

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

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS  
PROPRIEDADES FOTOELETROCATALÍTICAS DOS  
FOTOANODOS  $\text{BiVO}_4$  E  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ ”**

**Moisés Albuquerque de Araújo\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientadora: Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A663s Araújo, Moisés Albuquerque de  
Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoeletrocatalíticas dos fotoanodos BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeOOH / Moisés Albuquerque de Araújo. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
92 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Vanadato de bismuto. 2. Oxihidróxido de ferro (III). 3. Células fotoeletroquímicas. 4. Fotoeletrocatalise. I. Título.



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

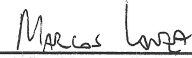
---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Moisés Albuquerque de Araújo, realizada em 27/11/2015:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza  
IQSC/USP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eton Fabiano Sitta  
UFSCar

Aos meus pais: Osmar Alves de Araújo e Maria Alice Albuquerque de Araújo e aos meus irmãos: Oséias Albuquerque de Araújo (*in memoriam*) e Raquel Albuquerque de Araújo.

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

Descartes, Discurso sobre o método, parte I.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por sempre estar ao meu lado tanto nas horas boas como nas ruins;

Aos meus pais por me mostrarem os verdadeiros valores da vida. Sou eternamente grato por tudo;

Ao Dyovani que se prontificou em me ajudar em todos os momentos que precisei. A sua ajuda foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Lucia pela orientação, ensinamentos e atenção dada a este trabalho. Sou grato por tudo e espero um dia poder retribuir todo o apoio a mim prestado.

Aos professores do grupo de eletroquímica do LIEC, Ernesto e Elton.

Aos amigos do laboratório de eletroquímica: Wirley, Yeinson, Suellen, Lorena, Kaline, Murilo, Driele, Rodrigo, Paola, Emerson (Ura), Alex (cristão!), Eduardo, Aline (fura bolo); como também do laboratório de cerâmica: Thales, Tiago, Mennay, Alan, Marcão, Pablo pelos momentos de apoio e descontração.

Aos funcionários do PPGQ-UFSCar e técnicos que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

Às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESP.

A todos o meu muito obrigado.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AM 1.0 G	<i>Global average for light traveling through 1.0 air mass</i>
AVS	<i>The absolute vacuum scale</i>
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CDO	Catalisador de desprendimento de oxigênio
Co-Pi	Fosfato de cobalto
DRX	Difração de raios X
E	Potencial aplicado
$E_{BC}$	Energia da banda de condução
$E_{bp}$	Potencial de banda plana
$E_{BV}$	Energia da banda de valência
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
$E_f$	Energia do nível de Fermi
EG	Etileno glicol
$E_g$	Faixa energética de <i>band gap</i>
$E_{on\ set}$	Potencial de <i>on set</i>
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
et al.	Entre outros
F(R)	Função Kubelka-Munk
FTO	<i>Fluorine doped tin oxide</i>
$h$	Constante de Planck
$h^+$	Buraco fotoogerado
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
$I_o$	Fluxo de fótons
IPCE	<i>Incident photo-to-current efficiency</i>
ITO	<i>Indium doped tin oxide</i>
j	Densidade de fotocorrente
JCPDS	<i>Joint committee on powder diffraction standards</i>

<b>k</b>	Número de fatores
<b>L</b>	Comprimento de difusão das cargas minoritárias
<b>LUMO</b>	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
<b>m</b>	Número de ensaios
<b>MET</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>MEV</b>	Microscópio eletrônico de varredura
<b>MM</b>	Efeito principal da massa molar do polietileno glicol
<b>MM<sub>v</sub></b>	Efeito de interação da massa molar do polietileno glicol e da influência da rampa de aquecimento
<b>n</b>	Indica o mecanismo existente de transição eletrônica entre as bandas de um semicondutor
<b>N</b>	Número total de repetições para cada ensaio
<b>N<sub>d</sub></b>	Densidade de portadores
<b>n<sub>i</sub></b>	Número de repetições de cada ensaio
<b>PEG 300</b>	Polietileno glicol de massa molar 300 g mol <sup>-1</sup>
<b>PEG 400</b>	Polietileno glicol de massa molar 400 g mol <sup>-1</sup>
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>q</b>	Carga elétrica elementar
<b>R</b>	Reflectância absoluta
<b>RDH</b>	Reação de desprendimento de hidrogênio
<b>s<sup>2</sup></b>	Variância experimental
<b>s(efeito)</b>	Erro-padrão do efeito
<b>s<sup>2</sup><sub>efeito</sub></b>	Variância de um efeito
<b>s<sup>2</sup><sub>i</sub></b>	Variância de cada um dos ensaios individuais
<b>s(M)</b>	Erro-padrão global
<b>T</b>	Efeito principal da temperatura de calcinação
<b>TMM</b>	Efeito de interação da temperatura de calcinação e da massa molar do polietileno glicol



<b>TMM<sub>v</sub></b>	Efeito de interação da temperatura de calcinação, massa molar do polietileno glicol e da influência da rampa de aquecimento
<b>T<sub>v</sub></b>	Efeito de interação da temperatura de calcinação e da influência da rampa de aquecimento
<b>t<sub>v</sub></b>	Distribuição t de Student com v graus de liberdade
<b>UV-vis</b>	Ultravioleta visível
<b>v</b>	Efeito principal da influência da rampa de aquecimento
<b>W</b>	Largura da região de carga espacial
<b>X</b>	Matriz de coeficientes de contrastes
<b><math>\bar{x}</math></b>	Média amostral
<b><math>X_{\text{efeito}}^t</math></b>	Vetor da coluna transposta de um determinado efeito
<b>XPS</b>	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
<b><math>\alpha</math></b>	Coefficiente de absorção
<b><math>\Delta H</math></b>	Variação de entalpia
<b><math>\epsilon</math></b>	Constante de permissividade do vácuo
<b><math>\epsilon_0</math></b>	Constante dielétrica na direção normal a superfície do semicondutor
<b><math>\eta</math></b>	Verdadeiro valor de um efeito
<b><math>\hat{\eta}</math></b>	Valor estimado de um efeito
<b>v</b>	Frequência de radiação
<b>v<sub>i</sub></b>	Número de graus de liberdade
<b>vs</b>	Versus
<b><math>\phi</math></b>	Energia

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Listagem dos reagentes empregados e sua procedência.....	24
TABELA 3.2 – Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial $2^3$ para síntese dos filmes de $\text{BiVO}_4$ .....	30
TABELA 4.1 – Valores de densidades de fotocorrentes do filme de $\text{BiVO}_4$ obtidos nos experimentos do planejamento fatorial $2^3$ .....	40
TABELA 4.2 – Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial $2^3$ .....	41
TABELA 4.3 – Valores dos efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^3$ e seus erros-padrões em $\mu\text{A cm}^{-2}$ .....	46
TABELA 4.4 – Estimativas dos valores de $E_g$ para os filmes de $\text{BiVO}_4$ e $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ .....	67
TABELA 4.5 – Percentual atômico médio obtidos por EDX para os filmes de $\text{BiVO}_4$ e $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ .....	70

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 – Diagrama de bandas para os semicondutores do tipo p e n. Fonte: adaptado de Beranek<sup>12</sup> .....5
- FIGURA 1.2 – Ilustração de uma célula fotoeletroquímica contendo um eletrodo de trabalho semiconductor do tipo n e um contra eletrodo metálico. Fonte: adaptado de Emin et al.<sup>18</sup> .....7
- FIGURA 1.3 – Diagrama de bandas do  $\text{BiVO}_4$  e o potencial de oxiredução da água. Fonte: adaptado de Seabold e Choi<sup>39</sup> .....10
- FIGURA 1.4 – Diagrama de bandas das estruturas cristalinas scheelita monoclinica e zircônia tetragonal do  $\text{BiVO}_4$  e os valores de *band gap*. Fonte: Adaptado de Park et al.<sup>46</sup> .....11
- FIGURA 1.5 – Diagrama de bandas do  $\text{BiVO}_4$  e o potencial de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOOH}$ . Fonte: adaptado de Seabold e Choi<sup>39</sup> .....19
- FIGURA 1.6 – Ilustração do mecanismo de fotodeposição do  $\text{FeOOH}$  sobre o  $\text{BiVO}_4$ .....20
- FIGURA 1.7 – Diagrama de bandas do  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{FeOOH}$  e do FTO. Fonte: adaptado de Chowdhury et al.<sup>87</sup> .....21

FIGURA 3.1 – Fotografia da célula eletroquímica e dos eletrodos utilizados, onde (1) é o contra eletrodo de Pt, (2) é o eletrodo de trabalho de BiVO<sub>4</sub> e (3) o eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>.....26

FIGURA 3.2 – Fotografia do sistema fotoeletroquímico mostrando a célula eletroquímica e o simulador solar contendo filtro AM 1.0 G.....27

FIGURA 3.3 – Fluxograma da síntese do filme de BiVO<sub>4</sub> sobre FTO.....29

FIGURA 4.1 – Voltamograma cíclico do filme de BiVO<sub>4</sub> obtido na ausência de luz e em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 20 mV s<sup>-1</sup>.....36

FIGURA 4.2 – Voltamograma linear do filme de BiVO<sub>4</sub> obtido na ausência de luz e em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 20 mV s<sup>-1</sup>.....37

FIGURA 4.3 – Voltamogramas lineares do filme de BiVO<sub>4</sub> obtidos na ausência e presença de iluminação com irradiância de 100 mW cm<sup>-2</sup> e em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 20 mV s<sup>-1</sup>.....38

FIGURA 4.4 – Diagrama de pareto para os efeitos do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, a linha vertical vermelha representa o intervalo de confiança calculado.....47

FIGURA 4.5 – Valores de densidades de fotocorrentes anódicas para os filmes de BiVO<sub>4</sub> obtidos por *dropping* e *spin coating* e a partir de diferentes solventes. Eletrólito: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e irradiância de 100 mW cm<sup>-2</sup>.....49

FIGURA 4.6 – Micrografias de MEV dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidas a partir de diferentes solventes: (a) mistura PEG 300 e EG na proporção volumétrica de 1:1, (b) EG e (c) PEG 300 depositados por *spin coating*. Imagens obtidas com aumento de 30.000 vezes.....50

FIGURA 4.7 – Micrografias da secção transversal dos filmes obtidas por (a) *dropping* e (b) *spin coating*. Ambas as amostras foram preparadas a partir da mistura PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1. As imagens para os filmes preparados por *dropping* e *spin coating* foram obtidas com aumento de 5.000 e 28.000 vezes, respectivamente.....52

FIGURA 4.8 – Fenômeno de formação, transporte e recombinação de cargas em função da espessura do filme de  $\text{BiVO}_4$ .....53

FIGURA 4.9 – Valores de densidades de fotocorrentes anódicas em função das diferentes formas de secagem das camadas para os filmes de  $\text{BiVO}_4$ . Eletrólito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e irradiância de 100  $\text{mW cm}^{-2}$  .....55

FIGURA 4.10 – Valores de densidades de fotocorrentes anódicas em função do tempo de calcinação para os filmes de  $\text{BiVO}_4$ . Eletrólito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e irradiância de 100  $\text{mW cm}^{-2}$  .....57

FIGURA 4.11 – Voltamogramas cíclicos dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos na ausência de luz e em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  a 20  $\text{mV s}^{-1}$  .....59

FIGURA 4.12 – Voltamogramas lineares dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos na presença de iluminação com irradiância de 100  $\text{mW cm}^{-2}$  e em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  a 20  $\text{mV s}^{-1}$  .....60

FIGURA 4.13 – Razão entre as densidades de fotocorrentes anódicas dos filmes de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  e  $\text{BiVO}_4$  obtidos para diferentes tempos de deposição do filme de  $\text{FeOOH}$ . Eletrólito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e irradiância de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .....62

FIGURA 4.14 – Difrátogramas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos nas condições otimizadas de síntese. As variáveis de síntese otimizadas do  $\text{BiVO}_4$  são: mistura de PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1 para o preparo da suspensão contendo os reagentes precursores, filmes preparados por *spin coating*, cada camada não foi seca e os filmes foram calcinados diretamente a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. O tempo de fotodeposição otimizado do  $\text{FeOOH}$  sobre o  $\text{BiVO}_4$  foi 5 min.....64

FIGURA 4.15 – Gráfico de Tauc para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos nas condições otimizadas de síntese. As variáveis de síntese otimizadas do  $\text{BiVO}_4$  são: mistura de PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1 para o preparo da suspensão contendo os reagentes precursores, filmes preparados por *spin coating*, cada camada não foi seca e os filmes foram calcinados diretamente a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. O tempo de fotodeposição otimizado do  $\text{FeOOH}$  sobre o  $\text{BiVO}_4$  foi 5 min.....66

FIGURA 4.16 – Micrografias de MEV dos filmes de (a)  $\text{BiVO}_4$  e (b)  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos nas condições otimizadas de síntese. As variáveis de síntese otimizadas do  $\text{BiVO}_4$  são: mistura de PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1 para o preparo da suspensão contendo os reagentes precursores, filmes preparados por *spin coating*, cada camada não foi seca e os filmes foram calcinados diretamente a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. O tempo de fotodeposição otimizado do  $\text{FeOOH}$  sobre o  $\text{BiVO}_4$  foi 5 min. Imagens obtidas com aumento de 30.000 vezes.....68

FIGURA 4.17 – Espectros de EDX dos filmes de (a)  $\text{BiVO}_4$  e (b)  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos nas condições otimizadas de síntese. As variáveis de síntese otimizadas do  $\text{BiVO}_4$  são: mistura de PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1 para o preparo da suspensão contendo os reagentes precursores, filmes preparados por *spin coating*, cada camada não foi seca e os filmes foram calcinados diretamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. O tempo de fotodeposição otimizado do  $\text{FeOOH}$  sobre o  $\text{BiVO}_4$  foi 5 min.....69

FIGURA 4.18 – Mapa composicional dos elementos Bi, V e Fe obtidos por EDX para o filme de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ . A micrografia do topo à esquerda foi obtida com aumento de 50.000 vezes.....71

FIGURA 4.19 – Diagramas de Nyquist para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  no PCA (a) no escuro e (b) presença de luz ; e polarizado em  $0,71\text{ V}$  (c) no escuro e (d) presença de luz em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,5\ \text{mol L}^{-1}$  e irradiância de  $100\ \text{mW cm}^{-2}$ .....73

FIGURA 4.20 – Cronoamperogramas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  polarizados em  $0,71\text{ V}$ , em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,5\ \text{mol L}^{-1}$  e iluminação com irradiância de  $100\ \text{mW cm}^{-2}$ .....75

FIGURA 4.21 – Voltamogramas lineares dos filmes de (a)  $\text{BiVO}_4$  e (b)  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos na ausência e presença de iluminação com irradiância de  $100\ \text{mW cm}^{-2}$  e em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,5\ \text{mol L}^{-1}$  na ausência e presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_3\ 0,1\ \text{mol L}^{-1}$  a  $20\ \text{mV s}^{-1}$ .....78

## RESUMO

**SINTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOELECTROCATALÍTICAS DOS FOTOANODOS  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ .** Dentre os diversos materiais semicondutores estudados para aplicação em células fotoeletroquímicas encontra-se o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ), o qual pode ser utilizado como fotoanodo. Deste modo, o presente trabalho teve como objetivo principal a síntese de filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  e sua modificação com uma fina camada de oxihidróxido de ferro (III) ( $\text{FeOOH}$ ) por fotodeposição e avaliação das propriedades fotoeletrocatalíticas destes materiais. A otimização das condições de síntese do  $\text{BiVO}_4$  foi avaliada por um planejamento fatorial  $2^3$  e por uma análise do tipo univariada. Os parâmetros estudados foram temperatura de calcinação (500 e 600 °C), tempo de calcinação (30, 60, 150 e 270 min.), tipo de solvente empregado para dissolução dos reagentes precursores do  $\text{BiVO}_4$  (polietileno glicol 300-PEG 300, PEG 400, etileno glicol-EG, mistura 1:1 em volume de PEG 300 e EG), método de deposição dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  (*dropping* e *spin coating*) e método de secagem das camadas dos filmes (aquecimento a 500 °C, soprador térmico e sem secar). Nas condições otimizadas o filme de  $\text{BiVO}_4$  foi preparado pela dissolução de nitrato de bismuto (III) e metavanadato de amônio em uma mistura de 1:1 em volume de EG e PEG 300, depositado sobre vidro contendo FTO por *spin coating* e depois calcinado diretamente a 500 °C por 60 min. A fotodeposição foi realizada em meio da mistura  $\text{FeSO}_4$  e citrato de sódio ambos a 1 mmol L<sup>-1</sup> e pH 4,7, aplicando-se o potencial de circuito aberto por 5 min. e com incidência de luz, seguida de polarização em 1,2 V por 1 min. Os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  foram caracterizados por DRX, MEV, EDX, UV-vis, voltametria (cíclica e linear) e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostram que na presença do  $\text{FeOOH}$  houve aumento de 2,5 vezes nos valores de densidade fotocorrente em 0,71 V e o potencial de *on set* deslocou-se para valores menos positivos, bem como uma redução considerável na resistência de transferência de carga na interface fotoanodo/solução. Os filmes de  $\text{BiVO}_4$  puro apresentaram-se fotoestáveis durante o tempo de iluminação estudado, 4 h. No entanto, os filmes modificados não apresentaram o mesmo comportamento, houve um decréscimo de 29% no valor de densidade de fotocorrente após 4 h de iluminação. O estudo na presença do sulfito mostrou que os valores de fotocorrentes para o  $\text{BiVO}_4$  puro e o  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  estão abaixo do valor máximo que se poderia obter para estes materiais.

Palavras chaves: vanadato de bismuto, oxihidróxido de ferro (III), células fotoeletroquímicas, fotoeletrocatalise.



