C) fotoanodo e fotocatodo, configuração tandem. Criado pelo autor com base na referência ²⁴	9
Figura 3: Esquema das estruturas de banda para um (A) Condutores; (B) Semicondutor e (C) Isolante.....	10
Figura 4: Formação do par e^- / h^+ em um semicondutor.....	12
Figura 5: Esquema representativo de uma PEC com um fotoanodo para a oxidação da biomassa.....	21
Figura 6: Posições de banda de diferentes semicondutores relativos ao potencial redox de variados derivados da biomassa e da água.....	22
Figura 7: Representação esquemática do sistema de síntese dos filmes de CdS/FTO.	32
Figura 8: Representação esquemática do sistema de eletrodeposição do Bi metálico.	33
Figura 9: Representação esquemática do processo de conversão hidrotérmica do Bi metálico para $BiVO_4$	33
Figura 10: Representação esquemática do processo de drop casting para a deposição das nanopartículas de Pt.	34
Figura 11: Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.	38
Figura 12: (A) difratograma de raios X com os picos de difração do CdS representados por ● e do FTO representados por ■; (B) espectro de Raman; (C) espectro de UV-Vis e (D) gráfico de Tauc.	45

Figura 13: Imagem MEV no modo cross-section do filme fino de CdS em substrato de FTO.	46
Figura 14: (A) gráfico de Mott-Schottky para o filme fino de CdS em substrato de FTO e (B) borda das energias de banda para o filme sintetizado de CdS. Me: metanol; EG: etileno glicol; Gly: glicerol.	47
Figura 15: Análises eletroquímicas do filme de CdS: (A) LSV a $0,010 \text{ V s}^{-1}$ na presença (contínuo) ou ausência (pontilhado) de iluminação solar simulada; (B) LSV sob iluminação solar intermitente e (C) cronoamperometria sob iluminação solar simulada a $0,6 \text{ V vs ERH}$	48
Figura 16: Medidas fotoeletroquímicas de CdS/FTO em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para oxidação aquosa (somente eletrólito suporte) e após adição de glicerol, etilenoglicol ou metanol em quantidade suficiente para render $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. (a) voltamogramas de potencial linear a 5 mV s^{-1} sob iluminação solar simulada intermitente e (b) cronoamperometria sob iluminação solar simulada contínua a $0,6 \text{ V vs ERH}$. (c) as correntes de cada molécula estudada registradas sob iluminação solar simulada a $0,6 \text{ V vs ERH}$ após 1 h.	50
Figura 17: Voltamograma linear de potencial sob irradiação solar intermitente utilizando fotoanodo CdS/FTO em eletrólito de suporte Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ após adição de Na_2SO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	51
Figura 18: Imagem de MEV no modo cross-section para os filmes de CdS depositados em FTO após experimento de cronoamperometria por 1 hora a $0,6 \text{ V vs ERH}$ em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre iluminação solar com (A) Na_2SO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (B) glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; (C) metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e (D) apenas em eletrólito suporte.	55
Figura 19: Difratoograma de raios X com os picos de difração dos filmes puros e modificados de BiVO_4 . Os picos referentes ao BiVO_4 são representados por ● e do FTO representados por ■.	60
Figura 20: Espectro Raman para os filmes puros e modificados de BiVO_4	61

Figura 21: (A) espectro UV-Vis e (B) diagrama de Tauc para os filmes de BiVO ₄ puros e modificados.	62
Figura 22: Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme de Bi metálico eletrodepositado sobre substrato de FTO: (A) cross-section e (B) superfície.	63
Figura 23: Imagem de microscopia eletrônica de varredura superficial para o filme de: (A) BiVO ₄ 10 kx, (B) BiVO ₄ 50 kx, (C) BiVO ₄ :Zr-Mo 10 kx, (D) BiVO ₄ :Zr-Mo 50 kx, (E) BiVO ₄ :Zr-Mo:Pt 10 kx e (F) BiVO ₄ :Zr-Mo:Pt 50 kx.	64
Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) do filme de BiVO ₄ :Zr-Mo:Pt.	65
Figura 25: Plot de Mott-Schottky para os filmes de BiVO ₄ puro e modificados.	66
Figura 26: Diagrama de bandas para os filmes de BiVO ₄ puro e modificados.	67
Figura 27: LSVs sob irradiação de luz simulada AM1.5G mostrando a oxidação da água e diferentes substratos orgânicos em fotoanodos de: (A) BiVO ₄ ; (B) BiVO ₄ :Zr-Mo e (C) BiVO ₄ :Zr-Mo:Pt.	69
Figura 28: Perfil de fotocorrente sob irradiação de luz simulada intermitente AM1.5G mostrando a oxidação da água e diferentes substratos orgânicos em dos fotoanodos de: (A) BiVO ₄ ; (B) BiVO ₄ :Zr-Mo e (C) BiVO ₄ :Zr-Mo:Pt.	72
Figura 29: LSV sob irradiação de luz simulada intermitente em fotoanodo de BiVO ₄ :Zr-Mo:Pt para oxidação do glicerol.	74
Figura 30: LSVs dos filmes de (A) BiVO ₄ :Zr-Mo e (B) BiVO ₄ :Zr-Mo:Pt para a oxidação de água, glicerol e sulfito sob a irradiação de luz solar simulada AM1.5G.	75
Figura 31: Na coluna a esquerda apresentam-se as cronoamperometrias a potencial fixo de 1,23 V vs ERH para a oxidação de água e diferentes substratos	

orgânicos e a direita apresentam-se os perfis de decaimento das fotocorrentes obtidas no mesmo experimento em fotoanodos de: (A) BiVO_4 , (B) $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ e (C) $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$ 78

Figura 32: (A) cronoamperometria de 24 horas a potencial fixo de 1,23 V vs ERH para a oxidação de glicerol utilizando um fotoanodo de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$. (B) LSVs para o mesmo fotoanodo antes e após das medidas cronoamperométricas. 79

Figura 33: Imagem de microscopia eletrônica de varredura superficial para o filme de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$ após cronoamperometria a 1,23 V vs ERH durante 1hr para as reações de oxidação da: (A) Água 10 kx, (B) Água 50 kx, (C) Metanol 10 kx, (D) Metanol 50 kx, (E) Etileno glicol 10 kx, (F) Etileno glicol 50 kx, (G) Glicerol 10 kx e (H) Glicerol 50 kx. 80

Figura 34: (A) padrões utilizados para a identificação dos produtos de oxidação do glicerol nos filmes modificados de BiVO_4 . (B) cromatograma obtido após análise dos produtos de oxidação do glicerol fotoanodos modificados de BiVO_4 durante 1 hr de cronoamperometria a 1,23 V vs ERH..... 82

Figura 35: Equilíbrio químico entre os produtos de oxidação do glicerol. 83

Figura 36: Esquema representativo das transferências de prótons e elétrons. .. 85

Figura 37: variação do potencial de onset com o pH para a oxidação dos diferentes orgânicos em uma célula PEC utilizando um fotoanodo de BiVO_4 . . 87

Figura 38: LSVs para a oxidação da água em diferentes eletrólitos utilizando um fotoanodo de BiVO_4 na presença de luz solar simulada. 89

Figura 39: LSVs para a oxidação da água em diferentes eletrólitos sob a incidência de luz solar simulada utilizando um fotoanodo de (A) $\text{BiVO}_4\text{/Zr-Mo}$ and (B) $\text{BiVO}_4\text{/Zr-Mo/Pt}$ 89

Figura 40: LSVs negativas para a reação de oxidação da água em um fotoanodo de BiVO_4 utilizando um eletrólito suporte com pH 6,8 e 0,5 mol L^{-1} : (A) Na_2SO_4 ,

(B) PBS e (C) NaCl. As imagens de fundo mostram o estado do eletrodo no potencial indicado. As imagens dos fotoanodos foram recortadas da região central com tamanho de 0,5 x 1,0 cm². 91

Figura 41: LSVs para a oxidação do glicerol em diferentes eletrólitos sob a incidência de luz solar simulada utilizando um fotoanodo de (A) BiVO₄:Zr-Mo e (B) BiVO₄:Zr-Mo:Pt. 92

RESUMO

OXIDAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE METANOL, ETILENO GLICOL E GLICEROL EM CdS, BiVO₄ E BiVO₄:Zr-Mo:Pt. A produção fotoeletroquímica de hidrogênio (H₂) a partir da reação de decomposição da água em células fotoeletroquímicas é uma alternativa promissora para a produção de energia limpa e sustentável. No entanto, este processo ainda enfrenta alguns desafios, como a recombinação de portadores de carga, a fotocorrosão dos fotoeletrodos e a cinética lenta da reação de oxidação no compartimento anódico. A partir da utilização de dopantes e co-catalisadores a recombinação de portadores de carga pode ser minimizada. Enquanto que a utilização de agentes de sacrifício pode auxiliar tanto na diminuição da fotocorrosão do material, quanto no aumento da atividade do sistema pelo fato de substituir a reação de oxidação da água. Neste trabalho, faz-se o estudo da reação de oxidação de diferentes álcoois derivados da biomassa (metanol, etileno glicol e glicerol) como substituintes para a reação de oxidação da água, onde o efeito do aumento do tamanho de cadeia desses álcoois (estrutura) com relação a atividade observada (reatividade) e inibição da fotocorrosão foi investigada. CdS, BiVO₄, BiVO₄:Zr-Mo e BiVO₄:Zr-Mo:Pt foram os fotoanodos avaliados. Com relação ao CdS a adição de álcoois derivados da biomassa no sistema inibiu fortemente a fotocorrosão do material. A utilização dos dopantes e co-catalisadores no fotoanodo de BiVO₄ aumentou a atividade do sistema para a oxidação fotoeletroquímica, devido à maior absorção de luz e à diminuição da recombinação entre os portadores de carga. E, independentemente do semicondutor, foram observadas correntes de oxidação fotoeletroquímica maiores na presença dos álcoois derivados da biomassa do que apenas em água e, entre os álcoois estudados, a ordem de atividade foi: $j_{\text{Metanol}} < j_{\text{Et.Glicol}} < j_{\text{Glicerol}} < j_{\text{Sulfito}}$, indicando que esses álcoois atuam como capturadores de buracos e a o aumento do número de grupamentos [COH] parece ter um efeito positivo no aumento da atividade do sistema.

Palavras-chaves: Agentes de sacrifício; Biomassa; Célula fotoeletroquímica; Fotocorrosão; Fotoanodo.

ABSTRACT

PHOTOELECTROCHEMICAL OXIDATION OF METHANOL, ETHYLENE GLYCOL, AND GLYCEROL ON CDS, BIVO₄, AND BIVO₄:Zr-Mo:Pt. The photoelectrochemical production of hydrogen (H₂) from the water splitting reaction in photoelectrochemical cells is a promising alternative for the production of clean and sustainable energy. However, this process still faces some challenges, such as charge carrier recombination, photocorrosion of photoelectrodes, and slow kinetics of the oxidation reaction in the anodic compartment. By using dopants and co-catalysts, charge carrier recombination can be minimized. While the use of sacrificial agents can help to reduce the photocorrosion of the material, as well as increase the activity of the system by replacing the water oxidation reaction. In this work, the study of the oxidation reaction of different biomass-derived alcohols (methanol, ethylene glycol, and glycerol) as substitutes for the water oxidation reaction is performed, where the effect of the increase in the chain length of these alcohols (structure) with respect to the observed activity (reactivity) and inhibition of photocorrosion was investigated. CdS, BiVO₄, BiVO₄:Zr-Mo, and BiVO₄:Zr-Mo:Pt were the photoanodes evaluated. With respect to CdS, the addition of biomass-derived alcohols to the system strongly inhibited the photocorrosion of the material. The use of dopants and co-catalysts in the BiVO₄ photoanode increased the activity of the system for photoelectrochemical oxidation, due to the increased light absorption and the decrease in recombination between the charge carriers. And, regardless of the semiconductor, larger photoelectrochemical oxidation currents densities were observed in the presence of biomass-derived alcohols than only in water and, among the alcohols studied, the order of activity was: $j_{Methanol} < j_{Et.Glycol} < j_{Glycerol} < j_{Sulfide}$, indicating that these alcohols act as hole scavengers and the increase in the number of [COH] groups seem to have a positive effect on increasing the activity of the system.

Keywords: Sacrificial agents; Biomass; Photoelectrochemical cell; Photocorrosion; Photoanode.

1 MOTIVAÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 <i>Hidrogênio verde</i>	4
2.2 <i>Células fotoeletroquímicas</i>	7
2.2.1 Semicondutores	10
2.2.2 Quebra fotocatalítica da água	18
2.3 <i>Fotoeletro-oxidação da biomassa</i>	19
2.4 <i>Fotoeletro-oxidação da biomassa em um semicondutor não modificado de CdS</i>	23
2.5 <i>Fotoeletro-oxidação da biomassa em semicondutores puros e modificados de BiVO₄</i>	25
3 OBJETIVO	29
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	30
4.1 <i>Reagentes</i>	30
4.2 <i>Síntese dos Fotoanodos</i>	31
4.2.1 Sulfeto de Cádmio (CdS).....	31
4.2.2 Vanadato de Bismuto (BiVO ₄)	32
4.3 <i>Caracterização dos materiais</i>	34
4.3.1 Difração de raios X (DRX).....	34
4.3.2 Espectroscopia Raman	34
4.3.3 Espectroscopia de UV-Vis e cálculo do <i>bandgap</i>	35
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
4.3.5 Ensaios eletroquímicos.....	37
4.3.6 Mott-Schottky	38
4.3.7 Medidas de densidade de corrente	40
4.3.8 Análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	41
PARTE I: FOTOANODO DE CdS/FTO	42
5 OBJETIVO ESPECÍFICO	43

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
<i>6.1 Caracterização física do CdS</i>	<i>44</i>
6.1.1 Difração de raios X (DRX).....	44
6.1.2 Espectroscopia Raman	44
6.1.3 Espectroscopia UV-Vis e cálculo da E_g	45
6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
<i>6.2 Caracterização fotoeletroquímica do CdS.....</i>	<i>46</i>
6.2.1 Mott-Schottky	46
6.2.2 Medidas de densidade de corrente	47
7 CONCLUSÃO PARCIAL	56
PARTE II: FOTOANODO DE BiVO_4	57
8 OBJETIVO ESPECÍFICO	58
9 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
<i>9.1 Caracterização física do BiVO_4.....</i>	<i>59</i>
9.1.1 Difração de raios X (DRX).....	59
9.1.2 Espectroscopia Raman	60
9.1.3 Espectroscopia UV-Vis e cálculo do <i>bandgap</i>	61
9.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
<i>9.2 Caracterização fotoeletroquímica do BiVO_4.....</i>	<i>65</i>
9.2.1 Mott-Schottky	65
9.2.2 Medidas de densidade de corrente	68
<i>9.3 Análise de produtos da reação de oxidação de glicerol.....</i>	<i>81</i>
9.3.1 Relação entre estrutura e reatividade	83
<i>9.4 Estudo do efeito do eletrólito</i>	<i>88</i>
10 CONCLUSÃO PARCIAL	93
11 CONCLUSÃO GERAL	95

12 Conquistas acadêmicas	97
REFERÊNCIAS	98

1 MOTIVAÇÃO

Com o rápido crescimento populacional, a estimativa é que a população global atinja o marco de 10,4 bilhões de pessoas até o início do século XXII,¹ entretanto, atrelada ao crescimento populacional, a demanda mundial por energia será em breve maior que a capacidade de fornecimento.² Adicionalmente, a matriz energética mundial ainda é majoritariamente baseada em combustíveis fósseis, sendo que a queima de derivados do petróleo libera anualmente grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂), um dos principais gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa na atmosfera. Só em 2021, foram *ca* de 34,8 bilhões de toneladas.

Com a eminente escassez dos combustíveis fósseis e sua direta contribuição para o aquecimento global, esforços têm sido realizados para desenvolver novas fontes de energia para que, além de suprir a população, tenha-se menores danos ao meio ambiente. Nesse contexto, a utilização da luz solar como fonte de energia é bastante promissora, visto que se trata de uma fonte renovável e com alta disponibilidade. Anualmente a Terra é irradiada com *ca* de $1,3 \times 10^5$ TW de energia solar, valor mais que suficiente para suprir a demanda anual do planeta.³

Há várias formas de se converter a energia contida na luz solar em trabalho útil,⁴ sendo que a utilização de energia solar para promover reações químicas é particularmente interessante, pois além da utilização instantânea da energia, permite ainda que esta energia seja armazenada na forma de ligações químicas para ser posteriormente utilizada em períodos ou em locais com escassez ou baixa incidência dos raios solares.

Uma das espécies mais visadas para ser sintetizada por meio da energia oriunda do sol é a molécula de hidrogênio (H₂). Esta espécie é de grande interesse na indústria química e atualmente sua principal rota de produção é por meio da reforma catalítica a vapor de hidrocarbonetos advindos do petróleo,^{5,6}

com liberação de CO_2 para a atmosfera, o chamado hidrogênio marrom. A produção de H_2 via energia solar, o chamado hidrogênio verde, surge como uma ótima alternativa ao hidrogênio marrom, tanto para a utilização na indústria, quanto como reserva energética para a geração de energia elétrica nas células a combustíveis.⁷

A rota mais interessante para a produção de H_2 verde é por meio da quebra da molécula de água, em inglês *water splitting (WS)*, que pode ocorrer utilizando apenas a incidência de luz e um fotocatalisador (sistema fotoquímico), ou em sistemas híbridos em que uma segunda fonte de energia auxilia o processo, como nos casos fotoeletroquímicos, que são alimentados por luz e energia elétrica. Nas células fotoeletroquímicas, em inglês, *photoelectrochemical cell, PEC*, o fotoeletrocatalisador é composto por um semicondutor que, ao absorver luz solar, dá origem a um par de partículas contendo cargas opostas. Este par carregado vai promover as reações de oxidação (parte anódica) e redução (parte catódica) da água, gerando os gases O_2 e H_2 , respectivamente. Para que um semicondutor seja elegível para atuar na reação de *WS* ativado pela energia solar, pelo menos dois critérios devem ser satisfeitos: as energias das partículas geradas devem ser suficientes para promover as reações de oxidação e redução da água; e a energia para que o par de partículas carregadas seja formado, o chamado *bandgap energy* (E_g) do semicondutor, deve estar em uma região de energia abundante no espectro solar.³

Na impossibilidade de se realizar a reação de *WS* utilizando um único semicondutor, é possível separar o processo de oxidação e redução e realizá-los em distintos materiais. Nestes sistemas também é possível a utilização de uma fonte de energia elétrica externa para direcionar o fluxo de elétrons, como já citado anteriormente. Desta forma, no sistema fotoeletroquímico é possível otimizar de forma separada as reações de oxidação e redução da água nos chamados fotoanodos e fotocátodos, respectivamente. A reação de oxidação da água, ROA, no fotoanodo é um processo que possui altos sobrepotenciais e cinética lenta.⁸

Além disso, tal reação produz apenas O_2 como produto, gás este que não possui alto valor agregado. Essas características, aliadas ao alto custo dos materiais mais promissores para os sistemas fotoquímicos e fotoeletroquímicos,⁹ acabam diminuindo a eficiência da reação de *WS* e elevando o preço da produção do H_2 verde, tornando-o não competitivo quando comparado ao H_2 produzido pela reforma do petróleo. Assim, a fim de melhorar a eficiência da produção de hidrogênio em sistemas fotoeletroquímicos é fundamental a busca por materiais semicondutores mais eficientes e baratos, principalmente para a ROA, bem como o uso de outras reações anódicas, que forneçam, por exemplo, produtos de valor agregado.

Para tanto, as propostas que visem a substituição da utilização de recursos fósseis devem preencher alguns requisitos, como por exemplo, o processo deve ser renovável para garantir um abastecimento sustentável, bem como as espécies devem ter alta disponibilidade, pois é necessário altas quantidades de matéria-prima para suprir a demanda energética.¹⁰ Neste sentido, a utilização de biomassa e seus derivados como metanol, etanol, glicerol, açúcares e metano de substratos biológicos é bastante atrativo, visto que essas substâncias são ricas em hidrogênio e funcionam simultaneamente como reação anódica alternativa à ROA e fonte de hidrogênio.^{2,11}

Neste trabalho busca-se analisar o efeito do número crescente de grupamentos do tipo $[-COH]_x$ em diferentes álcoois derivados da biomassa, quando utilizados como substituintes para a ROA em células fotoeletroquímicas. Nestas células, semicondutores de sulfeto de cádmio (CdS) e vanadato de bismuto ($BiVO_4$) foram utilizados como fotoanodos. Metanol, etileno glicol e glicerol foram os álcoois selecionados e suas atividades foram comparadas em termo das densidades de corrente obtidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrogênio verde

A demanda e consumo energético estão sempre em crescimento devido ao aumento da população e padrão de vida, intensificado principalmente pelo crescimento e desenvolvimento industrial.¹² Entretanto, desde o início do século XXI a humanidade tem presenciado um grande aumento nos níveis de poluição ambiental e agravamento do aquecimento global, esses fenômenos estão intrinsecamente ligados ao aumento na emissão de gases de efeito estufa. Até 2022, estima-se que 95% da energia utilizada no mundo é derivada de combustíveis fósseis. A obtenção, refino e utilização de combustíveis fósseis estão atreladas diretamente à emissão de gases de efeito estufa sendo o principal representante o CO₂.¹³ O Acordo de Paris foi formulado e aprovado por 196 países na COP21 em 2015, visando manter o aumento da temperatura média global abaixo de 1,5 °C até o ano de 2050. Desta forma, a descarbonização dos recursos energéticos é um dos principais objetivos dos países para mitigar os efeitos das mudanças climáticas e evitar o aquecimento do planeta.¹⁴ Para alcançar estas metas, pesquisadores têm se dedicado ao estudo de alternativas para o consumo de combustíveis fósseis.

Nesse cenário, a utilização do hidrogênio surge como uma alternativa promissora tendo em vista sua alta densidade energética, aproximadamente 120 MJ kg⁻¹, e sua combustão não gera produtos que podem ser responsáveis pelo agravamento do efeito estufa. Porém, o H₂ possui baixa densidade de energia volumétrica, aproximadamente 8,5 MJ L⁻¹, de modo que a estocagem e o transporte deste material são prejudicados.¹⁵ Outro ponto importante relativo à utilização do hidrogênio como fonte de energia é sua disponibilidade, na atmosfera a quantidade de gás hidrogênio encontrado é ínfima, em sua maioria o hidrogênio encontra-se disponível nas formas combinadas quimicamente da água, combustíveis fósseis e biomassa. Desta forma, uma economia energética baseada

em hidrogênio depende de sua separação adequada das formas naturais de ocorrência de maneira economicamente viável e eficiente.

Atualmente a produção de hidrogênio no mundo também está atrelada ao petróleo. Estima-se que aproximadamente 95% de todo o gás hidrogênio produzido seja proveniente de recursos fósseis não renováveis, onde a reforma a vapor do gás natural, a oxidação parcial de hidrocarbonetos e a gaseificação de carvão são os principais métodos de obtenção.¹⁶ A produção de gás hidrogênio por esses meios não renováveis contribui substancialmente para o agravamento do efeito estufa, estima-se que, apenas em 2020, cerca de 830 milhões de toneladas de CO₂ foram liberadas para a atmosfera. Desta forma, o hidrogênio obtido a partir de recursos fósseis está atrelado à liberação de grande quantidade de CO₂. Existe uma classificação para o hidrogênio em diferentes cores baseado na tecnologia utilizada para a sua produção, fonte de energia e o impacto ambiental, essa classificação é mostrada na Tabela 1.¹⁷

Tabela 1: Diferentes tipos de hidrogênio segundo a classificação da escala de cores.

<i>Hidrogênio</i>	Tecnologia	Fonte	Produtos	Custo (\$ kg⁻¹)	Emissão CO₂
<i>Cinza</i>	Reforma	Gás Natural	H ₂ + CO ₂	1 - 2,1	Médio
<i>Marron</i>	Gaseificação	Lignito	H ₂ + CO ₂	1 - 2,1	Alto
<i>Preto</i>	Gaseificação	Hulha	H ₂ + CO ₂	1 - 2,1	Alto
<i>Azul</i>	Reforma + Captura de Carbono	Gás Natural	H ₂ + CO ₂	1,5 - 2,9	Baixo
<i>Verde</i>	Eletrólise	Água	H ₂ + O ₂	3,6 - 5,8	Mínimo

Observa-se que o hidrogênio cinza, marron e preto possuem um baixo custo, entretanto eles têm taxas média a alta de emissão de CO₂. Já o hidrogênio azul e verde possuem baixas taxas de emissão de CO₂, mas, no caso do hidrogênio verde, seu custo pode chegar a valores muito superiores quando

comparado com o hidrogênio obtido por rotas não renováveis.¹⁸ A utilização do termo hidrogênio verde pode ser entendida como todo o hidrogênio produzido a partir de fontes de energia renováveis e que não emite gases de efeito estufa.¹⁹ Desta forma, visando alcançar as metas estabelecidas pela COP21, o hidrogênio verde passa a ter um papel central como combustível do futuro, capaz de enfrentar os problemas das mudanças climáticas e atender aos desafios globais de emissão zero, fazendo-se necessário entender as tecnologias envolvidas para a obtenção deste hidrogênio e quais as melhores abordagens a fim de obter um processo mais eficiente e menos custoso.¹⁷

Existem duas configurações básicas para a geração fotocatalítica de combustíveis: o sistema particulado, fotocátalise; e as *PECs* como mostrado na Figura 1. Independentemente do sistema abordado, cinco processos distintos podem ser observados, sendo estes: (I) absorção de luz, (II) separação de carga, (III) transporte de carga, (IV) recombinação de cargas e (V) reações redox.²⁰⁻²² As reações de redução e oxidação em sistemas fotoquímicos particulados ocorrem sobre a mesma partícula do fotocatalisador, enquanto que nas *PECs* estas reações ocorrem em eletrodos distintos, permitindo a coleta de produtos de reação em câmaras separadas. A configuração *PEC* oferece maior flexibilidade no *design* de materiais e permite um controle preciso das reações redox, melhorando a seletividade da reação.

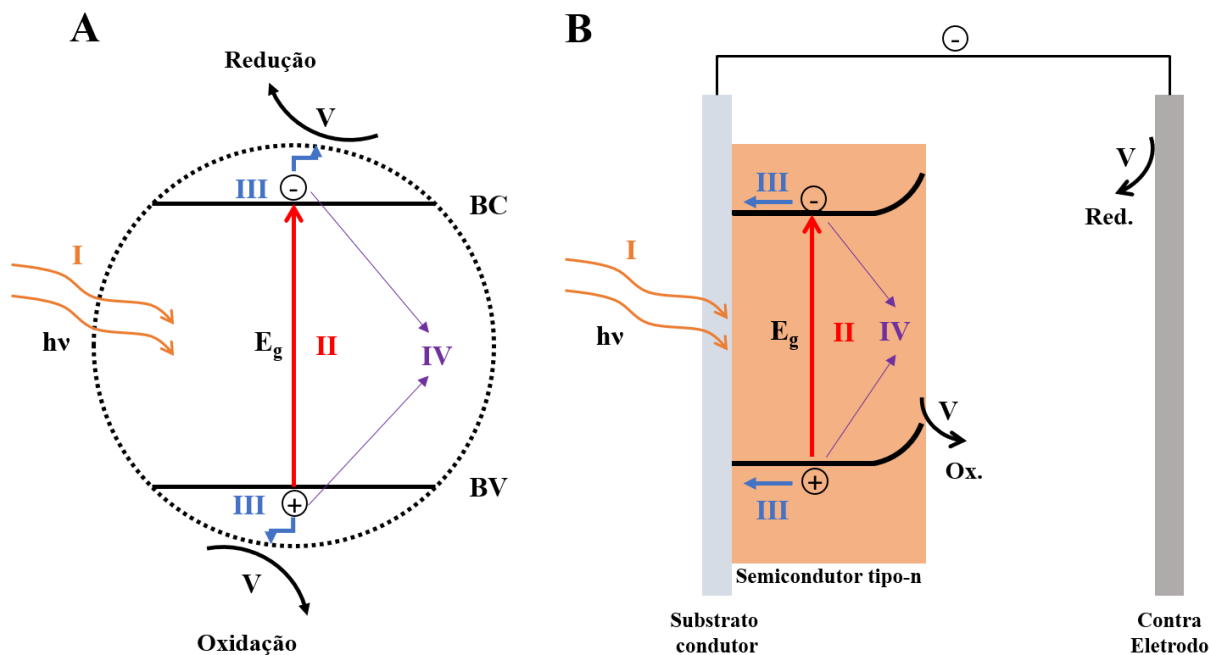


Figura 1: esquema representativo dos processos redox em (A) um sistema particulado de fotocatalise. (B) uma *PEC*.

2.2 Células fotoeletroquímicas

Na *PEC*, o fotoeletrodo é composto por um semicondutor suportado em um substrato condutor. Semicondutores do tipo-n servem como ânodos, enquanto os semicondutores do tipo-p atuam como cátodos. Em uma *PEC* configurada para a reação de *WS*, usando um fotoeletrodo semicondutor do tipo-n, o hidrogênio é gerado no cátodo e o oxigênio é liberado na superfície do fotoânodo. Essa disposição permite a coleta de produtos de reação em câmaras separadas. Materiais fotoativos e catalíticos podem ser aplicados de forma independente aos fotoeletródos separados, localizados em câmaras distintas. Além disso, o nível de Fermi do fotoeletrodo pode ser controlado por meio da aplicação de um potencial externo, permitindo o controle preciso de reações redox em potenciais desejados, melhorando a seletividade da reação.

Células *PECs* são ferramentas poderosas para investigar vários aspectos da fotoeletroquímica. Elas facilitam o estudo da separação de carga fotoinduzida e processos de transferência de carga em semicondutores, juntamente com a cinética de reação e mecanismos na interface semicondutor-

eletrólito. Entre as tecnologias disponíveis para a produção de hidrogênio verde, as *PECs* ganham destaque por se tratar de uma técnica que possibilita sua operação com a utilização tanto de luz solar natural, como de luz artificial LED de baixa potência para aplicações domésticas em situações de ausência de luz solar.²³ Com as *PECs* é possível tanto converter a energia solar diretamente em energia elétrica, quanto armazenar a energia contida na luz solar em moléculas, como por exemplo o hidrogênio verde, de modo que este pode ser utilizado como combustível, armazenado e transportado para uso posterior.⁴

Como mostrado na Figura 2 as *PECs*, formadas por um anodo e um catodo, possuem pelo menos um dos eletrodos a base de material semicondutor, capaz de absorver a luz solar. Existem diferentes tipos de *PECs*, sendo as mais comuns as compostas por: um fotoanodo (semicondutor do tipo-n) com um cátodo metálico; por um fotocatodo (semicondutor do tipo-p) com um anodo metálico; e as compostas por um fotoanodo com um fotocatodo.²⁴

Considerando uma *PEC* composta por um fotoanodo e um catodo metálico (Figura 2A), quando luz com energia suficiente atinge o material semicondutor do fotoanodo, seus fótons interagem com os átomos na rede cristalina do semicondutor. Se a energia do fóton for igual ou superior à energia do *bandgap* do semicondutor, ele pode excitar um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Isso cria um par elétron-buraco, onde o buraco (h^+) representa o elétron ausente na BV. A principal etapa na operação de uma célula fotoeletroquímica é a separação eficiente do par elétron-buraco antes que eles se recombinaem. Os elétrons separados alcançam o contato elétrico do fotoanodo e se transferem para o circuito externo atingindo o contra eletrodo, criando uma fotocorrente. Essa corrente pode ser usada para realizar várias funções, como por exemplo realizar reações químicas no eletrólito. Assim, a reação global de *WS* acontece em uma *PEC* por meio de duas semi-reações que ocorrem separadamente, caso todas as etapas da formação do par e^-/h^+ tenham

sido bem sucedidas. No contra eletrodo haverá a redução de prótons para formar H_2 . Já no fotoanodo ocorre a reação de oxidação da água, produzindo O_2 .

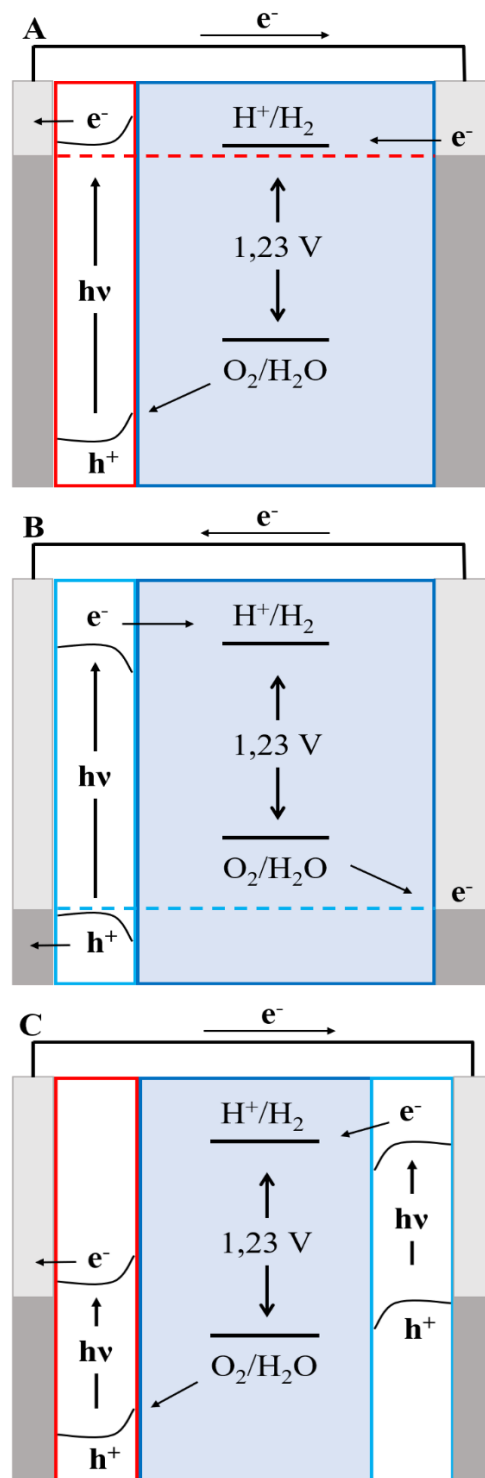


Figura 2: Representação esquemática de PECs utilizando um (A) fotoanodo; (B) fotocatodo e (C) fotoanodo e fotocatodo, configuração tandem. Criado pelo autor com base na referência ²⁴

O semicondutor empregado nas *PECs* tem papel fundamental para o seu funcionamento e promoção das reações de interesse. Em resumo, a fotoatativação no semicondutor conduz uma reação fotoeletroquímica na superfície do semicondutor. Entretanto, estes semicondutores possuem características que devem ser discutidas a fim de se entender qual a melhor configuração possível para aplicação em uma *PEC*.