## ABSTRACT

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF PHOTOELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF PHOTOANODES  $\text{BiVO}_4$  AND  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ .** Among the variety of semiconductor materials investigated to apply in electrochemical cells bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) is one of the candidate which would be used as photoanode. Thus, this study aimed to synthesize thin films of  $\text{BiVO}_4$  and their modification with a thin layer of iron (III) oxyhydroxide ( $\text{FeOOH}$ ) by photodeposition and study their photoelectrocatalytic properties. The optimization of  $\text{BiVO}_4$  synthesis condition was assessed by a factorial design  $2^3$  and an analysis of univariate type. The parameters studied were annealing temperature (500 and 600 °C), calcinations time (30, 60, 150 and 270 min.), solvent type employed for dissolving the  $\text{BiVO}_4$  precursor reagents (poly ethylene glycol 300-PEG 300, PEG 400, ethylene glycol-EG, mixture 1:1 by volume of PEG 300 and EG), deposition method of  $\text{BiVO}_4$  films (dropping and spin coating) and method of drying layers (heating at 500 °C, heat gun and no drying). From the optimized condition  $\text{BiVO}_4$  film was prepared by dissolving bismuth (III) nitrate and ammonium metavanadate in a mixture of 1:1 by volume of EG and PEG 300, it was deposited onto glass containing FTO by spin coating and then calcinated directly at 500 °C for 60 min. The photodeposition was carried out in the mixture  $\text{FeSO}_4$  and sodium citrate medium both 1 mmol  $\text{L}^{-1}$  and pH 4.7 by applying the open circuit potential for 5 min. and under light incidence. and then polarizing at 1.2 V for 1 min.  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  films were characterized by XRD, SEM, EDS, UV-vis, voltammetry (cyclic and linear) and electrochemical impedance spectroscopy. The results revealed that photocurrent values increased 2.5 times at 0.71 V and the on set potential shifted to less positive value in the presence of  $\text{FeOOH}$ , also there was a considerable reduction of the charge transfer resistance in the interface photoanode/solution. The bare  $\text{BiVO}_4$  films were photostable during the illumination time studied which was 4 h. However, the modified films did not show the same behavior, the photocurrent value decreased 29% after 4 h illuminated. The results in the sulphite presence showed that photocurrent value for bare  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  were less than the maximum photocurrent value which would achieve for this materias.

**Keywords:** bismuth vanadate, iron (III) oxyhydroxide, photoelectrochemical cells, photoelectrocatalysis.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Semicondutores.....	4
1.2. Células fotoeletroquímicas.....	6
1.3. Vanadato de bismuto.....	9
1.3.1. Estruturas cristalinas do $\text{BiVO}_4$ .....	11
1.3.2. Métodos de síntese do $\text{BiVO}_4$ .....	13
1.3.3. Estado da arte sobre o uso de $\text{BiVO}_4$ em células fotoeletroquímicas.....	14
1.4. Motivação para o desenvolvimento do trabalho.....	22
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. Objetivo geral.....	23
2.2. Etapas utilizadas para alcançar os objetivos propostos.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. Reagentes e soluções.....	24
3.2. Célula eletroquímica e eletrodos.....	25
3.3. Instrumentação.....	26
3.4. Procedimento experimental.....	28
3.4.1. Limpeza e hidrofilição do substrato.....	28
3.4.2. Síntese dos filmes de $\text{BiVO}_4$ .....	28
3.4.3. Otimização da síntese dos filmes de $\text{BiVO}_4$ .....	29
3.4.3.1. Planejamento fatorial $2^3$ .....	30
3.4.3.2. Estudo da influência do solvente empregado na preparação da suspensão.....	31
3.4.3.3. Escolha do método de deposição dos filmes.....	31
3.4.3.4. Estudo do método de secagem das camadas e do tempo de calcinação dos filmes.....	32
3.4.4. Fotodeposição de $\text{FeOOH}$ e caracterização dos filmes.....	33
3.4.5. Caracterização física e eletroquímica dos filmes de $\text{BiVO}_4$ e $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ .....	34

3.4.6. Estudo do efeito da presença do sulfito nas propriedades fotoeletrocatalíticas.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1. Voltametria cíclica e linear do filme de BiVO <sub>4</sub> .....	35
4.2. Otimização da síntese dos filmes de BiVO <sub>4</sub> .....	39
4.2.1. Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	39
4.2.2. Influência dos solventes empregados na dissolução dos reagentes precursores e do método de deposição dos filmes de BiVO <sub>4</sub> .....	49
4.2.3. Estudo do método de secagem das camadas dos filmes.....	54
4.2.4. Influência do tempo de calcinação.....	56
4.3. Avaliação da fotocorrente dos filmes de BiVO <sub>4</sub> /FeOOH.....	58
4.3.1. Voltametria cíclica e linear de varredura do filme de BiVO <sub>4</sub> /FeOOH.....	58
4.3.2. Análise do tempo de fotodeposição do filme de FeOOH.....	61
4.4. Análise estrutural por difração de raios X.....	63
4.5. Estimativa do <i>band gap</i> por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis.....	65
4.6. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura.....	67
4.7. Determinação da composição por espectroscopia de energia dispersiva de raios X.....	68
4.8. Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	71
4.9. Avaliação da fotoestabilidade dos filmes por cronoamperometria.....	74
4.10. Efeito da presença do sulfito no desempenho fotoeletrocatalítico.....	76
5. CONCLUSÃO.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

## 1. INTRODUÇÃO

Dentre as diversas fontes de obtenção de energia, as provenientes dos combustíveis fósseis ainda assumem a posição de principal fonte energética no cenário mundial; sendo o petróleo o mais consumido, seguido do carvão mineral e do gás natural<sup>1</sup>. O uso desta matéria-prima data dos primórdios do século XIX, nesta época o petróleo era utilizado para obtenção de querosene, substância esta utilizada para iluminação e aquecimento<sup>2</sup>. Desde então se tornou componente essencial para o desenvolvimento da sociedade.

Em termos de consumo mundial, o consumo de petróleo aumentou de 3,8 bilhões de toneladas em 1965 para 11,1 bilhões de toneladas em 2007<sup>2</sup>. Segundo dados da BP (*The British Petroleum Company*), houve um aumento global de mais de 2 milhões de barris de petróleo por dia em 2014, enquanto que no Brasil este aumento foi de 232 mil por dia<sup>3</sup>. O crescente consumo das fontes fósseis está relacionado com o maior poder de aquisição, principalmente de consumidores oriundos de países em desenvolvimento. Países como China e Índia, por exemplo, possuem o maior número de novos consumidores de automóveis, a média anual destes países aumentou em 19% e 14%, respectivamente<sup>4</sup>. O aumento da população mundial é outro motivo relacionado ao crescente consumo de combustíveis fósseis. No século XX a população mundial quadruplicou e o consumo energético aumentou 16 vezes<sup>4</sup>. Em termos numéricos, atualmente o consumo energético mundial é de 10 TW por ano; para 2050 é estimado em torno de 30 TW<sup>5</sup>.

O crescimento do consumo mundial dos combustíveis fósseis pode ser encarado como um sinal positivo, pois o aumento da procura significa melhoria na economia da sociedade. No entanto, as consequências da exploração destas fontes para o nosso planeta não são das mais promissoras. O grande problema envolvendo o crescente consumo energético é a intensificação do efeito estufa em virtude dos elevados índices de emissão de gases poluentes, tais como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), para a atmosfera. Isto implica em um aumento

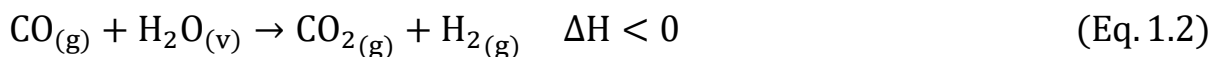
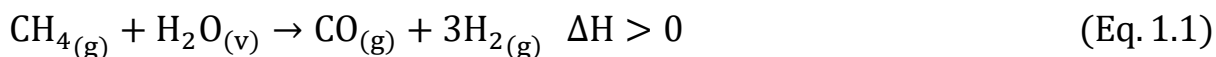
da temperatura no globo terrestre. Pesquisas apontam que o aumento da temperatura global poderá implicar no derretimento das calotas polares e consequente elevação do nível do mar. As consequências deste efeito poderão ser catastróficas principalmente para as cidades litorâneas, pois estas podem correr o risco de desaparecerem do mapa<sup>6</sup>.

De modo a contornar este problema emergente, esforços estão sendo voltados para o desenvolvimento de modos alternativos de obtenção de energia. As fontes alternativas de energia em comparação com as fontes tradicionais se destacam como fontes renováveis, pouco ou não poluentes e de baixo índice de agressão ambiental. Dentre as fontes alternativas, o sol se destaca por ser a fonte natural mais abundante do nosso planeta. O sol é uma fonte energética em potencial a ser explorada; estima-se que a quantidade de energia emitida para a terra é em torno de 120.000 TW<sup>4</sup>, valor este colossal comparado ao que a humanidade consome.

Em virtude do elevado potencial energético do sol, inúmeros são os esforços para desenvolver dispositivos que possam captar esta energia. Um dos dispositivos em estudo são as células fotovoltaicas. O seu funcionamento baseia-se, de maneira simplificada, na conversão de energia radiante em energia elétrica<sup>7</sup>. Outra maneira de aproveitar a energia solar refere-se à obtenção de combustíveis, como o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), o qual pode ser obtido por meio da fotoeletrolise da água em um dispositivo denominado de célula fotoeletroquímica<sup>8</sup>. A obtenção de H<sub>2</sub> é bastante desejável, já que este pode ser empregado como fonte de energia limpa em células a combustível.

A tecnologia empregada atualmente para a obtenção de H<sub>2</sub> em larga escala é ainda dependente de fontes fósseis. Os métodos de obtenção a partir destas fontes são a reforma a vapor, oxidação parcial do gás metano (CH<sub>4</sub>), gaseificação do carvão, dentre outros<sup>9</sup>. A reforma a vapor baseia-se na conversão endotérmica,  $\Delta H > 0$ , do CH<sub>4</sub> e do vapor de água em H<sub>2</sub> e monóxido

de carbono (CO), Equação 1.1. Posteriormente, em uma etapa exotérmica,  $\Delta H < 0$ , o CO produzido é convertido em  $H_2$  e  $CO_2$ , Equação 1.2.



O grande inconveniente deste método, como pode ser observado pelas reações acima, como para os demais métodos que dependem das fontes fósseis, é a grande quantidade de energia requerida e a emissão de gases poluentes para atmosfera.

Outra maneira de obtenção de  $H_2$  é por meio da eletrólise da água. Este método baseia-se na quebra das ligações da molécula de água para formar  $H_2$  e gás oxigênio ( $O_2$ ) por intermédio do fornecimento de energia elétrica<sup>9</sup>, Equação 1.3.



A eletrólise seria um método promissor, já que não há emissão de gases poluentes; no entanto, requer um grande fornecimento energético devido ao elevado sobrepotencial de oxidação da água, sendo esta a principal desvantagem que impossibilita a sua total implementação. Uma forma de contornar esta situação seria por meio da utilização de anodos constituídos de metal nobre, por exemplo, platina; porém, isto implicaria em um encarecimento do processo, fator este indesejável.

Diante dos problemas encarados para os métodos de produção de  $H_2$ . Estudam-se formas alternativas que viabilizem a produção eficiente de  $H_2$  e que atendam os requisitos de baixo custo operacional e reduzido impacto ambiental. As células fotoeletroquímicas destacam-se como uma alternativa promissora em termos econômicos, visto que o seu funcionamento baseia-se em simplesmente na captação da luz solar por um semicondutor para produção de

H<sub>2</sub>; além disso, esta forma não contribui para emissão de gases poluentes ao meio ambiente.

## 1.1. Semicondutores

As propriedades optoeletrônicas apresentadas por materiais semicondutores são atribuída a sua estrutura eletrônica. Segundo a teoria de bandas em sólidos, os átomos existentes em uma estrutura sólida apresentam níveis discretos de energia. Em virtude do grande número de átomos presentes, sendo que todos estão muito próximos entre si, implica na sobreposição destes níveis discretos de energia resultando assim em faixas ou bandas de energia de estados permitidos<sup>10</sup>. Entre as bandas de energia pode existir uma faixa denominada de energia proibida, isto significa que não há estados permitidos<sup>10</sup>. A banda localizada acima da faixa de energia proibida é denominada de banda de condução (BC); em analogia com o orbital molecular LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), esta banda é a de mais alta energia desocupada. Enquanto que a banda abaixo da faixa de energia proibida é denominada de banda de valência (BV), esta banda pode ser associada com o orbital molecular HOMO (*highest occupied molecular orbital*), já que é a banda de mais alta energia ocupada. A faixa de energia proibida é mais conhecida mundialmente por *band gap*, sendo este responsável pelas propriedades optoeletrônica dos semicondutores.

Os materiais semicondutores possuem baixa condutividade elétrica; no entanto, podem conduzir eletricidade quando fornecido energia, na forma radiante ou térmica, igual ou superior ao *band gap*. Nestas condições, a condutividade elétrica ocorre graças à excitação dos elétrons da BV para a BC. Uma vez transferidos para a BC, estes elétrons agora estão livres para se locomoverem. A remoção dos elétrons da BV resulta na formação de buracos com carga positiva. Além dos elétrons, os buracos também podem se mover; isto ocorre quando os elétrons, vizinho ao buraco gerado, são transferidos para o

buraco adjacente<sup>11</sup>, gerando assim o buraco no local onde o elétron foi transferido.

O tipo de semicondutor utilizado em eletroquímica dita o tipo de processo faradaico existente na interface semicondutor/solução. Materiais semicondutores do tipo n proporcionam reações de oxidação na sua superfície, sendo estes designados como fotoanodo em uma célula fotoeletroquímica; enquanto que os do tipo p proporcionam processos de redução, caracterizando os como fotocátodo<sup>7</sup>. A Figura 1.1 mostra o diagrama de bandas para os dois tipos de semicondutores, n e p, e os fenômenos de oxiredução. Além disso, mostra o fenômeno de geração, separação e transportes dos portadores.

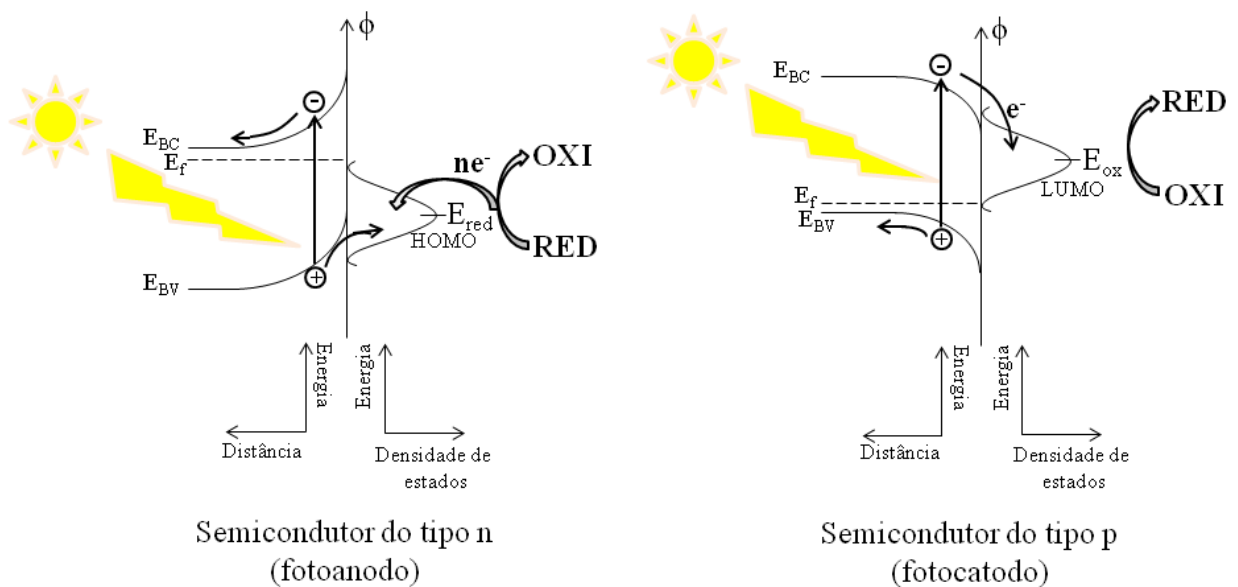


FIGURA 1.1 – Diagrama de bandas para os semicondutores do tipo p e n. Fonte: adaptado de Beranek<sup>12</sup>.

Como base na Figura 1.1, um semicondutor do tipo n é caracterizado como fotoanodo em virtude dos buracos fotogerados migrarem para a superfície do material para oxidar qualquer espécie que possua o orbital HOMO com energia superior a energia da BV. Enquanto um semicondutor do tipo p é intitulado de fotocátodo devido aos elétrons fotogerados migrarem para a



superfície para reduzir qualquer espécie que possua o orbital LUMO abaixo da energia da BC.

Observa-se também que o nível de Fermi,  $E_f$ , muda de posição em relação ao tipo de semicondutor, sendo que para um semicondutor do tipo n está localizado próximo a BC e para um semicondutor do tipo p está próximo a BV. O nível de Fermi é definido como o potencial eletroquímico dos elétrons no sólido, parâmetro este de grande importância para metais e semicondutores em eletroquímica<sup>13</sup>, pois controlando o nível de Fermi por meio de uma fonte externa de potencial é possível controlar o sentido de fluxo dos elétrons entre o eletrodo, metálico ou semicondutor, e uma espécie eletroativa na interface eletrodo/eletrólito. O nível de Fermi é também definido como a probabilidade da energia do nível de Fermi ( $E_f$ ) está ocupada por um elétron ser exatamente  $1/2$ <sup>13</sup>.

Além da sua aplicação em fotoeletrocatalise, as propriedades optoeletrônicas dos semicondutores possibilitam uma vasta gama de aplicação. Estes materiais podem ser empregados como dispositivos fotovoltaicos<sup>14</sup>, componentes de circuitos eletrônicos<sup>15</sup>, lasers<sup>15</sup>, fotodetectores<sup>16</sup>, reatores fotoquímicos<sup>17</sup>, dentre outros.

## 1.2. Células fotoeletroquímicas

As células fotoeletroquímica são dispositivos constituídos simplesmente por dois eletrodos: eletrodo de trabalho constituído de um material fotoativo, semicondutor do tipo p ou n, e um contra eletrodo, sendo este metálico ou semicondutor. Ambos os eletrodos estão imersos em um eletrólito contendo um par redox<sup>7</sup>. A Figura 1.2 ilustra um sistema fotoeletroquímico, utilizado para a fotoeletrólise da água, no qual o eletrodo de trabalho é um semicondutor do tipo n e o contra eletrodo é metálico.

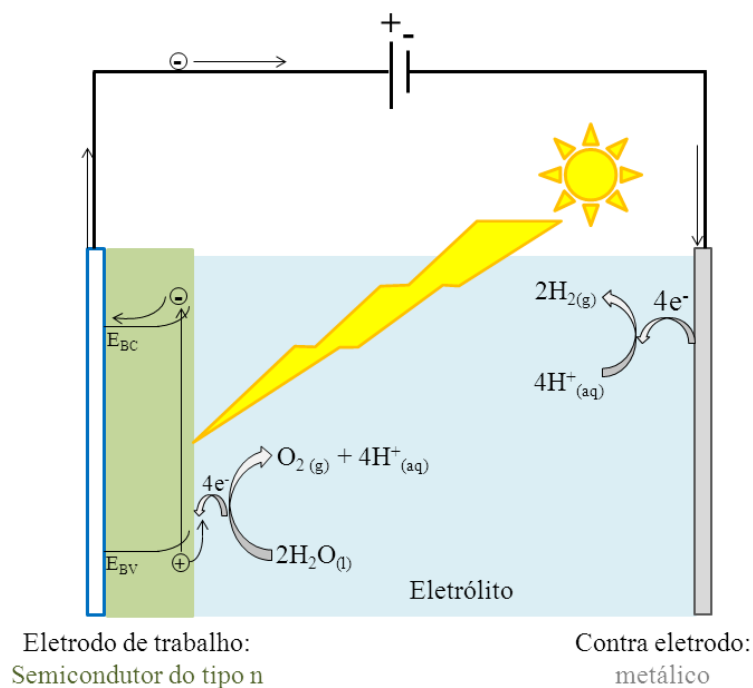


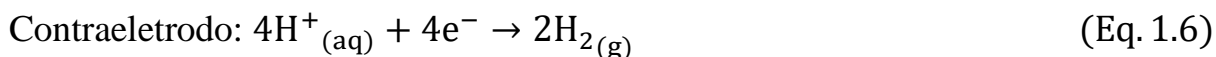
FIGURA 1.2 – Ilustração de uma célula fotoeletroquímica contendo um eletrodo de trabalho semicondutor do tipo n e um contra eletrodo metálico. Fonte: adaptado de Emin et al.<sup>18</sup>.

O funcionamento do sistema fotoeletroquímico apresentado na Figura 1.2, baseia-se em iluminar o semicondutor (SC) com energia radiante e concomitantemente aplicar um potencial mínimo, igual ou superior à faixa de energia proibida, de modo a resultar na fotogeração de elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ), Equação 1.4. Em resposta aos buracos fotogerados, a água sofre oxidação no semicondutor, Equação 1.5.

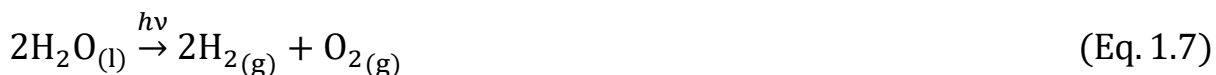
Eletródo de trabalho (semicondutor do tipo n):



Os elétrons fotogerados neste processo migram para o contraeletrodo por meio do circuito externo e os cátions  $H^+$  produzidos da oxidação da água difundem-se em direção ao contra eletrodo para sofrerem redução, Equação 1.6.



Reação global, Equação 1.7.



Para as demais configurações de células fotoeletroquímicas se tem a mesma reação global, Equação 1.7, o que muda basicamente é a reação do fotoeletrodo, se for usado um tipo p, a reação de separação de cargas ocorre no fotocátodo, levando a geração de hidrogênio gasoso e no contraeletrodo é gerado o oxigênio gasoso. Para que a fotoeletrólise nestes dispositivos possa ocorrer de forma mais eficiente o material semiconductor deveria preferencialmente apresentar certas características<sup>13</sup>, tais como:

- i. banda de condução deve estar localizada em um potencial mais negativo que o potencial de redução da água e a banda de valência mais positiva que o potencial de oxidação da água;
- ii. rápida cinética de transferência de carga na interface semiconductor/eletrólito;
- iii. apresentar resistência a fotocorrosão.

Além disso, deseja-se que esse material seja atóxico e que o processo de produção não seja oneroso. No entanto, obter um material semiconductor que apresente todas estas características ainda é desafiador. Assim, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com intuito de aprimorar as propriedades fotocatalíticas dos materiais semicondutores<sup>19,20,21</sup>. Dentre os diversos materiais semicondutores propostos para essa finalidade encontra-se o vanadato de bismuto, que tem sido utilizado como fotoanodo nas células fotoeletroquímicas e suas características são dadas a seguir.

### 1.3. Vanadato de bismuto

O primeiro trabalho publicado na literatura no qual relata a utilização de um material semiconductor para aplicação em fotoeletrocatalise data de 1972<sup>22</sup>. Neste trabalho, Fujishima et al.<sup>22</sup> demonstraram que foi possível a quebra das ligações da molécula de água por intermédio de um fotoanodo constituído de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em uma célula fotoeletroquímica.

O  $\text{TiO}_2$  se destaca por ser um material atóxico, quimicamente inerte, de custo relativamente baixo e fotoestável<sup>23</sup>. No entanto, este material apresenta baixa eficiência fotocatalítica em virtude do amplo *band gap* que possui, em torno de 3,2 eV, o que leva a absorção de radiação solar apenas na região do ultravioleta, isto significa um aproveitamento energético de apenas 4% do espectro solar<sup>24</sup>.

Em razão do baixo aproveitamento da energia solar por este material puro, tem-se procurado melhorar as suas propriedades fotocatalíticas por meio da dopagem, obtenção de compósito e dentre outras formas<sup>25,26,27</sup>. Além do  $\text{TiO}_2$ , pesquisas vem sendo desenvolvidas para obter um material semiconductor que possa captar o máximo do potencial energético do sol. Dentre os diversos materiais investigados, o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) tem-se destacado por suas propriedades fotocatalíticas. Suas propriedades fotocatalíticas foram relatadas pela primeira vez em 1998 por Kudo et al.<sup>28</sup> que observaram o desprendimento de gás oxigênio em uma solução aquosa contendo íons prata quando da presença de  $\text{BiVO}_4$  e incidência de luz na região do visível.

O  $\text{BiVO}_4$  é um material que não apresenta riscos de intoxicação quando inalado ou ingerido<sup>29</sup>, sendo este reportado como atóxico<sup>30</sup>. Os elementos metálicos que compõem o  $\text{BiVO}_4$ , bismuto (Bi) e vanádio (V), também não apresentam toxicidade e são abundantes<sup>31</sup>. Infelizmente as principais jazidas de minério contendo estes elementos não estão em território brasileiro; os minérios contendo V são encontrados principalmente na China e África do Sul<sup>32</sup>, enquanto que os de Bi são encontrados principalmente no Peru,

México, Bolívia e China<sup>33</sup>. No que se refere às propriedades físico-químicas, o  $\text{BiVO}_4$  é insolúvel em água e em meios alcalinos, dissolve-se apenas em meios fortemente alcalinos ou em meio ácido com pH menor do que 2, apresenta estabilidade térmica entre 260 a 280 °C<sup>33</sup>.

O  $\text{BiVO}_4$  é utilizado principalmente como pigmento amarelo em tintas<sup>34,35</sup>, mas também encontra aplicação em sensor de gás, eletrólito no estado sólido e eletrodo positivo em baterias de íons lítio recarregável<sup>36</sup>. Além disso, o  $\text{BiVO}_4$  destaca-se pelo seu grande potencial fotocatalítico que pode ser aproveitado em células fotoeletroquímicas para fotoeletrólise da água<sup>37,38</sup>. A Figura 1.3 ilustra o diagrama de bandas do  $\text{BiVO}_4$ , juntamente com o potencial de oxiredução da água e as suas posições relativas<sup>39</sup>.

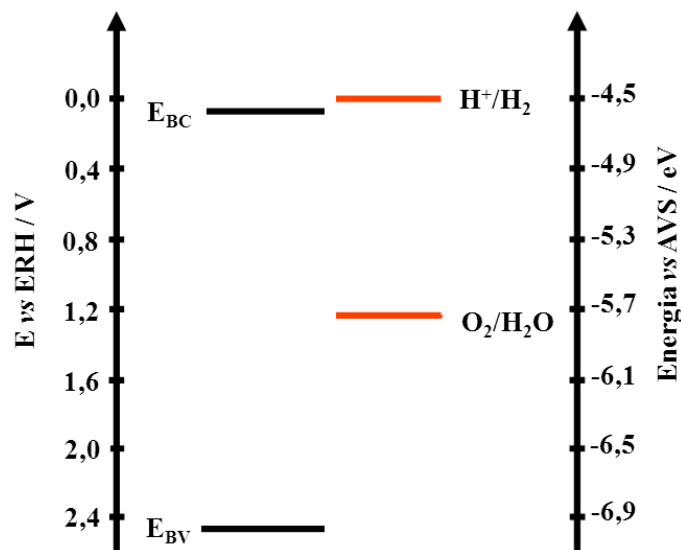


FIGURA 1.3 – Diagrama de bandas do  $\text{BiVO}_4$  e o potencial de oxiredução da água. Fonte: adaptado de Seabold e Choi<sup>39</sup>.

Como pode ser observado na Figura 1.3 para a escala de potencial, o  $\text{BiVO}_4$  pode ser utilizado como fotoanodo, pois apresenta BV mais positiva que o potencial de oxidação da água; soma-se ainda o fato da BC apresentar-se em posição termodinâmica muito próximo do potencial de desprendimento de  $H_2$ <sup>40, 41</sup>.

O grande potencial fotocatalítico característico do  $\text{BiVO}_4$  deve-se ao seu *band gap* que é favorável a uma maior captação energética do sol, sendo este valor em torno de 2,4 eV. O *band gap* deste material correspondente à região do visível do espectro solar; em termos percentuais, esta região contempla em torno de 43% do espectro<sup>35</sup>. Além do  $\text{BiVO}_4$ , existem outros materiais semicondutores com *band gap* pertencente a região do visível, tais como a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>42</sup>, trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ )<sup>43</sup>, sulfeto de cádmio ( $\text{CdS}$ )<sup>44</sup>, dentre outros.

### 1.3.1. Estruturas cristalinas do $\text{BiVO}_4$

O  $\text{BiVO}_4$  é um semicondutor do tipo n graças ao Bi pertencente a família 15 da tabela periódica<sup>45</sup>. Na natureza este composto ocorre naturalmente no mineral *pucherite* com estrutura cristalina do tipo ortorrômbica. Em laboratório é possível sintetizá-lo em dois tipos de estruturas cristalinas: scheelita ou zircônia. O primeiro tipo apresenta fases cristalinas do tipo monoclinica ou tetragonal, enquanto que o segundo apenas tetragonal<sup>46</sup>. As propriedades fotocatalíticas deste material estão diretamente relacionadas com o tipo de estrutura cristalina apresentada. A Figura 1.4 ilustra o diagrama de bandas das estruturas cristalinas scheelita monoclinica e zircônia tetragonal do  $\text{BiVO}_4$  em função dos valores de *band gap*<sup>46</sup>.

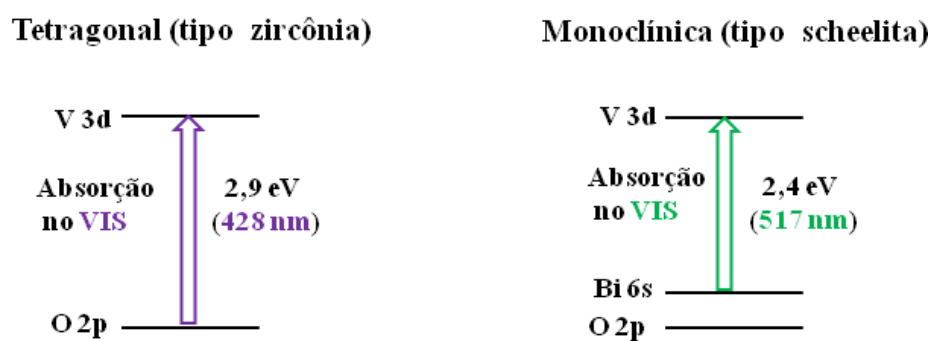


FIGURA 1.4 – Diagrama de bandas das estruturas cristalinas scheelita monoclinica e zircônia tetragonal do  $\text{BiVO}_4$  e os valores de *band gap*. Fonte: Adaptado de Park et al.<sup>46</sup>.

Como se pode observar na Figura 1.4, a estrutura cristalina do tipo zircônia com *band gap* em torno de 2,9 eV (428 nm) possui absorção energética mais próxima da região do UV do espectro solar e a transição eletrônica ocorre do orbital 2p dos átomos de oxigênio (O) para o orbital 3d do átomo de V. Já a estrutura cristalina do tipo monoclinica possui *band gap* reduzido, em torno de 2,4 eV (516 nm), que favorece absorção de energia solar na faixa do visível. Acredita-se que a redução do *band gap* ocorre em virtude da hibridização entre o estado 6s do Bi e o estado 2p do O. Nesta nova configuração a transição eletrônica ocorre do orbital híbrido Bi 6s<sup>2</sup>-O 2p para o orbital 3d do V<sup>46</sup>. Devido ao menor valor de *band gap* para a fase monoclinica, esta é a fase desejada quando se sintetiza o BiVO<sub>4</sub> para usa-lo em células fotoeletroquímicas, pois é a fase que apresenta maior eficiência fotocatalítica.

A eficiência fotoeletrocatalítica de um material semiconductor pode ser expressa em termos de valores de densidade de fotocorrente, *j*. O BiVO<sub>4</sub> com *band gap* de 2,4 eV possui valor teórico de fotocorrente de 7,6 mA cm<sup>-2</sup>, este valor é estimado para um simulador solar contendo filtro AM 1.5 G com irradiância de 100 mW cm<sup>-2</sup> (1 sol)<sup>39</sup>, a qual é calculada a partir das equações abaixo<sup>12</sup>.

$$j = qI_0 [1 - \exp(-\alpha W)/(1 + \alpha L)] \quad (\text{Eq. 1.8})$$

onde *q* é a carga elétrica elementar (1,60 x 10<sup>-19</sup> C), *I*<sub>0</sub> é o fluxo de fótons que chega ao semiconductor, *α* é o coeficiente de absorção, *L* é o comprimento de difusão das cargas minoritárias e *W* é a largura da região de carga espacial, sendo esta determinada pela Equação 1.9.

$$W = (2\varepsilon\varepsilon_0|E - E_{bp}|/qN_d)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1.9})$$

onde *ε* é a constante dielétrica na direção normal a superfície do semiconductor, *ε*<sub>0</sub> é a constante de permissividade do vácuo (8,85 x 10<sup>-12</sup> J<sup>-1</sup> C<sup>2</sup> m<sup>-1</sup>), *E* é o

potencial aplicado,  $E_{bp}$  é o potencial de banda plana e  $N_d$  é a densidade de portadores.

### 1.3.2. Métodos de síntese do $\text{BiVO}_4$

Os métodos de síntese do  $\text{BiVO}_4$  são bastantes variados, sendo que cada um apresenta características particulares como controlar morfologia, porosidade, cristalinidade, dentre outros. O método decomposição organometálica é o mais empregado<sup>47,48,49</sup>; no entanto na literatura são reportados outros métodos de sínteses tais como deposição em banho químico<sup>50,51</sup>, deposição em fase gasosa<sup>52,53</sup>, eletrodeposição<sup>39,54</sup>, co-precipitação<sup>55,56</sup> e hidrotermal<sup>57,58</sup>.

Os métodos de síntese apresentados em geral envolvem mais de uma etapa de preparo ou demandam muita energia no processo de síntese. Mascaro et al.<sup>59</sup> propôs em seu trabalho a obtenção do  $\text{BiVO}_4$  a partir de uma única etapa. Este método, denominado de hidrotermal modificado, baseou-se em simplesmente dissolver os reagentes precursores do  $\text{BiVO}_4$ , V e Bi, em meio de polietileno glicol 300 (PEG 300), aplicar a solução resultante em substrato condutor e calciná-los. A rota de síntese proposta por Mascaro et al. foi utilizada como base para o preparo do  $\text{BiVO}_4$  neste trabalho.

O  $\text{BiVO}_4$  sintetizado pelos métodos apresentados anteriormente pode apresentar-se na forma de filme ou pó. No entanto, para o destino que se deseja deste material, fotoanodo em célula fotoeletroquímica, deve-se prepará-lo na forma de filme. Existem diversas maneiras de preparar filmes de  $\text{BiVO}_4$ , das quais as mais importantes são por *spin coating*<sup>60,61,62</sup>, *dip coating*<sup>63</sup>, spray pirólise<sup>64</sup>, *roll-on*<sup>45,59</sup> e eletroforese<sup>65</sup>. Para os métodos de preparação de filmes do  $\text{BiVO}_4$  ou de qualquer material semicondutor necessita-se de um substrato condutor, podendo este ser metálico ou não. Os substratos mais empregados são os de vidro contendo uma finíssima camada condutora de óxido de estanho



dopado com índio, ITO (*indium doped tin oxide*), ou óxido de estanho dopado com flúor, FTO (*fluorine doped tin oxide*).

### **1.3.3. Estado da arte sobre o uso de BiVO<sub>4</sub> em células fotoeletroquímicas**

O BiVO<sub>4</sub> possui um grande poder fotocatalítico; no entanto, a eficiência de conversão energética para este material puro ainda é limitada. Os principais empecilhos que limitam explorá-lo de forma plena inclui o problema de recombinação do par elétron-buraco, condutividade eletrônica reduzida e lenta cinética de transferência dos buracos para oxidação da água<sup>46</sup>.

De modo a contornar estes problemas, reportam-se diversas maneiras de melhorar as propriedades fotocatalíticas do BiVO<sub>4</sub>. Estas medidas incluem controle de morfologia, da área superficial, cristalinidade, espessura do filme, etc. e ainda obtenção de compósitos ou heterojunções, dopagem e emprego de catalisadores de desprendimento de oxigênio<sup>46</sup>.

Liu e Suzuki<sup>35</sup> demonstraram que a morfologia do BiVO<sub>4</sub> influencia nas propriedades fotocatalíticas e constatou-se que a obtenção de partículas com morfologia do tipo nano “placas ocas” apresentou resposta fotocatalítica maior que partículas com estruturas do tipo nano bastões.

No que tange ao controle da área superficial dos filmes de BiVO<sub>4</sub> puro, reporta-se o emprego de surfactantes que favorecem a obtenção de filmes porosos. Wang et al.<sup>66</sup> utilizaram na síntese do BiVO<sub>4</sub> o dodecilsulfato de sódio e a presença desse surfactante aniônico proporcionou a obtenção de microesferas de diâmetro médio de 1,5 µm e com grande área superficial. Este tipo de microestrutura proporcionou alta atividade fotocatalítica na fotodegradação do azul de metileno, sendo esta outra aplicação deste material. Neste trabalho também foi demonstrado que a quantidade de surfactante utilizada influencia significativamente na morfologia das partículas.

Além da presença e quantidade de surfactante, outra variável de síntese que influencia nas propriedades estruturais e, conseqüentemente, nas propriedades fotocatalíticas é o pH do meio de síntese do  $\text{BiVO}_4$ . Jiang et al.<sup>67</sup> utilizaram o método hidrotermal para obtenção do  $\text{BiVO}_4$  com diferentes morfologias, tais como do tipo esferas ou flores, apenas modificando o pH do meio ou o tipo de surfactante empregado. Os resultados mostraram que o pH e o surfactante tiveram uma grande influência na morfologia, como também na porosidade dos materiais sintetizados. As partículas esféricas de  $\text{BiVO}_4$  com área superficial de  $8,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  apresentaram melhor desempenho fotocatalítico para a degradação do alaranjado de metila.