2.2.1 Semicondutores

Semicondutores são materiais que possuem uma condutividade elétrica intermediária entre os condutores e os isolantes. Os níveis de energia dos semicondutores podem ser explicados pela teoria de bandas, que divide a energia dos elétrons em duas faixas: a banda de valência (BV), que é a faixa mais alta de energias de elétrons, onde os elétrons estão normalmente presentes à temperatura de zero absoluto; e a banda de condução (BC), que é a faixa mais baixa de energias de elétrons, onde os estados eletrônicos estão vazios à temperatura de zero absoluto.²⁵

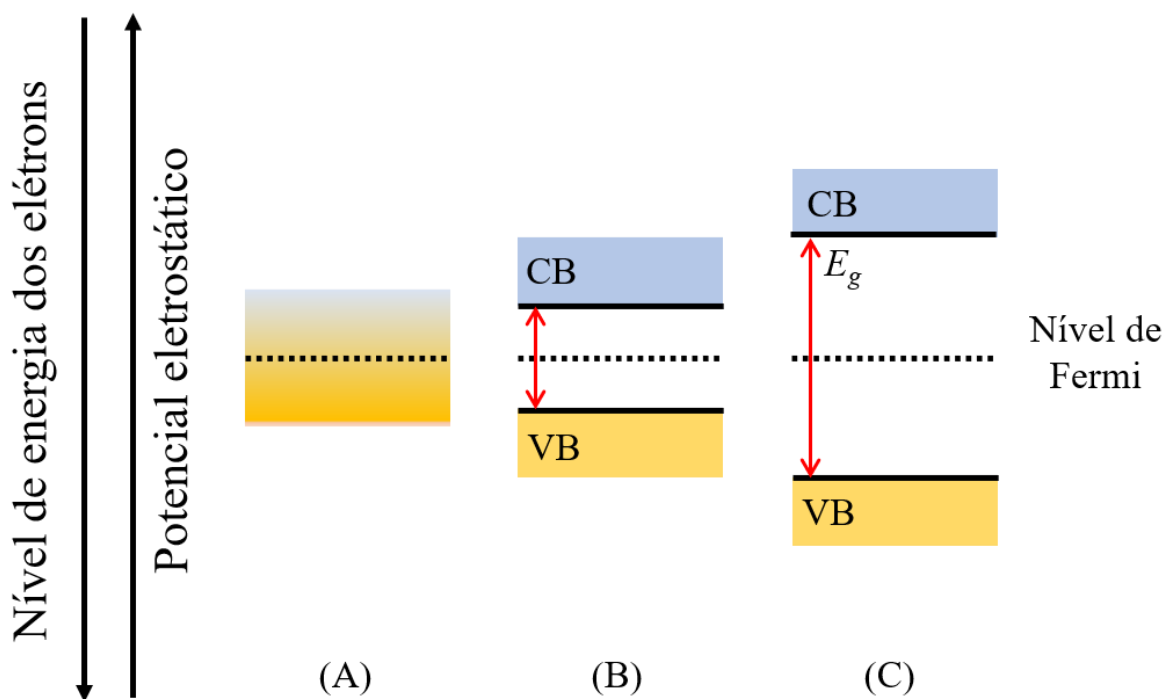


Figura 3: Esquema das estruturas de banda para um (A) Condutor; (B) Semicondutor e (C) Isolante.

A diferença de energia entre as bandas BV e BC é chamada *bandgap energy* (E_g), sendo que este valor é muito pequeno para materiais condutores, podendo, inclusive, sobrepor-se. Os materiais isolantes possuem E_g muito alto, superior a 3 eV. Já os materiais semicondutores possuem E_g intermediário, com valores entre 1,0 e 3,0 eV. Desta forma, os materiais semicondutores podem ser utilizados como condutores elétricos, mas para isso é necessário fornecer energia suficiente para que a diferença de energia entre as bandas seja superada. Isso pode ser feito de diversas maneiras, entre elas pode-se citar a dopagem, pela qual impurezas são adicionadas a estrutura do semicondutor modificando sua condutividade elétrica, e a incidência de fontes de energia externa como por exemplo energia na forma de luz, calor ou outros tipos de radiação.²⁵

Existe dois tipos diferentes de semicondutores, os semicondutores intrínsecos e os semicondutores extrínsecos. Os intrínsecos são aqueles na sua forma mais pura, semicondutores que não foram dopados com impurezas. Seu comportamento elétrico é determinado pela estrutura eletrônica do material puro. Por este motivo, a maioria dos semicondutores intrínsecos possuem uma condutividade elétrica bastante baixa, uma vez que a grande maioria dos elétrons não possui energia suficiente para superar o E_g e ser transmitido para a banda de condução. Já os semicondutores extrínsecos são aqueles que sofreram modificações através da dopagem com impurezas. As impurezas adicionadas podem ser tanto do tipo doadora quanto aceptora, de modo que a primeira adiciona elétrons à BC, levando a um aumento da condutividade do material. Já as impurezas aceitadoras removem elétrons da BV, criando buracos.²⁵

Outra classificação muito importante com relação aos semicondutores que deve ser conhecida diz respeito ao tipo de portador majoritário. Semicondutores com elétrons (e^-) como portadores majoritários são classificados como semicondutores do tipo-n, já aqueles que possuem buracos (h^+) como portadores majoritários são classificados como tipo-p. Os semicondutores do tipo-n são utilizados preferencialmente aos semicondutores do

tipo-p em fotoanodos de células fotoeletroquímicas, pois eles possuem uma maior concentração de elétrons livres, tornando mais fácil o fluxo de elétrons do fotoanodo para o circuito externo.²⁵

Os semicondutores são cruciais para o funcionamento das *PECs*. Um dos principais processos em uma *PEC* é a excitação do elétron da BV para a BC do semicondutor, este processo se dá através da utilização da energia contida em fótons incidentes que são absorvidos pelo semicondutor. Durante este processo há a formação dos portadores de carga, sendo eles: o elétron (e^-) promovido da BV para a BC e o buraco (h^+) que surge na BV devido a excitação eletrônica. Estes portadores de carga em *PECs* são também comumente chamados de par e^-/h^+ . Evitar a recombinação do par e^-/h^+ é fundamental para se ter um sistema eficiente, uma das grandes vantagens em se usar uma *PEC* vem da aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (fotoanodo) e o contra-eletrodo (catodo), esse potencial ajuda a manter um fluxo de elétrons constante entre o fotoanodo e o catodo, de modo que a recombinação dos portadores de carga é diminuída consideravelmente.²⁶

A Figura 4 mostra como acontece a excitação eletrônica em um semicondutor através da incidência de luz.

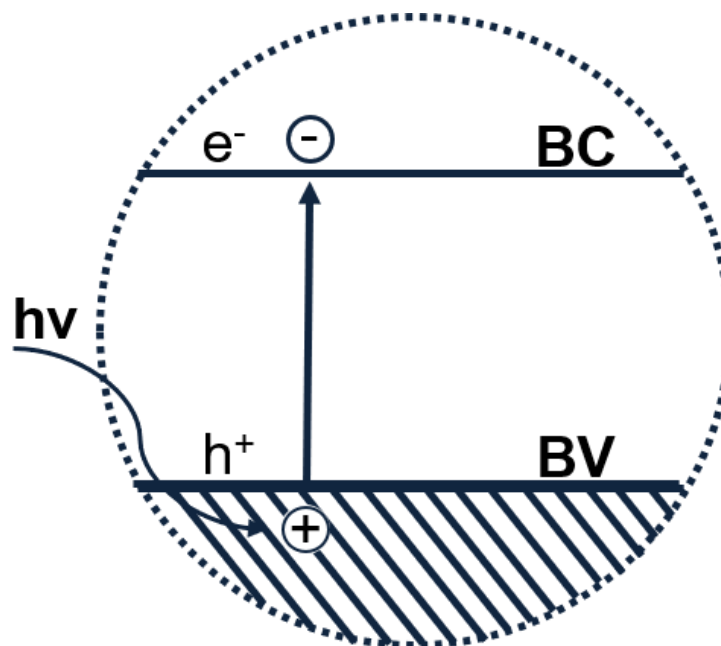


Figura 4: Formação do par e^- / h^+ em um semicondutor.

Para que um semicondutor possa ser empregado como um fotoeletrodo é necessário que ele cumpra alguns requisitos:

Ampla espectro de absorção de luz: O semicondutor deve ter um *bandgap* pequeno para absorver a luz solar em uma ampla faixa espectral e alcançar uma alta taxa de conversão solar para hidrogênio, *STH*, do inglês *solar to hydrogen*. Os valores de *bandgap* adequados estão situados entre 1,0 e 3,0 eV. Essa faixa permite com que o material seja capaz de absorver energia na região do visível, permitindo um melhor aproveitamento da luz solar;²⁶

Posições de bandas adequadas: O material utilizado deve possuir posição de bandas adequada para realização da reação de interesse.^{24,27-29}



A reação de *WS*, Equação (1), requer uma energia de Gibbs de 237,18 kJ mol⁻¹. Assim, o potencial mínimo para a execução dessa reação é de 1,23 V.³⁰ Então, para que um semicondutor seja capaz de realizar essa reação é necessário que ele possua E_g mínimo de 1,23 V acrescido dos valores de sobrepotenciais inerentes ao sistema. Além disso, a banda de condução deve possuir maior energia que os orbitais receptores de elétrons para formação da molécula de H₂, enquanto a banda de valência deve possuir menor energia que os orbitais doadores de elétrons para a formação do O₂;²⁶

Boa estabilidade: O semicondutor escolhido deve ser estável na solução de eletrolítica de trabalho, não apresentando dissolução, fotocorrosão ou formação de camadas passivadoras;²⁶

Alta mobilidade de carga e longo comprimento de difusão de portadores de carga: A recombinação de carga é responsável por uma grande perda da eficiência de conversão da energia solar. Alta mobilidade de carga e longa faixa de difusão dos portadores de carga são exigidos para garantir uma taxa de recombinação de carga baixa.²⁶

Sustentabilidade e baixos custos: Para atender aos requisitos do desenvolvimento sustentável global, os materiais empregados devem ser acessíveis, abundantes, ambientalmente amigáveis e sustentáveis.²⁶

Para obter um alto desempenho ao utilizar-se os semicondutores nas aplicações em PECs é possível utilizar técnicas capazes de melhorar as características intrínsecas do material, tais como a heterojunção, dopagem e o uso de cocatalisadores.³¹

A estrutura de banda eletrônica de um semicondutor influencia significativamente seu desempenho fotocatalítico e fotoeletroquímico. Ela determina a natureza da transição óptica, que é a forma como os semicondutores absorvem a luz. Para entender como ocorrem as transições ópticas é necessário conhecer sobre os semicondutores diretos e indiretos. Um semicondutor direto é um semicondutor no qual o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência têm o mesmo momento cristalino. Isso significa que um elétron pode transitar da banda de valência para a banda de condução absorvendo um fóton sem alterar seu momento cristalino. Um semicondutor indireto é um semicondutor no qual o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência não têm o mesmo momento cristalino. Isso significa que um elétron não pode transitar da banda de valência para a banda de condução absorvendo apenas um fóton, ele também deve absorver um fônon, que é uma vibração da rede cristalina, para que a BV e BC tenham o mesmo momento cristalino antes da transição.

Semicondutores diretos podem absorver toda a luz incidente dentro de uma distância relativamente curta. Como resultado, os portadores de carga em semicondutores diretos migram rapidamente para o eletrólito, onde podem participar de reações químicas. Semicondutores indiretos, por outro lado, requerem uma mudança no momento cristalino para que ocorra a transição óptica. Como a luz incidente possui pouco momento, esse tipo de transição requer o envolvimento de fônons, que são vibrações da rede cristalina. Como resultado, semicondutores indiretos precisam ser mais espessos (tipicamente algumas

centenas de micrômetros) para absorver toda a luz incidente. Essa espessura maior é um problema, pois pode levar à recombinação de portadores de carga antes que eles atinjam o eletrólito. Isso ocorre porque os portadores de carga no fundo de um semiconductor indireto têm uma distância maior a percorrer antes de atingirem o eletrólito. A estrutura de banda eletrônica é um fator importante a ser considerado no desenvolvimento de semicondutores para aplicações fotocatalíticas e fotoeletroquímicas.^{26,32}

A dopagem é uma das técnicas mais comuns para estender a absorção da luz de semicondutores. A dopagem é o processo de introdução de impurezas em um material, alterando suas propriedades elétricas e ópticas. No caso dos semicondutores, a dopagem pode ser realizada com impurezas que possuem um número de elétrons ou buracos diferente do material original. Essas impurezas criam estados de energia adicionais na banda de valência ou na banda de condução, denominados estados de dopagem. Os estados de dopagem localizados na banda de valência ou na banda de condução são chamados de estados de nível raso. Esses estados têm uma pequena diferença de energia em relação às bandas de valência e condução, o que os torna mais facilmente excitáveis pela luz. Os estados de dopagem localizados no meio do *bandgap* são chamados de estados de nível profundo. Esses estados têm uma grande diferença de energia em relação às bandas de valência e condução, o que os torna mais difíceis de serem excitados pela luz.³²

As impurezas, chamadas dopantes, adicionadas ao semiconductor podem ser do tipo doadoras ou aceptoras de elétrons. Doadoras são átomos que têm mais elétrons de valência do que o material semiconductor. Aceptoras são átomos que têm menos elétrons de valência do que o material semiconductor.

Quando dopantes são adicionados a um material semiconductor, eles ocupam alguns dos sítios da rede cristalina. Isso altera a estrutura cristalina regular do semiconductor e cria novos níveis de energia localizados dentro da banda proibida, os estados de nível raso e profundos. Desta forma, os elétrons da banda

de valência podem ser excitados para esses novos níveis de energia localizados por energia térmica ou luz. A presença desses novos níveis ajuda a diminuir a taxa de recombinação, pois eles podem capturar os portadores de carga, prevenindo sua recombinação e aumentando a separação entre os portadores.^{32,33}

A dopagem de semicondutores é usada em uma variedade de dispositivos semicondutores, incluindo transistores, diodos e células solares. Ao dopar materiais semicondutores com diferentes impurezas, é possível criar dispositivos com uma ampla gama de propriedades elétricas. A dopagem do material semicondutor pode, por si só, auxiliar no aumento da taxa de absorção de luz, na mobilidade e no aumento da quantidade dos portadores de carga. Dopagem é um procedimento que necessita de baixas concentrações do material dopante para ser efetiva, tornando esta uma técnica economicamente atrativa.

Annamalai *et al* demonstraram o efeito da utilização de dopantes de Sn^{4+} e Be^{2+} em fotoanodos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para a reação de *WS* em uma *PEC*.³⁴ Eles descobriram que a codopagem melhorou significativamente a fotoatividade do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com a densidade máxima de fotocorrente exibida pelo fotoanodo de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ codopado com $\text{Sn}(4\%)\text{-Be}(6\%)$ chegando a $1,7 \text{ mA cm}^{-2}$, valor este duas vezes maior que a dos fotoanodos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prístinos.

Xiao *et al.* utilizaram La como dopante em filmes finos de nitreto de tântalo (Ta_3N_5). Esta dopagem aumenta a absorção de luz, mas dificulta o transporte de carga. Para desacoplar esses dois efeitos, os autores propuseram uma estratégia de dopagem heterogênea, que combina a dopagem com La na camada superficial com a dopagem de Mg gradiente no *bulk* do filme. O fotoanodo de filme fino de Ta_3N_5 dopado heterogeneamente alcançou uma densidade de fotocorrente notável de $10,06 \text{ mA cm}^{-2}$ a $1,23 \text{ V vs ERH}$ e um baixo potencial de *onset* (E_{on}) de $0,39 \text{ V vs ERH}$. O trabalho demonstra que a dopagem heterogênea é uma estratégia eficaz para superar as incompatibilidades de desempenho ao desacoplar a absorção de luz e o transporte de carga em filmes finos de semicondutor.³⁵

A maioria dos semicondutores explorados como fotocatalisadores/fotoeletrodos para *WS* não possuem atividade catalítica ou eletrocatalítica suficiente para reações redox. A deposição de cocatalisadores na superfície desses materiais auxilia a reduzir o sobrepotencial e evitar reações reversas. Os cocatalisadores ajudam a extrair os portadores de carga minoritários fotogerados no interior do semicondutor para a superfície. Eles também fornecem os sítios ativos para reações redox de superfície.

Em contra partida, os cocatalisadores podem sofrer alterações significativas em situações de alta tensões e quando impurezas são adicionadas ao eletrólito, levando ao envenenamento da superfície do cocatalisador. Além disso, é importante considerar a quantidade e a espessura do cocatalisador depositado na superfície do semicondutor. Uma alta espessura pode bloquear a luz, pois os cocatalisadores geralmente são opacos. Como alternativa, sugere-se o uso de cocatalisadores fotoativos que tenham absorção de luz complementar à do semicondutor subjacente. Por exemplo, o MoS_2 é fotoativo e catalisa a reação de redução do hidrogênio, se acoplado a um bom portador de carga.³⁶

Os cocatalisadores podem ser incorporados nos fotoeletrodos através da mistura com o material ativo ou depositados diretamente na superfície dos fotoeletrodos. Eles são mais comumente depositados na superfície do fotoeletrodo e podem fornecer sítios ativos adicionais para as reações, modificar a superfície, produzir espécies reativas intermediárias através de reações secundárias e até mesmo inibir reações competitivas. Os principais materiais utilizados como cocatalisadores são os metais nobres, óxidos metálicos e materiais a base de carbono.

Qi *et al.* demonstraram o uso hidróxido lamelar duplo de níquel-ferro (NiFe-LDH) como cocatalisador para melhorar a performance de fotocátodos de Cu_2O frente a reação de *WS*. O crescimento de um cocatalisador ultrafino de NiFe-LDH em eletrodos de Cu_2O por eletrodeposição aumenta significativamente a

densidade de fotocorrente sob baixos potenciais aplicados, de $0,07 \text{ mA cm}^{-2}$ para Cu_2O puro a $0,49 \text{ mA cm}^{-2}$ vs Ag/AgCl . A espectroscopia de impedância eletroquímica revelou que o NiFe-LDH reduz consideravelmente a resistência da superfície do Cu_2O , permitindo que os elétrons fotogerados sejam transportados e injetados com eficiência no eletrólito.³⁷

Em resumo os semicondutores são fundamentais para o desenvolvimento das *PECs*. Devido a suas características únicas é possível promover reação de *WS* nos sistemas fotoeletroquímicos, gerando hidrogênio e oxigênio sem a liberação de gases de efeito estufa.

2.2.2 Quebra fotocatalítica da água

A reação de *WS* é o processo pelo qual a água é dividida em hidrogênio e oxigênio, tendo como reação global a Equação (1). A reação de *WS* é uma reação não-espontânea, de modo que necessita de energia para ocorrer. Em uma *PEC* parte da energia necessária para realização da reação será fornecida pela luz solar e parte pelo circuito elétrico, permitindo que a energia coletada seja diretamente transformada em energia na forma de ligações químicas. Contudo, a reação de *WS* em uma *PEC* acontece a partir de dois processos distintos: a reação de oxidação da água (ROA) no compartimento anódico e a reação de redução do hidrogênio (RRH) no compartimento catódico, as Equações (2) a (4), mostra todos os passos para a reação de *WS* em meio ácido:



Ao analisar as reações envolvidas para a quebra fotoeletrocatalítica da água observa-se que as duas principais reações envolvidas são a RRH e a ROA. A primeira é uma reação relativamente simples, porém ainda pode ser desafiadora,

pois necessita uma transferência rápida de prótons e elétrons para atingir uma alta eficiência da *PEC*. Em geral, a RRH pode ser alcançada satisfatoriamente com diferentes fotoeletrodos ou eletrodos metálicos e já possui uma vasta literatura.^{38–40} Alguns dos materiais mais utilizados para a RRH são os eletrodos de Pt,^{41–44} Pd^{45,46} e também o MoS₂.^{47,48}

Por outro lado, a ROA é uma reação bastante desafiadora quando comparado com a RRH, isso porque é uma reação que necessita da transferência de quatro prótons e quatro elétrons para acontecer. Esse fato torna a reação cineticamente lenta e com a necessidade de altos sobrepotenciais para acontecer. Nesse sentido, a troca da ROA por reações com menor custo energético e produção de produtos com maior valor agregado é desejável. A utilização de derivados da biomassa surge como uma alternativa capaz de suprir as deficiências apresentadas pela ROA, tendo como exemplo de possíveis substituintes a glicose,^{49,50} o glicerol,^{51–53} o etanol,⁵⁴ o metanol,⁵⁵ entre outros. Em 2015 Cha *et al.* demonstraram que a oxidação de hidroximetilfurfural (HMF) a ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), um importante monômero para a produção de inúmeros polímeros, em uma *PEC* evidenciando a combinação da valorização da biomassa com a produção de hidrogênio verde em uma *PEC*.⁵⁶

2.3 Fotoeletro-oxidação da biomassa

A biomassa e seus derivados como o metanol, etanol, glicerol, açúcares e metano são potenciais recursos renováveis para a produção de hidrogênio verde. Eles são ricos em hidrogênio e podem ser reciclados por meio da fotossíntese ou de *PECs*.

Atualmente, existem diversos processos para converter biomassa em hidrogênio como a gaseificação a vapor, pirólise rápida e conversão supercrítica, mas eles requerem condições rigorosas, como alta temperatura ou alta pressão.⁵⁷ A reforma fotoeletroquímica (*PEC*) é uma das abordagens mais promissoras para gerar hidrogênio a partir de biomassa e seus derivados de forma mais branda. Esse

processo pode ser realizado sob condições ambientais e é mais eficiente do ponto de vista termodinâmico que a divisão da água, visto que a variação na energia livre de Gibbs para a produção de hidrogênio a partir dos derivados de biomassa é menor.¹¹ A biomassa e seus derivados são recursos renováveis abundantes e com potencial para a produção de hidrogênio verde por meio da reforma fotoeletroquímica. Essa tecnologia permite a conversão da biomassa em hidrogênio e produtos de valor agregado em um único processo, com potencial para reduzir custos e aumentar a eficiência.

A Figura 5 traz um esquema do funcionamento de uma *PEC* para oxidação da biomassa. A oxidação fotoeletroquímica da biomassa em uma *PEC* utiliza-se da luz solar para converter biomassa em hidrogênio verde e produtos químicos de valor agregado. Numa *PEC* para a conversão da biomassa, o processo envolvido é o mesmo já mencionado anteriormente para a reação de *WS*. Inicialmente a luz solar é absorvida pelo fotoeletrodo, um material semicondutor. Os fótons incidido sobre o material geram pares e^-/h^+ , os quais se separam e migram para fotoeletródos opostos. Os buracos no fotoanodo são responsáveis pela oxidação da biomassa enquanto os elétrons no fotocátodo reduzem H^+ para H_2 . Desta forma, a utilização de derivados da biomassa na reforma fotoeletroquímica pode diminuir os problemas de cinética lenta e geração de produtos de baixo valor agregado no compartimento anódico.

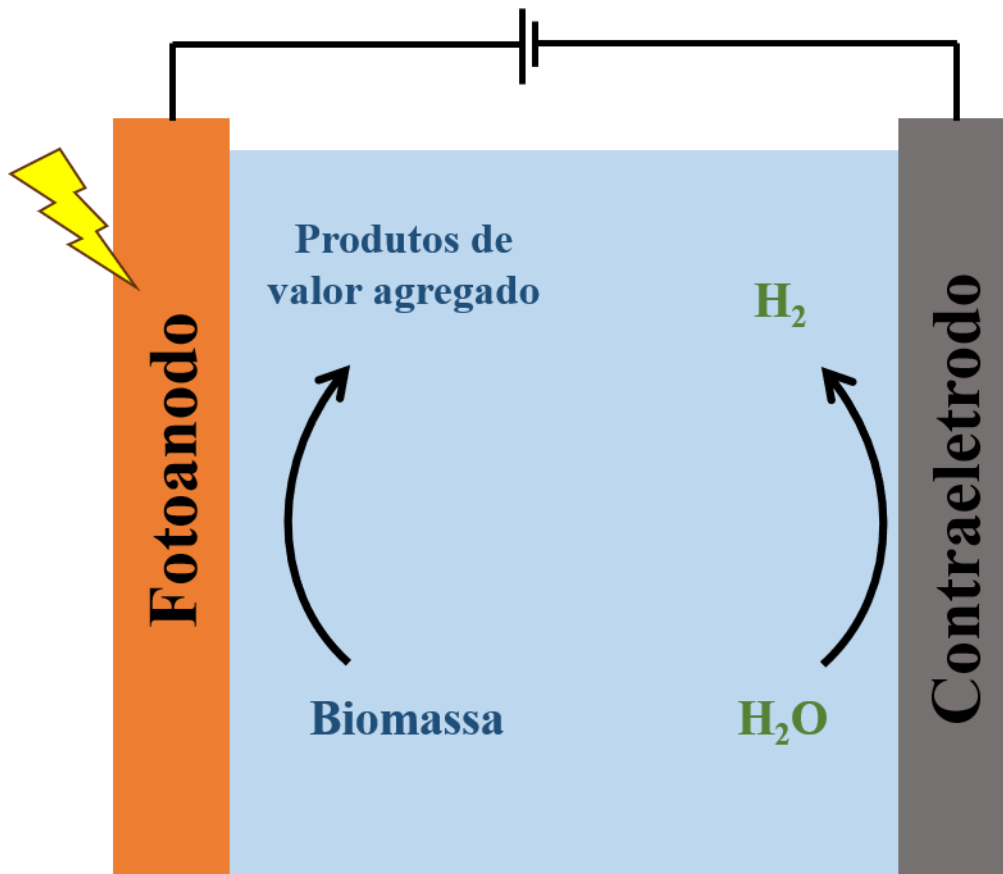


Figura 5: Esquema representativo de uma PEC com um fotoanodo para a oxidação da biomassa.

Tanto para obtenção de hidrogênio verde via reação de *WS*, quanto para a produção eficiente de hidrogênio verde a partir da biomassa em fotoanodos semicondutores é necessário que a posição das bandas seja adequada, para isso a posição do potencial da banda de valência (BV) deve ser mais positivo do que o potencial de oxidação dos derivados da biomassa. A Figura 6 traz o diagrama de bandas de alguns semicondutores e compara as energias dessas bandas com o valor do potencial de oxidação da água e de alguns derivados de biomassa. Observa-se que os derivados da biomassa possuem potenciais redox mais negativos quando comparados com a água, de forma que esses derivados devem ser oxidados mais facilmente que a água na presença de buracos h^+ . Contudo, esses potenciais redox indicam a oxidação completa desses derivados a CO_2 , para se entender completamente o processo de oxidação dessas moléculas em fotoanodos semicondutores deve-se considerar a formação de intermediários,

muitos dos quais não oxidam completamente a CO_2 .¹¹ Alguns desses intermediários, porém, podem ter alto valor agregado como é o caso citado anteriormente da oxidação de HMF a FDCA.⁵⁶

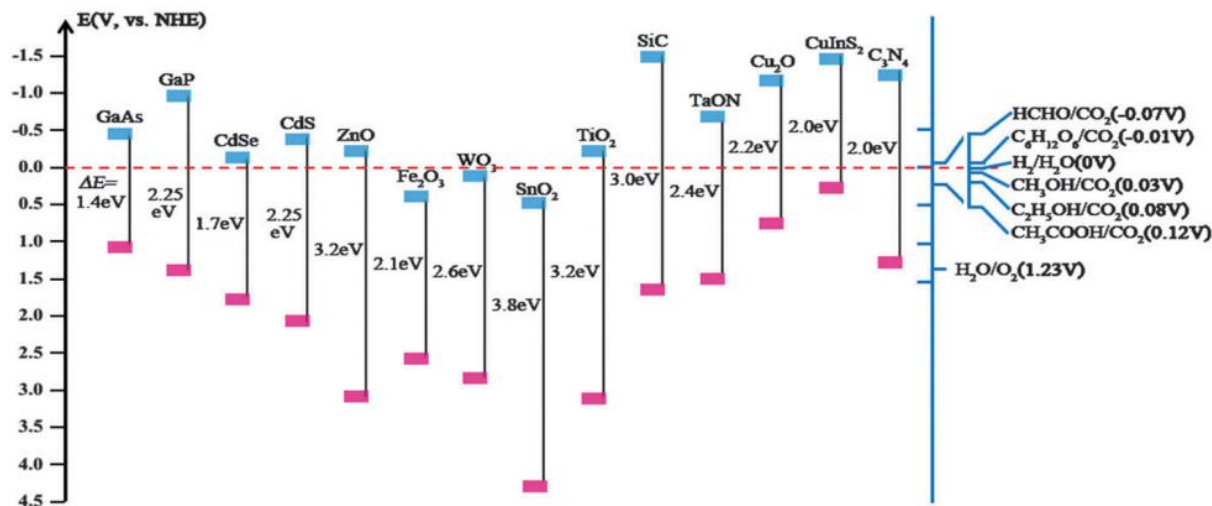


Figura 6: Posições de banda de diferentes semicondutores relativos ao potencial redox de variados derivados da biomassa e da água.

Desta forma, a utilização de derivados da biomassa em *PECs* é bastante interessante e pode ajudar a superar os desafios energéticos dos próximos anos. Jakubow-Piotrowska *et al.* demonstraram que a oxidação fotoeletroquímica de glicose em um fotanodo de WO_3 semitransparente nanoestruturado é uma abordagem promissora para converter energia solar de forma eficiente em hidrogênio verde combustível e produtos químicos valiosos. O dispositivo *PEC* atingiu fotocorrentes de $6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ por meio da oxidação de glicose, com rendimento faradaico total de até 64% para produtos valiosos, como ácidos glucônico e glucárico, eritrose e arabinose.⁵⁸

Liu *et al.* desenvolveram um sistema fotoeletroquímico baseado em BiVO_4 nanoporoso para a oxidação seletiva de glicerol em 1,3-dihidroxiacetona (DHA), um dos derivados mais valiosos do glicerol. O sistema alcançou uma densidade de fotocorrente durante a reação de oxidação de glicerol, ROG, de $3,7 \text{ mA cm}^{-2}$ a um potencial de 1,2 V em relação ao ERH com seletividade de DHA de 51%, equivalente a uma taxa de produção de 200 mmol de DHA por m^2 de área de iluminação em uma hora.⁵¹ A transformação do glicerol em produtos

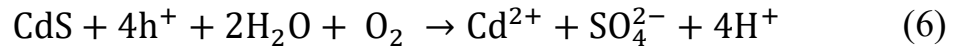
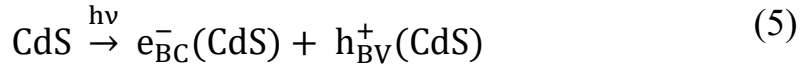
químicos de alto valor agregado é altamente lucrativa, pois o glicerol é o principal subproduto da produção de biodiesel.

Desta forma, utilizar modificadores em semicondutores fotoanodos para melhorar suas características inatas e solucionar algumas de suas deficiências combinado com a oxidação da biomassa é uma solução interessante para suprir as dificuldades enfrentadas pela utilização de *PECs* para obter hidrogênio verde. Neste projeto foram estudados o efeito da oxidação fotoeletroquímica de três diferentes derivados da biomassa: metanol, etileno glicol e glicerol, em dois diferentes semicondutores: o Sulfeto de Cádmiio (CdS) e o Vanadato de Bismuto (BiVO_4). Ambos os semicondutores possuem valores de E_g muito próximos e absorvem na região do visível, contudo, o BiVO_4 é um material mais estável enquanto o CdS é um material mais susceptível a oxidação levando a sua fotocorrosão.

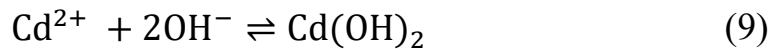
2.4 Fotoeletro-oxidação da biomassa em um semicondutor não modificado de CdS

Dentre os materiais semicondutores sensíveis a luz visível, o sulfeto de cádmio (CdS) se destaca devido ao seu E_g de 2,4 eV permitindo que este material seja aplicado como fotoanodo em sistemas fotoeletroquímicos operando com luz na região do visível.⁵⁹ Elétrons (e^-) e buracos (h^+)^{60,61} são formados quando CdS é irradiado com fótons com energia maior que seu *bandgap*. Em solução aquosa, os elétrons fotogerados podem ser utilizados na redução de prótons, formando H_2 , enquanto os buracos fotogerados podem capturar elétrons de espécies presentes na solução ou até mesmo dos elementos constituintes do fotoanodo, como por exemplo o enxofre do CdS,⁶² o que explica o processo de fotocorrosão pela oxidação irreversível causada por buracos da superfície do fotoanodo.⁶³

A fotocorrosão é um problema comum em muitos materiais fotocatalíticos. No CdS a fotocorrosão pode ocorrer na presença de oxigênio como é mostrado nas equações (5) e (6):^{64,65}



A fotocorrosão em CdS também pode ocorrer na ausência do oxigênio, envolvendo dois h^{+} fotogerados e produzindo enxofre, como mostrado na Equação (7).⁶⁴ Além da fotocorrosão, o CdS pode ser dissolvido por meio de equilíbrios químicos formando Cd^{2+} e S^{2-} , Equação (8). Em meio alcalino, este equilíbrio é deslocado por meio do consumo de Cd^{2+} , Equação (9), e em meio ácido, por meio do consumo de S^{2-} , Equação (10):



Há na literatura diversas estratégias para inibir a fotocorrosão, sendo que as mais utilizadas incluem o uso de camadas de proteção,^{66,67} heterojunções^{68,69} ou a partir da adição de um agente de sacrifício à solução eletrolítica a fim de capturar os buracos fotogerados da banda de valência do semiconductor.⁷⁰⁻⁷²

Os agentes de sacrifício têm potenciais de oxidação mais baixos que os ânions de enxofre da rede cristalina do CdS, de modo que são capazes de capturar os buracos da banda de valência mais facilmente, inibindo a fotocorrosão do material.^{11,73} A oxidação da água no fotoanodo fornece os elétrons para os buracos da banda de valência, entretanto o potencial padrão para a ROA é de aproximadamente 1,23 V vs ERH, valor relativamente alto. Além disso, o processo de transferência de quatro elétrons para o O_2 possui limitações cinéticas

e o desprendimento de oxigênio devido a oxidação da água induz a fotocorrosão do material como é descrito na Equação (6).