Lu et al.<sup>68</sup> estudaram o efeito da morfologia assim como o desempenho fotocatalítico do  $\text{BiVO}_4$  em função do pH da solução que continha os reagentes precursores. As amostras com morfologia do tipo ‘amendoim’ obtidas a partir de uma solução com pH 1 apresentaram melhor resposta fotocatalítica para a degradação do azul de metileno.

Reporta na literatura a utilização de solventes poliméricos, tais como PEG, para obtenção de filmes porosos de  $\text{BiVO}_4$ . Eda et al.<sup>69</sup> relataram o uso de PEG para a obtenção de filmes altamente cristalinos e porosos de  $\text{BiVO}_4$  e com elevada atividade fotocatalítica para a fotodegradação do acetilacetato de cobre (II). Também se tem constatado que a presença do PEG resulta na síntese de partículas com dimensões da ordem de nanômetros. Shang et al.<sup>70</sup> obtiveram na presença de PEG partículas de  $\text{BiVO}_4$  com tamanho médio em torno de 60 nm. A atividade fotocatalítica destas amostras para a degradação da rodamina B foi 12 vezes superior em comparação com as amostras preparadas na ausência de PEG.

As propriedades fotocatalíticas dos filmes puros de  $\text{BiVO}_4$  podem ser também melhoradas por meio do controle da espessura e cristalinidade dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ . Uma técnica empregada para controlar a espessura de filmes é o *dip coating*. Esta técnica permite controlar a espessura por meio do

número de imersões do substrato na solução contendo os elementos precursores do  $\text{BiVO}_4$ . Hernández et al.<sup>71</sup> obtiveram filmes com espessuras variando entre 60 a 210 nm apenas alterando o número de imersões do substrato, de 2 a 15 imersões, por intermédio do *dip coating*. A atividade fotocatalítica destes filmes foi avaliada em termos de valores de densidade de fotocorrente no potencial padrão de oxidação da água, 1,23 V *vs* ERH. Os resultados mostraram valor máximo de fotocorrente de 0,57 mA cm<sup>-2</sup> para os filmes obtidos com espessura de 160 nm, este valor de espessura correspondia um filme obtido a partir de 10 imersões. Para filmes mais espessos o valor de densidade de fotocorrente diminuía. Isto ocorria devido ao aumento do número de recombinações do par elétron-buraco no filme. Outros trabalhos reportam o controle da espessura dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  por meio de outras técnicas, tais como *spin coating*<sup>72</sup> e pulverização eletrostática<sup>73</sup>.

O alto grau de cristalização dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  também refletem nas propriedades fotocatalíticas, este efeito pode ser controlado, por exemplo, através do tratamento térmico do material<sup>74</sup>.

Além do controle da morfologia, porosidade, cristalinidade e espessura dos filmes, é possível aprimorar a atividade fotocatalítica modificando os filmes de  $\text{BiVO}_4$ . Estas modificações baseiam-se na obtenção de heterojunção, dopagem ou o uso de catalisadores de desprendimento de oxigênio.

A obtenção de heterojunção baseia-se na combinação do  $\text{BiVO}_4$  com outro material semicondutor. O requisito essencial para a escolha de um material semicondutor para obtenção da heterojunção é a posição relativa da BC e de BV deste material em comparação com a do  $\text{BiVO}_4$ . Dentre os diversos materiais utilizados como heterojunção, o  $\text{WO}_3$  é o mais empregado em virtude de apresentar BC mais positiva, 0,42 V *vs* ERH, do que a do  $\text{BiVO}_4$ , em torno de 0,0 V *vs* ERH<sup>46</sup>. Em virtude da BC do  $\text{BiVO}_4$  estar acima da BC do  $\text{WO}_3$  há o favorecimento da transferência dos elétrons fotogerados na BC do  $\text{BiVO}_4$  para a

BC do  $\text{WO}_3$ . Este mecanismo de transferência eletrônica entre bandas reduz drasticamente o processo de recombinação elétron-buraco que poderia existir no  $\text{BiVO}_4$ .

Grigioni et al.<sup>75</sup> mostraram que comparando-se com o  $\text{BiVO}_4$  puro, o  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  proporcionou um aumento de aproximadamente 3 vezes nos valores de densidades de fotocorrentes no potencial padrão de oxidação da água. Outros trabalhos têm mostrado também significativo aumento nos de valores de IPCE (*incident photo-to-current efficiency*) para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  modificados com  $\text{WO}_3$ . Su et al.<sup>76</sup> relataram aumento nos valores de IPCE de 9,3 para 31% no comprimento de onda de 420 nm.

A utilização de outras heterojunções tais como  $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ <sup>77</sup>,  $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$ <sup>78</sup> e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ <sup>79</sup> têm se mostrado capazes de melhorar as propriedades fotocatalíticas do  $\text{BiVO}_4$ . Também é possível a obtenção de multi-junções, Saito et al.<sup>80</sup> obtiveram a multi-junção  $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2/\text{WO}_3$  que proporcionou valores de IPCE em torno de 53% (420 nm).

Outros trabalhos relatam a obtenção de junções p-n. Li et al.<sup>81</sup> observaram maior poder fotocatalítico na degradação do alaranjado de metila para a junção p-n  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_2\text{O}$  do que o  $\text{BiVO}_4$  puro.

A dopagem é outro método de modificação bastante explorado. Os elementos dopantes mais empregados para o  $\text{BiVO}_4$  são tungstênio (W)<sup>82</sup> e molibdênio (Mo)<sup>83</sup>.

Outra maneira de maximizar os valores de fotocorrente é revestir o  $\text{BiVO}_4$  com uma camada de um catalisador de desprendimento de oxigênio (CDO), sendo o fosfato de cobalto, Co-Pi, o mais explorado até o momento<sup>84,85</sup>. Além do Co-Pi existem outros CDOs sendo estudados, tais como os oxihidróxidos de metais de transição (MeOOH).

Seabold e Choi<sup>39</sup> foram os primeiros a reportar na literatura a fotodeposição do FeOOH sobre o  $\text{BiVO}_4$ . Em seu trabalho, empregou-se o banho de  $\text{FeCl}_2$  0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 4,1 e o tempo de fotodeposição foi 5,5 h. Os

filmes de  $\text{BiVO}_4$  modificados com o  $\text{FeOOH}$  fotodepositado neste trabalho apresentaram valores consideráveis de densidade de fotocorrente,  $1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ , em baixos valores de potencial,  $0,6 \text{ V vs ERH}$ . No potencial padrão,  $1,23 \text{ V vs ERH}$ , o valor de densidade de fotocorrente do  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  foi em torno de  $2,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Os valores de IPCE também aumentaram quando da presença do  $\text{FeOOH}$ , o valor de IPCE do  $\text{BiVO}_4$  puro foi de 9% (350 nm) enquanto que modificado com ferro chegou ao valor de 44% (410 nm). Estes filmes modificados apresentaram-se fotoestáveis, os ensaios cronoamperométricos indicaram uma redução apenas de 2% nos valores de densidade de fotocorrente após 6 h de iluminação.

Kim e Choi<sup>41</sup> também obtiveram avanço nas propriedades fotocatalíticas em termos de valores de densidade de fotocorrente do  $\text{BiVO}_4$  quando combinando dois CDOs formando um filme do tipo  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}/\text{NiOOH}$ . Em  $1,23 \text{ V vs ERH}$ , o valor de densidade de fotocorrente foi  $4,2 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo este valor aproximadamente 2 vezes superior ao valor de fotocorrente que o Seabold e Choi<sup>39</sup> alcançaram para o  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ . Kim e Choi<sup>41</sup> conseguiram para o  $\text{BiVO}_4$  puro o valor de densidade de fotocorrente de  $1,8 \text{ mA cm}^{-2}$  no potencial padrão; comparando-se com o valor de fotocorrente do  $\text{BiVO}_4$  modificado, correspondeu um aumento de 2,3 vezes.

O sucesso da obtenção do  $\text{FeOOH}$  por fotodeposição deveu-se ao potencial da BV do  $\text{BiVO}_4$  e o potencial de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ . A Figura 1.5 mostra o potencial da BV e BC do  $\text{BiVO}_4$ , o potencial de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{FeOOH}$  e as suas posições relativas.

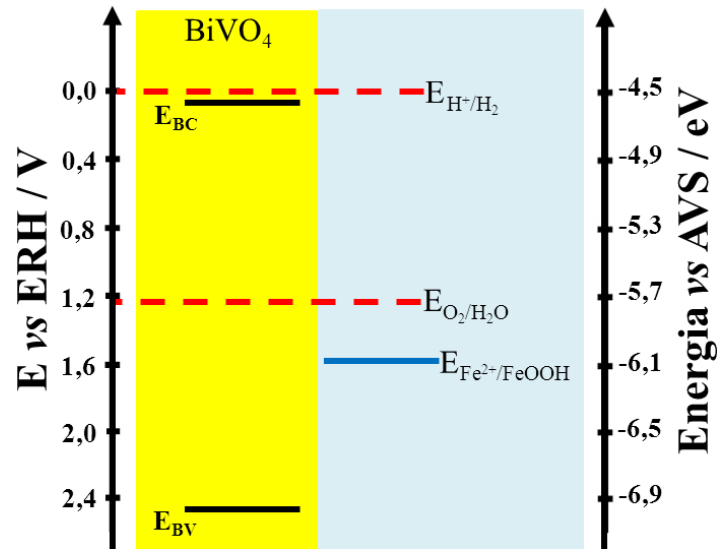
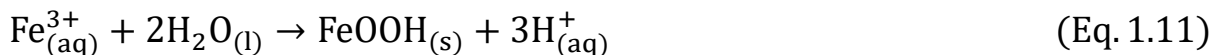


FIGURA 1.5 – Diagrama de bandas do  $\text{BiVO}_4$  e o potencial de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOOH}$ . Fonte: adaptado de Seabold e Choi<sup>39</sup>.

Como pode ser observado na Figura 1.5 para a escala de potencial, a fotodeposição só foi possível graças ao potencial da BV do  $\text{BiVO}_4$  que foi mais positivo que o potencial de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOOH}$ . Estas posições relativas proporcionaram a transferência eletrônica do  $\text{Fe}^{2+}$  para os buracos fotogerados na BV do  $\text{BiVO}_4$ , resultando assim na oxidação desta espécie para  $\text{Fe}^{3+}$ , como pode ser observado na Equação 1.10.



Uma vez gerado o  $\text{Fe}^{3+}$ , este reage com a água formando o  $\text{FeOOH}$  que precipita na superfície do  $\text{BiVO}_4$ , Equação 1.11<sup>86</sup>.



A obtenção do  $\text{FeOOH}$  por fotodeposição tem como principal peculiaridade a ocorrência deste fenômeno em regiões específicas da superfície do filme de  $\text{BiVO}_4$ . Por este método, a deposição ocorre preferencialmente nos locais do filme onde há buracos disponíveis, regiões fotoativas, para que ocorra a reação de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{FeOOH}$ , Equações 1.10 e 1.11. A deposição do

FeOOH nestas regiões fotoativas favorece um maior desempenho fotocatalítico do fotoanodo uma vez que estas são as regiões onde ocorre a fotoxidação da água<sup>39</sup>.

A Figura 1.6 ilustra o fenômeno de fotodeposição do FeOOH nas regiões fotoativas da superfície do BiVO<sub>4</sub>.

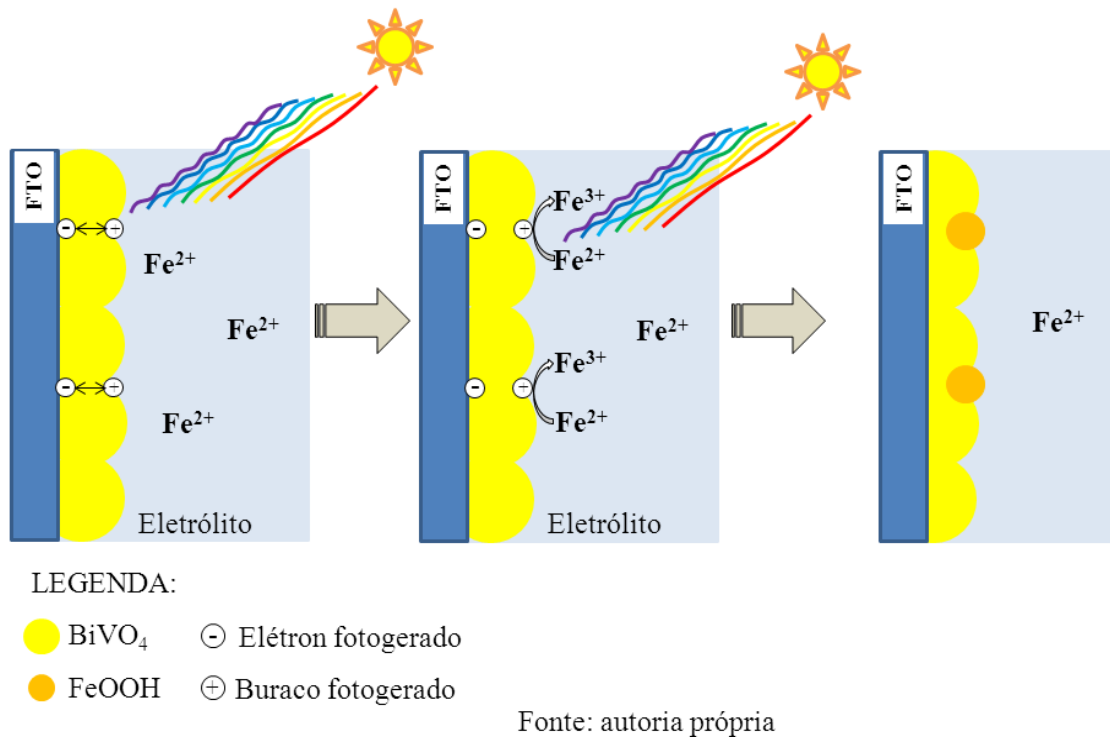
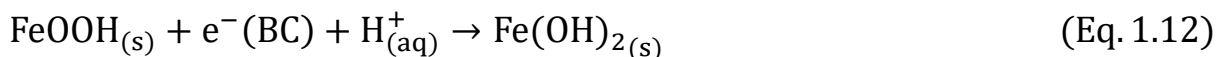


FIGURA 1.6 – Ilustração do mecanismo de fotodeposição do FeOOH sobre o BiVO<sub>4</sub>.

Infelizmente não há ainda um mecanismo que explique claramente como o FeOOH combinado com o BiVO<sub>4</sub> atuam no processo fotocatalítico de oxidação da água. No entanto, acredita-se que o FeOOH reduz a probabilidade de recombinação elétron-buraco, pois a BC do FeOOH está posicionada abaixo da BC do BiVO<sub>4</sub><sup>87</sup>, Figura 1.7, isto implica na transferência dos elétrons foto-gerados da BC do BiVO<sub>4</sub> para a BC do FeOOH, deixando assim os buracos disponíveis na BV do BiVO<sub>4</sub> para oxidar a água. Os elétrons transferidos para a BC do FeOOH promovem a redução deste composto para Fe(OH)<sub>2</sub>, Equação 1.12<sup>88</sup>.



O  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  formado pode posteriormente ser oxidado novamente a  $\text{Fe}^{3+}$  uma vez que o fotoanodo está polarizado em potencial suficientemente positivo para que a oxidação do ferro ocorra. Trabalhos na literatura na qual utilizam materiais semicondutores modificados com  $\text{FeOOH}$ , propõem mecanismo semelhante para atuação do  $\text{FeOOH}$ <sup>87,89</sup>.

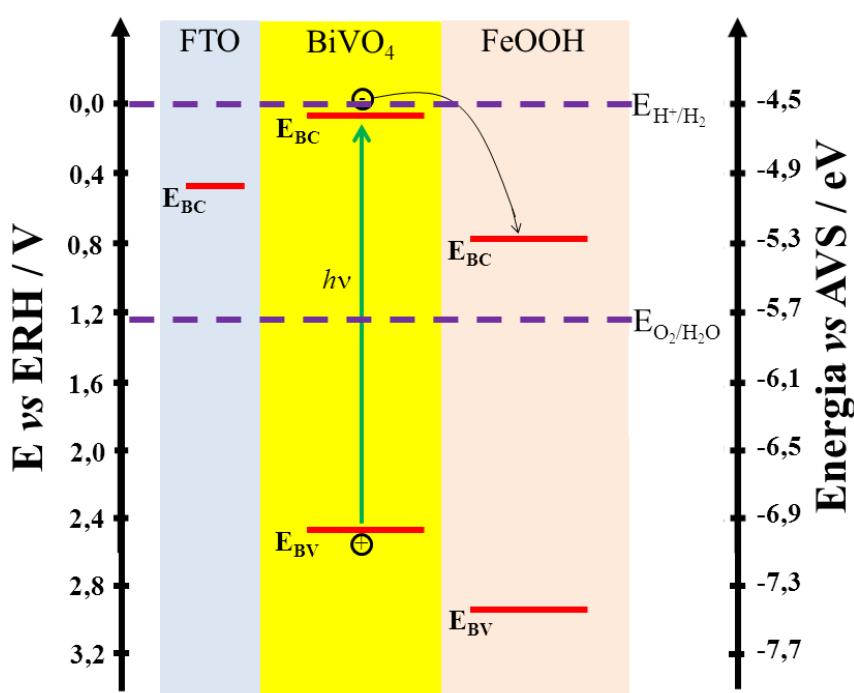


FIGURA 1.7 – Diagrama de bandas do  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{FeOOH}$  e do FTO. Fonte: adaptado de Chowdhury et al.<sup>87</sup>.

Apesar das propriedades fotocatalíticas do  $\text{BiVO}_4$  melhorarem significativamente na presença do  $\text{FeOOH}$ ; na literatura são relatados apenas cinco trabalhos<sup>39,41,83,90,91</sup>, sendo o último publicado em março deste ano, 2015. Neste trabalho, Chen et al.<sup>91</sup> doparam o  $\text{BiVO}_4$  com Mo e combinaram com o  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{BiVO}_4:\text{Mo}/\text{FeOOH}$ . O valor de fotocorrente obtido para este material foi de  $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $1,23 \text{ V vs ERH}$  e na presença de sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).