Agentes de sacrifício como o metanol,^{55,74,75} etanol⁷⁶ e ácido oxálico,^{77,78} são exemplos de pequenas moléculas orgânicas que têm sido aplicadas em *PECs* para aumentar a captura de buracos acoplada com a produção de produtos com alto valor agregado ou até mesmo CO₂. Dentre os agentes de sacrifício pode-se destacar o glicerol, um dos subprodutos principais e mais abundantes da produção de biodiesel,⁷⁹ com possibilidade de, a partir da sua oxidação, produzir produtos valiosos de interesse comercial como a DHA, o gliceraldeído e o ácido glicérico.⁵¹ Além disso, a ROG, um dos principais derivados da biomassa para a produção de Biodiesel no Brasil, pode ser uma boa substituição para a ROA aumentando a eficiência global do sistema da *PEC*.

2.5 Fotoeletro-oxidação da biomassa em semicondutores puros e modificados de BiVO₄

O vanadato de bismuto (BiVO₄) apresenta três estruturas cristalinas principais quando sintetizado em laboratório, sendo a estrutura monoclinica a mais proeminente, descrita pioneiramente por Kudo *et al.* em 1998, ao utilizar o BiVO₄ como fotocatalisador para a oxidação da água.⁸⁰ Este material é promissor para aplicações fotoeletroquímicas, devido a características como sua baixa toxicidade, custo acessível e E_g de 2,4 eV, permitindo a absorção de luz na região visível. Com base nessa faixa de energia, na qual até 11% do espectro solar padrão AM1.5 pode ser absorvido, o BiVO₄ apresenta um potencial teórico para gerar uma fotocorrente máxima de 7,6 mA cm⁻² (considerando a absorção completa de fótons com energia superior a 2,4 eV).⁸¹ No entanto, os valores de fotocorrente relatados na literatura estão significativamente abaixo do valor teórico. Isso é devido à baixa transferência eletrônica,^{81,82} mobilidade limitada dos portadores de carga e conseqüente separação deficiente de carga no BiVO₄, resultando em uma cinética lenta para a reação de oxidação da água.⁸³

Ye *et al.* e Luo *et al.* trabalharam com mais de 15 metais dopantes na estrutura do BiVO_4 , porém apenas BiVO_4 dopado com W ou Mo apresentaram resultados positivos para o aumento na eficiência da ROA.^{84,85} Acredita-se que o W e Mo apresentam uma sinergia positiva com o vanadato de bismuto, pois eles conseguem aumentar o transporte de elétrons a partir do aumento da densidade de portadores de carga.⁸⁴⁻⁸⁶

A dopagem dos materiais semicondutores pode também ser realizada utilizando mais de um metal, por exemplo. Shaddad *et al.* mostraram que é possível utilizar Zr e Mo como codopantes do vanadato de bismuto apresentando um efeito sinérgico que causa um aumento substancial da fotocorrente durante a oxidação da água sob aplicação na luz visível.⁸⁷ Os valores de fotocorrentes obtidas a 1,23 V *vs* ERH são de aproximadamente 0,3, 0,6 e 0,9 mA cm⁻² para o BiVO_4 puro, dopado individualmente com Zr e individualmente com Mo, respectivamente. Porém ao utilizar um filme fino de BiVO_4 dopado com Zr e Mo a fotocorrente observada a 1,23 V *vs* ERH foi de aproximadamente 1,35 mA cm⁻², evidenciado o efeito sinérgico dos dois metais dopantes.

A dopagem com Mo é relatada como capaz de causar degradações estruturais na rede cristalina do BiVO_4 . Essas degradações podem ser vantajosas em níveis de dopagem baixos, pois criam pequenos campos elétricos locais que contribuem para uma melhor eficiência de separação dos portadores de carga fotogerados.⁸⁸ Por outro lado, a dopagem com Zr é frequentemente mencionada na literatura como um inibidor de crescimento de grãos em abordagens sintéticas metalúrgicas.⁸⁹ Esse efeito pode aumentar a dispersão benéfica da luz dentro do filme de BiVO_4 , resultando em um melhor aproveitamento da luz incidente e, conseqüentemente, levando a um aumento nas fotocorrentes obtidas. Além disso, a redução do tamanho dos grãos afeta diretamente a distância necessária para que os buracos atinjam a interface fotoeletrodo|eletrólito, facilitando a ROA.⁸⁷

Outro fator limitante de performance do vanadato de bismuto é a baixa taxa de transferência de buracos através da interface semicondutor|eletrólito, que leva a uma cinética de oxidação da água bastante lenta. Esta limitação é evidenciada ao se comparar a ROA com a reação de oxidação de moléculas facilmente oxidáveis, os chamados capturadores de buraco no eletrólito, como o ânion SO_3^{2-} ⁹⁰ ou o H_2O_2 ,^{81,91} que levam a um aumento significativo nas fotocorrentes obtidas.

Outra forma de melhorar a eficiência do vanadato de bismuto frente a reação de oxidação da água é adicionar um cocatalisador capaz de oxidar água.⁸³ Muitos materiais já foram estudados na literatura, dentre eles destacam-se os cocatalisadores de metais de transição como o IrO_2 , RuO_2 e o RhO_2 .^{85,92} Além destes, pode-se citar os cocatalisadores constituídos de materiais abundantes na superfície terrestre como o cocatalisador de cobalto-fosfato (Co-Pi),⁹¹ o oxi-hidróxido de ferro, (FeOOH) ^{88,93} e o oxi-hidróxido de níquel (NiOOH) .⁹³ Estes cocatalisadores são responsáveis por aumentar a área superficial do fotoeletrodo, reduzir os sobrepotenciais da reação de oxidação da água e proteger da fotocorrosão.

A reação de oxidação de metanol, ROM, em DMFCs (do inglês: *direct methanol fuel cells*) é um processo cineticamente lento, o que limita sua performance. O acoplamento da fotocatalise com a eletrocatalise pode melhorar a cinética dessa reação. Wang et al. desenvolveram um material catalisador de $\text{Pt/BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ com atividade fotoeletrocatalítica. O cocatalisador é eficiente para a separação e transferência de carga fotogerada, aproveitando as vantagens das estruturas de banda e interfaces compatíveis. O estudo do mecanismo descobriu que a desidrogenação do metanol em Pt é promovida pelo OH fotogerado adsorvido em heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$, levando a uma via livre de envenenamento por CO adsorvido.

Hu *et al.* demonstraram o efeito sinérgico entre a foto e a eletrocatalise para a oxidação de etanol em DEFCs (do inglês: *direct ethanol fuel*

cells). Eles sintetizaram nanofolhas de vanadato de bismuto bidimensionais (BiVO_4 2D) e em seguida decoraram a superfície desse material com nanopartículas ultrapequenas de Pt com 3,5 nm de diâmetro. Sob a irradiação de luz solar este material apresentou atividade 2,7x maior que no escuro. Os autores acreditam que este aumento ocorre graças ao efeito sinérgico entre a foto e eletrocatalise, permitindo uma alta eficiência na separação dos portadores de carga fotogerados.⁹⁴

Apesar da utilização de capturadores de buraco ser uma estratégia eficaz e simples para aumentar a atividade fotoeletrocatalítica do material e servir como guia para estabelecer um valor máximo de corrente que determinado material pode alcançar, a utilização de alguns capturadores de buraco pode não ser muito vantajosa a depender da origem, custo, periculosidade no transporte e armazenamento e possíveis produtos gerados por esses compostos. Por outro lado, a oxidação de substratos orgânicos em *PECs* tem sido empregada como uma nova rota capaz de converter energia solar em produtos de valor agregado no ânodo e H_2 no cátodo.⁹⁵

Recentemente, o uso de semicondutores para a reforma de moléculas orgânicas tem sido aplicado também para sistemas conversores de energia, com o intuito de realizar eletrossíntese de compostos orgânicos de interesse comercial e/ou a produção de H_2 . A união desses dois mundos, eletrossíntese de compostos orgânicos de interesse comercial e a produção de H_2 em células fotoeletroquímicas chama a atenção como uma tecnologia capaz de ajudar a suprir os desafios energéticos mundial.

3 OBJETIVO

O foco principal deste trabalho é o estudo da influência do aumento no número de grupos do tipo $[-COH]_x$ em álcoois na reatividade dessas moléculas quando utilizadas como substituintes para a reação de oxidação da água em sistemas fotoeletroquímicos. Metanol, etileno glicol, glicerol e sulfito foram as moléculas adotadas para esse estudo, permitindo uma análise comparativa entre elas em dois sistemas fotoeletroquímicos distintos, o primeiro utilizando sulfato de cádmio (CdS) e o segundo utilizando vanadato de bismuto ($BiVO_4$) como fotoanodo.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção é apresentado os procedimentos experimentais relacionados aos métodos físicos e químicos de caracterização estrutural e eletroquímica dos filmes de CdS e BiVO₄ (puros e modificados).

4.1 Reagentes

Todos os reagentes necessários para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados sem nenhuma etapa de purificação adicional e encontram-se listado na tabela a seguir.

Tabela 2: Lista de reagentes utilizados.

Reagente	Procedência	Pureza / %	Fórmula
Ácido hexacloroplatínico	Sigma-Aldrich	39-40% (Pt)	H ₂ PtCl ₆
Ácido sulfúrico	Sigma-Aldrich	95,0 – 97,0%	H ₂ SO ₄
Cloreto de Sódio	Sigma-Aldrich	≥ 99,0%	NaCl
Dimetilsulfóxido	Dinâmica	P.A.	(CH ₃) ₂ SO
Etileno glicol	Sigma-Aldrich	≥ 99,8%	C ₂ H ₆ O ₂
Fosfato dissódico	Sigma-Aldrich	≥ 98,0%	Na ₂ HPO ₄
Fosfato monossódico	Sigma-Aldrich	≥ 98,0%	NaH ₂ PO ₄
Glicerol	Sigma-Aldrich	99,5% (CG)	C ₃ H ₈ O ₃
Hidróxido de amônio	H. Científica	P.A.	NH ₄ OH
Hidróxido de potássio	Sigma-Aldrich	≥ 99,0%	KOH
Hidróxido de sódio	Sigma-Aldrich	≥ 98,0%	NaOH
Metanol	Sigma-Aldrich	≥ 99,8	CH ₃ OH
Metavanadato de amônia	Sigma-Aldrich	≥ 99,0%	NH ₄ VO ₃
Molibidato de sódio	Sigma-Aldrich	81,0-83,0%	Na ₂ MoO ₄

Nitrato de bismuto	Sigma-Aldrich	≥ 98,0%	Bi(NO ₃) ₃
Oxicloreto de zircônio	Sigma-Aldrich	≥ 98,0%	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O
Permanganato de potássio	Sigma-Aldrich	≥ 99,0%	KMnO ₄
Peróxido de hidrogênio	E. Científica	P.A.	H ₂ O ₂
Sulfato de cádmio	Sigma-Aldrich	99,995%	CdSO ₄
Tiouréia	Synth	P.A. (A.C.S)	CH ₄ N ₂ S ₂
FTO	Sigma-Aldrich	---	SnO ₂ :F

4.2 Síntese dos Fotoanodos

4.2.1 Sulfeto de Cádmio (CdS)

Para a síntese dos filmes de CdS foi utilizado um reator de micro-ondas Anton Paar 400 com base no método do banho químico.⁹⁶ Inicialmente o substrato de FTO foi imerso por 5 min em um *vial* G-30 contendo 10 mL de uma solução de NH₄OH 3.0 mol L⁻¹, seguido pela adição de 5 mL de uma solução de CdSO₄ 0,1 mol L⁻¹ e 5 mL de uma solução CH₄N₂S 0,15 mol L⁻¹. O *vial* foi colocado no micro-ondas e aquecido até 80 °C por 2 min sob agitação magnética constante. Em seguida, CdS/FTO foi lavado em água pura para remover o excesso de CdS não-depositado e deixado secar ao ar. O sistema de deposição pode ser observado na Figura 7.

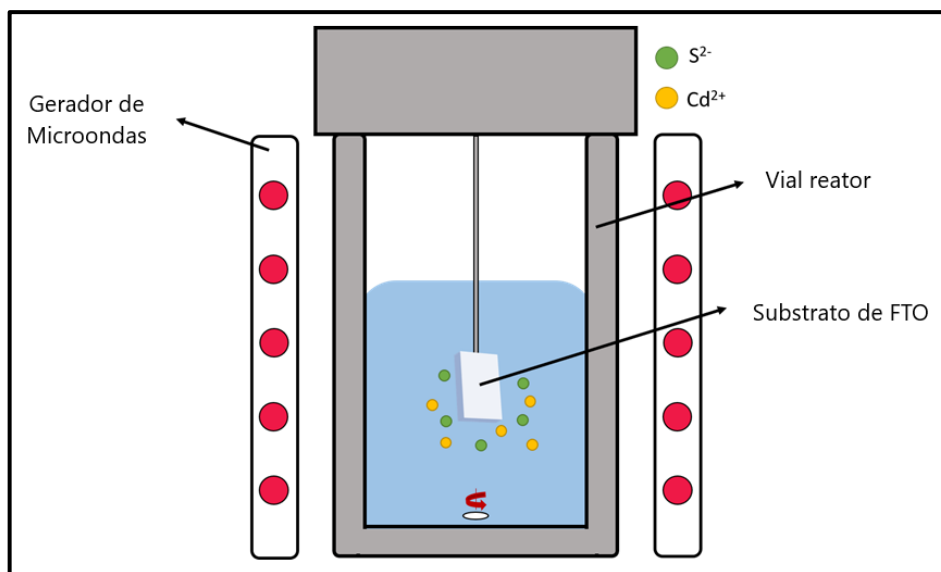


Figura 7: Representação esquemática do sistema de síntese dos filmes de CdS/FTO.

4.2.2 Vanadato de Bismuto (BiVO_4)

Os filmes de BiVO_4 puros e modificados foram sintetizados com base no trabalho publicado por Shaddad *et al.*⁸⁷ A primeira etapa para a síntese dos filmes de BiVO_4 consiste na eletrodeposição de bismuto metálico (Figura 8), para tanto foi utilizado uma solução de 20 mmol L^{-1} de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em etileno glicol. Para eletrodepositar o Bi foi preparado um sistema de 3 eletrodos. Foi utilizado como substratos comerciais de vidro recoberto com uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor, FTO, onde depositou-se o Bi, uma placa de rede de Pt ($2,0 \times 2,0 \text{ cm}^2$) e um eletrodo $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, como *WE*, *CE* e *RE*, respectivamente. A redução de Bi^{3+} a Bi foi realizada a potencial constante de $-1,8 \text{ V vs Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ por 10 ciclos com intervalos de 2 s entre cada um deles até atingir uma carga de $0,4 \text{ C cm}^{-2}$. Após esta etapa, adicionou-se sobre o eletrodepósito de Bi $60 \mu\text{L}$ de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4VO_3 em DMSO (Figura 9), e o sistema foi levado ao forno a uma taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ \text{min}^{-1}$ até atingir $500 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 2 horas, seguido do resfriamento espontâneo dentro do forno até a temperatura ambiente. Depois de finalizar o tratamento térmico, os filmes foram lavados em solução de

NaOH 1,0 mol L⁻¹ por 15 min para remover o excesso de óxidos de vanádio não reativos, lavados com água em abundância e secos em ar.

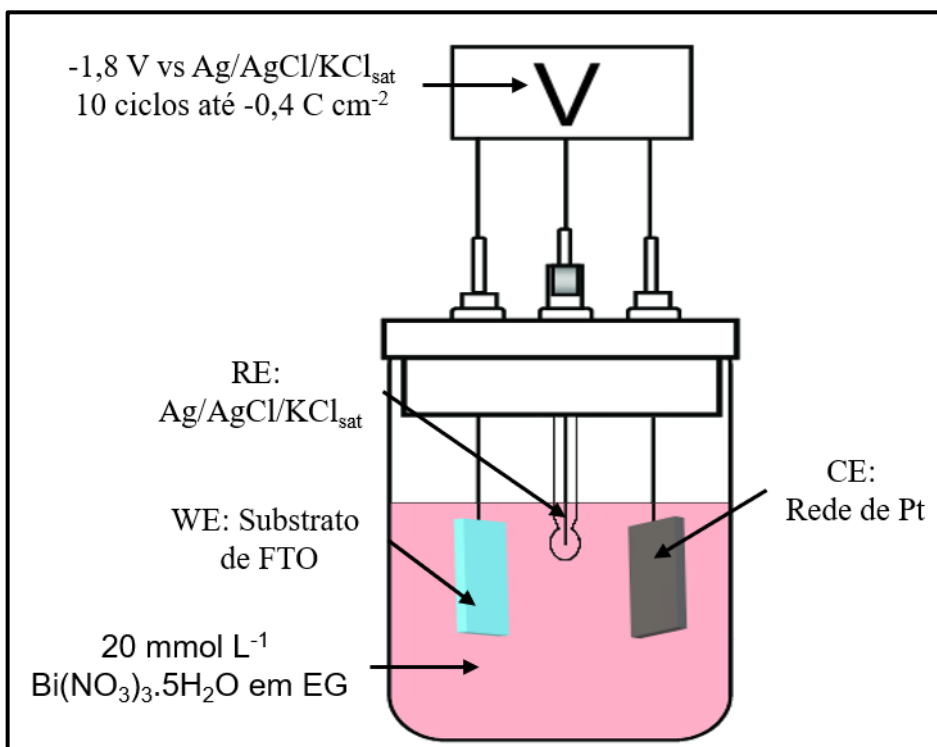


Figura 8: Representação esquemática do sistema de eletrodeposição do Bi metálico.

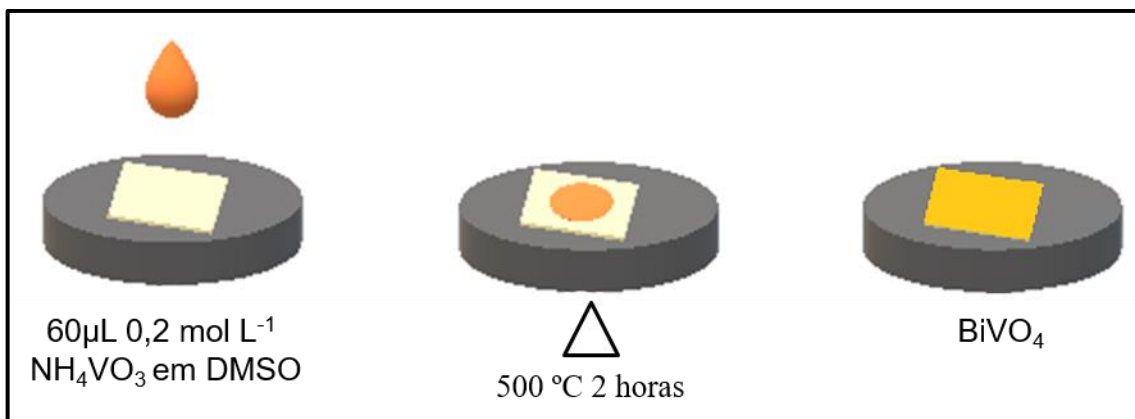


Figura 9: Representação esquemática do processo de conversão hidrotérmica do Bi metálico para BiVO₄.

Para a dopagem com Zr foi adicionado ZrCl₂O·8H₂O na solução de eletrodeposição do bismuto com uma razão molar de 2,5% de Zr/Bi. Já para a dopagem com Mo, adicionou-se Na₂MoO₄ com uma razão molar de 2,5% de Mo/V na solução de tratamento térmico.

Por fim, para realizar a deposição superficial do cocatalisador de Pt foi utilizado um método de *drop-casting*, onde foi gotejado 60 μL de uma solução 0,01 mol L^{-1} de $\text{H}_2(\text{PtCl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para cada filme que se deseja modificar com o cocatalisador. Essa solução foi adicionada sobre o filme de BiVO_4 , seja ele puro ou modificado, e deixada descansar por 10 min. Após este período o filme foi enxaguado com água deionizada e deixado secar ao ar para obter-se o filme cocatalisado com Pt de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$.

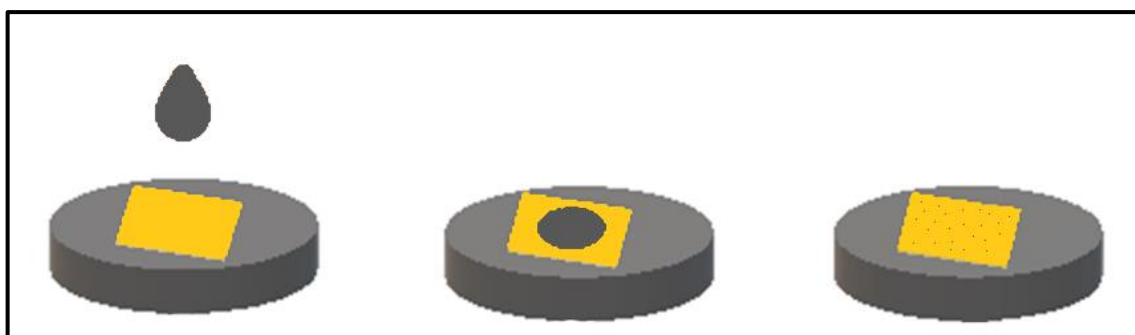


Figura 10: Representação esquemática do processo de drop casting para a deposição das nanopartículas de Pt.

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de difratometria de Raios X foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku Ultima IV operando com 40 kV / 40 mA de potência, usando um tubo de Cu: $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$, no intervalo de varredura de 20 à 80° (2 θ) com uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

4.3.2 Espectroscopia Raman

Para obter os espectros Raman foi utilizado um equipamento WITec alpha 300 equipado com um estágio linear, piezo-dirigido, lente objetiva Nikon 20 \times (NA = 0,46), e laser polarizado com comprimentos de onda de 488 nm. O deslocamento Raman foi detectado por um CCD espectroscópico retroiluminado de alta sensibilidade após ser dispersado por uma grade de 600 fendas / mm. Para cada amostra foram realizadas 3 medidas em pontos diferentes da amostra. Os

filmes foram analisados diretamente sobre o substrato no equipamento sem necessidade de modificações especiais.

4.3.3 Espectroscopia de UV-Vis e cálculo do *bandgap*

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se um equipamento modelo Cary 7000 UV-Vis-NIR em uma faixa de comprimentos de onda de 200 – 800 nm. Os filmes foram analisados no modo de transmitância, para o CdS, utilizando-se um substrato de FTO limpo como referência; ou no modo de reflectância, para o filme de BiVO₄, onde os fotoanodos foram analisados diretamente em uma esfera de reflectância difusa, posicionados no porta amostras da esfera sem nenhum tratamento prévio. A fonte de luz empregada é uma lâmpada de tungstênio-halogênio visível e um arco de deutério UV.

As medidas de UV-Vis foram utilizadas para verificar a região de absorção dos filmes finos obtidos, bem como para construir os gráficos de Tauc, que permite calcular o *bandgap* do material sintetizado por meio da Equação (11), proposta por Tauc, Davis e Mott:⁹⁷

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (11)$$

sendo h a constante de Planck, ν a frequência de vibração, α o coeficiente de absorptividade, E_g o *bandgap* e A uma constante de proporcionalidade. O valor do expoente n é dependente do tipo de transição da amostra e pode ser de 4 tipos diferentes:

$$n = 1/2 \text{ (transição direta e permitida)}$$

$$n = 3/2 \text{ (transição direta e proibida)}$$

$$n = 2 \text{ (transição indireta e permitida)}$$

$$n = 3 \text{ (transição indireta e proibida)}$$

Os gráficos de Tauc relacionam $(h\nu\alpha)^{1/n}$ com $h\nu$, onde busca-se uma região linear, que quando extrapolada para $y = 0$, fornece o valor do E_g em eV.^{97,98}

O coeficiente de absorvidade, α , pode ser obtido a partir da Equação (12) de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \rightarrow \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (12)$$

sendo I_0 a intensidade da luz incidente, I a intensidade da luz transmitida, α o coeficiente de absorvidade e l a distância percorrida pela amostra. Rearranjando os termos encontra-se o valor do coeficiente de absorvidade como mostrados nas Equações de (13) a (16):

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log e^{-\alpha l} = -\alpha l \log e \quad (13)$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha l \log e \quad (14)$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) \equiv A = \alpha l \log e = \alpha l(0,4343) \quad (15)$$

$$\alpha = 2,302 \frac{A}{l} \quad (16)$$

Quando as medidas são feitas no modo de transmitância é necessário ainda transformar este valor de transmitância (T) em absorvância (A) por meio da Equação (17):

$$A = 2 - \log T \quad (17)$$

Quando se utiliza o método de reflectância difusa, com aproximação pela transformada de Kubelka-Munck (KM) é possível utilizar o valor direto da reflectância para se obter o valor do coeficiente de absorvidade:

$$KM(R) = \alpha = \frac{(1 - R)^2}{(2R)} = \frac{K}{S} \quad (18)$$

sendo R a reflectância da amostra, K o coeficiente de absorção molar e S o fator de espalhamento.⁹⁹ Com o valor de α em mãos, utiliza-se a Equação (11) para calcular o *bandgap* do material através do gráfico de Tauc.

Normalmente as transições permitidas dominam os processos básicos de absorção, podendo ser direta ou indireta. Dessa forma, o valor de n em semicondutores é tipicamente igual a 1/2 ou 2.¹⁰⁰ Finalmente, para calcular a energia, $h\nu$, converte-se o valor de λ como mostrado na Equação (19)

$$E = h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad (19)$$

De posse desses parâmetros é possível construir o gráfico de Tauc e calcular o valor de E_g .

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise das características microestruturais dos diferentes filmes preparados foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) Zeiss, modelo Supra 35. Todos os fotoanodos abordados neste trabalho foram analisados pelo MEV-FEG no modo *cross-section* e das superfícies dos filmes nas ampliações de 10000x até 50000x. Foram realizadas análises logo após a síntese dos filmes (*pristine*) bem como após a realização de experimentos fotoeletroquímicos (envelhecidos).

4.3.5 Ensaio eletroquímico

A célula eletroquímica utilizada é mostrada na Figura 11 e consiste em uma célula cilíndrica em vidro com janela de quartzo de 0,5 mm de espessura e tampo de teflon com encaixe para três eletrodos mais um encaixe extra para retirada de alíquotas ou purga do sistema. Um simulador solar ORIEL LCS-100 com lâmpada de xenônio de 100 W acoplada com um filtro AM1.5G foi utilizado como fonte de luz para as medidas fotoeletroquímicas, a densidade de potência da luz incidida sobre o eletrodo foi ajustada sempre para 100 mW cm⁻².

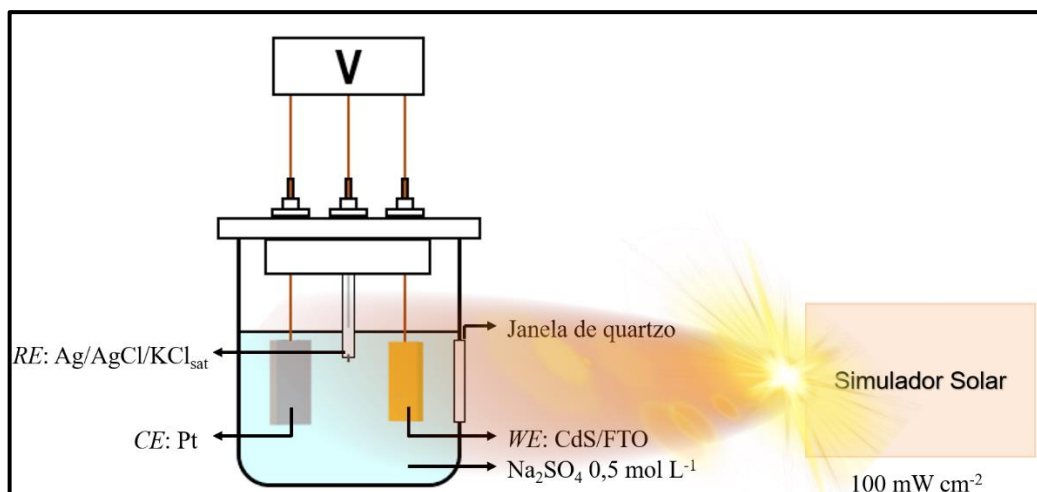


Figura 11: Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

Como eletrodo de trabalho (*WE*, do inglês, *working electrode*) utilizou-se o conjunto Filme|FTO, como eletrodo de referência (*RE*, do inglês, *reference electrode*) empregou-se o sistema Ag|AgCl|KCl_(sat) e uma rede de Pt com área geométrica de 2,0 x 2,0 cm² serviu como contra eletrodo (*CE*, do inglês, *counter electrode*). Este sistema foi conectado a um potenciostato PGSTAT302N gerenciado pelo *software* NOVA 2.1. Como eletrólito de suporte utilizou-se uma solução de Na₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹) com pH ajustado para 7,0. Para a análise do efeito do metanol, etileno glicol e glicerol, concentrações fixas de 1,0 mol L⁻¹ foram adicionadas ao eletrólito.

Os potenciais com relação ao *RE* foram convertidos para o valor relativo ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), para maior comodidade para comparação com os dados da literatura. A conversão foi baseada na equação de Nernst como descrito pela Equação (20)

$$E_{ERH} = E_{Ag|AgCl|KCl(sat)} + E_{Ag|AgCl|KCl(sat)}^0 + (0,0592 \times \text{pH}) \quad (20)$$

4.3.6 Mott-Schottky

A relação de Mott-Schottky estima a variação da capacitância (*C*) com o potencial aplicado ao eletrodo (*E*),¹⁰¹ por meio da Equação (21):

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (21)$$

sendo N_D a densidade efetiva dos portadores de carga, e a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 a permissividade no vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F cm⁻¹), ϵ a constante dielétrica para o semicondutor, E o potencial aplicado ao eletrodo, E_{fb} o potencial de banda plana, k a constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹) e T a temperatura.

De acordo com a equação de Mott-Schottky, a capacitância varia linearmente com o potencial aplicado ao eletrodo, portanto, quando obtido esta relação linear no gráfico de Mott-Schottky (C^2 versus E) é possível determinar a densidade efetiva dos portadores de carga e o valor do potencial de banda plana.

Aqui vale ressaltar a importância de se conhecer o potencial de banda plana E_{fb} que, como o próprio nome já diz, trata-se da região em que não há dobramento de banda. Essa grandeza consiste em um potencial único em que não existe qualquer variação entre o potencial da superfície do semicondutor e o potencial observado no interior do semicondutor inserido em uma solução de eletrólito específica, em outras palavras é como se a região de carga espacial não existisse nesse potencial específico quando em um eletrólito específico. Assim, conhecendo-se E_{fb} , E_g e o tipo de semicondutor (tipo-n ou tipo-p) é possível descrever precisamente a posição das bandas para determinado semicondutor imerso em um determinado eletrólito.

O número de portadores de carga (N_{PC}) pode ser calculado a partir do coeficiente angular da região linear do gráfico de Mott-Schottky como mostrado na Equação (22):

$$N_{PC} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e} \left(\frac{1}{coef. ang.} \right) \quad (22)$$

Os tipos de portadores de carga (e^- ou h^+) obtidos a partir da Equação (22) vai depender do tipo de material semicondutor utilizado na construção do eletrodo. Para o CdS e o BiVO₄, semicondutores do tipo-n, o valor do N_{PC} obtido será relativo aos e^- . Para semicondutores intrínsecos, ou seja, aqueles que não

possuem impurezas, o número de portadores de carga é determinado pelas propriedades do próprio material, e o número de elétrons e buracos é o mesmo.¹⁰²

O gráfico de Mott-Schottky foi obtido utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT302N com módulo de impedância (FRA) com perturbação de ± 10 mV em frequência de 1000 kHz na faixa de potencial de 0,2 até 1,2 V vs ERH, para os filmes de CdS e na faixa de -0,15 até 0,6 V vs ERH, para os filmes de BiVO₄.

4.3.7 Medidas de densidade de corrente

Para se verificar a atividade fotoeletrocatalítica dos filmes frente as reações de oxidação da água e dos álcoois derivados da biomassa foram utilizadas as medidas de densidade de corrente (j) na ausência e presença de luz. Assim, as caracterizações fotoeletroquímicas dos fotoanodos foram realizadas tanto em função do potencial (voltametria), quanto em função do tempo em condições de potencial fixo (cronoamperometria). A voltametria de varredura linear, *LSV*, do inglês *linear sweep voltammetry*, foi adotada para realizar o monitoramento da densidade de corrente aumentando-se gradualmente o potencial na velocidade de 10 mV s^{-1} na ausência, incidência constante ou intermitente de luz. A partir das curvas j vs. E obtidas na presença de luz é possível extrair o potencial de início da reação de oxidação, conhecido como potencial *onset* (E_{on}), e o valor da densidade de fotocorrente quando o potencial é de 1,23 V vs. ERH, que corresponde ao potencial padrão do equilíbrio redox água/O₂, que é amplamente utilizado na literatura para a comparação da atividade dos fotoanodos.¹⁰³

A cronoamperometria consiste em uma medida da variação da densidade de fotocorrente em função do tempo com aplicação de potencial constante entre o *WE* e o *RE*. O potencial utilizado para estas medidas foi de 0,6 V vs ERH para os filmes de CdS e de 1,23 V vs ERH para os filmes de BiVO₄, ambos experimentos foram realizados sobre a iluminação AM1.5G constante durante períodos de 60 min e uma medida de 24 horas para o eletrodo que

apresentou os melhores resultados durante a ROG. Neste trabalho, as informações obtidas com a cronoamperometria foram utilizadas para investigar a estabilidade dos fotoanodos bem como o efeito de cada um dos derivados de biomassa estudados.