Até o momento, o maior valor de densidade fotocorrente reportado na literatura foi para o compósito  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  combinado com um CDO Co-Pi,  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4 + \text{Co-Pi}$ ,<sup>92</sup>. Neste trabalho, Pihosh et al.<sup>92</sup> obtiveram valor de fotocorrente, em 1,23 V *vs* ERH, de 6,72 mA cm<sup>-2</sup>, sendo este valor correspondente a 90% do valor teórico, 7,5 mA cm<sup>-2</sup>. Reporta-se também valores de IPCE de 90% para a faixa de comprimento de 300 a 475 nm.

#### **1.4. Motivação para o desenvolvimento do trabalho**

A maior motivação deste trabalho é a síntese de um material que possa ser utilizado na fotoeletrolise de água, visando à produção de hidrogênio e oxigênio. Esse interesse se dá pela necessidade cada vez maior do uso de fontes de energia alternativa, buscando diminuir assim o impacto ambiental do uso de combustíveis fósseis e aumentar o emprego da energia solar que é bastante disponível em nosso planeta. Como foi visto, uma das possibilidades é o uso de células fotoeletroquímicas no processo de fotólise da água com geração de hidrogênio e oxigênio. Dentro deste contexto, o controle da síntese de novos materiais, bem como modificação dos materiais já conhecidos visando à melhora das propriedades fotoeletrocatalíticas é um dos aspectos de maior interesse na atualidade. Ainda com base no texto acima, um material muito estudado e que apresenta as propriedades fotoeletrocatalíticas desejadas é o  $\text{BiVO}_4$  puro ou modificado, que pode ser utilizado como fotoanodo em célula fotoeletroquímica. A modificação do  $\text{BiVO}_4$  com um filme de  $\text{FeOOH}$  é bastante recente e foi muito pouco estudada. Como o nosso grupo vem trabalhando na síntese do  $\text{BiVO}_4$  por uma rota em que se produz o filme em uma única etapa, neste projeto o interesse foi otimizar a síntese do filme de  $\text{BiVO}_4$  e modificar este filme com  $\text{FeOOH}$  para avaliar suas propriedades como fotoanodo na reação de oxidação da água.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é preparar filmes finos do semicondutor  $\text{BiVO}_4$ , modificar estes filmes com uma fina camada de  $\text{FeOOH}$  por fotodeposição e avaliar as propriedades fotoeletrocatalíticas para a reação de oxidação da água.

### 2.2. Etapas utilizadas para alcançar os objetivos propostos

Os objetivos específicos desse trabalho basearam-se na otimização da síntese dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  e a caracterização destes materiais obtidos quanto à morfologia, composição, microestrutura, propriedades ópticas e fotoeletroquímicas. Para isso as seguintes etapas foram desenvolvidas:

- i) Emprego de um planejamento fatorial  $2^3$  para avaliar a significância estatística das variáveis envolvidas na síntese do  $\text{BiVO}_4$ ;
- ii) Estudo da influência dos solventes na dissolução dos reagentes precursores do  $\text{BiVO}_4$ ;
- iii) Escolha do método de preparo dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ ;
- iv) Estudo da forma de secagem das camadas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e do tempo de calcinação;
- v) Fotodeposição do  $\text{FeOOH}$  e caracterização dos filmes  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ ;
- vi) Estudo do desempenho das propriedades fotoeletrocatalíticas dos fotoanodos otimizados na presença de sulfito.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os reagentes, soluções, célula fotoeletroquímica, eletrodos, instrumentação, metodologia e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

#### 3.1. Reagentes e soluções

A Tabela 3.1 lista os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho juntamente com a sua procedência.

TABELA 3.1 – Listagem dos reagentes empregados e sua procedência.

Reagente	Formula química	Procedência
Citrato de sódio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Merck
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Panreac
Metavanadato de amônio	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	Sigma-Aldrich
Nitrato de bismuto (III) pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Polietileno glicol 300	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	Sigma-Aldrich
Polietileno glicol 400	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	Sigma-Aldrich
Sulfato de ferro (II) heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck
Sulfato de sódio	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Merck
Sulfito de sódio	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	Mallinckrodt

Para as medidas fotoeletroquímicas utilizou-se como eletrólito principal uma solução aquosa de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de pH 5,4. Entretanto, em alguns experimentos foi também utilizado este eletrólito contendo sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o pH da solução resultante foi 9,2. O banho para fotodeposição de  $\text{FeOOH}$  tinha como constituintes sulfato de

ferro (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) e citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), ambos com concentração de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , o pH do banho foi 4,7.

### 3.2. Célula eletroquímica e eletrodos

Os experimentos de fotoeletroquímica foram realizados em uma célula eletroquímica especial com entrada para três eletrodos. Esta célula tinha capacidade de 40,0 mL e foi construída em vidro de borossilicato. De modo que não houvesse absorção de luz pelo vidro da célula, as suas laterais, onde havia incidência da luz, continham janelas de quartzo com diâmetro de 2,0 cm. Antes dos experimentos, a célula era enxaguada abundantemente com água deionizada.

O eletrodo de trabalho foi uma placa de vidro contendo em dos lados uma película condutora de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), as suas dimensões foram  $1,0 \times 0,90 \times 0,11 \text{ cm}$  e resistividade  $7,0 \Omega \text{ cm}$ . Sobre este substrato foram preparados os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ . O eletrodo de referência foi o  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{Sat.}}$ , sendo este confeccionado no próprio laboratório. O contra eletrodo foi uma placa de platina (Pt) de pureza de 99,9%. Na Figura 3.1 é apresentada uma fotografia da célula eletroquímica e os eletrodos utilizados.

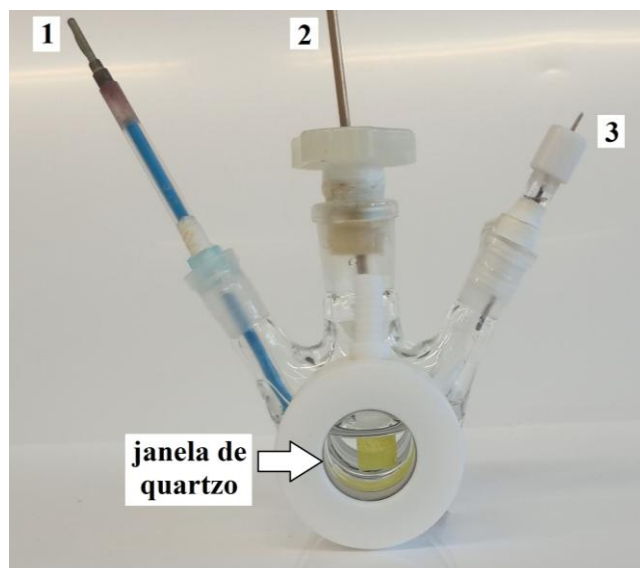


FIGURA 3.1 – Fotografia da célula eletroquímica e dos eletrodos utilizados, onde (1) é o contra eletrodo de Pt, (2) é o eletrodo de trabalho de  $\text{BiVO}_4$  e (3) o eletrodo de referência de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{Sat}}$ .

### 3.3. Instrumentação

As medidas eletroquímicas como voltametria cíclica e linear de varredura, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria foram realizadas usando um potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N controlado por um computador. O software utilizado para as técnicas voltamétricas e cronoamperométricas foi o GPES versão 4.9, enquanto que para as medidas de impedância eletroquímica foi o FRA versão 4.9. Os ensaios de impedâncias foram realizados no potencial de circuito aberto e polarizando os fotoanodos,  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ , em 0,71 V; estes ensaios foram realizados na ausência e presença de luz. A faixa de frequência utilizada foi de 100 kHz a 0,1 Hz, com amplitude de 10 mV.

Um simulador solar da Newport modelo 66902 tendo uma lâmpada de xenônio de potência 500 W e filtro AM 1.0 G foram empregados para as medidas fotoeletroquímicas. A intensidade luminosa que chegava ao eletrodo de trabalho era de  $\approx 100 \text{ mW cm}^{-2}$ . A Figura 3.2 mostra uma fotografia do sistema fotoeletroquímico utilizado.

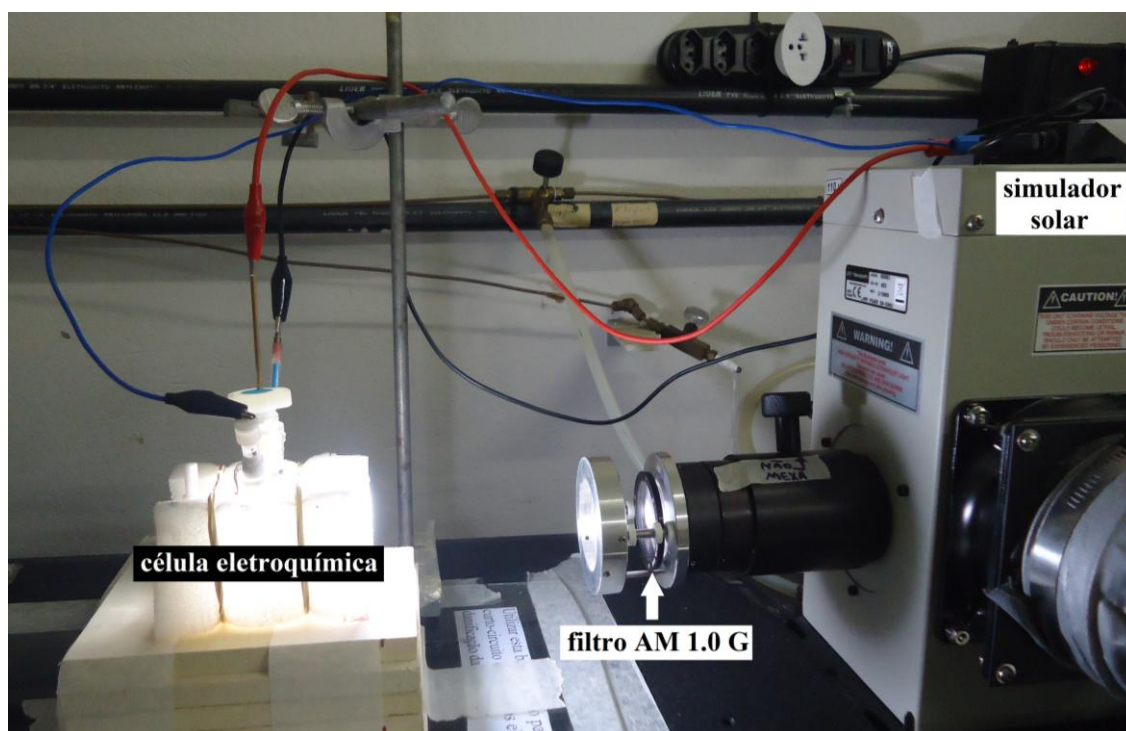


FIGURA 3.2 – Fotografia do sistema fotoeletroquímico mostrando a célula eletroquímica e o simulador solar contendo filtro AM 1.0 G.

Todas as pesagens foram realizadas em uma balança analítica Denver Instruments, modelo APX-200 com precisão de  $\pm 0,1$  mg. As medidas de pH foram realizadas em um potenciômetro Denver Instruments modelo UB-10.

Para preparação dos filmes usando a técnica de *spin coating* foi adaptado um sistema em uma politriz Teclago de velocidade variável. Este sistema adaptado baseou-se em fixar no centro da base giratória da politriz uma placa de petri e nesta placa fixaram-se os substratos de FTO para preparação dos filmes. Os filmes preparados foram calcinados em um forno EDG Equipamentos modelo EDGCON 3P.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Siemens AXS *Analyticas X-Ray* Syemens D 5005 em 40 kV e 40 mA, com radiação do tubo de cobre comprimento de onda 1.54056 Å. A faixa de  $2\theta$  compreendida para obtenção dos difratogramas foi entre 10 a 70°, operando

com passo de  $0,0033^\circ$  e velocidade de  $1^\circ \text{ min.}^{-1}$ . O programa utilizado para indexação das fases foi o *Crytallographica Search-Match* versão 2, 1, 1, 1.

Os espectros de absorção na região do UV-vis foram obtidos em um espectrofotômetro UV-vis-NIR Varian Modelo Cary 5G. A faixa de comprimento de onda investigado foi de 200 a 800 nm.

As micrografias dos filmes foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI modelo Inspect F50; enquanto os espectros de dispersão de raios X foram também determinados em um MEV FEI modelo Inspect EBSD.

### **3.4. Procedimento experimental**

#### **3.4.1. Limpeza e hidrofilição do substrato**

Antes da realização dos experimentos, as placas de vidro contendo o filme condutor de FTO em um dos lados foram limpas e hidrofilizadas. A limpeza consistiu inicialmente em lava-las exaustivamente com detergente, em seguida foram imersas em álcool isopropílico a  $85^\circ \text{C}$  por 5 min. e posteriormente em clorofórmio a  $65^\circ \text{C}$  por 5 min. Estas etapas iniciais foram apenas para remoção de alguma matéria orgânica existente. A hidrofilição baseou-se em imergir os substratos em uma mistura contendo água, hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na proporção volumétrica de 5:1:1 a  $80^\circ \text{C}$  por 7 min. Ao final as placas de vidro contendo FTO foram exaustivamente lavados e armazenados imersas em água deionizada.

#### **3.4.2. Síntese dos filmes de $\text{BiVO}_4$**

A rota básica utilizada para a síntese dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  foi proposta por Mascaro et al.<sup>59</sup>, na qual se utilizava como solvente o polietileno glicol de massa molar 300 (PEG 300). O preparo fundamentou-se em adicionar 118,2 mg de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) em um frasco e 495,0 mg de

nitrate de bismuto (III) pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) em outro frasco; posteriormente adicionou-se 2,5 mL de PEG 300 em ambos os frascos. Os frascos foram deixados no ultrassom por 30 min. e por fim foram misturados os conteúdos obtendo-se uma suspensão de coloração amarela. Uma alíquota desta suspensão,  $10 \mu\text{L cm}^{-2}$ , era espalhada sobre uma placa de vidro contendo FTO e seca. Este processo de espalhamento e secagem era repetido várias vezes. Em seguida o substrato era colocado em um forno a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e calcinado por 60 min. obtendo-se um filme amarelo. Um fluxograma deste procedimento é dado na Figura 3.3.

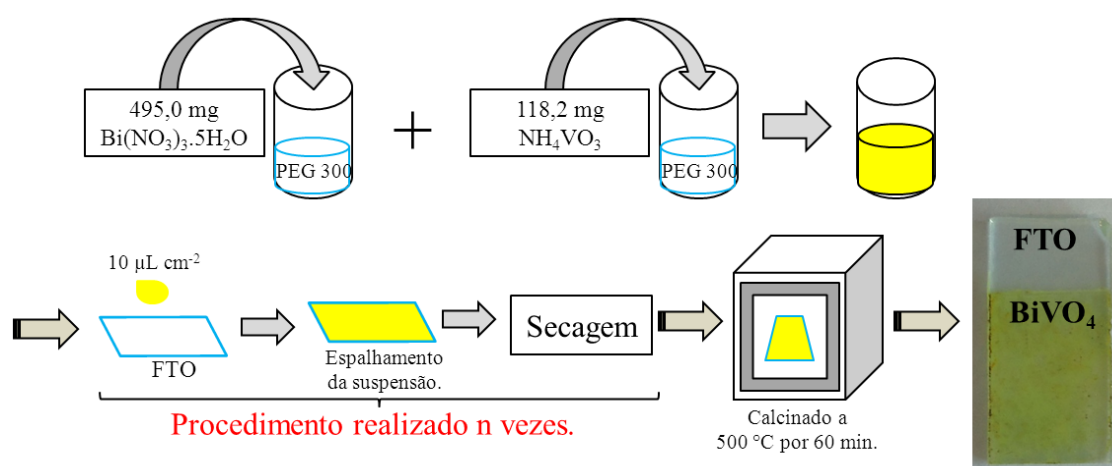


FIGURA 3.3 – Fluxograma da síntese do filme de  $\text{BiVO}_4$  sobre FTO.

A rota descrita acima foi utilizada como base para a síntese do filme de  $\text{BiVO}_4$ , entretanto buscando melhorar o desempenho deste material como fotoanodo, um estudo da otimização das condições de preparação dos filmes foi realizado e está descrito na seção 3.4.3.

### 3.4.3. Otimização da síntese dos filmes de $\text{BiVO}_4$

Como um dos objetivos deste trabalho era otimizar as condições de síntese do  $\text{BiVO}_4$  pelo método desenvolvido em nosso grupo, foram feitos uma série de experimentos variando-se algumas das condições dadas na Figura 3.3,



as quais são dadas abaixo de forma geral e sendo cada uma delas descritas detalhadamente nas seções subsequentes:

- a) **Planejamento fatorial  $2^3$** , onde foi variada a temperatura de calcinação (600 e 500 °C), massa molar do PEG (300 e 400 g mol<sup>-1</sup>) e uso ou não de rampa de aquecimento na etapa de calcinação do filme de BiVO<sub>4</sub>;
- b) **Tipo de solvente:** PEG 300, etileno glicol (EG) e mistura 1:1 em volume de PEG 300 e EG;
- c) **Método de deposição dos filmes:** *dropping* e *spin coating*;
- d) **Forma de secagem das camadas:** 500 °C por 20 min., soprador térmico e não secando antes do espalhamento de cada nova camada;
- e) **Tempo de calcinação:** 30, 60, 150 e 270 min.

### 3.4.3.1. Planejamento fatorial $2^3$

O planejamento fatorial do tipo  $2^3$  teve como objetivo identificar as variáveis com maior relevância estatística para a síntese dos filmes de BiVO<sub>4</sub>. Investigaram-se três variáveis ou fatores, sendo que cada uma continham dois níveis: temperatura de calcinação, 500 °C nível inferior e 600 °C nível superior, massa molar média do PEG, 300 g mol<sup>-1</sup> nível inferior e 400 g mol<sup>-1</sup> nível superior, e influência da rampa de aquecimento, sendo nível inferior 2 °C min.<sup>-1</sup> e ausência de rampa nível superior. Estas variáveis avaliadas estão apresentadas na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 – Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial  $2^3$  para síntese dos filmes de BiVO<sub>4</sub>.

Fatores	Níveis	
	Baixo (-)	Alto (+)
<b>T:</b> temperatura de calcinação / °C	500	600
<b>MM:</b> massa molar do PEG / g mol <sup>-1</sup>	300	400
<b>v:</b> rampa de aquecimento / °C min. <sup>-1</sup>	2	-

Nesta etapa todos os experimentos foram feitos em triplicata e o parâmetro de resposta utilizado foi a densidade de fotocorrente anódica. As respostas foram obtidas de forma aleatória. Uma alíquota de 50  $\mu\text{L}$  da suspensão foi utilizada para preparar cada camada e o método de deposição do filme foi o *spin coating*, que será descrito na seção 3.4.3.3. Um total de 7 camadas foi depositada sobre o FTO, cada uma delas foi seca a 500 °C por 20 min. e o tempo de calcinação dos filmes foi 60 min.

### **3.4.3.2. Estudo da influência do solvente empregado na preparação da suspensão**

Posteriormente ao planejamento fatorial avaliou-se em termos de densidade de fotocorrente anódica a influência do solvente utilizado no preparo das suspensões. Os solventes estudados na dissolução dos reagentes precursores foram: PEG 300, EG e a mistura de PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1. Este estudo foi realizado devido à dificuldade de dissolver ou suspender o metavanadato de amônio em PEG 300. Neste estudo, os filmes de  $\text{BiVO}_4$  foram preparados por *spin coating* e cada uma das 7 camadas dos filmes foram secas a 500 °C por 20 min. Na etapa de calcinação, os filmes foram calcinados diretamente a 500 °C por 60 min.

### **3.4.3.3. Escolha do método de deposição dos filmes**

Uma vez selecionado o solvente mais apropriado para o preparo das suspensões, avaliou-se o método de deposição dos filmes. Os métodos estudados foram por *spin coating* e *dropping*.

Os filmes preparados pelo método *spin coating* baseou-se na adição de 50  $\mu\text{L cm}^{-2}$  da suspensão amarela sobre o substrato de FTO hidrofílicado, sendo que este estava fixado no disco rotatório da politriz. Seguidamente o substrato contendo a suspensão amarela foi girado a uma velocidade angular de 1000 rpm por 30 s e então a quantidade de material remanescente sobre o

substrato foi seca a 500 °C por 20 min. Este procedimento foi realizado 7 vezes, de modo que resultou em um filme contendo 7 camadas no total.

O método de preparo dos filmes por *dropping* baseou-se em adicionar 10  $\mu\text{L cm}^{-2}$  da suspensão amarela sobre o substrato hidrofílicado; espalhá-la com o auxílio de uma ponteira de micropipeta e posteriormente secá-la a 500 °C por 20 min. Este procedimento foi repetido por mais uma vez, fornecendo assim um filme contendo 2 camadas no total.

Após deposição e secagem de todas as camadas os filmes foram calcinados a 500 °C por 60 min.

#### **3.4.3.4. Estudo do método de secagem das camadas e do tempo de calcinação dos filmes**

A etapa seguinte no estudo de otimização do preparo dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  foi avaliar o método empregado para a secagem de cada uma das camadas dos filmes depositado sobre o FTO. Neste estudo, comparou-se a forma de secagem empregada até o presente momento, 500 °C por 20 min., com dois outros métodos: secagem com um soprador de ar quente e a não secagem após a deposição de cada camada. No caso do uso do soprador, controlou-se o fluxo de ar quente, sendo que foi utilizado o menos intenso; além disso, também foi controlada a distância do soprador em relação ao substrato.

O procedimento de preparo dos filmes nesta etapa consistiu em adicionar a alíquota da solução precursora sobre a superfície do FTO e espalhá-la por *dropping* ou *spin coating* e secar por um dos métodos mencionados acima, em seguida uma nova alíquota da solução era colocada e novamente espalhada, secada e assim sucessivamente. Após a deposição de todas as camadas o filme era calcinado a 500 °C por 60 min.

Por fim foi avaliado o tempo de calcinação dos filmes preparados. Os tempos de calcinação estudados foram 30, 60, 150 e 270 min. O

procedimento de preparo dos filmes para este estudo foi semelhante ao que foi descrito anteriormente.

#### **3.4.4. Fotodeposição de FeOOH e caracterização dos filmes**

Uma vez otimizado a síntese dos fotoanodos de  $\text{BiVO}_4$ , este foi modificado com um filme de FeOOH com o objetivo de melhorar a fotoatividade deste material. Nesta etapa foi utilizado o procedimento descrito no trabalho de Seabold e Choi<sup>39</sup> com algumas modificações quanto ao eletrólito, concentração de Fe(II) e tempo de deposição.

Para a deposição do FeOOH utilizou-se uma solução de  $\text{FeSO}_4$  e citrato de sódio, ambos na concentração de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , pH resultante 4,7. Decidiu-se por modificar o banho, pois a solução aquosa de  $\text{FeSO}_4$  não era tão estável e observava que após um período curto de tempo a mesma ficava turva. Para resolver o problema decidiu-se complexar o  $\text{Fe}^{2+}$  com citrato.

O processo de fotodeposição baseou-se em inicialmente desaerar a solução com gás nitrogênio por 20 min. A fotodeposição consistiu em iluminar com lâmpada de Xe de irradiância de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , por um determinado tempo, a parte de trás do substrato recoberto com o filme de  $\text{BiVO}_4$  imersa no banho de deposição. Os tempos de fotodeposição investigados foram 5, 15 e 30 min. De modo a facilitar o processo de fotodeposição aplicou-se ao eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  o potencial de circuito aberto durante o tempo de fotodeposição. Em seguida, e ainda com o eletrodo na mesma solução, eletrodepositou FeOOH aplicando  $1,2 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$  por 1 min. A reação envolvida na fotodeposição é a reação de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , Equação 1.10, que em seguida como descrito na Equação 1.11 na seção 1.3.3. reage com a água formando FeOOH que precipita sobre o filme de  $\text{BiVO}_4$  formando o sistema  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ .

### **3.4.5. Caracterização física e eletroquímica dos filmes de BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeOOH**

Os filmes de BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeOOH foram caracterizados por técnicas eletroquímicas, sendo estas voltametria cíclica, voltametria linear, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

As técnicas empregadas na caracterização física foram difração de raios X, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

### **3.4.6. Estudo do efeito da presença do sulfito nas propriedades fotoeletrocatalíticas**

Por fim estudou o desempenho fotoeletrocatalítico dos fotoanodos BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeOOH em termos de densidade de fotocorrente anódica obtidas em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> pH 5,4 e para este eletrólito contendo Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, o pH desta mistura foi 9,2. Os valores de densidade de fotocorrentes anódicas para os fotoanodos em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> pH 5,4 foi obtido no potencial termodinâmico de oxidação da água, 0,71 V.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nesta seção referem-se inicialmente a otimização da síntese dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e fotodeposição de  $\text{FeOOH}$  sobre os filmes otimizados. Posteriormente serão expostos os dados referente à caracterização física e das propriedades optoeletrônicas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidos nas melhores condições experimentais e do  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ . Por fim, para os fotoanodos sintetizados, será avaliado o efeito da presença do sulfito no eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Como relatado na parte experimental à avaliação das melhores condições de síntese tanto no planejamento experimental como na análise univariada será feita baseada na resposta de fotocorrente. Deste modo, antes de dar início a apresentação destes resultados será discutida a resposta voltamétrica de um filme de  $\text{BiVO}_4$  no claro e no escuro.

### 4.1. Voltametria cíclica e linear do filme de $\text{BiVO}_4$

A Figura 4.1 mostra o voltamograma cíclico do filme de  $\text{BiVO}_4$  em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . O filme foi preparado na mistura de solventes PEG e EG na proporção volumétrica 1:1 e depositado por *spin coating* sobre FTO. Cada camada foi seca a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 min. e um total de 7 camadas foram depositadas. A temperatura e o tempo de calcinação foi  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. sem utilização de rampa de aquecimento.

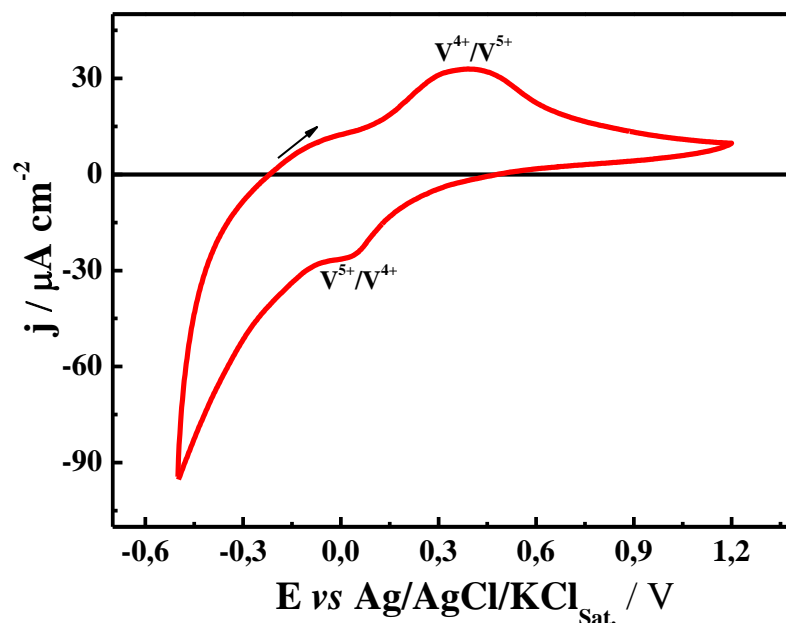


FIGURA 4.1 – Voltamograma cíclico do filme de  $\text{BiVO}_4$  obtido na ausência de luz e em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

O voltamograma cíclico apresentado na Figura 4.1 mostra a existência de um processo anódico em torno de  $0,38 \text{ V}$  referente à oxidação do  $\text{V}^{4+}$  para  $\text{V}^{5+}$ , enquanto que na varredura catódica observa a redução do  $\text{V}^{5+}$  para  $\text{V}^{4+}$  em torno de  $0,038 \text{ V}^{59}$ . Em potenciais mais negativos um aumento exponencial da corrente é observado devido à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) pela redução da água. Sendo o  $\text{BiVO}_4$  um semiconductor do tipo n espera-se que este possa ser empregado na reação de oxidação da água e produção de oxigênio. Observa-se que para a faixa de potencial avaliada e na ausência de luz esta reação não ocorre, então o intervalo de potencial foi estendido para valores mais positivos, a curva obtida é apresentada na Figura 4.2.

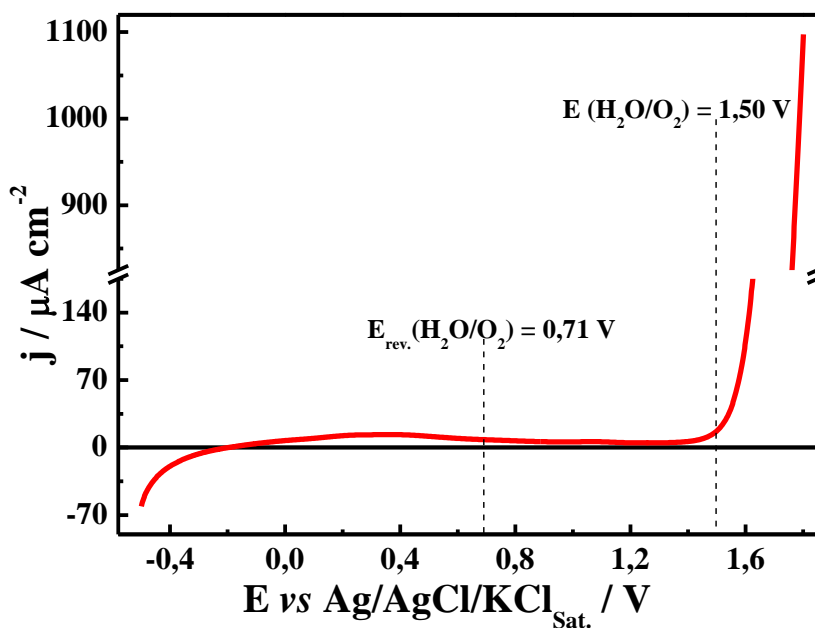


FIGURA 4.2 – Voltamograma linear do filme de  $\text{BiVO}_4$  obtido na ausência de luz e em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

O potencial termodinâmico da oxidação da água, envolvendo quatro elétrons, para produzir  $\text{O}_2$  pode ser calculado, utilizando o eletrodo de  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ , a partir da Equação 4.1 abaixo:

$$E = 1,03(\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}) - 0,0592 \text{ pH} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

A solução empregada para os ensaios eletroquímicos neste trabalho foi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,40. Substituindo o valor de pH desta solução na Equação 4.1 obtemos o valor de potencial de  $0,71 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl saturado}$  ou  $1,23 \text{ V vs ERH}$ , sendo este o potencial reversível de oxidação da água.

Observa-se na Figura 4.2 que a água inicia oxidação em potenciais mais positivos do que o potencial reversível, em torno  $1,5 \text{ V}$ . Isto indica que há um alto sobrepotencial para que esta reação aconteça sobre a superfície do  $\text{BiVO}_4$ , refletindo assim a necessidade de um grande fornecimento energético para que esta reação ocorra nestas condições. No entanto, quando este material é submetido à iluminação de um simulador solar o que se observa é uma mudança no perfil voltamétrico, como pode ser visto na Figura 4.3



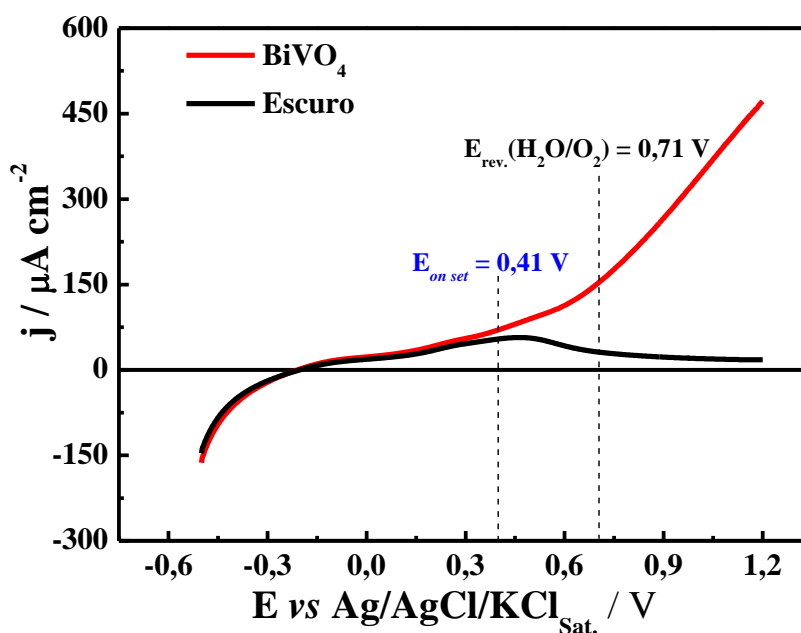


FIGURA 4.3 – Voltamogramas lineares do filme de  $\text{BiVO}_4$  obtidos na ausência e presença de iluminação com irradiância de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  e em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na presença de luz observa-se a partir do potencial em torno de  $0,41 \text{ V}$ , potencial de *on set* ( $E_{on\ set}$ ), a corrente anódica começa a aumentar em relação a corrente na ausência de luz. Essa corrente de oxidação pode ser atribuída à oxidação da água, uma vez que o meio no qual foi realizado os ensaios eletroquímicos, solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a única espécie passível de sofrer oxidação seria a molécula de água. Observa-se também que por meio da iluminação do  $\text{BiVO}_4$ , é possível oxidar a água antes do seu potencial termodinâmico. Diferente do sobrepotencial observado na Figura 4.2, agora a oxidação da água deslocou-se para valores menos positivos,  $0,3 \text{ V}$  em relação ao potencial termodinâmico. Comparando-se com o potencial necessário para que esta reação ocorresse no escuro, o deslocamento foi ainda maior,  $1,09 \text{ V}$ . Este comportamento indica que a incidência de luz provoca a separação dos pares elétrons-buracos e que os buracos na superfície do  $\text{BiVO}_4$  catalisam a oxidação da água, o que pode acarretar em uma significativa economia de energia. Deste modo, comprovou-se que o  $\text{BiVO}_4$  sintetizado é fotoativo para a oxidação da

água e que esta reação ocorre pelos buracos fotogerados na banda de valência do material semiconductor e não por um processo puramente faradaico.

A partir deste resultado, iniciou-se o estudo referente à otimização da síntese deste material fotoativo. O parâmetro de análise foi os valores de densidade de fotocorrente anódica obtida a partir dos voltamogramas lineares em 0,71 V. O valor da fotocorrente foi calculado pela diferença entre os valores de corrente no claro e no escuro.

## **4.2. Otimização da síntese dos filmes de BiVO<sub>4</sub>**

Como já mencionado, as variáveis investigadas neste trabalho para o preparo dos filmes de BiVO<sub>4</sub> foram: temperatura de calcinação, massa molar do PEG, influência do emprego da rampa de aquecimento, influência dos solventes empregado no preparo das suspensões, método de deposição dos filmes, forma de secagem de cada camada dos filmes e tempo de calcinação.

### **4.2.1. Planejamento fatorial 2<sup>3</sup>**

O planejamento fatorial é uma ferramenta muito útil para identificar em um sistema contendo um grande número de variáveis aquelas que são mais relevantes em termos de uma determinada resposta<sup>93</sup>. Ainda permite observar a dependência existente entre as variáveis ou a interação entre elas, sendo que estas interações podem ser sinérgicas ou antagônicas<sup>93</sup>.

Os detalhes das condições experimentais avaliadas no planejamento fatorial 2<sup>3</sup> utilizado neste trabalho estão descritas na seção 3.4.3.1. Os valores de fotocorrentes obtidos em ordem aleatória juntamente com a combinação de sinais para cada variável são apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Valores de densidades de fotocorrentes do filme de  $\text{BiVO}_4$  obtidos nos experimentos do planejamento fatorial  $2^3$ .

Ensaio	T	MM	v	$j_1^*$	$j_2^*$	$j_3^*$	$j^{***}$
				$\mu\text{Acm}^{-2}$	$\mu\text{Acm}^{-2}$	$\mu\text{Acm}^{-2}$	$\mu\text{Acm}^{-2}$
1	-	-	-	154,0	136,8	142,4	144,4
2	+	-	-	95,0	78,1	94,1	89,0
3	-	+	-	115,1	109,8	94,9	106,6
4	+	+	-	139,8	85,6	124,4	116,6
5	-	-	+	287,5	225,5	247,2	253,4
6	+	-	+	139,3	95,7	162,7	132,6
7	-	+	+	338,6	305,7	308,3	317,5
8	+	+	+	197,2	159,3	154,6	170,4

onde **T** é temperatura, **MM** é massa molar do PEG e **v** é rampa de aquecimento.  $j_1^*$ ,  $j_2^*$  e  $j_3^*$  são as réplicas dos valores de densidades de fotocorrentes anódicas obtidos em 0,71 V para cada ensaio.

\*\*Valores médios de densidades de fotocorrentes anódicas.