Todas as medidas fotoeletroquímicas dos fotoanodos de BiVO_4 foram realizadas em triplicata e usadas para calcular a barra de erro para cada um dos experimentos eletroquímicos.

4.3.8 Análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A análise HPLC foi realizada em um cromatógrafo Shimadzu LC-6AD usando um detector de índice de refração e um detector UV-Vis. A fase móvel foi uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com uma taxa de fluxo de $0,06 \text{ mL min}^{-1}$ e um volume de injeção de $20 \text{ }\mu\text{L}$. Três colunas foram usadas em série: uma Aminex HPX-87H seguida de duas Shodex Sugar SH1011, todas mantidas a $84 \text{ }^\circ\text{C}$ em um forno de colunas e precedidas por um cartucho de cátions micro-guard Aminex H.

As alíquotas analisadas foram retiradas no início e ao final do experimento de cronoamperometria para a ROG a $1,23 \text{ V vs ERH}$ durante 60 min sob a incidência de luz solar simulada apenas para os filmes de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ e $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$. Cada medida foi realizada em duplicata e as alíquotas foram armazenadas em refrigerador.

PARTE I: FOTOANODO DE CdS/FTO

5 OBJETIVO ESPECÍFICO

O objetivo desta parte do trabalho é realizar uma análise comparativa do uso da água, metanol, etileno glicol e glicerol em uma *PEC*, onde o fotoanodo é composto de um filme fino de CdS depositado em um substrato de FTO sobre a irradiação de luz visível. Os álcoois derivados de biomassa são comparados em termos das fotocorrentes apresentadas em função do potencial (voltamogramas), em função do tempo a potencial fixo de 0,6 V vs ERH (cronoamperogramas) e com relação a inibição de fotocorrosão observada por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização física do CdS

6.1.1 Difração de raios X (DRX)

Os filmes finos de CdS produzido pelo método do banho químico foram analisados por DRX, como mostrado na Figura 12A, os picos destacados com círculos vermelhos são referentes as fases cristalinas do CdS, enquanto os quadrados pretos representam o vidro presente no substrato de FTO. Os valores obtidos estão em acordo com os padrões para a fase cúbica do CdS e fase tetragonal do SiO₂, JCPDS-ICDD N°. 01-075-0581 e JCPDS-ICDD N°. 41-1445, respectivamente. Os picos de difração específicos do CdS estão localizados em $2\theta = 26,9^\circ$ que pode corresponder ao plano (002) hexagonal ou ao plano (111) cúbico e em $2\theta = 44,5^\circ$ podendo ser atribuído ao plano (110) hexagonal ou ao plano (220) cúbico;¹⁰⁴ já o pico em $2\theta = 54,7^\circ$ é atribuído ao plano cúbico (311) do CdS.¹⁰⁵ Sendo assim, a presença do pico em $54,7^\circ$ e a ausência dos picos relativos a difração hexagonal para os planos (100) e (101) confirmam a formação da fase cristalina cúbica do CdS.

6.1.2 Espectroscopia Raman

A Figura 12B mostra o espectro de Raman com dois picos bem definidos e centrados em 305 cm^{-1} (1LO) e 605 cm^{-1} (2LO), ambos relacionadas aos fônons ópticos longitudinais.^{104,106} O deslocamento dos fônons LO do cristal de CdS são atribuídos ao efeito do fônons óptico de superfície, SOP, do inglês *surface optical phonon*.¹⁰⁷ Este efeito é observado em partículas com tamanho menor que o comprimento de onda do laser incidente. As duas bandas encontradas estão de acordo com a estrutura do filme de CdS.¹⁰⁸

6.1.3 Espectroscopia UV-Vis e cálculo do *bandgap*

O espectro UV-Vis no modo transmitância é mostrado na Figura 12C. Neste espectro pode-se observar que o CdS apresenta absorção de luz com comprimentos de onda abaixo de 520 nm.¹⁰⁹ Após conversão para o espectro no modo de transmitância no UV-Vis, calculou-se o valor da E_g do material, como mostrado na Equação(11), com coeficiente $n = 1/2$, indicando transições diretas e permitidas. A partir do gráfico de Tauc apresentado na Figura 12D, obteve-se um valor de E_g de 2,36 eV, que está de acordo com o valor observado para outros trabalhos que utilizam filmes finos de CdS.¹¹⁰

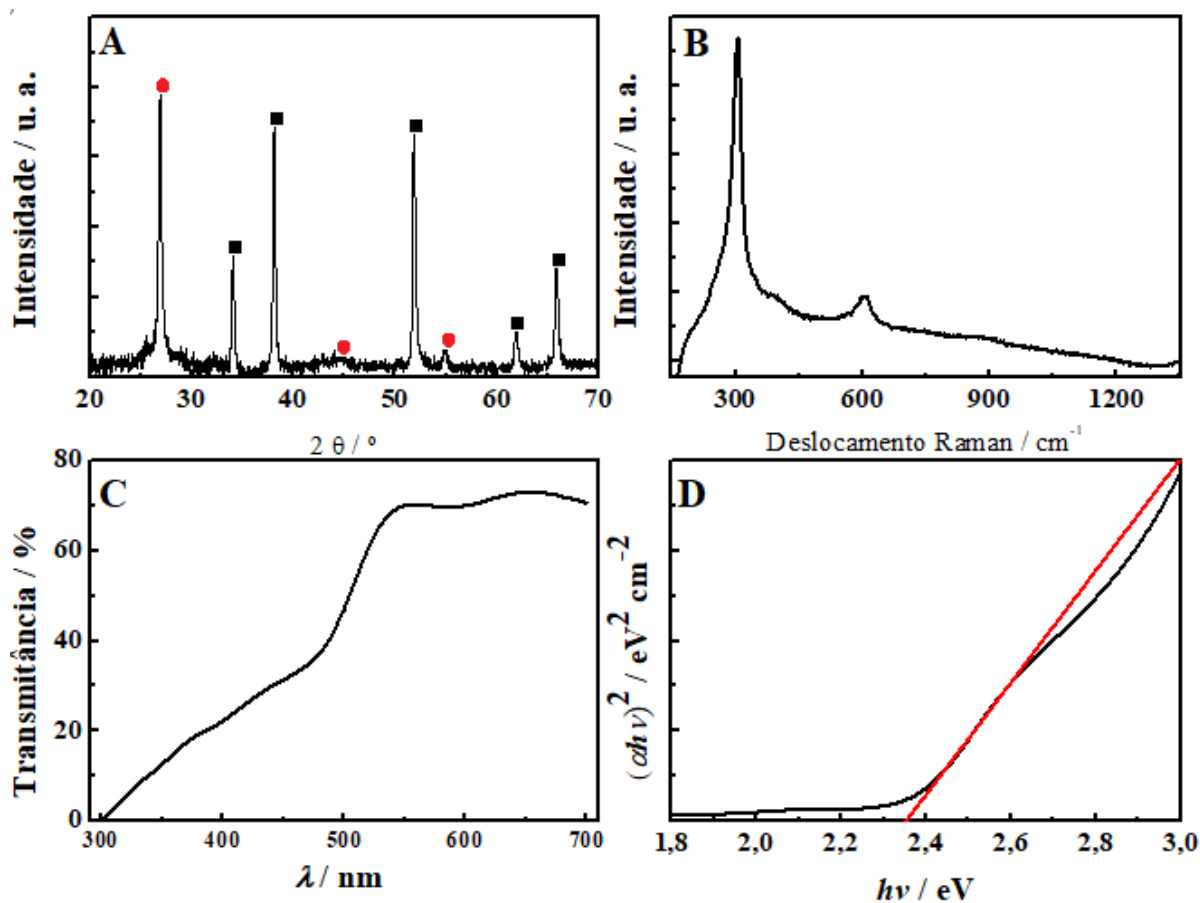


Figura 12: (A) difratograma de raios X com os picos de difração do CdS representados por ● e do FTO representados por ■; (B) espectro de Raman; (C) espectro de UV-Vis e (D) gráfico de Tauc.

6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 13 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme de CdS pristine. Na imagem é possível verificar três regiões

distintas: o vidro do substrato, a fina camada condutora com 590 nm de espessura do F:SnO₂ (FTO) e o filme fino de CdS com aproximadamente 900 nm de espessura. A estrutura globular do filme é observada na imagem e pode ser confirmada na literatura quando comparado com outros filmes de CdS depositados por banho químico.¹¹¹

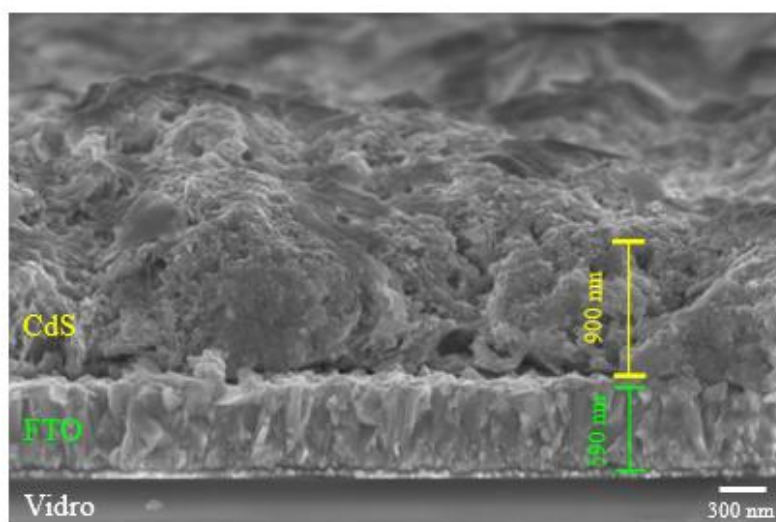


Figura 13: Imagem MEV no modo *cross-section* do filme fino de CdS em substrato de FTO.

6.2 Caracterização fotoeletroquímica do CdS

6.2.1 Mott-Schottky

As capacitâncias (C) da interface semicondutor|eletrólito para vários potenciais foram obtidas e permitiram a construção do gráfico de Mott-Schottky, $1/C^2$ vs E , Figura 14A. A região de potencial utilizada foi a mesma utilizada para as medidas fotoeletroquímicas, entre 0,0 e 1,0 V vs ERH. O coeficiente angular positivo observado no gráfico indica a característica tipo-n do material e a intersecção da região linear com o eixo das abcissas ($1/C^2 = 0$) resulta no valor de $E_{fb} = -0,96$ V vs ERH, com boa concordância com os valores encontrados na literatura.¹¹² Devido à característica de semicondutor do tipo-n do CdS, o potencial de banda plana é relativo à banda de condução. Assim, aliando o valor do *bandgap* obtido a partir do gráfico de Tauc é possível determinar a banda de valência de material, com um valor de 1,40 V vs ERH, a junção de todos esses

valores nos permite construir um gráfico das energias de banda para o CdS Figura 14B.

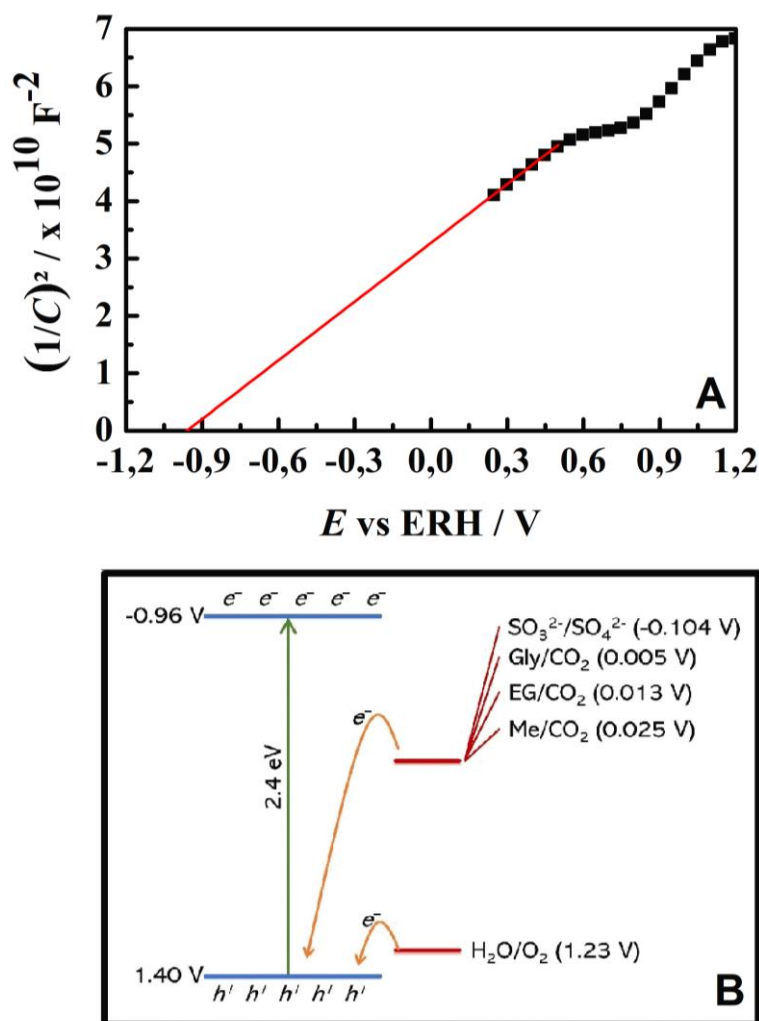


Figura 14: (A) gráfico de Mott-Schottky para o filme fino de CdS em substrato de FTO e (B) borda das energias de banda para o filme sintetizado de CdS. Me: metanol; EG: etileno glicol; Gly: glicerol.

6.2.2 Medidas de densidade de corrente

A Figura 15 compara as atividades do CdS para reações de oxidação de água (somente em eletrólito suporte), glicerol e sulfito na solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{pH} = 6,5$. A Figura 15A mostra LSV com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} de $0,0$ a $1,0 \text{ V vs ERH}$ no escuro (linhas pontilhadas) e luz solar simulada (linhas contínuas). É também mostrado na Figura 15B o mesmo experimento, mas em condições de luz intermitente (on/off) e na Figura 15C as correntes observadas na presença de luz ao longo de 1 h com potencial constante

de 0,6 V (cronoamperometria). O potencial de 0,6 V foi selecionado para o filme de CdS baseado no fato da dissolução do filme ocorrer em potenciais maiores que 1,0 V. Independentemente do método empregado, a atividade, em termos de fotocorrentes, segue a ordem: $j_{ROS} > j_{ROG} > j_{ROA}$.

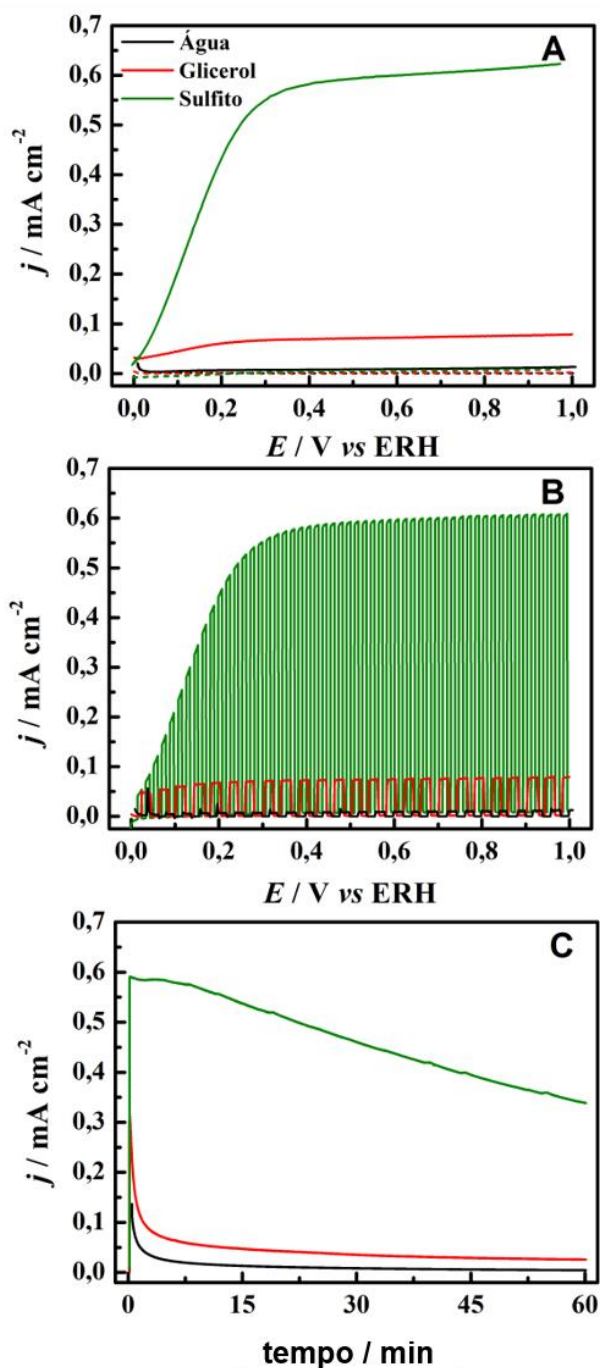


Figura 15: Análises eletroquímicas do filme de CdS: (A) LSV a $0,010 \text{ V s}^{-1}$ na presença (contínuo) ou ausência (pontilhado) de iluminação solar simulada; (B) LSV sob iluminação solar intermitente e (C) cronoamperometria sob iluminação solar simulada a $0,6 \text{ V vs ERH}$.

Glicerol também foi substituído por etileno glicol e metanol para comparar a atividade de CdS para a oxidação de moléculas orgânicas distintas sob as mesmas condições experimentais descritas anteriormente. A Figura 16A e Figura 16B mostram os voltamogramas de potencial linear sob iluminação solar intermitente e os cronoamperogramas a 0,6 V para as três moléculas orgânicas estudadas neste trabalho, respectivamente. A barra de erro representa o desvio padrão ao longo da série temporal para três experimentos distintos com três eletrodos distintos (preparados em condições idênticas) para cada molécula orgânica. A Figura 16C traz um resumo das fotocorrentes registradas para todos os sistemas após 1 h a 0,6 V.

Os experimentos eletroquímicos mostram fotocorrentes para reação de oxidação da água em toda região de potencial do *LSV* da Figura 15B (correntes maiores na presença de luz simulada do que no escuro), porém essas fotocorrentes não ultrapassam $10 \mu\text{A cm}^{-2}$. O glicerol atua como um capturador de buracos melhor do que a água, como pode ser observado pelo aumento das fotocorrentes na região de 0,0 a 0,2 V *vs* ERH e são bastante estáveis de 0,2 a 1,0 V *vs* ERH atingindo cerca de $70 \mu\text{A cm}^{-2}$. Da mesma forma, a reação de oxidação do etileno glicol, ROEG, tem valores de fotocorrente maiores do que a ROA e a ROM na região de 0,0 a 1,0 V *vs* ERH. Quando comparado a ROG seus valores são semelhantes na região de maior potencial (Figura 16A). Apesar dos três serem álcoois pequenos, a ROM tem atividade menor que ROEG e a ROG em toda a faixa de potencial estudada. A reação de oxidação do ânion sulfito, ROS, fornece fotocorrentes de até $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ indicando que apesar das fotocorrentes observada na presença de moléculas orgânicas serem maiores do que as observadas para ROA, os buracos fotogerados ainda não são completamente consumidos.

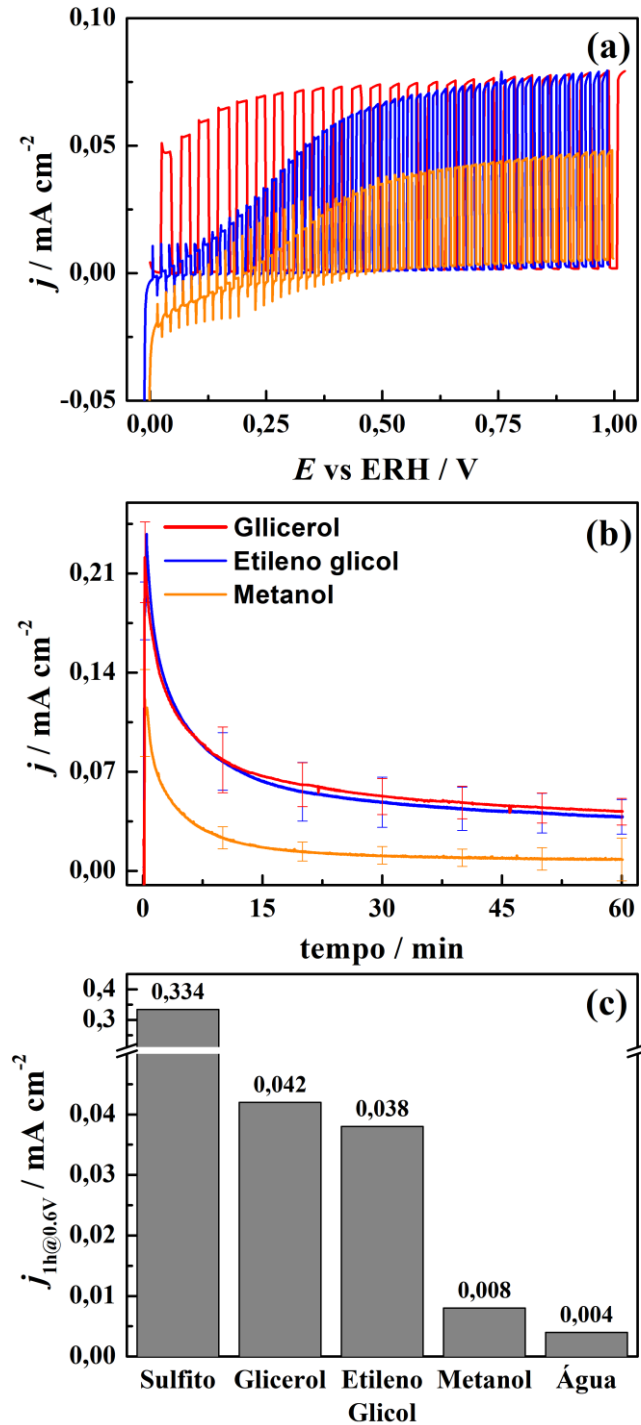


Figura 16: Medidas fotoeletroquímicas de CdS/FTO em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para oxidação aquosa (somente eletrólito suporte) e após adição de glicerol, etilenoglicol ou metanol em quantidade suficiente para render $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. (a) voltamogramas de potencial linear a 5 mV s^{-1} sob iluminação solar simulada intermitente e (b) cronoamperometria sob iluminação solar simulada contínua a $0,6 \text{ V}$ vs ERH. (c) as correntes de cada molécula estudada registradas sob iluminação solar simulada a $0,6 \text{ V}$ vs ERH após 1 h.

Sobre a ROS, é importante destacar que em pH 6,5, tanto o SO_3^{2-} quanto o HSO_3^- existem em solução. A oxidação do sulfito a sulfato, Equação

(27), envolve apenas dois elétrons e tem um potencial padrão mais baixo do que a oxidação da água, Equação (23). A oxidação do sulfito também pode produzir $S_2O_6^{2-}$ ou o $SO_3^{\cdot-}$ (radical), porém essas espécies podem ser ainda oxidadas, resultando em sulfato como produto final. Aqui, é importante mencionar que a dissolução direta de Na_2SO_3 em solução não tamponada como Na_2SO_4 eleva o pH da solução, por exemplo, a adição de Na_2SO_3 em quantidade suficiente para $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ modifica o pH de 6,5 para 9,0. A Figura 17 mostra os voltamogramas de potencial linear sob irradiação solar intermitente usando o fotoanodo CdS/FTO em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ após adição de Na_2SO_3 (1 mol L^{-1}) com correção de pH para 6,5 (vermelho) e sem correção de pH (linha preta). Claramente, fotocorrentes maiores são obtidas em pH 6,5 do que em pH 9,0, destacando a importância de manter a condição experimental para comparar analitos distintos.

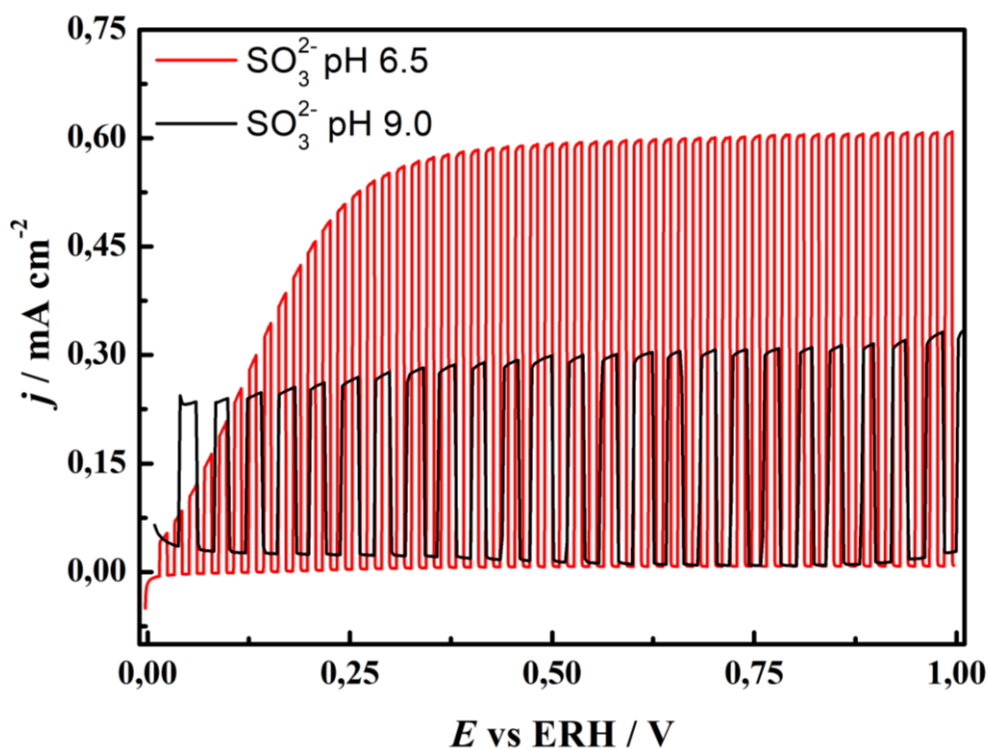


Figura 17: Voltamograma linear de potencial sob irradiação solar intermitente utilizando fotoanodo CdS/FTO em eletrólito de suporte Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ após adição de Na_2SO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

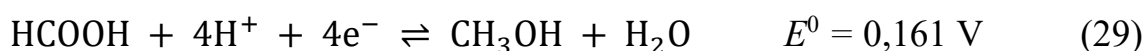
	E^0 / V vs EPH	
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229	(23)
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	0,025	(24)
$2CO_2 + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons (CH_2OH)_2 + 2H_2O$	0,013	(25)
$3CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightleftharpoons C_3H_8O_3 + 3H_2O$	0,005	(26)
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	-0,104	(27)

Com base em dados termodinâmicos, todas as semi-reações estudadas podem doar elétrons para os buracos de CdS (h^+), conforme inferido pelos potenciais padrão (E^0 / vs EPH) para os equilíbrios água/O₂, metanol/CO₂, etileno glicol/CO₂, glicerol/CO₂ e sulfito/sulfato mostrado nas Equações (23), (24), (25), (26) e (27), respectivamente. Esses potenciais foram usados para construir o esquema mostrado na Figura 14B.

O sulfito consegue capturar os buracos com a melhor eficiência quando comparado às outras espécies, mesmo com o equilíbrio químico convertendo parte do sulfito em hidrogenossulfito conforme mencionado acima. Embora os álcoois derivados de biomassa não estabeleçam um equilíbrio químico em solução aquosa, os mecanismos de oxidação do metanol, etileno glicol e glicerol são mais complexos que o do sulfito, principalmente pela possibilidade de troca de muitos elétrons por molécula, por exemplo, a oxidação do glicerol pode começar pela perda de $2e^-$, produzindo aldeído ou cetona, ou alcançando estados de oxidação mais altos, liberando até $14 e^-$ para produzir CO₂. Também é importante considerar que moléculas orgânicas podem se adsorver no semicondutor, o que impede que novas moléculas cheguem à superfície do fotoanodo, diminuindo a eficiência de conversão.

Os potenciais padrões para o equilíbrio oxidativo álcool/CO₂ são muito próximos para metanol, etileno glicol e glicerol quando comparados com o valor do E^0 para a oxidação da água, porém considerando a fotocorrente após 1 h a 0,6 V para oxidação em água, este valor é aumentado em duas e dez vezes na

presença de metanol e glicerol/etileno glicol, respectivamente, o que não permite estabelecer uma relação trivial entre a reatividade e o potencial padrão, mesmo para espécies com grupos funcionais semelhantes. Além disso, a oxidação do metanol a produtos parcialmente oxidados como formaldeído mostrado na Equação (28) ou ácido fórmico na Equação (29) também apresentam potenciais padrão¹¹³ que permitem a reação espontânea com h^+ .



Convencionalmente, agentes de sacrifício contendo grupos hidroxila são essenciais para a evolução eficiente de H_2 em *PECs*.^{114,115} No entanto, ainda não está claro se o aumento da complexidade da estrutura pode melhorar o desempenho do sistema. Alguns trabalhos mostram que o aumento da complexidade do agente de sacrifício diminui as taxas de produção de H_2 ,^{116,117} enquanto outros mostram o efeito oposto.^{118,119} Essa contradição pode ser explicada pelas características eletrônicas e físicas dos catalisadores semicondutores que regem a fotoatividade, além de outros fatores como a natureza do eletrólito, pH local, temperatura, concentração do agente de sacrifício e sua interação com a superfície do catalisador. Fu *et al.* relataram que em fotocatalisadores de Pt/TiO₂ há maior formação de H_2 e CO₂ quando o número de grupos hidroxila aumenta nas moléculas na ordem: isopropanol < propileno glicol < glicerol,¹¹⁹ o que pode ser atribuído a uma característica dupla dos grupos hidroxila: sequestradores de h^+ eficazes e boas âncoras para adsorção em TiO₂, como observado aqui para CdS.

Os produtos da foto-oxidação eletroquímica do glicerol pela hematita foram mapeados utilizando espectroscopia *in situ* na região do infravermelho e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) mostrando uma seletividade baixa, com a formação de glicerato, glicolato e formato.¹²⁰ Experimentos em distintas temperaturas também revelaram que a energia de ativação aparente para o

processo é próxima de zero.¹²⁰ Os resultados foram interpretados como um mecanismo envolvendo um radical adsorvido ou próximo à superfície que fornecerá produtos distintos dependendo da formação do buraco na superfície.

Devido aos seus problemas de corrosão o CdS não é estável em pH extremos. O processo de oxidação em meio aquoso consome OH^- , como mostrado na Equação (9) ou libera H^+ levando à queda do pH, contribuindo para a estabilização do cátion Cd^{2+} em solução¹²¹ e o consumo de S^{2-} como mostrado na Equação (10), que acelera a dissolução do CdS. Isso, de fato, é potencializado quando o CdS é diretamente iluminado, pois independente da presença de oxigênio, os buracos fotogerados oxidam o CdS o que contribui para a corrosão do filme, Equações (5)-(7).

A análise morfológica dos filmes após os ensaios de envelhecimento eletroquímico (Figura 18) mostra claramente que a diminuição da espessura depende da presença de capturadores de buracos no eletrólito. Quando há apenas oxidação da água nos filmes, observa-se uma fotocorrosão bastante severa dos filmes após 1 h de polarização a 0,6 V vs ERH, levando ao desprendimento completo do filme, Figura 18D. No caso da ROS, a espessura do filme diminui em um terço, mas mantendo sua morfologia globular compactada como mostra a imagem do filme puro (Figura 13).

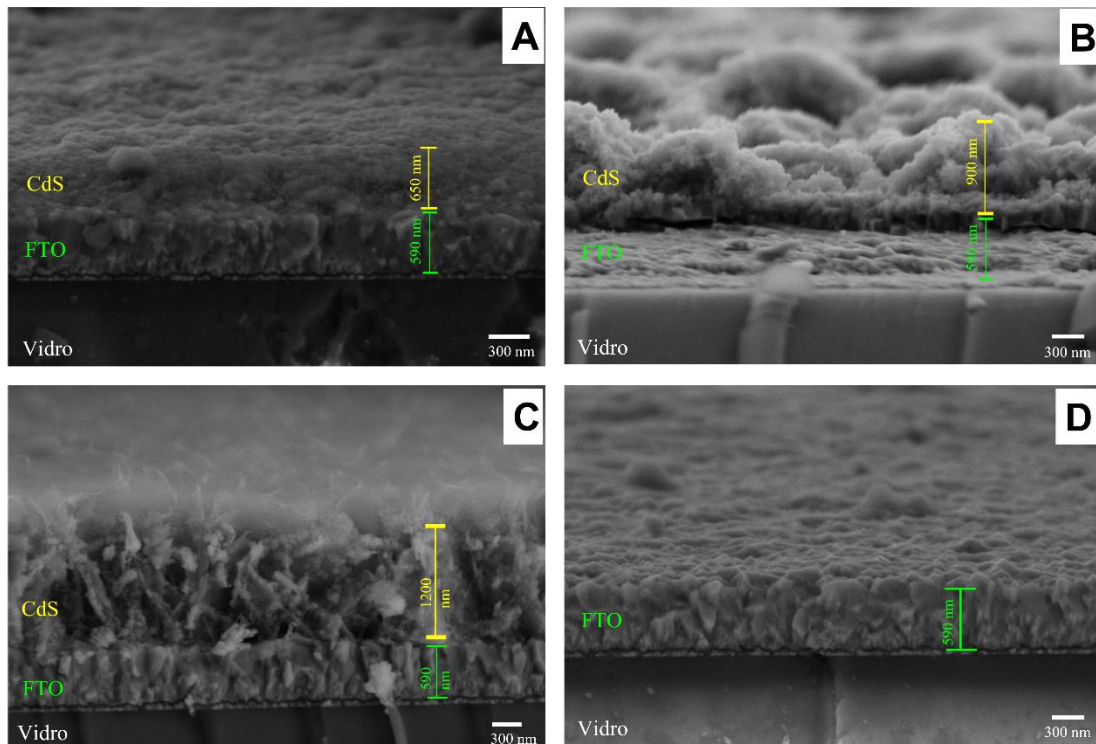


Figura 18: Imagem de MEV no modo *cross-section* para os filmes de CdS depositados em FTO após experimento de cronoamperometria por 1 hora a 0,6 V vs ERH em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre iluminação solar com (A) Na_2SO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (B) glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; (C) metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e (D) apenas em eletrólito suporte.

Interessantemente, apesar da diminuição do pH devido aos processos de oxidação aumentarem a degradação química do CdS, a presença de álcoois na solução parece prevenir a corrosão do filme de CdS. A espessura do filme de CdS após a cronoamperometria para promover a ROG parece manter-se tão alta quanto a espessura original (Figura 18B e Figura 13). Isso pode ser interessante, pois mesmo a ROG não apresentando a mesma fotocorrente da ROS, ele pode se manter estável por períodos mais longos, sendo mais eficiente em análises de longo prazo do que o sulfito que sofre uma perda de 50% do valor da espessura inicial do filme, onde observa-se também uma diminuição de mais de dois terços dos valores de densidade de corrente. Na presença de álcool, a morfologia parece ser alterada da globular para uma estrutura flocular, sugerindo que durante a interação com o álcool o processo de dissolução e recristalização podem estar ocorrendo na interface eletrodo/solução.

7 CONCLUSÃO PARCIAL

A síntese proposta dos filmes foi executada de maneira satisfatória resultando em filmes de CdS com morfologia globular por um método químico de deposição, que é facilmente fotocorrosível devido à reação entre os buracos fotogerados na banda de valência do material semiconductor e os ânions de enxofre, como parte da composição do filme.

Uma forte relação entre a fotocorrente e a presença de um capturador de buraco presente no eletrólito foi encontrada para todas as moléculas orgânicas investigadas, o que mostra que a reatividade depende da espécie orgânica em solução. Com base nesses resultados, espera-se que a promoção da oxidação de pequenas moléculas orgânicas derivadas da biomassa, em particular o glicerol, possam ser favorecidas frente a reação de fotocorrosão na superfície do CdS, como foi observado com base em experimentos de voltametria de potencial linear e cronoamperométricos sob condições simuladas de luz solar e das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A reação de oxidação do glicerol se demonstrou como um capturador de buracos ideal tendo o compromisso de capturar os buracos fotogerados na banda de valência do CdS e diminuir a dissolução do filme em comparação com outros compostos orgânicos e inorgânicos. Finalmente, embora as fotocorrentes observadas para as moléculas orgânicas sejam menores do que as observadas para a oxidação do SO_3^{2-} , as moléculas orgânicas abrem a possibilidade de produzir compostos de valor agregado nos anodos da *PEC* concomitante à produção de H_2 no cátodo.

PARTE II: FOTOANODO DE BiVO₄

8 OBJETIVO ESPECÍFICO

O objetivo desta parte do trabalho é realizar uma análise comparativa da atividade de fotoanodos de filmes finos de BiVO_4 puros e dopados com Zr, Mo e cocatalisador de Pt frente a oxidação fotoeletroquímica da água, metanol, etileno glicol e glicerol. Buscar entender a diferença de atividade entre esses diferentes derivados da biomassa e fazer uma correlação com os mecanismos envolvidos para a oxidação deles em meio neutro. O efeito de diferentes eletrólitos suporte em pH próximos a 7,0 sobre a oxidação fotoeletroquímica da água e glicerol também é analisado.

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1 Caracterização física do BiVO₄

9.1.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 19 mostra os difratogramas de raios X para os filmes de BiVO₄ puro, BiVO₄:Zr-Mo e o filme de BiVO₄:Zr-Mo com cocatalisador de Pt. As linhas tracejadas encabeçadas por um círculo laranja indicam os picos de difração referentes ao BiVO₄ monoclinico sem modificação de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 00-044-0081, as direções cristalinas referentes a cada pico estão expressas no difratograma.⁸⁷ Todos os filmes analisados apresentam picos de difração característicos da fase cristalina monoclinica do BiVO₄. Contudo, é possível verificar pequenas alterações no difratogramas devido as modificações realizadas no filme. Em geral a intensidade dos picos de difração referentes aos filmes de BiVO₄ modificados são menores que o filme puro, isso acontece porque em especial o Mo degrada a estrutura cristalina do filme.^{122,123} Os principais picos de difração da Pt são relacionados a sua fase cristalina cubica centrada e são o pico (111) em $2\theta = 39,1$, o pico (200) em $2\theta = 46,2$ e o pico (220) em $2\theta = 67,4$. Contudo não foi possível observar estes picos de difração nos difratogramas analisados para os filmes modificados com Pt, provavelmente devido a baixa carga de Pt que foi utilizada.

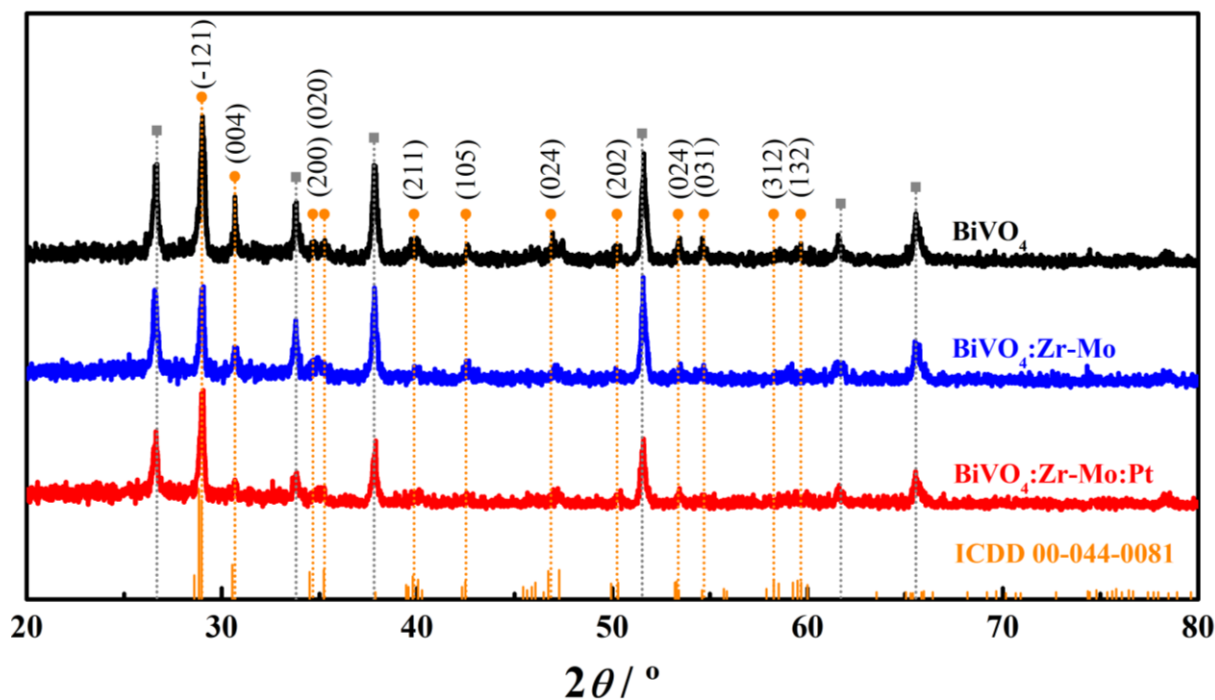


Figura 19: Difratoograma de raios X com os picos de difração dos filmes puros e modificados de BiVO_4 . Os picos referentes ao BiVO_4 são representados por ● e do FTO representados por ■.

9.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman para os filmes de BiVO_4 puros e modificados são apresentados na Figura 20. É possível observar nos espectros vibrações características para o vanadato de bismuto monoclinico^{124,125} em 816 cm^{-1} , 357 cm^{-1} e 203 cm^{-1} . A banda de alta intensidade em torno de 816 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações V-O,¹²⁶ enquanto a banda em torno de 357 cm^{-1} corresponde ao modo de dobramento do tetraedro de VO_4 . Já as bandas localizadas em *ca* 203 cm^{-1} são relativas aos modos externos de vibração da rede cristalina.^{81,127,128}

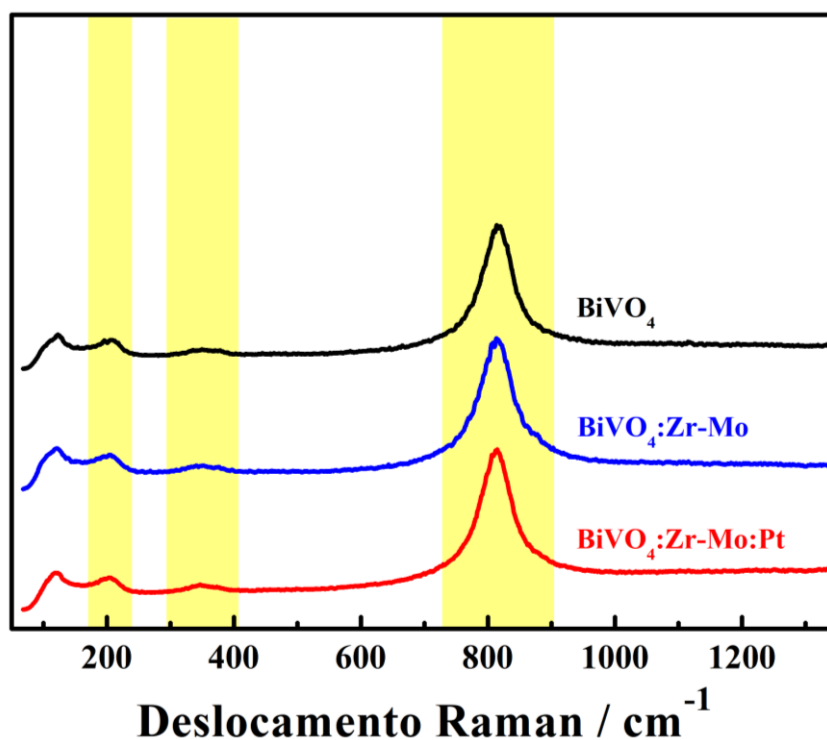


Figura 20: Espectro Raman para os filmes puros e modificados de BiVO_4 .

9.1.3 Espectroscopia UV-Vis e cálculo do *bandgap*

Para todos os filmes de BiVO_4 , puro ou modificado, foram realizadas medidas de espectroscopia UV-Vis no modo reflectância (Figura 21A). É possível observar no espectrograma que não há mudança significativa no *onset* de absorção dos diferentes materiais, em 510 nm. No entanto, os filmes modificados apresentam uma maior taxa de absorção em baixos comprimentos de onda, isso pode estar relacionado a modificação com Zr que, segundo Shaddad *et al*, gera grãos relativamente menores na rede cristalina do filme de BiVO_4 , aumentando o espalhamento de luz e facilitando a absorção da radiação dentro do filme.⁸⁷ Os espectros de reflectância no UV-Vis foram utilizados para obter o valor do E_g para cada um dos diferentes filmes de BiVO_4 produzidos, sendo que foram realizadas medidas em triplicata, para cada tipo de filme. Utilizou-se a Equação (11) com um coeficiente $n = 2$, indicando transições indiretas permitidas.¹²⁹ A partir do gráfico de Tauc apresentado na Figura 21B, obteve-se valores de E_g de $2,37 \pm 0,01$, $2,41 \pm 0,03$ e $2,42 \pm 0,02$ eV para os filmes de BiVO_4 , $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ e

BiVO₄:Zr-Mo com cocatalisador de Pt, respectivamente. Os valores encontrados estão dentro do valor esperado de 2,4 eV observado na literatura, uma vez que a dopagem e a adição do co-catalisador não devem alterar a absorção do semicondutor.^{87,130}

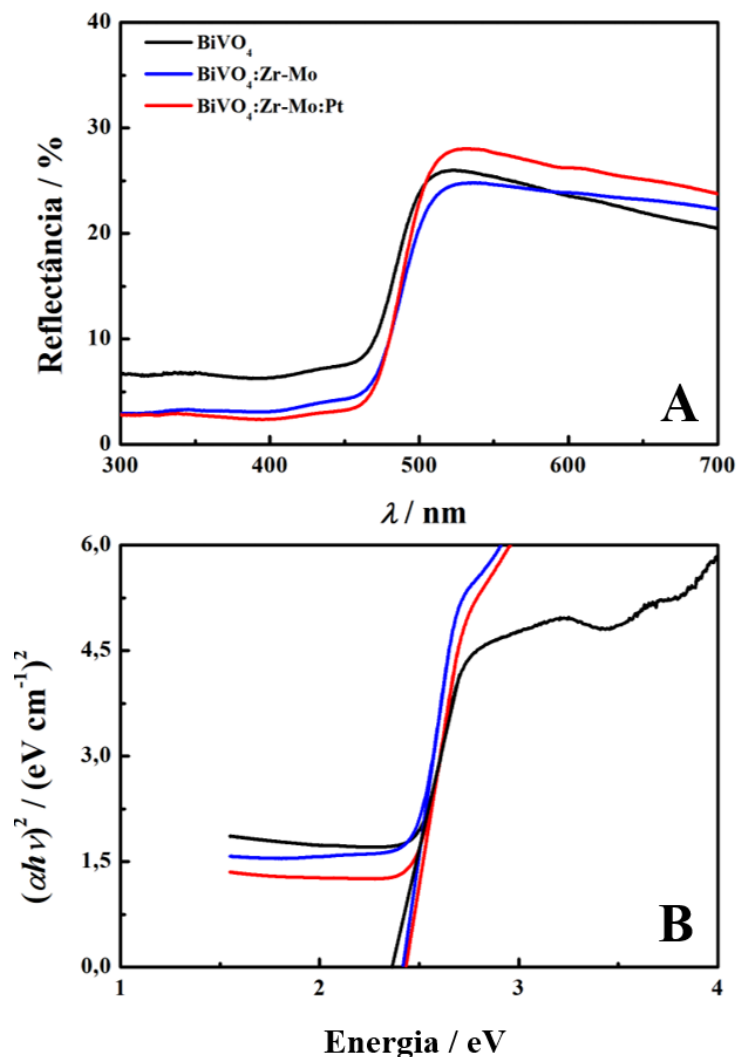


Figura 21: (A) espectro UV-Vis e (B) diagrama de Tauc para os filmes de BiVO₄ puros e modificados.

9.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura superficial e no modo *cross-section* para o filme de Bi metálico depositado via método de eletrodeposição a potencial fixo é mostrada na Figura 22. Na imagem A é possível verificar o *cross-section* do filme de Bi metálico depositado com três regiões distintas: a parte mais escura sendo o vidro, uma camada com aproximadamente

0,59 μm da camada de FTO e o filme de Bi metálico com uma espessura estimada 1,8 μm . Ainda, é possível observar que o filme depositado tem uma estrutura dendrítica e compacta com alta cobertura e adesão, criando um filme de Bi com alta área superficial. Essas características estão de acordo com as descritas na literatura para filmes obtidos pelo método de síntese empregado.¹³⁰ A imagem B da superfície confirma a formação de um filme uniforme e denso.

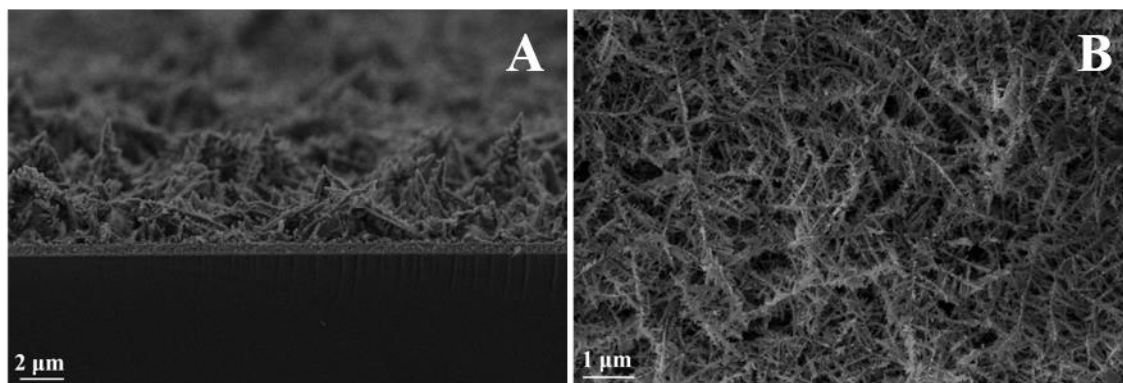


Figura 22: Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme de Bi metálico eletrodepositado sobre substrato de FTO: (A) cross-section e (B) superfície.

Após a conversão térmica os filmes de Bi metálico em BiVO_4 , observa-se a perda das estruturas dendríticas, dando lugar a partículas nanométricas globulares interconectadas, resultando em altas áreas superficiais (Figura 23A e B). As Figura 23C-D mostram as imagens de MEV para os filmes modificados de BiVO_4 com dopantes de Zr-Mo. Assim como os filmes puros de BiVO_4 , os filmes modificados são compactos, apresentam alta área de cobertura e uma boa adesão. Entretanto, é possível notar uma sutil diferença na estrutura nanocristalina dos filmes modificados que apresentam grãos maiores que aqueles dos filmes não modificados. De acordo com Shaddad *et al.* o Zr leva a uma inibição do crescimento dos filmes, comportamento oposto ao observado quando se compara os filmes das Figura 23B e D.

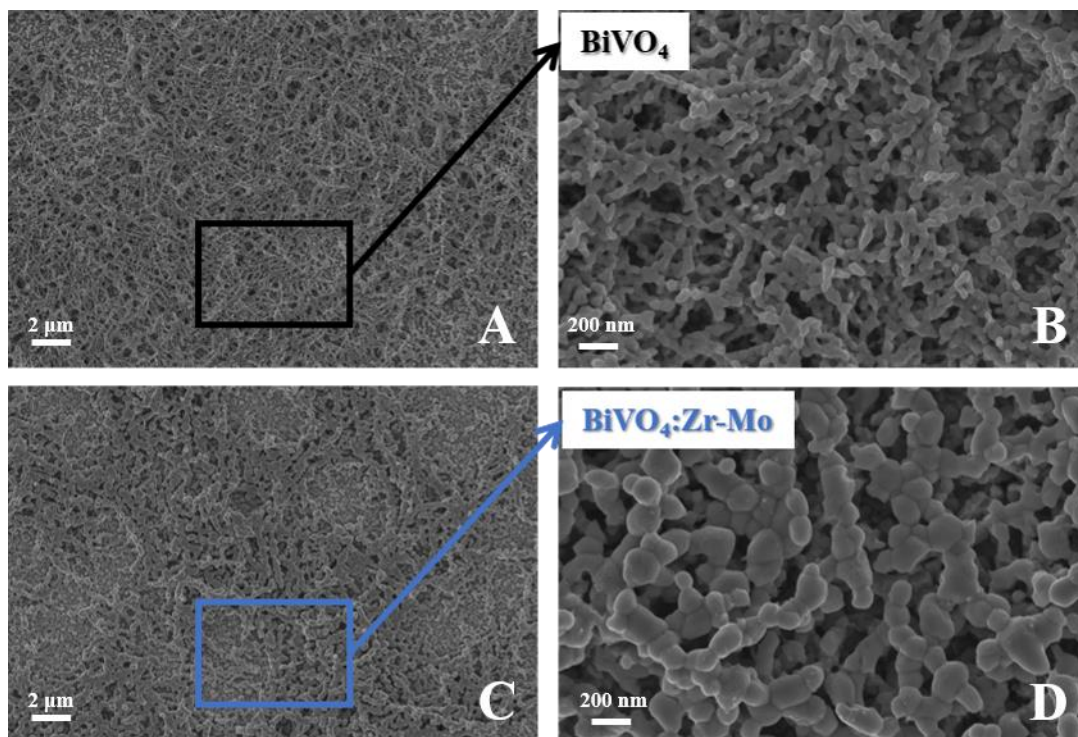
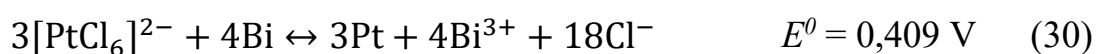


Figura 23: Imagem de microscopia eletrônica de varredura superficial para o filme de: (A) BiVO_4 10 kx, (B) BiVO_4 50 kx, (C) $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ 10 kx, (D) $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ 50 kx.

A micrografia eletrônica de varredura do filme modificado com Pt superficial é apresentada na Figura 24, é possível observar uma estrutura semelhante a uma micropérola. A fim de investigar a composição dessa estrutura medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X foi realizada, Figura 24. Por meio do EDS foi possível observar a composição elementar do material, onde foi possível identificar a presença da maioria dos elementos presentes no filme de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$, inclusive a Pt que foi identificada na região que possui uma estrutura similar a micropérolas.

Importante destacar que o precursor de Pt é o íon PtCl_6^{2-} , que em contato com o filme de BiVO_4 pode ser reduzido a Pt metálica, caso haja algum agente redutor no meio. A presença de Bismuto metálico, precursor do BiVO_4 pode ser uma fonte de elétrons para a redução da Pt, de acordo com a reação (30):



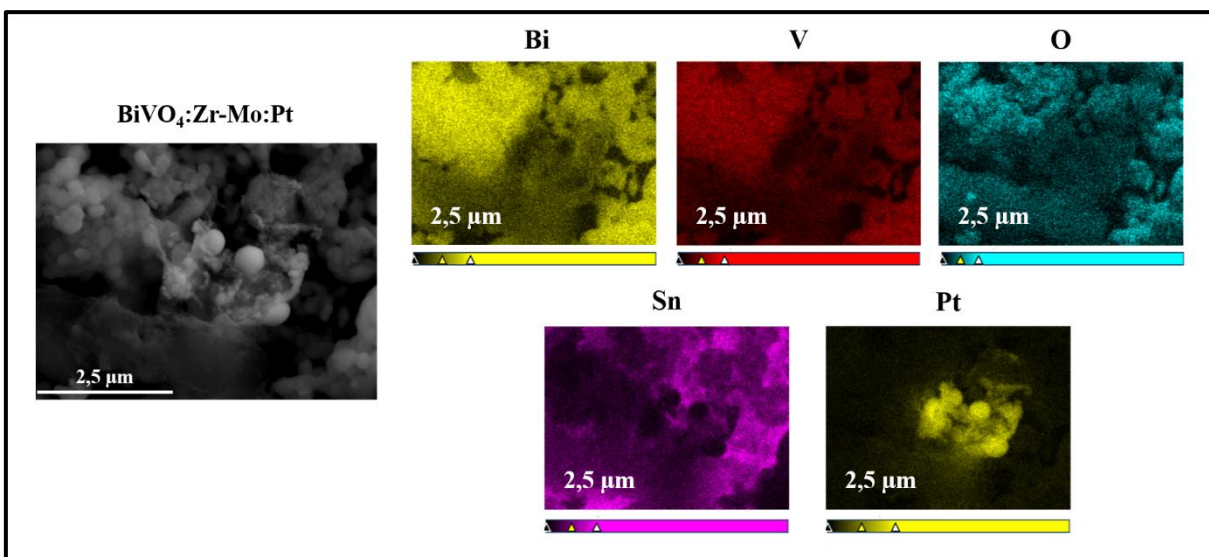


Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) do filme de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$.

Assim, o método de deposição do cocatalisador de Pt via *drop-casting*, apesar de simples, mostrou-se um método eficiente para atingir o propósito esperado.

9.2 Caracterização fotoeletroquímica do BiVO_4

9.2.1 Mott-Schottky

A construção dos gráficos de Mott-Schottky para os filmes de BiVO_4 puro e modificados foi realizada a partir da obtenção das capacitâncias (C) da interface semicondutor|eletrólito para vários potenciais em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com pH de aproximadamente 7,0 e na região de potencial entre $-0,2$ e $0,6 \text{ V vs ERH}$. O coeficiente angular positivo observado no gráfico indica a característica de um semicondutor do tipo-n dos filmes obtidos. O valor da intersecção da região linear com o eixo das abcissas ($1/C^2 = 0$) fornece o valor do potencial de banda plana (E_{fb}) para cada um dos eletrodos que foi, em média, de: $-0,14 \pm 0,02$, $0,03 \pm 0,10$ e $0,02 \pm 0,03 \text{ V vs ERH}$ para os filmes de BiVO_4 , $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ e $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$, respectivamente.

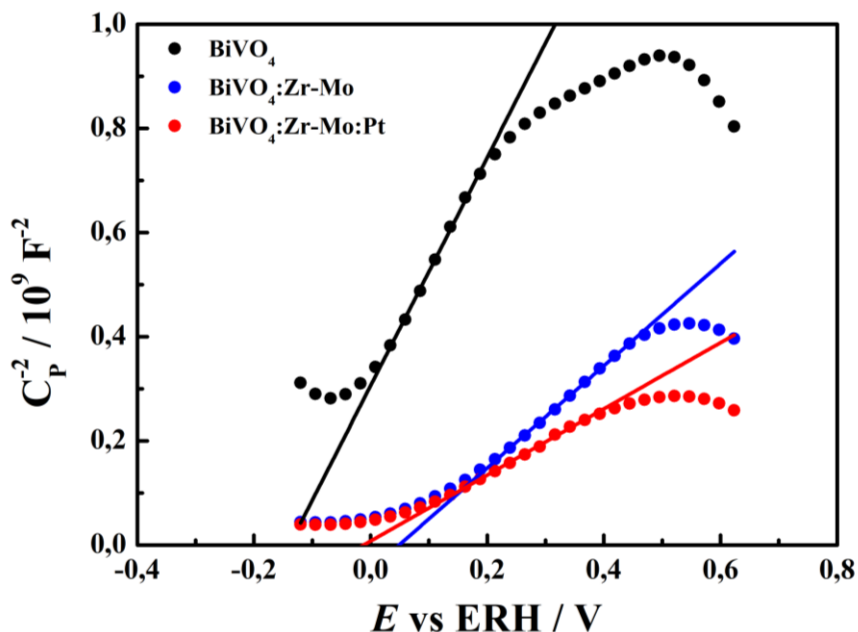


Figura 25: Plot de Mott-Schottky para os filmes de BiVO_4 puro e modificados.

Para um semicondutor do tipo-n, o potencial de banda plana está muito próximo ao potencial da banda de condução. Portanto, por meio desta aproximação, diz-se que o valor de $E_{fb} = E_{BC}$. Utilizando o valor de E_g obtido a partir do gráfico de Tauc e o valor da banda de condução nos gráficos de Mott-Schottky é possível determinar a banda de valência, resultando nos valores de 2,41, 2,44 e 2,58 V vs ERH para os filmes de BiVO_4 , $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ e $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$, respectivamente. Utilizando os valores de E_{BV} , E_{BC} e E_g foi construído um diagrama das energias de banda para os filmes puro e modificados de BiVO_4 , Figura 26.

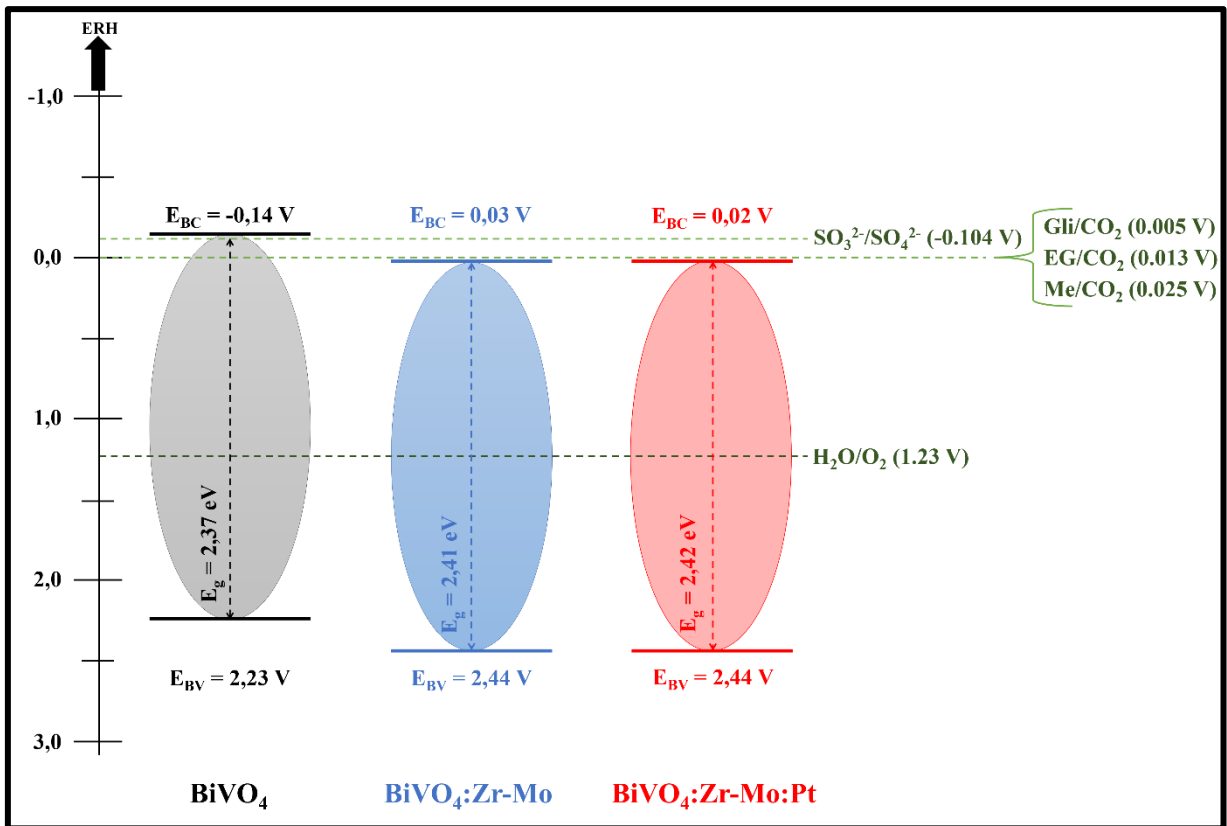


Figura 26: Diagrama de bandas para os filmes de BiVO_4 puro e modificados.

O número de portadores de carga para cada um dos eletrodos foi calculado de acordo com a Equação (22), obtendo-se N_{PC} médios em triplicata com valores de $2,32 \times 10^{17}$, $8,36 \times 10^{17}$ e $8,78 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ para os eletrodos de BiVO_4 , $\text{BiVO}_4:\text{Zr-Mo}$ e $\text{BiVO}_4:\text{Zr-Mo:Pt}$, respectivamente. O filme de BiVO_4 , por se tratar de um semiconductor tipo-n, possui uma maior quantidade de portadores do tipo elétrons. Já os filmes modificados possuem quantidades diferentes de portadores elétrons e buracos. A dopagem com Zr-Mo aumentou 3,6x a quantidade de e^- presentes quando comparado com o filme puro. Para o filme dopado com Zr-Mo e com cocatalisador de Pt, observa-se um aumento similar quando da dopagem do Zr-Mo, ou seja, um aumento de 3,8x do número de e^- em relação ao filme puro. Esses resultados indicam que as modificações foram eficientes em aumentar o número de portadores de carga em comparação com o material puro e que, para a carga de Pt utilizada, não há uma mudança expressiva em relação ao número de portadores de carga do material, o que é

esperado, visto que a Pt não cria tem influência sobre a formação de novos níveis de energia no semicondutor.

9.2.2 Medidas de densidade de corrente

A atividade dos filmes de BiVO_4 puro e modificados para as reações de oxidação de água (somente em eletrólito suporte), metanol, etileno glicol e glicerol na solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 7,0 é mostrada na Figura 27 a partir das *LSVs* com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} na faixa de potencial entre 0,2 a 2,0 V *vs* ERH sob a irradiação de luz solar simulada AM1.5G. A Figura 27A mostra a atividade dos filmes de BiVO_4 para a oxidação da água (apenas eletrólito) e de diferentes substratos orgânicos em triplicata. É possível observar que para a oxidação da água, o potencial de *onset* (E_{on}) da reação é aproximadamente 0,9 V *vs* ERH. Contudo, ao realizar o mesmo experimento com a adição de substratos orgânicos pode-se observar uma redução expressiva do E_{on} para aproximadamente 0,70, 0,45 e 0,35 V *vs* ERH para o metanol, etileno glicol e glicerol, respectivamente. Além disso, é possível observar que também há um aumento expressivo na densidade de corrente obtida, a 1,23 V *vs* ERH têm-se, em média, 0,20, 0,34, 0,70 e 0,83 mA cm^{-2} para a ROA, ROM, ROEG e ROG, respectivamente. Estes resultados evidenciam como a baixa taxa de transferência de buracos através da interface semicondutor|eletrólito no BiVO_4 pode ser superada com a utilização de substratos orgânicos que atuam como capturadores de buraco, diminuindo também a taxa de recombinação dos pares e^- e h^+ .