Os ensaios dispostos na Tabela 4.1 estão na chamada ordem-padrão<sup>94</sup>. Tendo como base as combinações de sinais para cada variável apresentada na Tabela 4.1, é possível determinar as combinações de sinais para as interações entre duas e todas as variáveis por meio da multiplicação dos sinais das colunas. A apresentação das combinações de sinais para cada uma das variáveis, como também para as interações existentes entre elas são apresentadas em uma tabela conhecida como tabela de coeficientes de contrastes, Tabela 4.2. Nesta tabela são apresentados também os valores médios de densidades de fotocorrentes anódicas obtidos para cada ensaio. A primeira coluna positiva à esquerda desta tabela refere-se ao cálculo da média.

TABELA 4.2 – Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial  $2^3$ .

Média	T	MM	v	TMM	Tv	MMv	TMMv	j*
								$\mu\text{A cm}^{-2}$
+	-	-	-	+	+	+	-	144,4
+	+	-	-	-	-	+	+	89,0
+	-	+	-	-	+	-	+	106,6
+	+	+	-	+	-	-	-	116,6
+	-	-	+	+	-	-	+	253,4
+	+	-	+	-	+	-	-	132,6
+	-	+	+	-	-	+	-	317,5
+	+	+	+	+	+	+	+	170,4

onde **TMM** é interação temperatura e massa molar do PEG, **Tv** é a interação temperatura e rampa de aquecimento, **MMv** é a interação massa molar do PEG e rampa de aquecimento e **TMMv** é a interação entre as três variáveis. \*Valores médios de densidades de fotocorrentes anódicas para cada ensaio.

Além dos três efeitos principais **T** (temperatura de calcinação), **MM** (massa molar do PEG) e **v** (rampa de aquecimento), observa-se na Tabela 4.2 a interação entre dois fatores, **TMM**, **Tv**, **MMv**. Como também a interação entre os três fatores, **TMMv**. Estas interações entre dois e três fatores significam a possível existência de dependência entre duas variáveis ou entre todas, respectivamente. Transformando a tabela de coeficientes de contraste, Tabela 4.2, em uma matriz de coeficientes de contrastes **X** com elementos +1 ou - 1, Equação 4.2, pode-se calcular os efeitos principais e os de interação existentes neste planejamento fatorial.

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \mathbf{M} & \mathbf{T} & \mathbf{MM} & \mathbf{v} & \mathbf{TMM} & \mathbf{Tv} & \mathbf{MMv} & \mathbf{TMMv} \\ +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Matriz de coeficientes de contrastes

Os efeitos principais, juntamente com os de interação e a média de todos os efeitos são calculados a partir das Equações 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$\text{Efeito} = \frac{1}{2^{k-1}} \mathbf{X}_{\text{efeito}}^t \mathbf{j} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

$$\text{média de todos os efeitos} = \frac{1}{2^k} \mathbf{X}_{\text{média}}^t \mathbf{j} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

onde  $\mathbf{X}_{\text{efeito}}^t$  é o vetor da coluna transposta do efeito em questão,  $\mathbf{j}$  é o vetor da coluna das respostas médias de densidades de fotocorrentes anódicas e  $k$  é o número de fatores.

Por meio da Equação 4.3, calculou os efeitos principais e de interação. A seguir são apresentados os cálculos para os efeitos principais.

### Efeito principal da temperatura (T)

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2^{3-1}} \mathbf{X}_{\mathbf{T}}^t \mathbf{j} = \frac{1}{4} [-1 \quad +1 \quad -1 \quad +1 \quad -1 \quad +1 \quad -1 \quad +1] \begin{bmatrix} 144,4 \\ 89,0 \\ 106,6 \\ 116,6 \\ 253,4 \\ 132,6 \\ 317,5 \\ 170,4 \end{bmatrix}$$

$$\therefore \mathbf{T} = -78,3 \mu\text{A cm}^{-2}$$

**Efeito principal da massa molar do PEG (MM)**

$$\mathbf{MM} = \frac{1}{2^{3-1}} \mathbf{X}_{\mathbf{MM}}^t \mathbf{j} = \frac{1}{4} [-1 \quad -1 \quad +1 \quad +1 \quad -1 \quad -1 \quad +1 \quad +1] \begin{bmatrix} 144,4 \\ 89,0 \\ 106,6 \\ 116,6 \\ 253,4 \\ 132,6 \\ 317,5 \\ 170,4 \end{bmatrix}$$

$$\therefore \mathbf{MM} = 22,9 \mu\text{A cm}^{-2}$$

**Efeito principal da rampa de aquecimento (v)**

$$\mathbf{v} = \frac{1}{2^{3-1}} \mathbf{X}_{\mathbf{v}}^t \mathbf{j} = \frac{1}{4} [-1 \quad -1 \quad -1 \quad -1 \quad +1 \quad +1 \quad +1 \quad +1] \begin{bmatrix} 144,4 \\ 89,0 \\ 106,6 \\ 116,6 \\ 253,4 \\ 132,6 \\ 317,5 \\ 170,4 \end{bmatrix}$$

$$\therefore \mathbf{v} = 104,3 \mu\text{A cm}^{-2}$$

Utilizou a mesma equação para calcular os efeitos de interação de dois fatores **TMM**, **Tv**, **MMv** e de três fatores **TMMv**. Os valores estão apresentados na Tabela 4.3.

A média de todos os efeitos foi calculada a partir da Equação 4.4.

**Média de todos os efeitos (M)**

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2^3} \mathbf{X}_{\mathbf{M}}^t \mathbf{j} = \frac{1}{8} [+1 \quad +1 \quad +1 \quad +1 \quad +1 \quad +1 \quad +1 \quad +1] \begin{bmatrix} 144,4 \\ 89,0 \\ 106,6 \\ 116,6 \\ 253,4 \\ 132,6 \\ 317,5 \\ 170,4 \end{bmatrix}$$

$$\therefore \mathbf{M} = 166,3 \mu\text{A cm}^{-2}$$

A próxima etapa do planejamento fatorial é a estimativa do erro-padrão dos efeitos,  $s(\text{efeito})$ . O erro-padrão é dado pela raiz quadrada do valor da variância de um efeito, Equação 4.5.

$$s(\text{efeito}) = \sqrt{s_{\text{efeito}}^2} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

onde  $s_{\text{efeito}}^2$  é a variância de um efeito.

A variância de um efeito é expressa pela seguinte expressão, Equação 4.6.

$$s_{\text{efeito}}^2 = \widehat{V}(\text{efeito}) = \left( \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} \right) \frac{s^2}{N} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

onde  $s^2$  é a variância experimental e  $N$  é o número total de repetições para cada ensaio (3).

Em um planejamento fatorial  $2^3$ , cada efeito é uma combinação linear de oito valores com coeficientes  $a_i = \pm 1/4$ . Fazendo  $a_i^2 = 1/16$ , para  $i = 1, 2, \dots, 8$ , como observado na Equação 4.6, é possível obter uma estimativa da variância de um efeito<sup>94</sup>.

A variância experimental é calculada a partir da Equação 4.7.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^m v_i s_i^2}{\sum_{i=1}^m v_i} = \frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_m s_m^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_m} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

onde  $m$  é o número de ensaios (8),  $v_i$  é o número de graus de liberdade de  $s_i^2$ ,  $v_i = n_i - 1$  e  $n_i$  é o número de repetições de cada ensaio (3).

Sendo  $s_i^2$  a variância de cada um dos ensaios individuais. Obtido a partir da Equação 4.8.

$$s_i^2 = V(x) = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N d_j^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{Eq. 4.8})$$

onde  $\bar{x}$  é a média amostral.

Substituindo os valores numéricos de  $N = 3$  e  $s^2 = 510,4$  na Equação 4.6, estimou-se o valor da variância de um efeito com 16 graus de liberdade. O valor calculado para a variância de um efeito foi  $85,1 (\mu\text{A})^2 \text{cm}^{-4}$ . A raiz quadrada deste valor de variância de um efeito forneceu o erro-padrão de um efeito com 16 graus de liberdade. O valor do erro-padrão de um efeito calculado foi  $9,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

O erro-padrão da densidade de fotocorrente anódica global é a metade do erro-padrão de um efeito, Equação 4.9.

$$s(\mathbf{M}) = \frac{s(\text{efeito})}{2} = \frac{9,2}{2} \therefore s(\mathbf{M}) = 4,6 \mu\text{A cm}^{-2} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

A Tabela 4.3 apresenta os valores dos efeitos principais, os efeitos de interação, a média de todos os efeitos, como também o erro dos efeitos.



TABELA 4.3 – Valores dos efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^3$  e seus erros-padrões em  $\mu\text{A cm}^{-2}$ .

<b>Média</b>	166,3±4,6
Efeitos principais	
<b>T</b> (temperatura de calcinação)	-78,3±9,2
<b>MM</b> (massa molar do PEG)	22,9±9,2
<b>v</b> (rampa de aquecimento)	104,3±9,2
Interações de dois fatores	
<b>TMM</b>	9,78±9,2
<b>Tv</b>	-55,6±9,2
<b>MMv</b>	28,0±9,2
Interação de três fatores	
<b>TMMv</b>	-22,9±9,2

Uma vez determinado os valores dos efeitos, faz-se necessário avaliar a significância estatística dos efeitos expostos na Tabela 4.3. Os efeitos significativos podem ser determinados a partir de intervalos de confiança utilizando a distribuição de Student, Equação 4.10.

$$\hat{\eta} - t_v s(\text{efeito}) < \eta < \hat{\eta} + t_v s(\text{efeito}) \quad (\text{Eq. 4.10})$$

onde  $\eta$  representa o verdadeiro valor de um efeito,  $\hat{\eta}$  representa o valor estimado do efeito neste planejamento e  $t_v$  a distribuição t de Student com  $v$  graus de liberdade.

Com base na Equação 4.10, infere-se que só devemos considerar estatisticamente significativos os efeitos cujas estimativas forem superiores em valor absoluto ao produto do erro-padrão de um efeito pelo ponto da distribuição de Student com  $v$  graus de liberdade, pois só assim o intervalo não incluirá o valor zero<sup>94</sup>.

De modo a identificar quais dos efeitos calculados são significativamente diferentes de zero, ou seja, digno de interpretação. Para este fim empregou-se a Equação 4.10.

$$\text{Efeitos significativos diferentes de zero} = t_{16}s(\text{efeito}) = 2,120 \times 9,22$$

$$\therefore \text{Efeitos significativos diferentes de zero} = 19,5 \mu\text{A cm}^{-2}$$

Com 16 graus de liberdade, são considerados estatisticamente significativos, com 95% de confiança, efeitos cujo valor absoluto for superior a  $19,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

De modo a observar mais claramente quais dos efeitos calculados são estatisticamente significativos, construiu o diagrama de pareto. A Figura 4.4 mostra o diagrama de pareto para os efeitos apresentados na Tabela 4.3, a linha vertical vermelha representa o intervalo de confiança calculado.

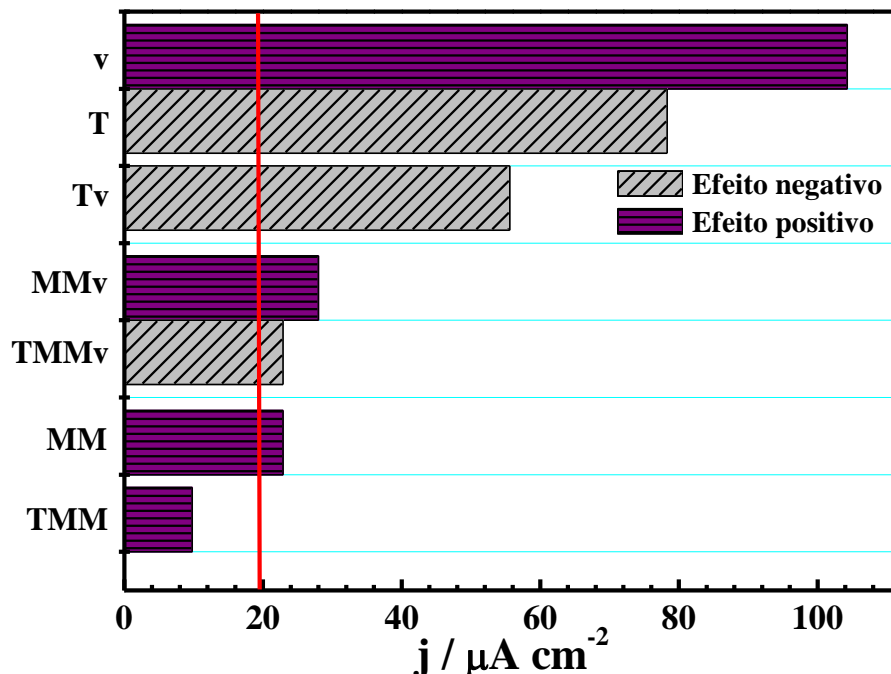


FIGURA 4.4 – Diagrama de pareto para os efeitos do planejamento fatorial  $2^3$ , a linha vertical vermelha representa o intervalo de confiança calculado.

Levando em consideração o intervalo de confiança determinado,  $19,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ , a Figura 4.4 mostra que o efeito de interação **TMM** não é estatisticamente significativo nas respostas de fotocorrente, pois o valor deste efeito,  $9,78 \mu\text{A cm}^{-2}$ , foi inferior ao valor do intervalo de confiança. Em virtude da variável principal **MM** apresentar valor de interação de  $22,9 \mu\text{A cm}^{-2}$  e a interação **TMMv** apresentar valor em módulo de  $22,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ , considerou-se que **MM** e **TMMv** são estatisticamente não significativos, pois estes valores de interação são próximos do intervalo de confiança.

Os valores dos efeitos principais, Figura 4.4, mostram que variando a massa molar do PEG não resulta em variações expressivas nos valores de densidades de fotocorrentes anódicas, por este motivo decidiu-se empregar o PEG 300. No entanto, quando as variáveis de síntese envolvem temperatura: temperatura de calcinação e rampa de aquecimento nota-se que refletem fortemente nas respostas de fotocorrentes, sendo que estas variáveis possuem efeitos negativo e positivo nas respostas de fotocorrentes, respectivamente. Sendo assim, decidiu-se por calcinar os filmes a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e na ausência de rampa de aquecimento.

Uma vez concluído o planejamento fatorial e otimizada algumas condições de síntese dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ , considerou-se que poderia haver outras variáveis que eram importantes de serem investigadas. Além disso, em virtude do problema de solubilidade dos reagentes precursores em meio do solvente empregado até o momento, PEG 300; decidiu-se por avaliar o uso de outros solventes no preparo das soluções precursoras.

Os novos parâmetros avaliados foram: tipo de solvente, método de deposição dos filmes, método de secagem e tempo de calcinação. As condições experimentais de cada análise estão descritas na seção do procedimento experimental. Para este estudo empregou a análise experimental convencional do tipo univariável e os resultados deste estudo serão apresentados nas próximas seções.

#### 4.2.2. Influência dos solventes empregados na dissolução dos reagentes precursores e do método de deposição dos filmes de $\text{BiVO}_4$

Tendo em mente a obtenção de filmes de  $\text{BiVO}_4$  com o máximo desempenho fotocatalítico em termos de densidades de fotocorrentes anódicas, avaliou a obtenção deste filmes a partir de diferentes solventes e depositados por *dropping* ou *spin coating*.

A Figura 4.5 mostra um gráfico de barras comparativo para os valores de densidades de fotocorrentes anódicas obtidos em 0,71 V para os filmes obtidos a partir da dissolução dos reagentes precursores nos seguintes meios: PEG 300, EG e na mistura 1:1 em volume de PEG 300 e EG, depositados por *spin coating* ou *dropping*.

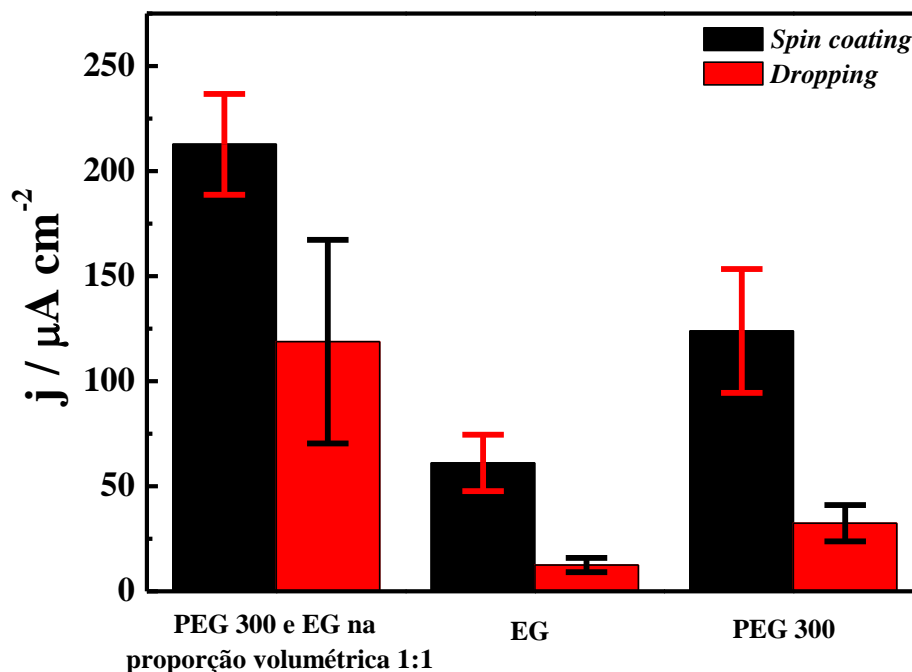


FIGURA 4.5 – Valores de densidades de fotocorrentes anódicas para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidos por *dropping* e *spin coating* e a partir de diferentes solventes. Eletrólito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e irradiância de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Os dados da Figura 4.5 mostram que dentre os solventes estudados a mistura PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1 contribuiu para os maiores valores de densidades de fotocorrentes anódicas. Uma explicação do por que deste comportamento da fotocorrente para a mistura de solventes foi possível a partir da análise das imagens dos filmes obtida por MEV. As micrografias dos filmes obtidas por *spin coating* são dadas na Figura 4.6.