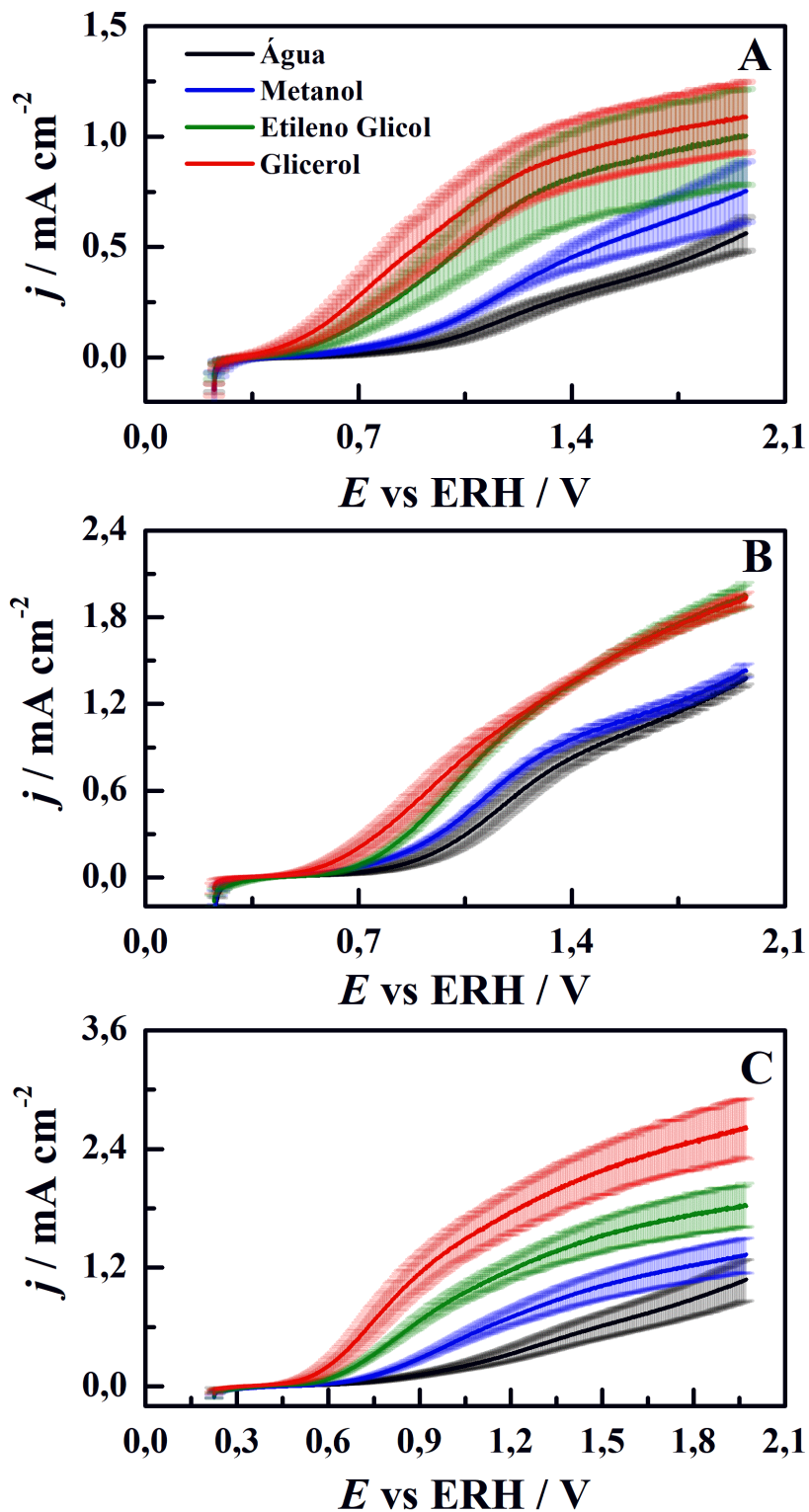


Figura 27: *LSVs* sob irradiação de luz simulada AM1.5G mostrando a oxidação da água e diferentes substratos orgânicos em fotoanodos de: (A) BiVO_4 ; (B) $\text{BiVO}_4:\text{Zr-Mo}$ e (C) $\text{BiVO}_4:\text{Zr-Mo:Pt}$.

A Figura 27B traz os mesmos experimentos abordados anteriormente, porém com fotoanodos de BiVO_4 dopados com Zr e Mo. É

possível notar que a atividade em termos da densidade de fotocorrente observada se mantém com o mesmo perfil observado para o BiVO_4 , contudo a dopagem não leva a uma modificação expressiva do potencial de *onset* das reações em água e com substratos orgânicos, na verdade a ROEG e a ROG têm um aumento em seus valores de E_{on} de 0,45 e 0,35 para 0,60 e 0,45 V *vs* ERH, respectivamente. Porém, esses valores continuam sendo inferiores ao valor observado para a oxidação da água. Já os valores de densidade de fotocorrente a 1,23 V *vs* ERH passam a ser mais expressivos com valores de, em média, 0,60, 0,75, 1,10 e 1,13 mA cm⁻² para a reação de oxidação da água, metanol, etileno glicol e glicerol, respectivamente. Como discutido anteriormente, o vanadato de bismuto possui algumas limitações em sua estrutura devido principalmente à baixa transferência eletrônica, mobilidade limitada dos portadores de carga e conseqüente alta taxa de recombinação dos pares eletrônicos fotogerados. Desta forma, tal melhora nos resultados obtidos frente a atividade dos filmes para a oxidação de água e substratos orgânicos se deve a inserção de impurezas no material semiconductor a fim de aumentar a transferência eletrônica do material. Shaddad *et al.* relataram que a utilização de Mo gera degradações estruturais na rede cristalina do BiVO_4 , tais degradações acabam por ser vantajosas por criarem pequenos campos elétricos locais que acabam por contribuir para uma melhor eficiência na separação de cargas.⁸⁷ Já o Zr atua como um inibidor de crescimento de grãos, tal efeito, segundo Shaddad *et al.*, pode aumentar a dispersão benéfica de luz dentro do filme de BiVO_4 de modo a melhorar o aproveitamento da luz incidente.⁸⁷ Apesar da caracterização estrutural por MEV não corroborar com a conclusão de Shaddad *et al.* sobre a inibição do crescimento dos grãos, a utilização de Mo e Zr mostrou-se benéfica em todos os sistemas estudados. Não foram sintetizados filmes de BiVO_4 contendo apenas Mo ou apenas Zr separadamente, portanto não é possível intuir sobre a contribuição de cada espécie no aumento das fotocorrentes.

Modificações com cocatalisador de Pt foram propostas para os filmes de BiVO₄:Zr-Mo, Figura 27C. O valor dos potenciais *onset* para a oxidação da água e substratos orgânicos se mantém muito similares quando comparados com os filmes de BiVO₄:Zr-Mo. Entretanto, o valor das fotocorrentes obtidas têm um aumento expressivo, analisando o potencial de 1,23 V vs ERH obtém-se os valores de 0,35, 0,74, 1,22 e 1,82 mA cm⁻². Fica nítido que o cocatalisador de Pt não possui nenhum efeito frente a reação de oxidação da água e do metanol, pois para o primeiro o impacto na densidade de fotocorrente foi negativo e já para o segundo a fotocorrente média foi mantida. Para a reação de oxidação do etileno glicol houve uma pequena melhora quando comparado ao resultado anterior sem a Pt, mas em potenciais acima de 1,23 V vs ERH a diferença não é tão importante. Já para a ROG é perceptível que há um aumento considerável na densidade de fotocorrente registrada chegando a valores de até 2,60 mA cm⁻² a 2,0 V vs ERH. Soffiati *et al.* demonstraram que a presença de átomos vizinhos de Bi em um anodo de Pt(111) aumenta substancialmente a estabilidade dos intermediários de oxidação do glicerol,¹³¹ que contribui para um efeito eletrocatalítico da oxidação do glicerol. Entretanto, os aumentos substanciais para a fotocorrente de oxidação do glicerol obtidos com o filme de BiVO₄-Zr-Mo com cocatalisador de Pt não apresentam atividade na ausência de luz, como discutido na sequência, o que torna o efeito da Pt mais complexo que o modelo apresentado por Soffiati para o sistema PtBi.

Os perfis de fotocorrente sobre a ação de luz intermitente simulada são mostrados na Figura 28. Pode-se observar que os perfis de fotocorrente obtidos são próximos aos valores mostrados na Figura 27, porém algumas novas informações podem ser observadas aqui, para todos os filmes de BiVO₄ puro e modificados, bem como em todas as reações de oxidação (água ou substratos orgânicos), observa-se que há um pico transitório formado no exato momento que se incide luz sobre os materiais, gerando picos de fotocorrente. Estes picos são

induzidos pela difusão e acumulação de buracos fotogerados na superfície do fotoanodo devido a reação incompleta desses buracos.¹³²

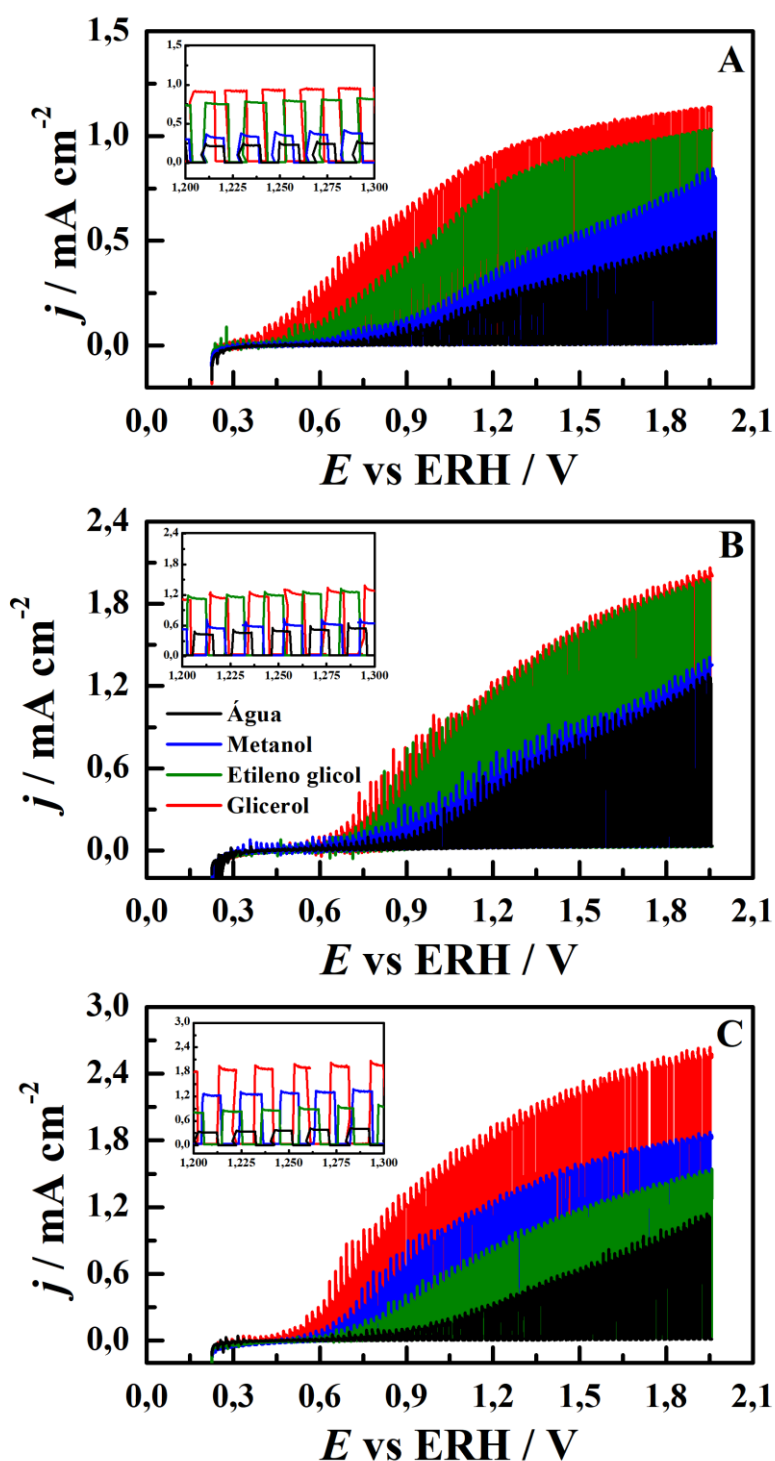


Figura 28: Perfil de fotocorrente sob irradiação de luz simulada intermitente AM1.5G mostrando a oxidação da água e diferentes substratos orgânicos em dos fotoanodos de: (A) BiVO₄; (B) BiVO₄:Zr-Mo e (C) BiVO₄:Zr-Mo:Pt.

Assim, para o pH de 7,0, apesar dos diferentes substratos orgânicos e as modificações do material surtirem um efeito bastante positivo na fotocorrente e no potencial de *onset* quando comparados a reação de oxidação da água em um filme puro de BiVO₄, ainda há buracos na superfície do fotoanodo que não foram consumidos. Liu *et al.* demonstraram que em pH = 2 a adição de glicerol em um sistema similar remove totalmente os picos transitórios, indicando que nesse pH, os prótons presentes têm efeito muito importante na reação de oxidação catalítica do glicerol, aumentando ainda mais sua atividade.⁵¹

Para o filme de BiVO₄:Zr-Mo:Pt observa-se que na ausência de luz a densidade de corrente observada é um valor muito próximo de zero, provavelmente referente a corrente capacitiva do sistema. Ao incidir luz sobre o sistema há um aumento imediato da densidade de corrente, este efeito mostra que a Pt tem um efeito cocatalisador sinérgico com o filme dopado de BiVO₄, isso porque mesmo a Pt sendo um catalisador eficiente para reações de oxidação, na ausência de luz solar simulada observa-se apenas uma corrente capacitiva. Caso a Pt estivesse atuando como um cocatalisador isolado, seria possível observar uma corrente faradaica na ausência de luz, referente ao processo de eletro-oxidação do glicerol sobre a Pt (Figura 29).

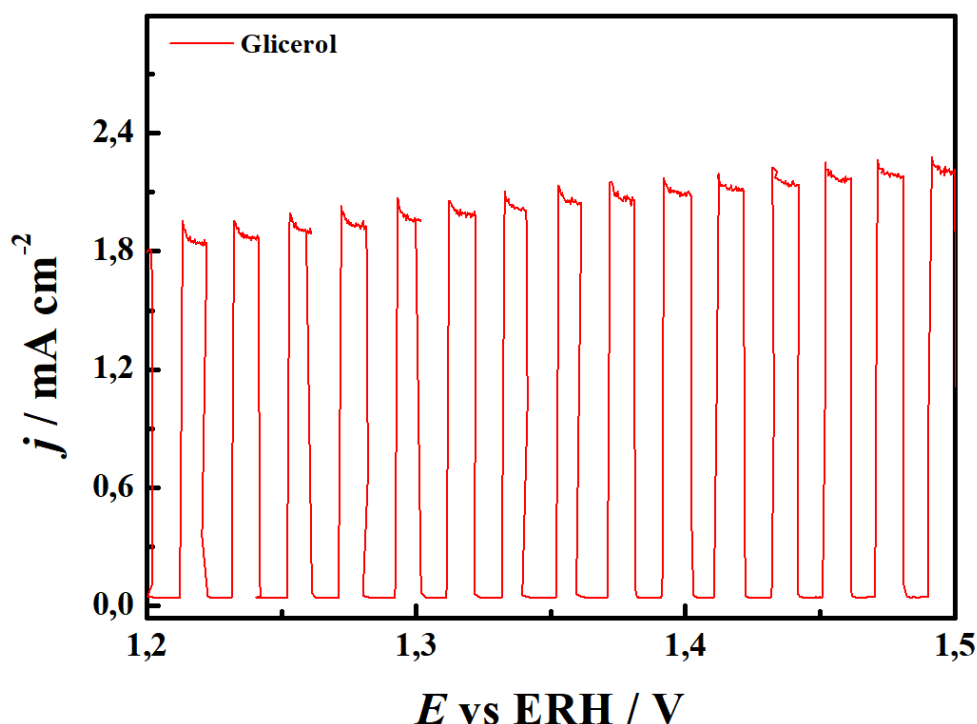


Figura 29: LSV sob irradiação de luz simulada intermitente em fotoanodo de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$ para oxidação do glicerol.

Na Figura 30 é apresentado os perfis de fotocorrente dos fotoanodos de: (A) $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ e (B) $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$ para a oxidação da água, glicerol e sulfito. Sabe-se que o sulfito é um dos principais capturadores de buraco, ele reage prontamente na superfície do fotoanodo para formar sulfato indiretamente enquanto reduz buracos.¹³³ No entanto, para o fotoanodo de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ (Figura 30A) observa-se na faixa entre 0,0 e 1,0 V vs ERH que a ROS supera a atividade apresentada tanto pela ROA quanto pelo ROG, já entre 1,0 e 1,25 V vs ERH a atividade média da ROS e da ROG são muito próximas, indicando que nesta região o glicerol atua como um ótimo capturador de buracos chegando muito próximo a atividade limite do material. Acima de 1,5 V vs ERH a ROS ascende rapidamente, porém este processo constitui a eletro-oxidação das espécies, uma vez que também são observadas correntes da mesma ordem na ausência de luz.

Para os filmes modificados com $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$, Figura 30B, as fotocorrentes do sistema contendo glicerol e sulfito se sobrepõem em torno de 0,80 V vs ERH com uma fotocorrente de aproximadamente $1,10 \text{ mA cm}^{-2}$, na faixa de potencial entre 0,80 e 1,50 V vs ERH as fotocorrentes obtidas para a ROG

superam aquelas apresentadas pela ROS, isso está ligado essencialmente a presença do cocatalisador de Pt, porque o par PtBi tem uma alta eficiência na oxidação de glicerol, o que faz a atividade deste superar os valores observados para a ROS.

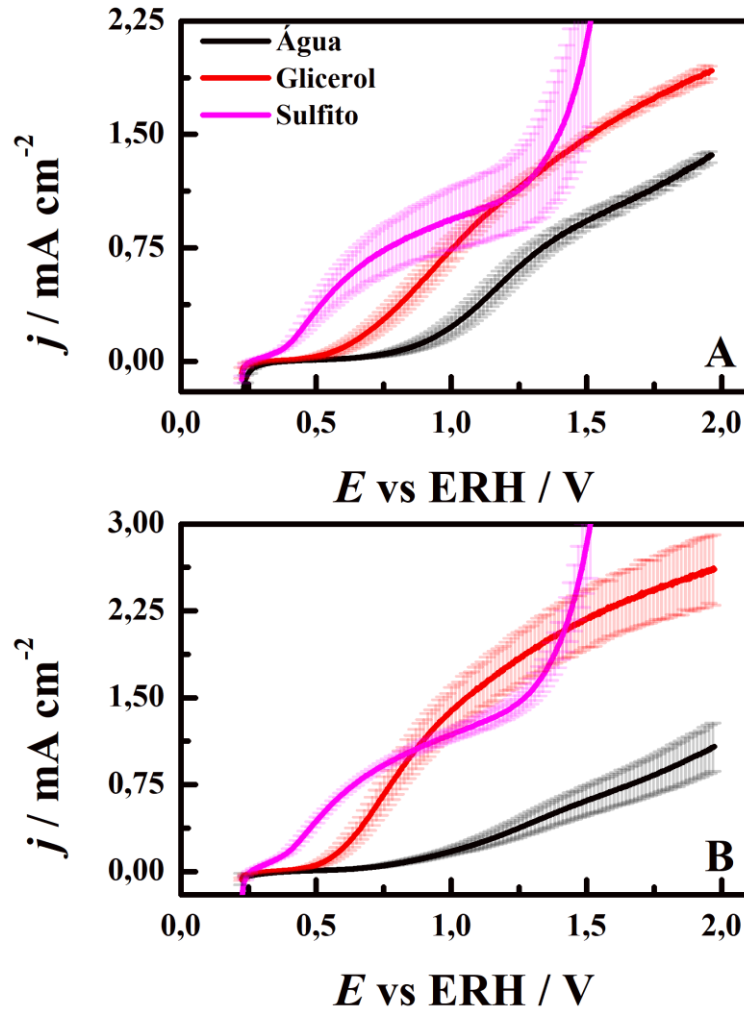


Figura 30: *LSVs* dos filmes de (A) $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ e (B) $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$ para a oxidação de água, glicerol e sulfito sob a irradiação de luz solar simulada AM1.5G.

A partir da Equação (31) calcula-se a eficiência de transferência de carga superficial (η_{tc}) para cada um dos fotoanodos:

$$\eta_{tc} = \frac{j_{ROG}}{j_{ROS}} \quad (31)$$

sendo j_{ROG} e j_{ROS} as densidades de fotocorrentes para as reações de oxidação do glicerol e do ânion sulfito, respectivamente. Os valores de η_{tc} são mostrados na Tabela 3:

Tabela 3: Valores de η_{tc} para a reação de oxidação do glicerol nos filmes puros e modificados de BiVO_4

Eletrodo	BiVO_4	$\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$	$\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$
η_{ct} (1,23 V vs ERH)	0,66	1,00	1,26

Observa-se que os valores da eficiência de transferência de carga na superfície aumentam conforme as modificações são adicionadas ao material. É interessante observar como a adição da Pt leva a um valor acima de 1,0, destacando o efeito sinérgico da Pt com o filme de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ para a reação de oxidação do glicerol.

Ao lado esquerdo da Figura 31 são mostradas as cronoamperometrias a potencial fixo de 1,23 V vs ERH para a oxidação de água e substratos orgânicos e a direita apresentam-se os perfis de decaimento das fotocorrentes obtidas no mesmo experimento em fotoanodos de: (A) e (D) BiVO_4 , (B) e (E) $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo}$ e (C) e (F) $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$ sob a irradiação de luz simulada AM1.5G durante 60 min. As fotocorrentes aumentam na ordem $j_{ROA} < j_{ROM} < j_{ROEG} < j_{ROG}$ para os três fotoanodos de BiVO_4 . De modo geral, a ROA e a ROM sempre fornecem os valores mais baixos de fotocorrente, enquanto a ROEG e a ROG possuem valores mais altos. Em um primeiro momento parece que as fotocorrentes obtidas na coluna a esquerda são estáveis durante os 60 min de experimento, entretanto ao analisar o gráfico do decaimento de corrente em função do tempo é possível verificar que para todos os filmes de BiVO_4 puro e modificados há um decaimento bastante acentuado para as fotocorrentes de oxidação da água. Já a oxidação dos substratos orgânicos é um pouco mais peculiar para cada caso. Em BiVO_4 há uma pequena melhora quando comparado com a oxidação da água, após 60 min de reação a taxa de decaimento de corrente é de 35% para a ROM, 25% para a ROEG e 27% para a ROG. Apenas com a adição dos dopantes Zr-Mo ao fotoanodo de

BiVO_4 verifica-se que a taxa de decaimento para as reações de oxidação passa a 24%, 10% e 8% para o metanol, etileno glicol e glicerol, respectivamente. Por fim, com a utilização do cocatalisador de Pt um fenômeno muito interessante ocorre com o glicerol, havendo um aumento na fotocorrente obtida ao decorrer do experimento, chegando a um valor 10% maior que o valor inicial. Isso pode estar relacionado com uma reorganização das partículas de Pt na interface da superfície do fotoanodo|eletrólito.

A fim de se verificar a estabilidade dos filmes que obtiveram os melhores resultados e buscar entender o aumento de fotocorrente observado durante a cronoamperometria dos filmes de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$, uma cronoamperometria de 24 h foi realizada a 1,23 V vs ERH, Figura 32A. Uma queda de 18% na fotocorrente comparado ao valor inicial foi observado ao fim do experimento, demonstrando uma boa estabilidade do material analisado frente a reação de oxidação do glicerol. *LSVs* na faixa de 0,2 a 2,0 V vs ERH também foram realizadas para o filme pristine, logo após ser sintetizado, após 1 h de cronoamperometria e após 24 h de cronoamperometria a 1,23 V vs ERH (Figura 32B). Observa-se que realmente há uma ativação do filme de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$ quando compara-se os valores de densidade de fotocorrentes obtidos durante a *LSV* para o filme pristine (linha preta) e novamente o mesmo filme após 1 h de cronoamperometria (linha azul). Interessantemente, a *LSV* após 24 hr de cronoamperometria (linha vermelha) apresenta uma diminuição brusca da densidade de corrente observada para os potenciais abaixo de 0,9 V vs ERH. Contudo, acima desse potencial o valor de densidade de fotocorrente observada continua superior ao valor apresentado inicialmente pelo filme pristine (que não passou por nenhum processo de fotoativação). Esses resultados demonstram que realmente há um período de ativação da Pt na superfície do semicondutor, que provavelmente deve acontecer na primeira hora durante a cronoamperometria. Contudo após as 24h de experimento há uma desativação a baixos potenciais.

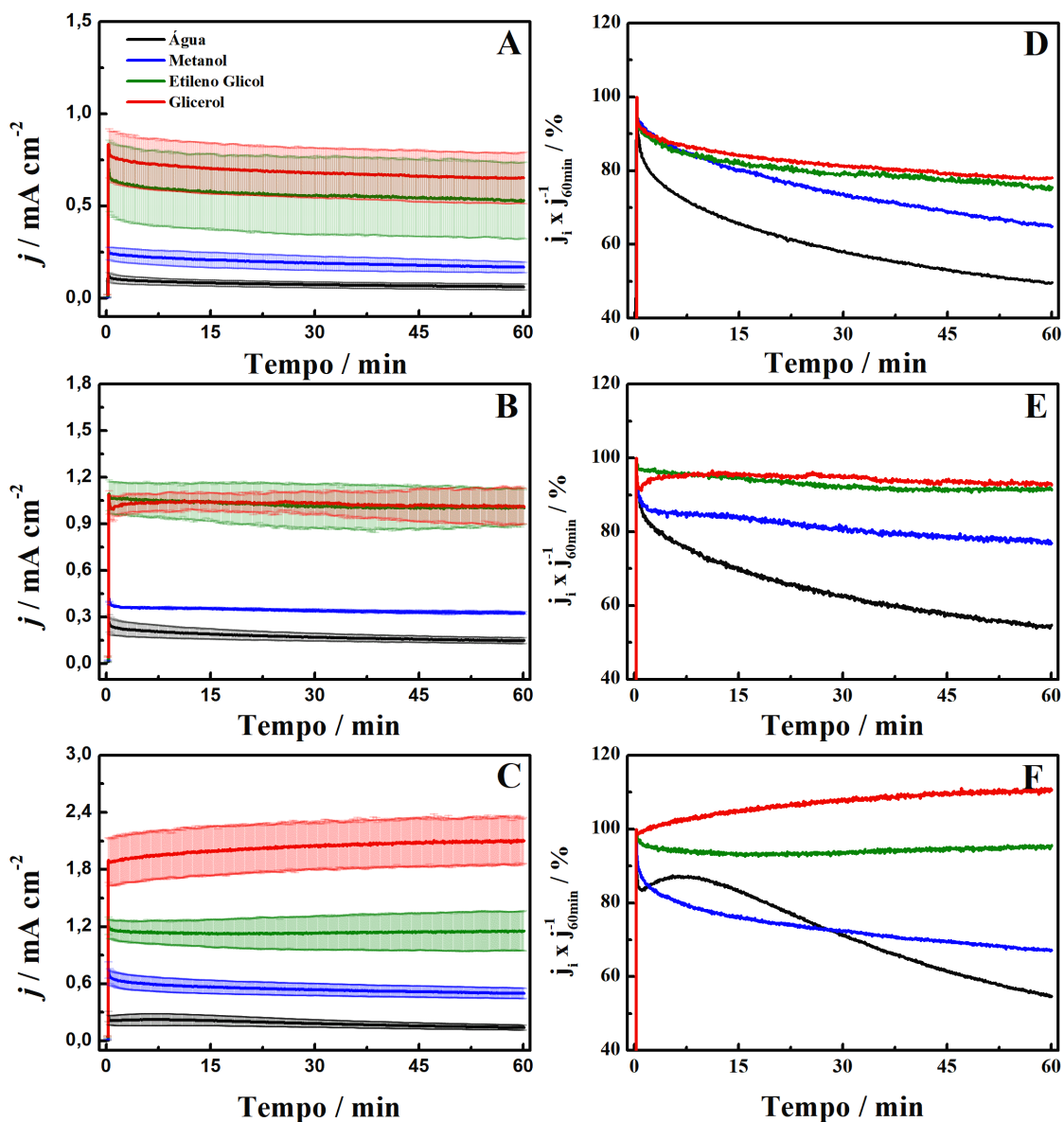


Figura 31: Na coluna a esquerda apresentam-se as cronoamperometrias a potencial fixo de 1,23 V vs ERH para a oxidação de água e diferentes substratos orgânicos e a direita apresentam-se os perfis de decaimento das fotocorrentes obtidas no mesmo experimento em fotoanodos de: (A) BiVO₄, (B) BiVO₄:Zr-Mo e (C) BiVO₄:Zr-Mo:Pt.

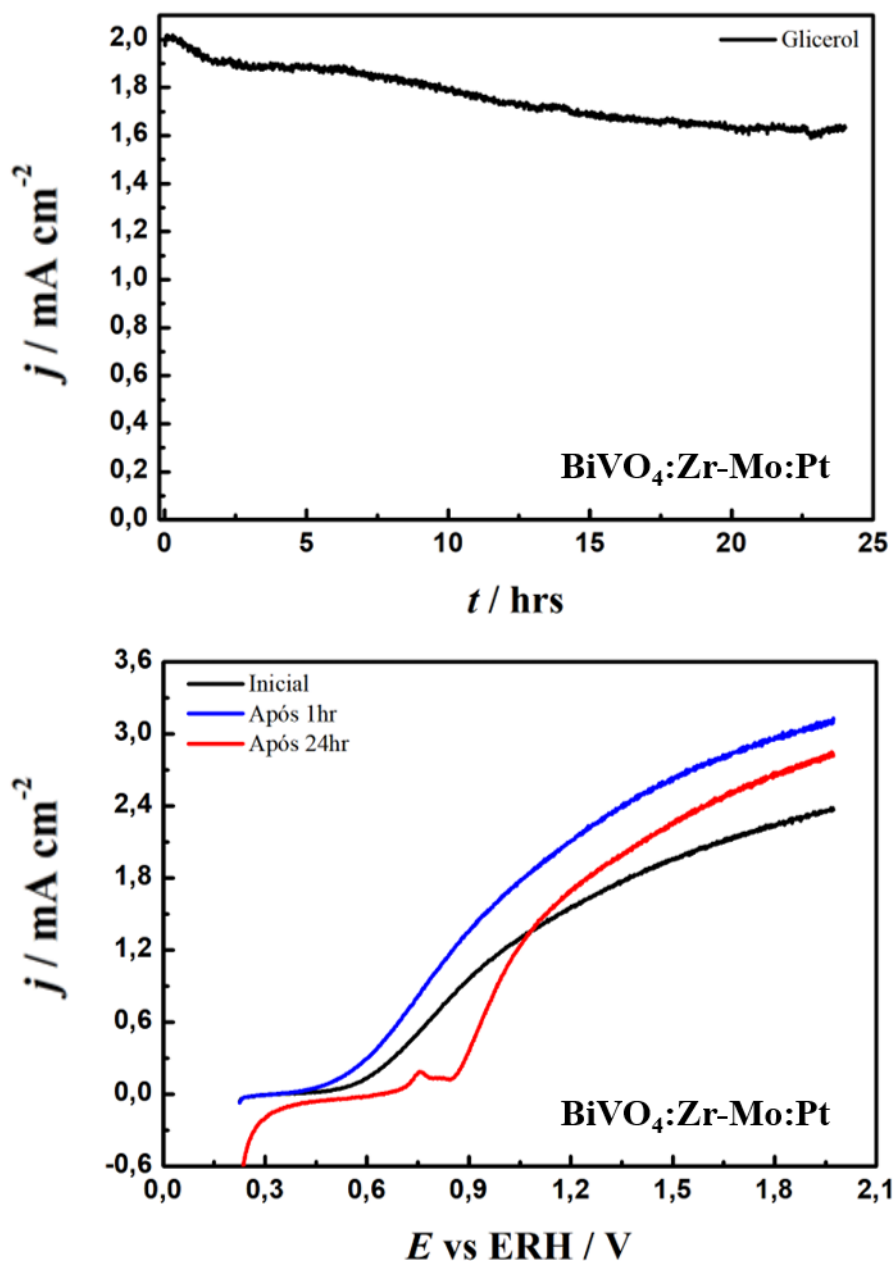


Figura 32: (A) cronoamperometria de 24 horas a potencial fixo de 1,23 V vs ERH para a oxidação de glicerol utilizando um fotoanodo de BiVO₄:Zr-Mo:Pt. (B) *LSVs* para o mesmo fotoanodo antes e após das medidas cronoamperométricas.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas após as cronoamperometrias para a oxidação da água (apenas em eletrólito), na presença de metanol, etileno glicol e glicerol para os filmes de BiVO₄:Zr-Mo:Pt. Observa-se que independente da molécula orgânica presente na eletrólise, os filmes não apresentaram nenhum tipo de modificação morfológica brusca quando comparado com os filmes pristines apresentados na Figura 23. Esse resultado

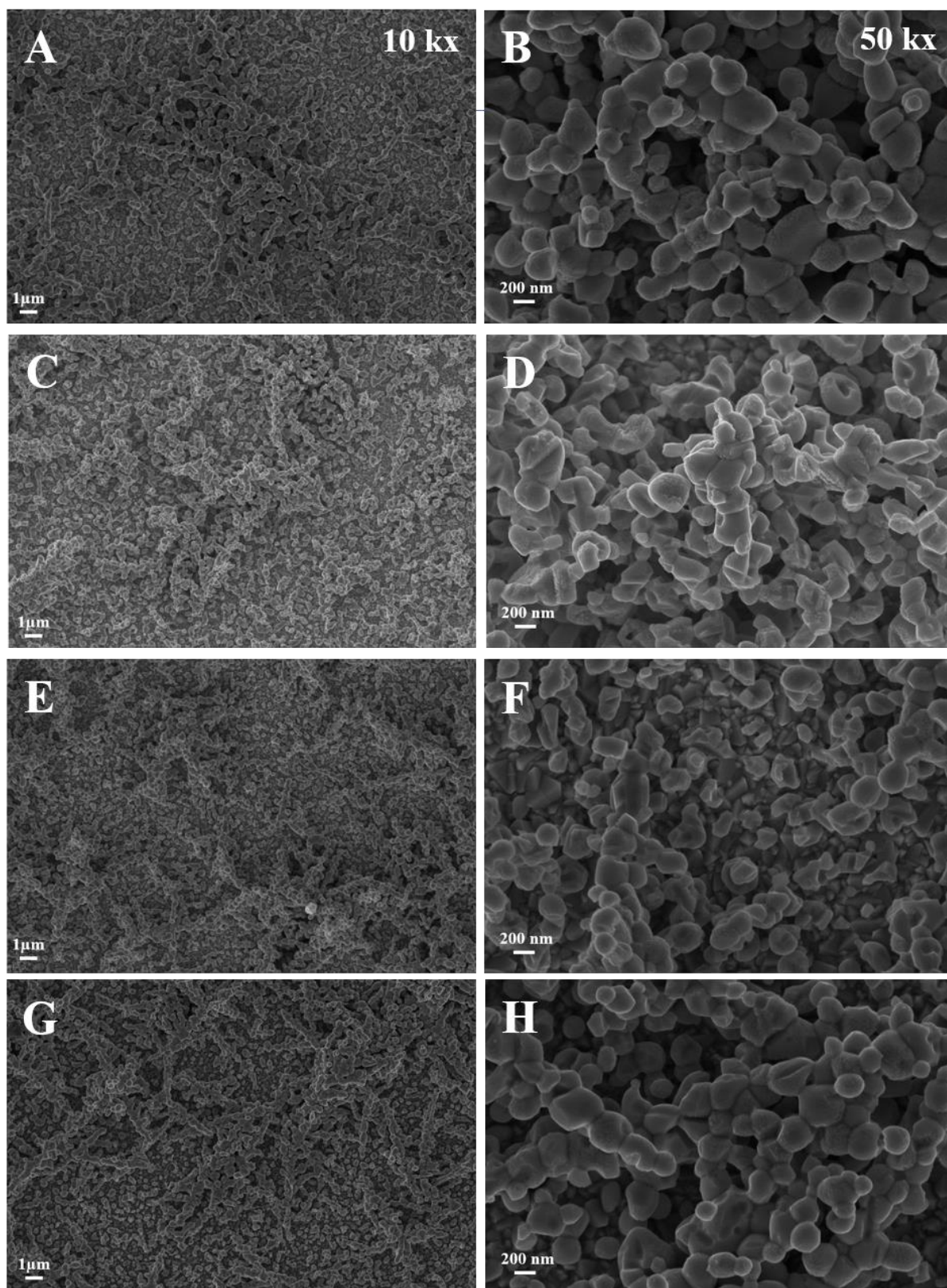


Figura 33: Imagem de microscopia eletrônica de varredura superficial para o filme de $\text{BiVO}_4\text{:Zr-Mo:Pt}$ após cronoamperometria a 1,23 V vs ERH durante 1hr para as reações de oxidação da: (A) Água 10 kx, (B) Água 50 kx, (C) Metanol 10 kx, (D) Metanol 50 kx, (E) Etileno glicol 10 kx, (F) Etileno glicol 50 kx, (G) Glicerol 10 kx e (H) Glicerol 50 kx.

corroborar para a constatação da boa estabilidade apresentada pelos filmes na presença dos diferentes orgânicos.

Em resumo, o efeito de cada substrato orgânico em uma *PEC* usando fotoanodos puros e modificados de BiVO_4 é positivo e melhora a atividade em todos os cenários. Entretanto, a atividade medida em termos da fotocorrente para a ROM, em comparação com a ROEG e ROG, não oferece um aumento tão significativo, ficando pouco acima do valor observado para a oxidação da água. A diferença entre o metanol e os outros substratos é que ele possui apenas um grupo [-COH], um monoálcool. Enquanto o etilenoglicol e glicerol têm 2 e 3 grupos [-COH], respectivamente.

9.3 Análise de produtos da reação de oxidação de glicerol

Análises de HPLC para identificar os possíveis produtos de oxidação do glicerol foram realizadas. Os cromatogramas obtidos assim como os padrões utilizados para permitir a identificação são mostrados na Figura 34. Observa-se que, independentemente do eletrodo utilizado, seja o eletrodo dopado com Zr-Mo ou o eletrodo, além de dopado, modificado com cocatalisador de Pt, o produto de oxidação obtido majoritariamente é o gliceraldeído. Nos cromatogramas iniciais, que foram realizados apenas com a solução eletrolítica antes do início das medidas fotoeletroquímica, observa-se que existe três picos de retenção característicos em aproximadamente 11,0, 16,0 e 17,5 min. Apesar de não haver certeza quanto a origem desses picos, aqueles localizados a 16,0 e 17,5 min estão numa posição bastante similar ao valor dos cromatogramas padrões observados para o lactato, o que pode indicar que este seja um produto de degradação já contido no reagente de glicerol utilizado. Analisando os cromatogramas das amostras finais após 60 min de oxidação de glicerol na presença de luz solar simulada é possível observar que os picos de retenção presentes nas análises iniciais são mantidos e são sobrepostos pelos picos da análise do produto final (16,0 e 18,0 min), sendo

estes similares aos picos de retenção encontrados para o padrão de gliceraldeído. Assim, pode-se concluir que o principal produto encontrado é o gliceraldeído.

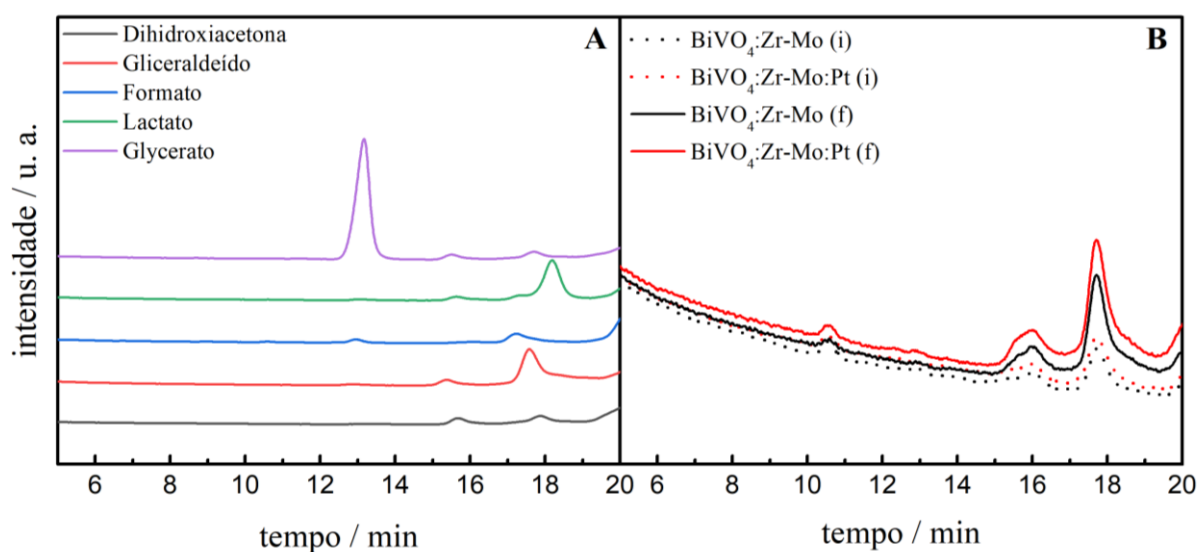


Figura 34: (A) padrões utilizados para a identificação dos produtos de oxidação do glicerol nos filmes modificados de BiVO₄. (B) cromatograma obtido após análise dos produtos de oxidação do glicerol fotoanodos modificados de BiVO₄ durante 1 hr de cronoamperometria a 1,23 V vs ERH.

Liu *et al.* demonstraram por meio de análises dos produtos de reação e cálculos de DFT que a rota preferencial para a ROG em meio ácido utilizando um fotoeletrodo de BiVO₄ nanoporoso tem como produto energeticamente mais favorável a DHA. A ação da concentração de glicerol também parece ser um fator importante, observou-se que a utilização de maiores concentrações de glicerol, na faixa de 0,01 a 1,0 mol L⁻¹, leva a um aumento na quantidade de DHA produzido. Em contrapartida, os resultados apresentados por Liu indicam que o principal produto de oxidação do glicerol em meio neutro é o ácido fórmico. Porém nas análises de HPLC realizadas no presente trabalho o principal produto observado foi em meio neutro foi o gliceraldeído. Outro ponto a ser considerado é que a observação do gliceraldeído como principal produto pode estar relacionada a ocorrência de equilíbrios químicos existentes entre o DHA, que pode ter sido formado inicialmente, com o gliceraldeído, que foi identificado, permitindo a interconversão de uma espécie em outra. Tal processo de interconversão já foi observado, Melle *et al.* mostraram que esse caminho reacional é possível, Figura

35.¹³⁴ Assim, é possível que o gliceraldeído observado seja produto da interconversão do DHA inicialmente formado pela oxidação do glicerol.

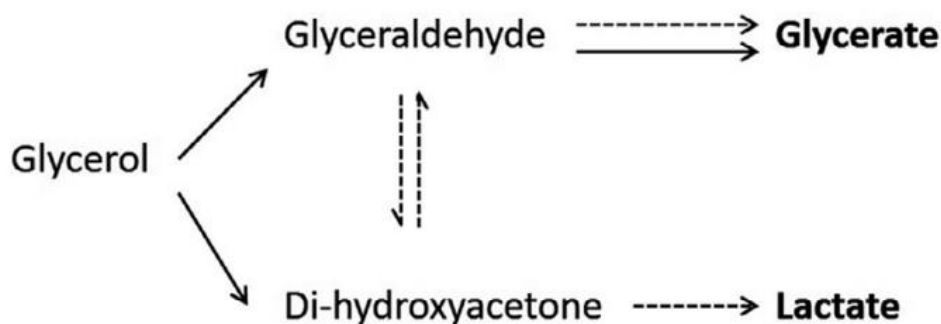
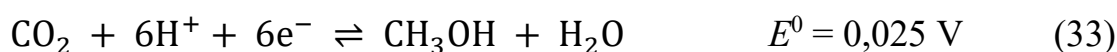
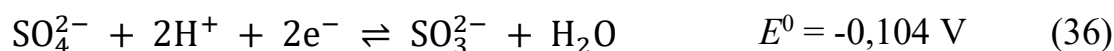
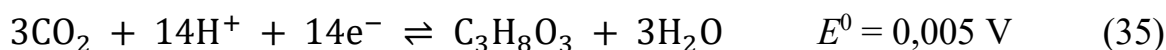
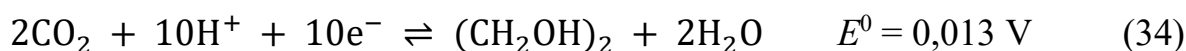


Figura 35: Equilíbrio químico entre os produtos de oxidação do glicerol.

9.3.1 Relação entre estrutura e reatividade

As equações (32) a (36) mostram o potencial de oxidação padrão (E^0) em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, EPH, para a oxidação total de todas as espécies utilizadas neste trabalho. Interessantemente, a oxidação da água apresenta o valor de E^0 mais alto quando comparada com a reação de oxidação dos substratos orgânicos e do ânion sulfito, o que não é surpresa, uma vez que a reação de oxidação da água apenas em eletrólito tem o pior desempenho entre todos. Quando se trata dos substratos orgânicos, pode-se observar que os valores de E^0 para eles são muito semelhantes, mas, apesar dessa semelhança, a ROM possui seus valores de atividade em termos de fotocorrente mais próximos da ROA que dos valores obtidos para a oxidação do etilenoglicol e do glicerol. Isso mesmo quando considerado a oxidação parcial do metanol para formaldeído e ácido fórmico. Esses resultados mostram que as reações no fotoanodo para essas espécies não são simplesmente governadas termodinamicamente, mas existem outros fatores importantes.

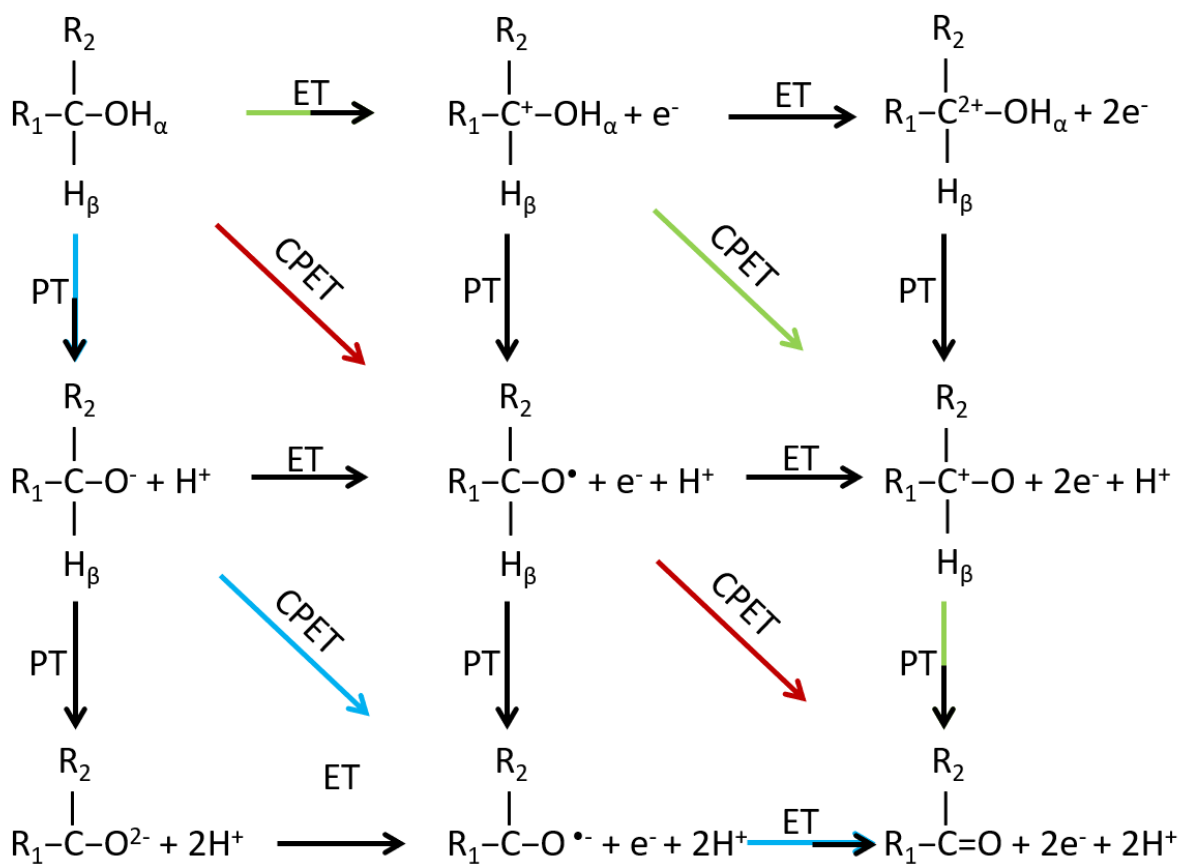




Há controvérsias em relação ao efeito do aumento da complexidade do álcool na melhoria da eficiência do sistema. Alguns autores afirmam que o aumento na complexidade do álcool prejudica a eficiência,¹¹⁷ enquanto outros estão convencidos de que o aumento na complexidade do álcool melhora a eficiência.¹¹⁹ Neste trabalho, utilizando BiVO_4 puro e modificado, observou-se que o aumento na complexidade leva a um aumento na fotoatividade: $j_{\text{ROA}} \leq j_{\text{ROM}} < j_{\text{ROEG}} \leq j_{\text{ROG}}$, esses resultados estão alinhados com a teoria de que uma maior complexidade leva a uma maior atividade. Gu *et al.* atribuem esses resultados a uma característica dupla do grupo hidroxila, atuando tanto como capturador de buracos quanto como âncora.¹¹⁹ Isso é, de fato, muito importante para a reatividade, porque quando uma molécula pode capturar um buraco de forma mais eficiente, o processo de recombinação do par e^-/h^+ torna-se menos eficaz, o que torna o sistema mais efetivo.

A reatividade dos intermediários durante o processo de oxidação é outro ponto importante que deve ser levado em consideração. Considerando a oxidação de metanol e etileno glicol com a transferência de dois prótons e dois elétrons há a formação de um aldeído, formaldeído e glicolaldeído, respectivamente. Entretanto, para o glicerol a oxidação fornecendo dois prótons e dois elétrons pode ocorrer tanto formando uma cetona como um aldeído, dihidroxiacetona e gliceraldeído, respectivamente. Para que essas reações ocorram, existem pelo menos três possíveis caminhos iniciais para a formação de cada intermediário, a saber: transferência de prótons, *PT*, do inglês *proton transfer*, transferência de elétrons, *ET*, do inglês *electron transfer* e transferência de prótons e elétrons acoplados, *CPET*, do inglês *coupled proton and electron transfer*. Levando em consideração apenas a formação de carbocátions,

carbânions e radicais a Figura 36 mostra os possíveis caminhos de reação para oxidação de cada substrato orgânico estudado aqui a um aldeído, sendo a oxidação de glicerol a DHA similar, porém ocorrendo no carbono mais substituído. Como pode ser observado, para a conversão do álcool em aldeído, há formação de pelo menos um intermediário de carbocátion ou carbânion, a menos que ocorram apenas transferências de prótons e elétrons acoplados (*CPET*). Espera-se que a capacidade de estabilização do intermediário seja determinante para a reatividade de diferentes álcoois, assim aqueles mais capazes de fazer essa estabilização devem apresentar os melhores valores de fotocorrente para oxidação, como é observado para o glicerol e etileno glicol em comparação com o metanol.



CPET: Transferência acoplada de próton e elétron;
ET: Transferência de elétron;
PT: Transferência de próton.

Metanol: $R_1 = R_2 = H$
Etileno Glicol: $R_1 = H_2COH / R_2 = OH$
Glicerol: $R_1 = H_2COHCOH / R_2 = OH$

Figura 36: Esquema representativo das transferências de prótons e elétrons.

A fim de observar qual foi o principal mecanismo para a reação de oxidação das moléculas estudadas neste trabalho um experimento foi realizado, onde a variação do E_{on} foi calculada para cada sistema em um fotoanodo de BiVO_4 em diferentes valores de pH, como mostra a Figura 37. É sabido que, na escala ERH, nenhuma mudança é esperada no E_{on} para diferentes valores de pH se a reação ocorrer exclusivamente pela transferência acoplada de prótons e elétrons (*CPET*).¹³⁵ Contudo, pode-se observar que, para a oxidação do metanol, etilenoglicol e glicerol, há um deslocamento no E_{on} quando há variação de pH, o que significa que as reações não ocorrem por meio exclusivo do *CPET*.

Provavelmente as reações ocorrem envolvendo pelo menos uma transferência de elétron (*ET*) e/ou uma transferência de prótons (*PT*) desacopladas, indicado pelo desvio do potencial de *onset* com o pH. Tal fato pode explicar por que o metanol tem a pior atividade entre os substratos orgânicos estudados. Como discutido anteriormente, a oxidação do álcool para formar um aldeído, ou, no caso do glicerol, uma cetona, passa pela formação de pelo menos um intermediário carregado. No entanto, o intermediário proveniente do metanol, com a presença da carga positiva, por exemplo, deve apresentar maior energia de formação, quando comparado aos outros álcoois, porque possui apenas um átomo de oxigênio com pares não ligantes para ajudar na estabilização da carga, enquanto o etilenoglicol e o glicerol têm mais de um. Portanto, pode-se concluir que o aumento na complexidade do álcool ajuda na estabilização da carga dos intermediários formados durante a reação de oxidação.

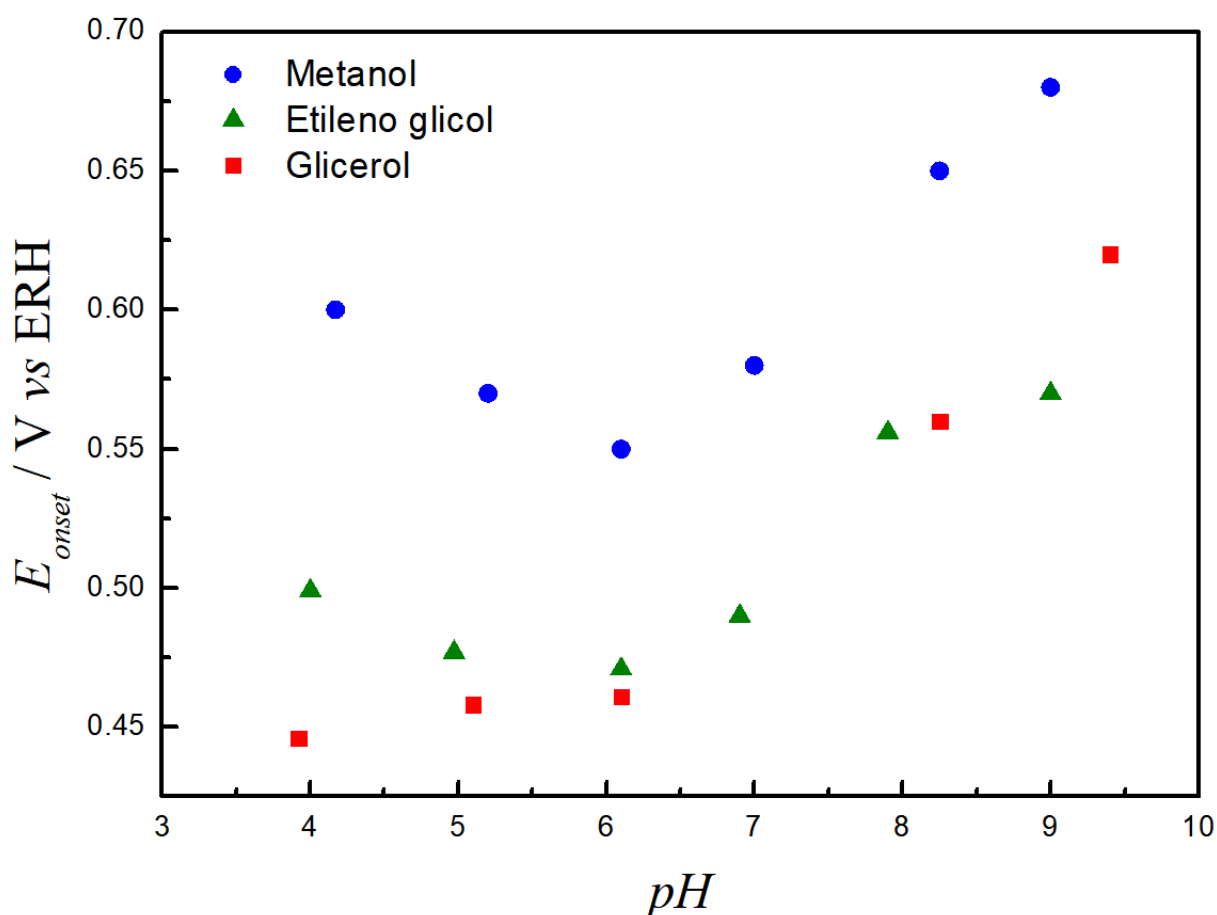


Figura 37: variação do potencial de onset com o pH para a oxidação dos diferentes orgânicos em uma célula PEC utilizando um fotoanodo de BiVO_4 .

Assim para o fotoanodo de BiVO_4 a reação de oxidação dos diferentes substratos orgânicos está relacionada não somente com os E^0 , mas também com os mecanismos de reação e os intermediários formados. Foi possível observar que dentre as três moléculas estudadas, aquelas que conseguem estabilizar melhor os intermediários de reação possuem uma maior atividade para a oxidação no fotoanodo. O metanol apresentou o menor desempenho dado sua estrutura mais simples. Já o glicerol apresentou o melhor desempenho provavelmente devido a possibilidade de conseguir estabilizar melhor a carga dos intermediários. Ao observar os produtos da oxidação do glicerol observa-se preferencialmente a formação de gliceraldeído, o que difere dos resultados encontrados anteriormente por outros autores para filmes de BiVO_4 . No entanto deve-se considerar que neste trabalho os filmes utilizados foram dopados com Zr-Mo e com co-catalisador de Pt.

9.4 Estudo do efeito do eletrólito

Para estudar o efeito de distintos ânions que compõem o eletrólito suporte nas reações de oxidação fotoeletroquímica do glicerol, confeccionou-se três diferentes eletrólitos com pH 6,8 e com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sendo eles: Na_2SO_4 , NaCl e o tampão fosfato (PBS, *phosphate buffer solution*). O Na_2SO_4 é o eletrólito utilizado nos estudos descritos nas seções anteriores, o PBS foi escolhido por ser um sistema tampão, minimizando variações de pH próximas às interfaces, e o NaCl foi escolhido para testar a possível reatividade dos íons cloretos frente a processos de oxidação fotoeletroquímicos, uma vez que a espécie pode ser oxidada a várias espécies com número de oxidação entre zero e sete. A Figura 38 traz *LSVs* sob a incidência de luz simulada dos diferentes eletrólitos para a reação de oxidação da água utilizando o fotoanodo de BiVO_4 . Observa-se que há uma clara diferença no valor de fotocorrente obtida em cada região de potencial e um claro deslocamento do potencial de *onset* a depender do eletrólito empregado. Para toda a faixa de potencial analisada, o NaCl possui o maior valor de fotocorrente médio, enquanto o sulfato e o PBS apresentam valores inferiores. A baixos potenciais, entre $0,75$ e $1,50 \text{ V vs ERH}$, o sulfato supera os valores de fotocorrente obtidos pelo PBS, acima de $1,50 \text{ V vs ERH}$ os valores obtidos para o PBS tornam-se superiores. Contudo, o potencial de *onset* da reação para o sulfato e o cloreto são os menores, aproximadamente $0,75 \text{ V vs ERH}$ enquanto o PBS possui E_{on} de aproximadamente $1,0 \text{ V vs ERH}$.

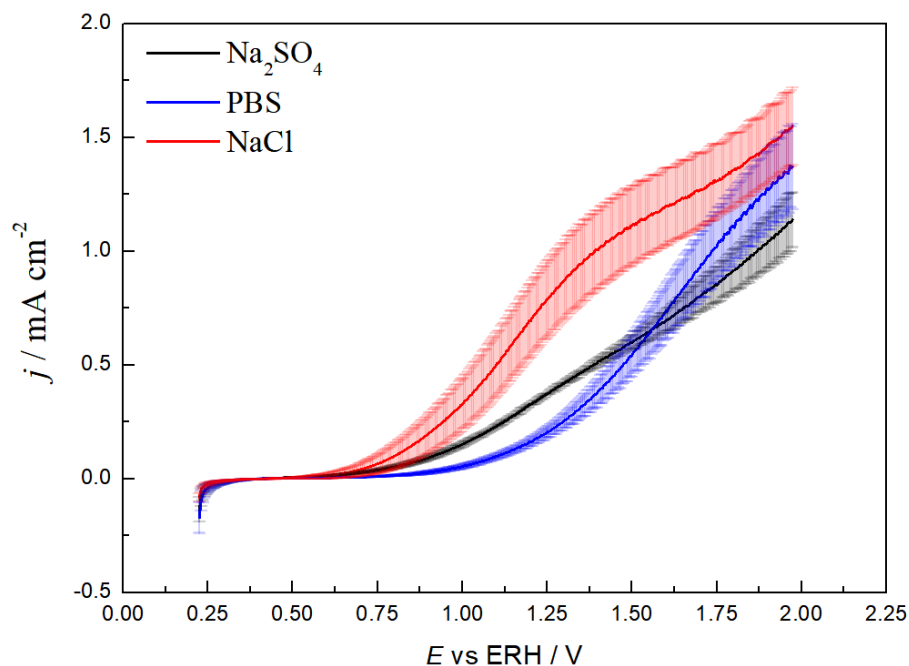


Figura 38: *LSVs* para a oxidação da água em diferentes eletrólitos utilizando um fotoanodo de BiVO_4 na presença de luz solar simulada.

O mesmo experimento anterior foi realizado para os filmes modificados de BiVO_4 com Zr-Mo e com Zr-Mo:Pt (Figura 39). Observa-se o mesmo padrão, indicando não haver uma influência significativa das modificações para a ordem de reação dos diferentes eletrólitos.

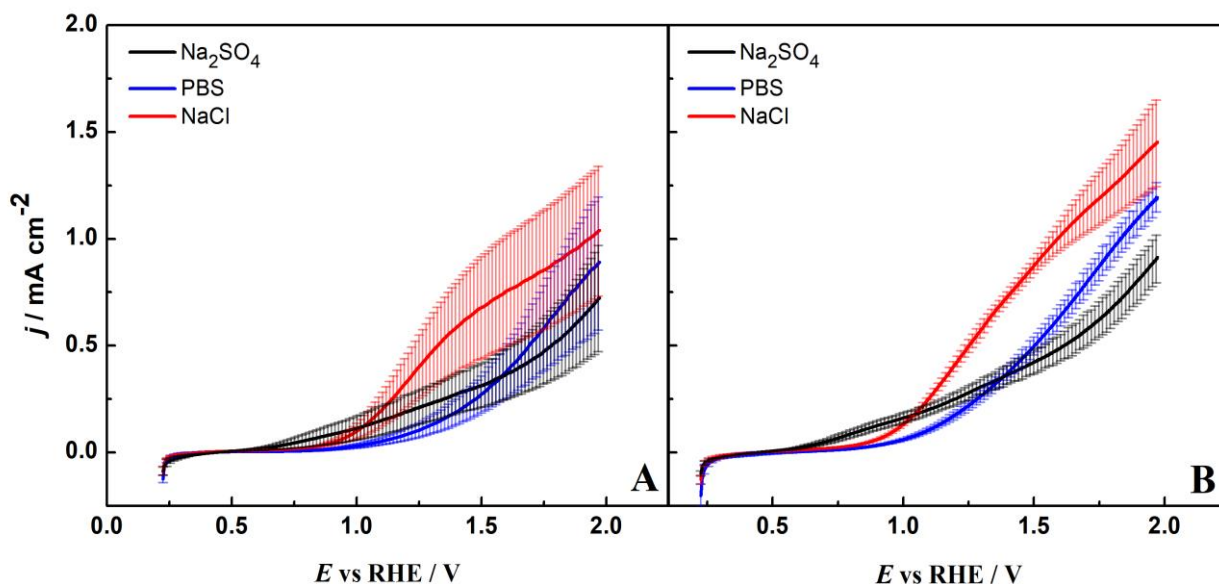


Figura 39: *LSVs* para a oxidação da água em diferentes eletrólitos sob a incidência de luz solar simulada utilizando um fotoanodo de (A) $\text{BiVO}_4/\text{Zr-Mo}$ and (B) $\text{BiVO}_4/\text{Zr-Mo/Pt}$.

Durante as caracterizações eletroquímicas dos eletrodos em distintos eletrólitos observou-se uma dependência da estabilidade dos filmes na região de potenciais menores do que 0,00 V *vs* ERH durante a obtenção da capacitância para construção de gráficos do tipo Mott–Schottky. A Figura 40 mostra *LSVs* no sentido decrescente de potencial sem incidência de luz na faixa de 0,7 a – 0,9 V *vs* ERH para os mesmos eletrólitos em fotoanodo de BiVO₄. Ao fundo da imagem, são mostradas fotos dos filmes ao longo da varredura. Interessantemente, a potenciais mais negativos os filmes possuem uma variação de cor bastante acentuada com a transição da coloração amarela para um marrom escuro/preto acompanhado de um pico de redução, provavelmente relacionado à redução do vanádio e consequente deterioração da estrutura de BiVO₄. Tanto o potencial do pico de redução como a modificação da cor são dependentes do tipo de eletrólito utilizado, sendo que em solução de PBS a decomposição do filme ocorre em um potencial de aproximadamente –0,3 V *vs* ERH, enquanto para os eletrólitos suporte de NaCl e Na₂SO₄ essa decomposição acontece apenas em potenciais abaixo de 0,6 V *vs* ERH. Essa diferença, provavelmente relacionada a pequenas variações de pH, mais acentuadas nos meios não tamponados, permite uma estabilização dos filmes, evitando a redução dos óxidos de vanádio, além disso, tal fenômeno chama atenção para o cuidado com a aplicação de potenciais muito baixos em fotoanodos, que podem se tornar reativos, e serem degradados, mesmo na ausência de luz.

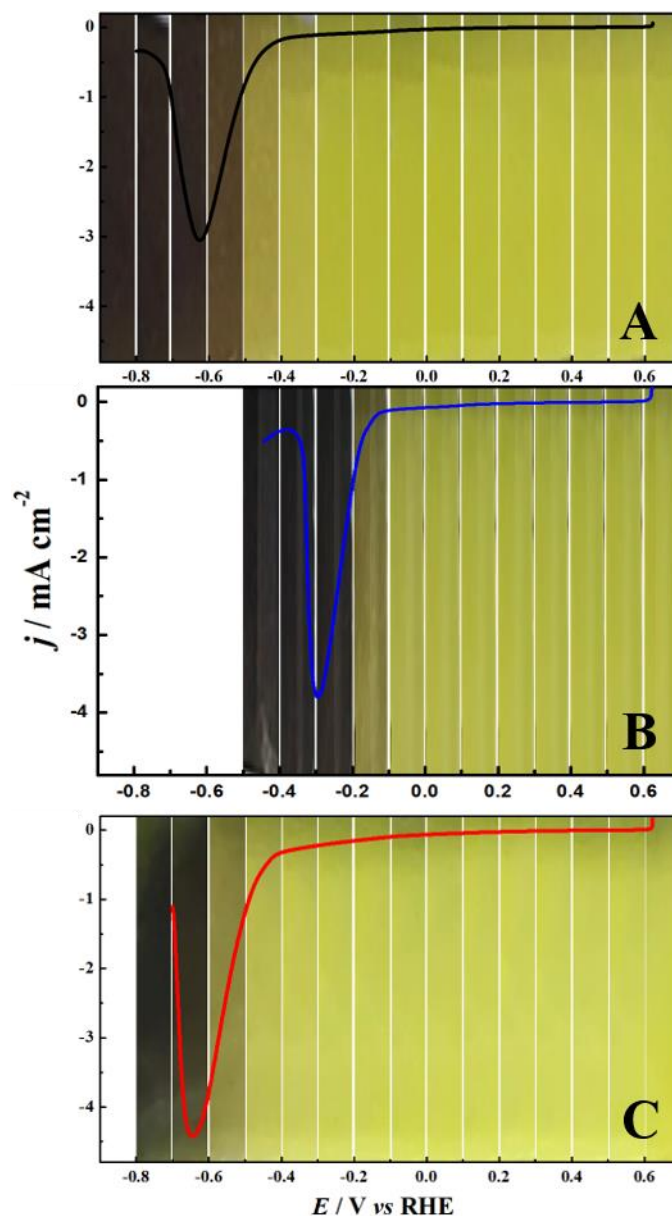


Figura 40: *LSVs* negativas para a reação de oxidação da água em um fotoanodo de BiVO_4 utilizando um eletrólito suporte com pH 6,8 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$: (A) Na_2SO_4 , (B) PBS e (C) NaCl . As imagens de fundo mostram o estado do eletrodo no potencial indicado. As imagens dos fotoanodos foram recortadas da região central com tamanho de $0,5 \times 1,0 \text{ cm}^2$.

A fim de se observar o efeito do glicerol nas interfaces de filmes modificados de BiVO_4 , *LSVs* sob influência de luz simulada na presença dos diferentes eletrólitos e do glicerol foram realizadas (Figura 41). Para os filmes modificados na presença de glicerol, os sistemas contendo os eletrólitos de NaCl e Na_2SO_4 alcançam os maiores valores de fotocorrente, indicando uma atividade

superior. Em contrapartida, o eletrólito de PBS apresenta os valores mais baixos em toda a faixa de potencial para os dois fotoanodos.

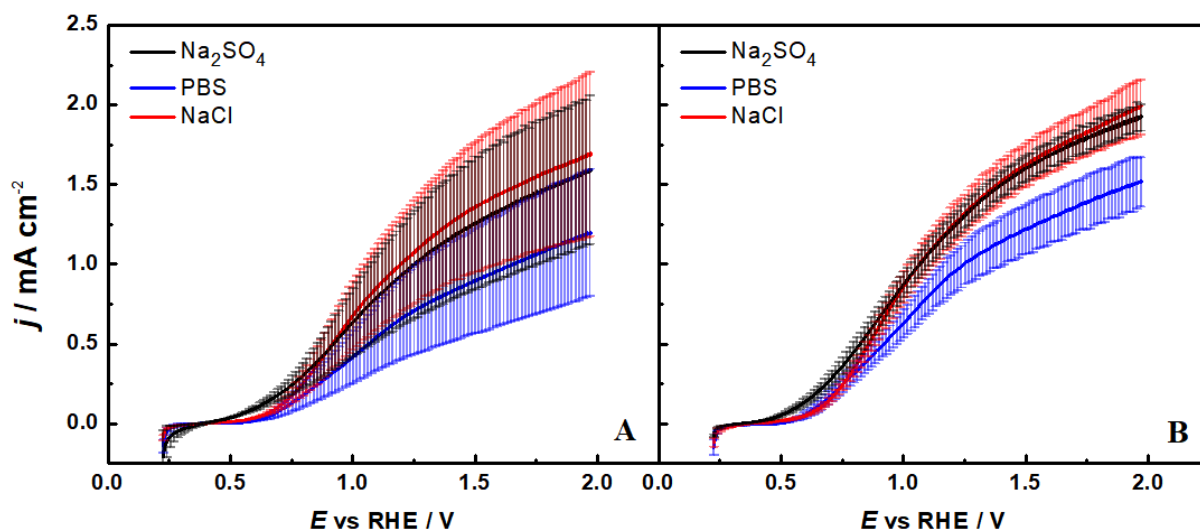


Figura 41: *LSVs* para a oxidação do glicerol em diferentes eletrólitos sob a incidência de luz solar simulada utilizando um fotoanodo de (A) $\text{BiVO}_4:\text{Zr-Mo}$ e (B) $\text{BiVO}_4:\text{Zr-Mo:Pt}$.

Em geral, estes resultados demonstram que apesar do eletrólito de suporte de Na_2SO_4 não possuir o melhor desempenho para a reação de oxidação da água, ao adicionar-se glicerol a situação se modifica, tornando-se um eletrólito tão efetivo quanto o NaCl . Além disso, a utilização do eletrólito de Na_2SO_4 deve ser preterível frente a utilização do NaCl , uma vez que este pode estar relacionado a formação de espécies radicais altamente reativas podendo comprometer a morfologia do filme utilizado. O eletrólito de *PBS* não se mostrou tão eficiente quanto o NaCl e o Na_2SO_4 para a utilização com um fotoanodo de BiVO_4 puro ou modificado, apresentando uma atividade inferior e baixa estabilidade quando aplicado potenciais mais baixos.

10 CONCLUSÃO PARCIAL

A síntese dos materiais propostos, de acordo com as análises de caracterização, foi alcançada de forma bem-sucedida. A dopagem dos filmes puros de BiVO_4 com Zr-Mo se mostrou efetiva na melhora das características do fotoanodo melhorando a separação e diminuindo a recombinação dos portadores de carga. Os efeitos da dopagem foram refletidos em uma melhoria da atividade da reação de oxidação da água e até mesmo dos substratos orgânicos. Já a deposição de cocatalisador de Pt na superfície dos filmes de BiVO_4 :Zr-Mo se mostrou mais eficiente para a reação de oxidação glicerol, enquanto para a reação de oxidação da água e do metanol não houve nenhuma influência significativa.

Com relação a fotoeletro-oxidação dos diferentes substratos orgânicos nos filmes puros e modificados de BiVO_4 , observou-se que independente do material utilizado a ordem de reação apresentada foi sempre a mesma: $j_{\text{ROA}} < j_{\text{ROM}} < j_{\text{ROEG}} \leq j_{\text{ROG}} < j_{\text{ROS}}$. Isso demonstra que apesar do potencial padrão de oxidação de todos os substratos orgânicos analisados possuem valores semelhantes, outros efeitos importantes podem estar envolvidos, resultando numa diferença significativa de atividade entre eles. Também foi possível verificar que os derivados da biomassa que melhor estabilizam os intermediários de reação possuem a melhor atividade.

A reação de oxidação de glicerol em fotoanodos modificados de BiVO_4 teve como principal produto o gliceraldeído. Isto é bastante atrativo do ponto de vista econômico, pois esta molécula tem grande interesse industrial e um valor comercial agregado maior que o valor do gás oxigênio, que é produzido pela reação de oxidação da água.

A interação entre semicondutor|eletrólito desempenha um papel importante na reatividade das reações. Por exemplo a utilização de tampão fosfato com pH 7,0 se mostrou pouco eficiente em manter a estabilidade dos filmes de BiVO_4 a baixos potenciais. Além disso, dentre os eletrólitos estudados o *PBS*

possui a menor atividade tanto para situações de apenas oxidação da água, como em casos de oxidação do glicerol para todos os filmes de BiVO_4 estudados. Já o eletrólito de Na_2SO_4 se mostrou eficiente para a aplicação em sistemas fotoeletroquímicos com fotoanodo de BiVO_4 .

11 CONCLUSÃO GERAL

No caso dos fotoanodos com filmes finos de CdS ficou evidente o papel dos álcoois derivados da biomassa atuando como inibidores de fotocorrosão, isso porque eles atuaram como bons capturadores de buraco. Já nos fotoanodos com filmes finos de BiVO₄ observou-se que essas moléculas levam a um aumento da estabilidade do material durante a reação de oxidação em períodos de até 24 horas.

Quanto a dopagem dos fotoanodos de BiVO₄ ficou evidente o efeito positivo dos dopantes de Zr e Mo utilizados, aumentando significativamente o número de portadores de carga dos filmes e diminuindo a recombinação dos pares eletrônicos, levando a um aumento da eficiência do sistema.

A utilização de cocatalisador de Pt não se mostrou eficiente para a reação de oxidação fotoeletroquímica da água e do metanol. Porém, durante a oxidação fotoeletroquímica de glicerol foi observado um aumento expressivo na atividade do sistema após a adição da Pt como co-catalisador.

Em ambos os casos os materiais semicondutores estudados neste trabalho, CdS e BiVO₄, tiveram a mesma sequência com relação a reatividade para a oxidação fotoeletroquímica: $j_{ROA} < j_{ROM} < j_{ROEG} < j_{ROG} < j_{ROS}$. Onde a adição dos álcoois derivados da biomassa e do sulfito levaram a um aumento significativo da atividade do material.

Foi possível verificar também que as reações de oxidação não são governadas unicamente pela termodinâmica, outros fatores estão em cena e devem ser igualmente levados em consideração. Como por exemplo a estabilidade dos intermediários formados durante a oxidação das moléculas orgânicas. E a interação exclusiva desses fotoeletrodos com as moléculas orgânicas.

Ao avaliar o principal produto de oxidação do álcool com a maior atividade no sistema eletroquímico observou-se a formação principalmente de gliceraldeído, para um fotoanodo de BiVO₄:Zr-Mo:Pt. Este resultado do ponto de

vista econômico é bastante interessante, uma vez que o gliceraldeído é um produto de interesse industrial e possui um valor comercial associado maior quando comparado com o oxigênio produzido pela reação de oxidação da água.

É notável que a interação entre semicondutor|eletrólito é fator indispensável para o funcionamento dos sistemas fotoeletroquímicos. Para os filmes de BiVO_4 puro e modificados o eletrólito suporte de Na_2SO_4 se mostrou o mais interessante quando comparado ao NaCl e ao *PBS*. O primeiro pode gerar espécies reativas que comprometem a morfologia do material à longo prazo, já o segundo demonstrou baixo desempenho em todos os casos.

De modo geral os resultados obtidos mostram que não é possível chegar a uma conclusão unanime para uma reação em específico, na fotoeletrocatalise muitas são as variáveis envolvidas que podem afetar diretamente o sistema. Assim, as conclusões obtidas sobre a oxidação da água em células fotoeletroquímicas, por exemplo, não podem ser estendidas para a oxidação de moléculas orgânicas em sistemas similares.

12 CONQUISTAS ACADÊMICAS

Artigos Científicos

1. Hessel, Cristian; Perini, Nickson ; Sitta, Elton . The role of scavengers in the CdS film corrosion. *Journal of Solid State Electrochemistry* **27**, 705-714 (2023).
2. Perini, Nickson; Hessel, Cristian; Sitta, Elton. Photoelectrochemical oxidation of glycerol on hematite: thermal effects, in situ FTIR and long-term HPLC product analysis. *Journal of Solid State Electrochemistry* **25**, 1101–1110 (2021).

Apresentação de trabalhos

1. Hessel, C.; Moretti, L.; Garcia, C.; Sitta, E. The effect of different organic substrates on the photoanode activity of Zr-Mo and Pt modified BiVO₄. Cine Conference 2023.
2. Hessel, C.; Sitta, E. The use of small organic molecules as sacrificial agents for the oxidation reaction in a FTO/CdS and FTO/BiVO₄ photoanodes. CINE Conference 2022.
3. Hessel, C.; Sitta, E. Glycerol photo-electrooxidation on a CdS photoanode: efficiency enhancement and photocorrosion inhibition. 45^a Reunião Anual da SBQ 2022.
4. Hessel, C.; Sitta, E. Oxidação fotoeletroquímica de [-COH]_x (x = 1, 2 or 3) em CdS. 2021. XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica.

REFERÊNCIAS

1. United Nations Department of Economic and Social Affairs, P. Division. *World Population Prospects 2022: Summary of Results*. (2022).
2. Henrich, E., Dahmen, N., Dinjus, E. & Sauer, J. The role of biomass in a future world without fossil fuels. *Chem Ing Tech* **87**, 1667–1685 (2015).
3. Jiang, C., Moniz, S. J. A., Wang, A., Zhang, T. & Tang, J. Photoelectrochemical devices for solar water splitting-materials and challenges. *Chem Soc Rev* **46**, 4645–4660 (2017).
4. Tilley, S. D. Recent advances and emerging trends in photo-electrochemical solar energy conversion. *Adv Energy Mater* **9**, 1802877 (2018).
5. Melián, E. P. *et al.* Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts. *Int J Hydrogen Energy* **38**, 2144–2155 (2013).
6. Zhu, J. & Zäch, M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Curr Opin Colloid Interface Sci* **14**, 260–269 (2009).
7. Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Minggu, L. J. & Kassim, M. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **43**, 599–610 (2015).
8. Bozal-Ginesta, C. *et al.* Spectroelectrochemistry of water oxidation kinetics in molecular versus heterogeneous oxide iridium electrocatalysts. *J Am Chem Soc* **144**, 8454–8459 (2022).
9. Wang, L. *et al.* Novel integrated strategies toward efficient and stable unassisted photoelectrochemical water splitting. *Sustainable Materials and Technologies* **25**, (2020). doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00209.
10. Melero, J. A., Iglesias, J. & Garcia, A. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. *Energy Environ Sci* **5**, 7393–7420 (2012).

11. Lu, X., Xie, S., Yang, H., Tong, Y. & Ji, H. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. *Chem Soc Rev* **43**, 7581–7593 (2014).
12. Dincer, I. Green methods for hydrogen production. in *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 1954–1971 (2012).
13. Sazali, N. Emerging technologies by hydrogen: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 18753–18771 (2020) doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.021.
14. Jacquet, J. & Jamieson, D. Soft but significant power in the Paris Agreement. *Nature Climate Change* **6**, 643–646 (2016). doi.org/10.1038/nclimate3006.
15. Vincent, I. & Bessarabov, D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **81**, 1690–1704 (2018). doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258.
16. Dawood, F., Anda, M. & Shafiullah, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 3847–3869 (2020). doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
17. Shiva Kumar, S. & Lim, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports* **8**, 13793–13813 (2022). doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.127.
18. Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R. & Hafner, M. The role of green and blue hydrogen in the energy transition—a technological and geopolitical perspective. *Sustainability (Switzerland)* **13**, 1–26 (2021) doi.org/10.3390/su13010298.
19. Pitchaimuthu, S. *et al.* Solar Hydrogen Fuel Generation from Wastewater—Beyond Photoelectrochemical Water Splitting: A Perspective. *Energies* **15**, (2022). doi.org/10.3390/en15197399.

20. Mills, A. & Le Hunte, S. *An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108**, (1997).
21. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chem. Rev* **95**, (1995).
22. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. Chem. Rev* **95**, (1995).
23. Tokode, O., Prabhu, R., Lawton, L. A. & Robertson, P. K. J. UV LED Sources for Heterogeneous Photocatalysis. in *Handbook of Environmental Chemistry* **35**, 159–179 (2015).
24. Hisatomi, T., Kubota, J. & Domen, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews* **43**, 7520–7535(2014). doi.org/10.1039/c3cs60378d.
25. Rajeshwar, K. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. *Encyclopedia of Electrochemistry* **6**, 1-53. (2007). doi.org/10.1002/9783527610426.bard060001.
26. Li, J. & Wu, N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review. *Catalysis Science and Technology* **5**, 1360–1384 (2015). doi.org/10.1039/c4cy00974f.
27. Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* **38**, 253–278 (2009).
28. Osterloh, F. E. & Parkinson, B. A. Recent developments in solar water-splitting photocatalysis. *MRS Bull* **36**, 17–22 (2011).
29. Benson, E. E., Kubiak, C. P., Sathrum, A. J. & Smieja, J. M. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chem Soc Rev* **38**, 89–99 (2009).

30. Youngblood, W. J., Anna Lee, S. H., Maeda, K. & Mallouk, T. E. Visible light water splitting using dye-sensitized oxide semiconductors. *Acc Chem Res* **42**, 1966–1973 (2009).
31. Kumar, M., Meena, B., Subramanyam, P., Suryakala, D. & Subrahmanyam, C. Recent trends in photoelectrochemical water splitting: the role of cocatalysts. *NPG Asia Mater* **14**, 88 (2022).
32. Marius Grundmann. The Physics of Semiconductors. *Advances in solid state physics* **45**, 263-274. (2006). doi:10.1007/3-540-34661-9.
33. S.R. Morrison. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. (Springer New York, NY, 1980).
34. Annamalai, A. *et al.* Sn/Be Sequentially co-doped Hematite Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation: Effect of Be²⁺ as co-dopant. *Sci Rep* **6**, (2016).
35. Xiao, Y. *et al.* Decoupling light absorption and carrier transport via heterogeneous doping in Ta₃N₅ thin film photoanode. *Nat Commun* **13**, (2022).
36. Meng, F., Li, J., Cushing, S. K., Zhi, M. & Wu, N. Solar hydrogen generation by nanoscale p-n junction of p-type molybdenum disulfide/n-type nitrogen-doped reduced graphene oxide. *J Am Chem Soc* **135**, 10286–10289 (2013).
37. Qi, H., Wolfe, J., Fichou, D. & Chen, Z. Cu₂O Photocathode for Low Bias Photoelectrochemical Water Splitting Enabled by NiFe-Layered Double Hydroxide Co-Catalyst. *Sci Rep* **6**, (2016).
38. Chatterjee, P. *et al.* Photovoltaic/photo-electrocatalysis integration for green hydrogen: A review. *Energy Convers Manag* **261**, 115648 (2022).
39. Iqbal, M. Z. & Siddique, S. Recent progress in efficiency of hydrogen evolution process based photoelectrochemical cell. *Int J Hydrogen Energy* **43**, 21502–21523 (2018).

40. Bozheyev, F. & Ellmer, K. Thin film transition metal dichalcogenide photoelectrodes for solar hydrogen evolution: a review. *J Mater Chem A Mater* **10**, 9327–9347 (2022).
41. Crețu, R., Kellenberger, A. & Vaszilcsin, N. Enhancement of hydrogen evolution reaction on platinum cathode by proton carriers. *Int J Hydrogen Energy* **38**, 11685–11694 (2013).
42. MAIER, C. Hydrogen evolution on platinum-coated p-silicon photocathodes. *Int J Hydrogen Energy* **21**, 859–864 (1996).
43. Son, H. *et al.* Platinum single-atom catalysts anchored on a heterostructure cupric oxide/copper foam for accelerating photoelectrochemical hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* **117**, 108904 (2023).
44. Kye, J. *et al.* Platinum Monolayer Electrocatalyst on Gold Nanostructures on Silicon for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution. *ACS Nano* **7**, 6017–6023 (2013).
45. Naga Mahesh, K., Balaji, R. & Dhathathreyan, K. S. Palladium nanoparticles as hydrogen evolution reaction (HER) electrocatalyst in electrochemical methanol reformer. *Int J Hydrogen Energy* **41**, 46–51 (2016).
46. Zhang, L., Chang, Q., Chen, H. & Shao, M. Recent advances in palladium-based electrocatalysts for fuel cell reactions and hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* **29**, 198–219 (2016).
47. Wang, H. *et al.* Electrochemical tuning of vertically aligned MoS₂ nanofilms and its application in improving hydrogen evolution reaction. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**, 19701–19706 (2013).
48. Zhang, N. *et al.* Growth Control of MoS₂ Nanosheets on Carbon Cloth for Maximum Active Edges Exposed: An Excellent Hydrogen Evolution 3D Cathode. *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, 12193–12202 (2015).

49. Zhang, B. *et al.* Photoelectrochemical Oxidation of Glucose on Tungsten Trioxide Electrode for Non-Enzymatic Glucose Sensing and Fuel Cell Applications. *J Electrochem Soc* **166**, B569–B575 (2019).
50. Hambourger, M., Brune, A., Gust, D., Moore, A. L. & Moore, T. A. Enzyme-assisted Reforming of Glucose to Hydrogen in a Photoelectrochemical Cell [†]. *Photochem Photobiol* **81**, 1015–1020 (2005).
51. Liu, D. *et al.* Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone. *Nat Commun* **10**, 1779 (2019).
52. Huang, L.-W., Vo, T.-G. & Chiang, C.-Y. Converting glycerol aqueous solution to hydrogen energy and dihydroxyacetone by the BiVO₄ photoelectrochemical cell. *Electrochim Acta* **322**, 134725 (2019).
53. Lee, Y. *et al.* Surface-Modified Co-doped ZnO Photoanode for Photoelectrochemical Oxidation of Glycerol. *Catal Today* **359**, 43–49 (2021).
54. Antoniadou, M. & Lianos, P. Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell. *Appl Catal B* **99**, 307–313 (2010).
55. Mesa, C. A. *et al.* Kinetics of Photoelectrochemical Oxidation of Methanol on Hematite Photoanodes. *J Am Chem Soc* **139**, 11537–11543 (2017).
56. Cha, H. G. & Choi, K. S. Combined biomass valorization and hydrogen production in a photoelectrochemical cell. *Nat Chem* **7**, 328–333 (2015).
57. Dou, B. *et al.* Hydrogen production from the thermochemical conversion of biomass: issues and challenges. *Sustain Energy Fuels* **3**, 314–342 (2019).
58. Jakubow-Piotrowska, K., Witkowski, B. & Augustynski, J. Photoelectrocatalytic hydrogen generation coupled with reforming of glucose into valuable chemicals using a nanostructured WO₃ photoanode. *Commun Chem* **5**, (2022).

59. Jing, D. & Guo, L. Efficient hydrogen production by a composite CdS/mesoporous zirconium titanium phosphate photocatalyst under visible light. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 13437–13441 (2007).
60. Wu, K. *et al.* Hole removal rate limits photodriven H₂ generation efficiency in CdS-Pt and CdSe/CdS-Pt semiconductor nanorod-metal tip heterostructures. *J Am Chem Soc* **136**, 7708–7716 (2014).
61. Simon, T. *et al.* Redox shuttle mechanism enhances photocatalytic H₂ generation on ni-decorated CdS nanorods. *Nat Mater* **13**, 1013–1018 (2014).
62. Wang, C. *et al.* Probing effective photocorrosion inhibition and highly improved photocatalytic hydrogen production on monodisperse PANI@CdS core-shell nanospheres. *Appl Catal B* **188**, 351–359 (2016).
63. Weng, B., Qi, M.-Y., Han, C., Tang, Z.-R. & Xu, Y.-J. Photocorrosion inhibition of semiconductor-based photocatalysts: basic principle, current development and future perspective. *ACS Catal* **9**, 4642–4687 (2019).
64. Meissner, D., Memming, R., Shuben, L., Yesodharan, S. & Griitzel, M. Photocorrosion by oxygen uptake in aqueous cadmium sulphide suspensions. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **89**, 121–124 (1985).
65. Henglein, A. Photo-degradation and fluorescence of colloidal-cadmium sulfide in aqueous solution. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **86**, 301–305 (1982).
66. Wang, R., Wang, L., Zhou, Y. & Zou, Z. Al-ZnO/CdS photoanode modified with a triple function conformal TiO₂ film for enhanced photoelectrochemical efficiency and stability. *Appl Catal B* **255**, 117738 (2019).
67. Ouyang, J., Chang, M. & Li, X. CdS-sensitized ZnO nanorod arrays coated with TiO₂ layer for visible light photoelectrocatalysis. *J Mater Sci* **47**, 4187–4193 (2012).

68. Ho, T. A. *et al.* Heterojunction photoanode of atomic-layer-deposited MoS₂ on single-crystalline CdS nanorod arrays. *ACS Appl Mater Interfaces* **11**, 37586–37594 (2019).
69. Li, X. *et al.* Cadmium sulfide quantum dots sensitized tin dioxide-titanium dioxide heterojunction for efficient photoelectrochemical hydrogen production. *J Power Sources* **269**, 866–872 (2014).
70. Weng, B., Liu, S., Zhang, N., Tang, Z. R. & Xu, Y. J. A simple yet efficient visible-light-driven CdS nanowires-carbon nanotube 1D-1D nanocomposite photocatalyst. *J Catal* **309**, 146–155 (2014).
71. Berr, M. J. *et al.* Hole scavenger redox potentials determine quantum efficiency and stability of Pt-decorated CdS nanorods for photocatalytic hydrogen generation. *Appl Phys Lett* **100**, 223903 (2012).
72. Bao, N., Shen, L., Takata, T. & Domen, K. Self-templated synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen production under visible light. *Chemistry of Materials* **20**, 110–117 (2008).
73. Waterston, K., Bejan, D. & Bunce, N. J. Electrochemical oxidation of sulfide ion at a boron-doped diamond anode. *J Appl Electrochem* **37**, 367–373 (2007).
74. Che Mat, A. N. *et al.* Photoelectrocatalytic oxidation of methanol over RuO₂-MnO₂-Co₃O₄ supported porous anatase under visible light irradiation. *Mater Chem Phys* **224**, 196–205 (2019).
75. Kang, S. *et al.* Platinum nanoparticles with TiO₂-skin as a durable catalyst for photoelectrochemical methanol oxidation and electrochemical oxygen reduction reactions. *Electrochim Acta* **343**, 136119 (2020).
76. Cai, Q., Hong, W., Li, J., Jian, C. & Liu, W. A silicon photoanode for efficient ethanol oxidation under alkaline conditions. *RSC Adv* **7**, 21809–21814 (2017).

77. Mascaro, L. H. *et al.* One-step preparation of the BiVO₄ film photoelectrode. *Journal of Solid State Electrochemistry* **19**, 31–35 (2015).
78. Byrne, J. A. & Eggins, B. R. Photoelectrochemistry of oxalate on particulate TiO₂ electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **457**, 61–72 (1998).
79. Kwon, Y., Schouten, K. J. P. & Koper, M. T. M. Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. *ChemCatChem* **3**, 1176–1185 (2011).
80. Kudo, A., Omori, K. & Kato, H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *J Am Chem Soc* **121**, 11459–11467 (1999).
81. Liang, Y., Tsubota, T., Mooij, L. P. A. & Van De Krol, R. Highly improved quantum efficiencies for thin film BiVO₄ photoanodes. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17594–17598 (2011).
82. Zhong, D. K., Choi, S. & Gamelin, D. R. Near-complete suppression of surface recombination in solar photoelectrolysis by ‘co-Pi’ catalyst-modified W:BiVO₄. *J Am Chem Soc* **133**, 18370–18377 (2011).
83. Tan, H. L., Amal, R. & Ng, Y. H. Alternative strategies in improving the photocatalytic and photoelectrochemical activities of visible light-driven BiVO₄: A review. *J Mater Chem A Mater* **5**, 16498–16521 (2017).
84. Ye, H., Lee, J., Jang, J. S. & Bard, A. J. Rapid screening of BiVO₄-based photocatalysts by scanning electrochemical microscopy (SECM) and studies of their photoelectrochemical properties. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 13322–13328 (2010).
85. Luo, W. *et al.* Solar hydrogen generation from seawater with a modified BiVO₄ photoanode. *Energy Environ Sci* **4**, 4046–4051 (2011).

86. Parmar, K. P. S. *et al.* Photocatalytic and photoelectrochemical water oxidation over metal-doped monoclinic BiVO₄ photoanodes. *ChemSusChem* **5**, 1926–1934 (2012).
87. Shaddad, M. N. *et al.* Improved solar water splitting performance of BiVO₄ photoanode by the synergistic effect of Zr-Mo co-doping and FeOOH Co-catalyst layer. *Mater Lett* **325**, (2022).
88. Seabold, J. A. & Choi, K. S. Efficient and stable photo-oxidation of water by a bismuth vanadate photoanode coupled with an iron oxyhydroxide oxygen evolution catalyst. *J Am Chem Soc* **134**, 2186–2192 (2012).
89. He, K. & Baker, T. N. Effect of zirconium additions on austenite grain coarsening of C-Mn and microalloy steels. *Materials Science and Engineering* **256**, 111–119 (1998).
90. Beni, G. Schiavone, L. M. Electrocatalytic oxygen evolution on reactively sputtered electrochromic iridium oxide films. *Nature* **282**, 281-283. (1979).
91. Abdi, F. F., Firet, N. & vandeKrol, R. Efficient BiVO₄ thin film photoanodes modified with cobalt phosphate catalyst and W-doping. *ChemCatChem* **5**, 490–496 (2013).
92. Harriman, A., Pickering, I. J., Thomas, J. M. & Christensen, P. A. Metal oxides as heterogeneous catalysts for oxygen evolution under photochemical conditions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **84**, 2795–2806 (1988).
93. Kim, T. W. & Choi, K. S. Nanoporous BiVO₄ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. *Science (1979)* **343**, 990–994 (2014).
94. Hu, J., Zhai, C., Zeng, L., Du, Y. & Zhu, M. Enhanced electrocatalytic ethanol oxidation reaction in alkaline media over Pt on a 2D BiVO₄ -

- modified electrode under visible light irradiation. *Catal Sci Technol* **8**, 3562–3571 (2018).
95. Reid, L. M., Li, T., Cao, Y. & Berlinguette, C. P. Organic chemistry at anodes and photoanodes. *Sustain Energy Fuels* **2**, 1905–1927 (2018).
 96. Pavaskar, N. R., Menezes, C. A. & Sinha, A. P. B. Photoconductive CdS films by a chemical bath deposition process. *Journal of Electrochemical Society* **124**, 743–748 (1977).
 97. Makuła, P., Pacia, M. & Macyk, W. How to correctly determine the bandgap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 6814–6817 (2018). doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892.
 98. Welter, E. S., Garg, S., Gläser, R. & Goepel, M. Methodological investigation of the band gap determination of solid semiconductors via UV/Vis spectroscopy. *ChemPhotoChem* **e202300001**, (2023).
 99. Orel, Z. C., Gunde, M. K. & Orel, B. Application of the Kubelka-Munk theory for the determination of the optical properties of solar absorbing paints. *Prog Org Coat* **30**, 59–66 (1997).
 100. López, R. & Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *J Solgel Sci Technol* **61**, 1–7 (2012).
 101. Gelderman, K., Lee, L. & Donne, S. W. Flat-band potential of a semiconductor: W using the Mott-Schottky equation. *J Chem Educ* **84**, 685–688 (2007).
 102. Nasir, S. N. S. *et al.* Direct extrapolation techniques on the energy band diagram of BiVO₄ thin films. *Physica B Condens Matter* **604**, (2021).
 103. Chen, Z., Dinh, H. N. & Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*. (Springer, 2013).

104. Liu, F. *et al.* Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperature. *J Alloys Compd* **493**, 305–308 (2010).
105. Zyoud, A. *et al.* CdS/FTO thin film electrodes deposited by chemical bath deposition and by electrochemical deposition: A comparative assessment of photo-electrochemical characteristics. *Solid State Sci* **18**, 83–90 (2013).
106. Trajić, J. *et al.* Raman spectroscopy of optical properties in cds thin films. *Science of Sintering* **47**, 145–152 (2015).
107. Gilic, M. *et al.* Optical properties of CdS thin films. *Opt Mater (Amst)* **35**, 1112–1117 (2013).
108. Saleem, M. F., Zhang, H., Deng, Y. & Wang, D. Resonant Raman scattering in nanocrystalline thin CdS film. *Journal of Raman Spectroscopy* **48**, 224–229 (2017).
109. Choi, J. Y., Kim, K.-J., Yoo, J.-B. & Kim, D. Properties of cadmium sulfide thin films deposited by chemical bath deposition with ultrasonication. *Solar Energy* **64**, 41–47 (1998).
110. Escobedo-Morales, A. *et al.* Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. *Heliyon* **5** (2019) doi:10.1016/j.heliyon.2019.
111. Rafiq, A. *et al.* Study of transition metal ion doped CdS nanoparticles for removal of dye from textile wastewater. *J Inorg Organomet Polym Mater* **30**, 1915–1923 (2020).
112. Weng, Y. C. & Chang, H. Screening and characterization for the optimization of CdS-based photocatalysts. *RSC Adv* **6**, 41376–41384 (2016).
113. Wolf Vielstich. *Fuel Cells. Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy.* (Wiley Interscience, New York, 1970).

114. Tran, H., Chiang, K., Scott, J. & Amal, R. Understanding selective enhancement by silver during photocatalytic oxidation. *Photochemical and Photobiological Sciences* **4**, 565–567 (2005).
115. Bowker, M., Davies, P. R. & Al-Mazroai, L. S. Photocatalytic reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source. *Catal Letters* **128**, 253–255 (2009).
116. Carraro, G. *et al.* Enhanced hydrogen production by photoreforming of renewable oxygenates through nanostructured Fe₂O₃ polymorphs. *Adv Funct Mater* **24**, 372–378 (2014).
117. Rodriguez, J., Thivel, P. X. & Puzenat, E. Photocatalytic hydrogen production for PEMFC supply: A new issue. *Int J Hydrogen Energy* **38**, 6344–6348 (2013).
118. Strataki, N., Bekiari, V., Kondarides, D. I. & Lianos, P. Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films. *Appl Catal B* **77**, 184–189 (2007).
119. Gu, Q. *et al.* Photocatalytic reforming of C₃-polyols for H₂ production. *Appl Catal B* **106**, 689–696 (2011).
120. Perini, N. *et al.* Photoelectrochemical oxidation of glycerol on hematite: thermal effects, in situ FTIR and long-term HPLC product analysis. *Journal of Solid State Electrochemistry* **25**, 1101–1110 (2021).
121. Brookins, D. G. Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium: Eh-pH diagrams for 25 °C, 1-bar pressure. *Chem Geol* **54**, 271–278 (1986).
122. Seabold, J. A., Zhu, K. & Neale, N. R. Efficient solar photoelectrolysis by nanoporous Mo:BiVO₄ through controlled electron transport. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 1121–1131 (2014).
123. Ma, J. S., Lin, L. Y. & Chen, Y. S. Facile solid-state synthesis for producing molybdenum and tungsten co-doped monoclinic BiVO₄ as the photocatalyst

- for photoelectrochemical water oxidation. *Int J Hydrogen Energy* **44**, 7905–7914 (2019).
124. Yu, J. & Kudo, A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO₄. *Adv Funct Mater* **16**, 2163–2169 (2006).
 125. Wang, D. *et al.* Crystal facet dependence of water oxidation on BiVO₄ sheets under visible light irradiation. *Chemistry - A European Journal* **17**, 1275–1282 (2011).
 126. Zhao, G. *et al.* Facile synthesis of hierarchically structured BiVO₄ oriented along (010) facets with different morphologies and their photocatalytic properties. *Appl Surf Sci* **390**, 531–539 (2016).
 127. Frost, R. L., Henry, D. A., Weier, M. L. & Martens, W. Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO₄: Clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to (VO₄)³⁻-bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite. *Journal of Raman Spectroscopy* **37**, 722–732 (2006).
 128. Wu, M., Jing, Q., Feng, X. & Chen, L. BiVO₄ microstructures with various morphologies: Synthesis and characterization. *Appl Surf Sci* **427**, 525–532 (2018).
 129. Cooper, J. K. *et al.* Indirect bandgap and optical properties of monoclinic bismuth vanadate. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 2969–2974 (2015).
 130. Kang, D., Park, Y., Hill, J. C. & Choi, K. S. Preparation of Bi-based ternary oxide photoanodes BiVO₄, Bi₂WO₆, and Bi₂Mo₃O₁₂ using dendritic Bi metal electrodes. *Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 2994–2999 (2014).
 131. Soffiati, G. *et al.* Electro-Oxidation of Polyols on Bi-Modified Pt in Acidic Media (HClO₄). Understanding Activity and Selectivity Trends. *ChemCatChem* **15**, 1–13 (2023).
 132. Dotan, H., Sivula, K., Grätzel, M., Rothschild, A. & Warren, S. C. Probing the photoelectrochemical properties of hematite (α-Fe₂O₃) electrodes using

- hydrogen peroxide as a hole scavenger. *Energy Environ Sci* **4**, 958–964 (2011).
133. Hessel, C., Perini, N. & Sitta, E. The role of scavengers in the CdS film corrosion. *Journal of Solid State Electrochemistry* **27**, 705–714 (2023).
 134. Melle, G. *et al.* Glycerol electro-oxidation at Pt in alkaline media: influence of mass transport and cations. *Electrochim Acta* **398**, 139318 (2021).
 135. Koper, M. T. M. Theory of multiple proton–electron transfer reactions and its implications for electrocatalysis. *Chem Sci* **4**, 2710 (2013).