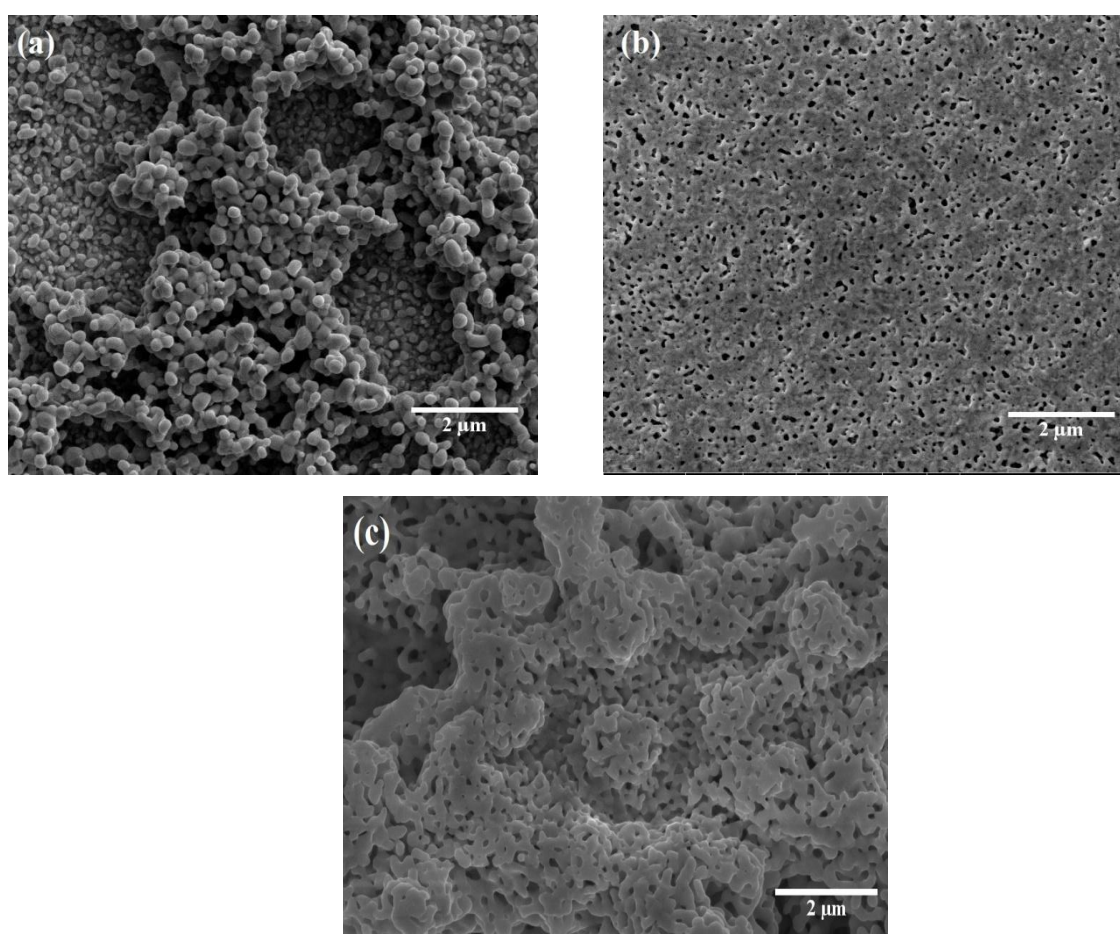


FIGURA 4.6 – Micrografias de MEV dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidas a partir de diferentes solventes: (a) mistura PEG 300 e EG na proporção volumétrica de 1:1, (b) EG e (c) PEG 300 depositados por *spin coating*. Imagens obtidas com aumento de 30.000 vezes.

As imagens de MEV da Figura 4.6 mostram que os filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidos a partir de diferentes solventes apresentam diferentes morfologias. Na Figura 4.6a, para a mistura PEG 300 e EG, observa-se

claramente duas camadas de filme, sendo uma inferior mais compacta composta de nanopartículas menores e uma superior menos compacta e com cristais maiores na forma de esferas ou bastões. Os filmes obtidos em EG apresentam uma morfologia mais lisa com pequenos poros onde não se tem cristais com formas definidas o que indica a deposição de um filme aparentemente amorfo, Figura 4.6b. Já os filmes obtidos em PEG 300 não apresentaram cristais com estruturas bem definida, Figura 4.6c, e aparentemente se tem, como no caso do uso da mistura duas camada. As nanopartículas parecem ter se fundido formando aglomerados, não sendo bem definidos os contornos de grãos como na Figura 4.6a. Estas diferentes morfologias pode estar relacionada com a queima do solvente no processo de calcinação do filme, ou mesmo com a sua espessura, uma vez que o controle era feito apenas pelo volume gotejado sobre o FTO.

As três morfologias aparentemente indicam mudanças de área superficial e pode-se presumir que as diferença de valores de densidades de fotocorrentes anódicas é uma consequência de mudanças de porosidade dos filmes bem como do tamanho das nanopartículas. Os filmes obtidos a partir da mistura PEG 300 e EG apresentaram aparentemente ser mais porosos do que comparado com os demais filmes, o que pode levar a maior área superficial. Este efeito de morfologia seria condizente com maiores valores de fotocorrentes observados. Trabalhos na literatura têm reportado alguns resultados onde a fotocorrente de materiais semicondutores aumenta para filmes mais rugosos ou porosos<sup>95,96</sup>.

Em relação ao método de deposição dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ , os dados mostram que os filmes obtidos por *spin coating* apresentaram os maiores valores de densidade de fotocorrente anódica em comparação com o *dropping*, Figura 4.5. Levantou-se a hipótese que este fenômeno estava relacionado às diferenças de espessuras dos filmes obtidos pelos métodos estudados. Tal consideração surgiu em virtude das características peculiares de cada método. Era esperado que a deposição por *spin coating* levasse a obtenção de filmes mais finos, já que

nesse método o excesso de solução adicionado ao substrato é removido pela rotação do substrato, enquanto que por *dropping* isto não ocorre. De modo a constatar se de fato havia diferença de espessura obtiveram-se as imagens da secção transversal destes filmes.

A Figura 4.7 mostra as imagens de MEV da secção transversal dos filmes obtidos pelos métodos estudados e as estimativas das espessuras. O solvente empregado na preparação destas amostras foi a mistura PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1.

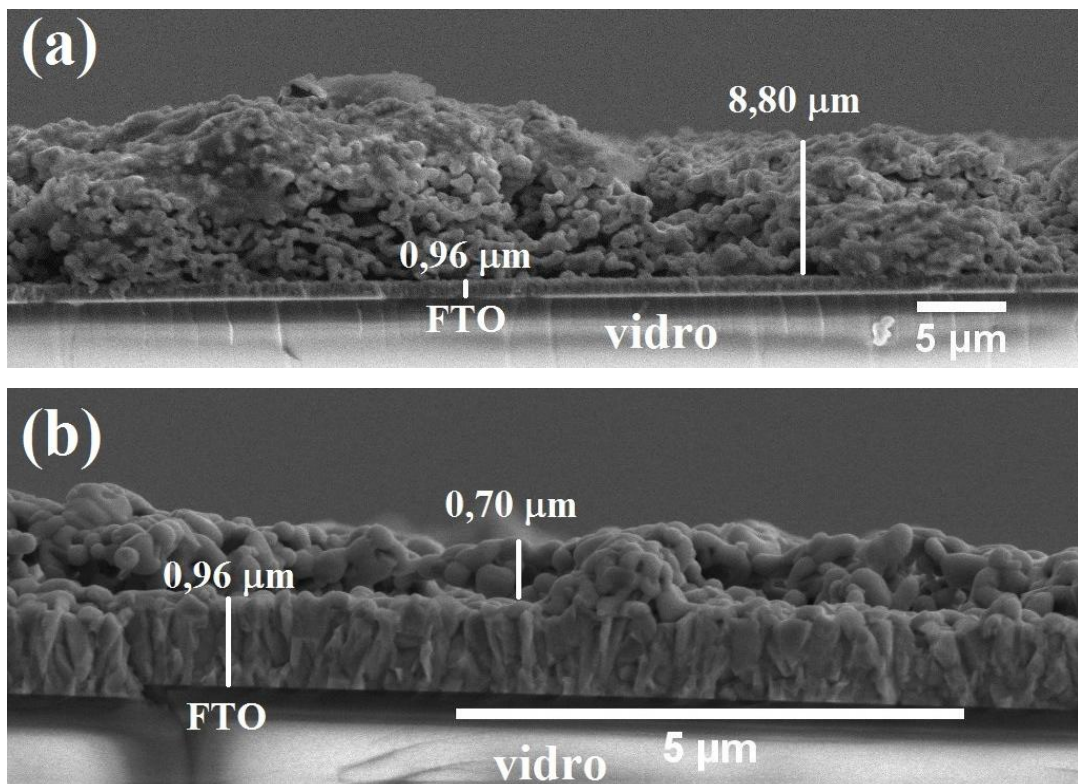
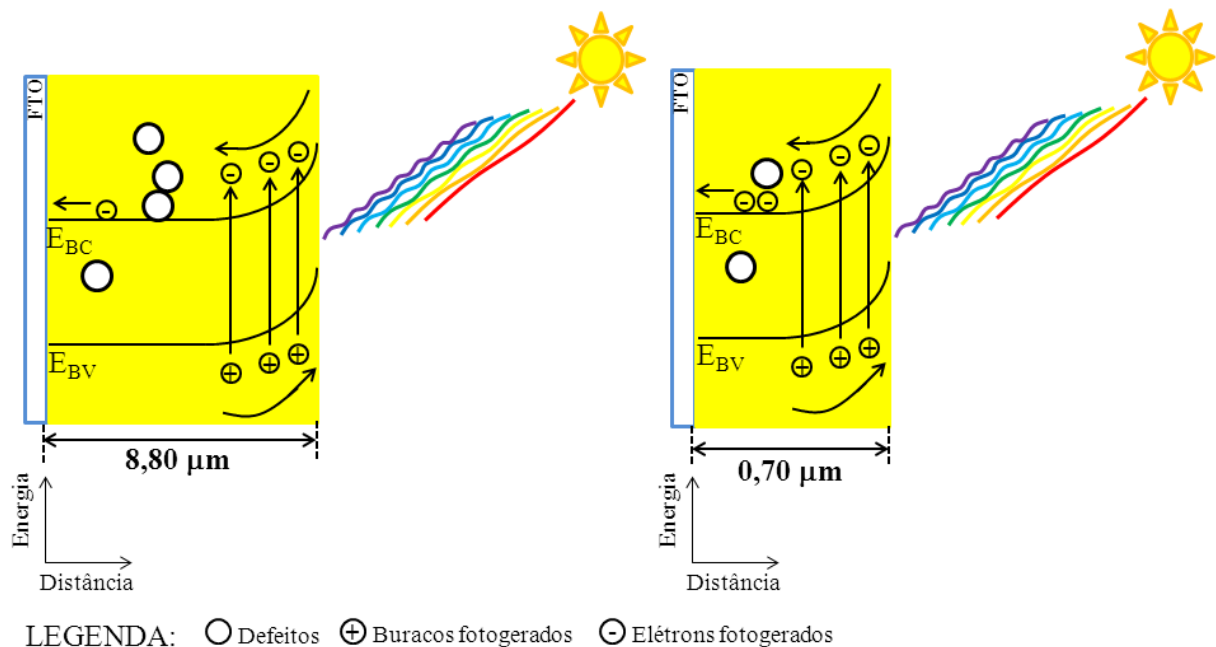


FIGURA 4.7 – Micrografias da secção transversal dos filmes obtidas por (a) *dropping* e (b) *spin coating*. Ambas as amostras foram preparadas a partir da mistura PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1. As imagens para os filmes preparados por *dropping* e *spin coating* foram obtidas com aumento de 5.000 e 28.000 vezes, respectivamente.

Os filmes obtidos por *spin coating* apresentaram espessura média de 0,70  $\mu\text{m}$ , enquanto que por *dropping* foi 8,80  $\mu\text{m}$ , confirmando assim o que

foi discutido acima que filmes mais finos são obtidos pelo método de deposição por *spin coating*. Em termos de densidade fotocorrente anódica, os filmes mais finos apresentaram os maiores valores. Infere-se então que a espessura dos filmes possui um papel relevante nas propriedades fotoeletrocatalíticas. A espessura do filme está diretamente relacionada ao fenômeno de difusão das cargas, elétrons e buracos fotogerados no interior do material. A Figura 4.8 ilustra o fenômeno existente de formação, transporte e recombinação de cargas em um material semiconductor do tipo n em função da espessura.



Fonte: autoria própria.

FIGURA 4.8 – Fenômeno de formação, transporte e recombinação de cargas em função da espessura do filme de  $\text{BiVO}_4$ .

Para um semiconductor do tipo n como no caso o  $\text{BiVO}_4$ , uma vez ocorrido a separação de cargas elétron-buraco na presença de energia radiante, estas tendem a se deslocarem em sentidos contrários devido à presença de um campo elétrico na região de carga espacial<sup>13</sup>. Os buracos tendem a mover-se em direção à superfície do filme, enquanto que os elétrons tendem a deslocar-se para o interior. Caso o material seja muito espesso, o caminho que o elétron terá



que percorrer será muito maior e a probabilidade de encontrar ao longo do caminho centros de recombinação, por exemplo, defeito na rede cristalina será bastante alta. Alguns dos possíveis defeitos existentes podem ser vacâncias, contornos de grãos, átomos intersticiais<sup>97</sup>. Já para um filme mais fino, a probabilidade de recombinações tende a diminuir, pois o caminho que o elétron percorrerá será muito menor reduzindo assim a chance de encontrar um centro de recombinação. Abdi et al.<sup>98</sup> estudou a eficiência de separação de carga dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  em função da espessura e o que se observou foi uma tendência similar aos dados obtidos neste trabalho. A eficiência aumentou à medida que a espessura dos filmes diminuiu.

Observa-se ainda para os filmes depositados por *dropping*, Figura 4.7, a existência de regiões onde parece que as partículas de  $\text{BiVO}_4$  não estão em contato direto com o FTO o que indicaria que o contato elétrico entre o filme e o substrato neste pontos não ocorre de maneira efetiva. Isto implicaria na impossibilidade de transferência eletrônica nestas regiões, refletindo assim na redução dos valores de fotocorrentes. Este é outro inconveniente que compromete o desempenho das propriedades fotocatalíticas dos filmes obtidos por este método. Goncalves e Leite<sup>99</sup> relataram este mesmo problema de contato para a hematita no substrato de FTO.

Com base nos resultados apresentados na Figura 4.5, decidiu-se utilizar a mistura PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1 para o preparo das suspensões e o método de *spin coating* para a deposição dos filmes.

### **4.2.3. Estudo do método de secagem das camadas dos filmes**

Como descrito na parte experimental, a forma de secagem empregada até o momento baseava-se em secar cada camada, após sua deposição, aquecendo a 500 °C por 20 min. Esta forma de secagem despendia muito tempo e energia e tornava o processo moroso. Decidiu-se avaliar uma nova forma de secagem das camadas. As formas investigadas foram com um

soprador de ar quente e não secando o filme após a deposição de cada camada. A Figura 4.9 mostra os resultados das densidades de fotocorrentes obtidas para os filmes secados pelas diferentes formas.

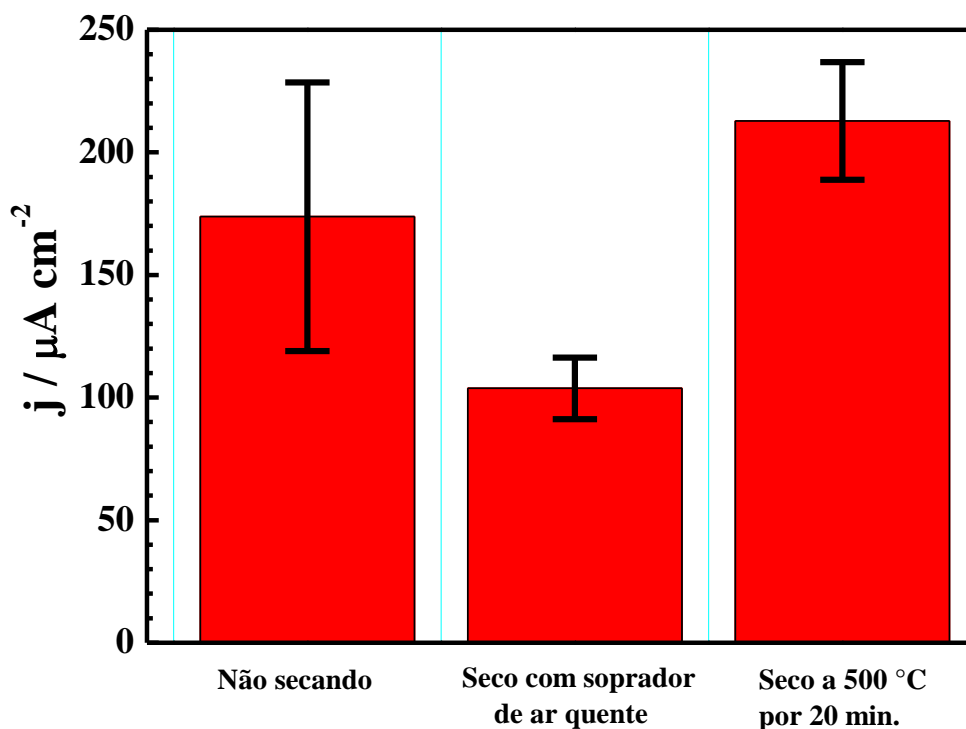


FIGURA 4.9 – Valores de densidades de fotocorrentes anódicas em função das diferentes formas de secagem das camadas para os filmes de  $\text{BiVO}_4$ . Eletrólito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e irradiância de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Considerando que o PEG 300 e EG entram em combustão a 305 e 410 °C, respectivamente, a secagem dos filmes a 500 °C resultava na queima da matéria orgânica e cristalização do filme. Entretanto, devido ao curto tempo de secagem, apenas 20 min., esta cristalização ocorria parcialmente já que nem toda matéria orgânica era completamente queimada. Este mesmo evento aconteceu para todas as camadas subsequentes, ao final obteve-se 7 camadas sobrepostas parcialmente cristalizadas. Esta forma de secagem poderia implicar na formação de defeitos na estrutura cristalina do filme, principalmente na interface entre as camadas. Embora, avaliando em termos de densidade de fotocorrente anódica os filmes secos a 500 °C com os que não foram secos; observa-se na Figura 4.9 que

não houve diferenças significativas nos valores. Caso tais defeitos existam, estes não comprometeram as propriedades fotoeletrocatalíticas do eletrodo.

Para as camadas secas com o soprador de ar quente, os dados da Figura 4.9 mostram que este método de secagem resultou nos menores valores de densidades de fotocorrentes. A diminuição destes valores está relacionada à provável perda de parte do volume da suspensão sobre o substrato em virtude da incidência do fluxo de ar, que apesar dos cuidados tomados para que isto não acontecesse, estes não foram efetivos. Com base neste estudo decidiu-se por fazer a calcinação dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  após a sua preparação, não efetuando qualquer método de secagem entre a deposição de cada camada.

#### **4.2.4. Influência do tempo de calcinação**

A próxima variável de síntese do  $\text{BiVO}_4$  avaliada foi o tempo de calcinação dos filmes, os quais foram 30, 60, 150 e 270 min. A Figura 4.10 mostra os valores de densidade de fotocorrente em função do tempo de calcinação.

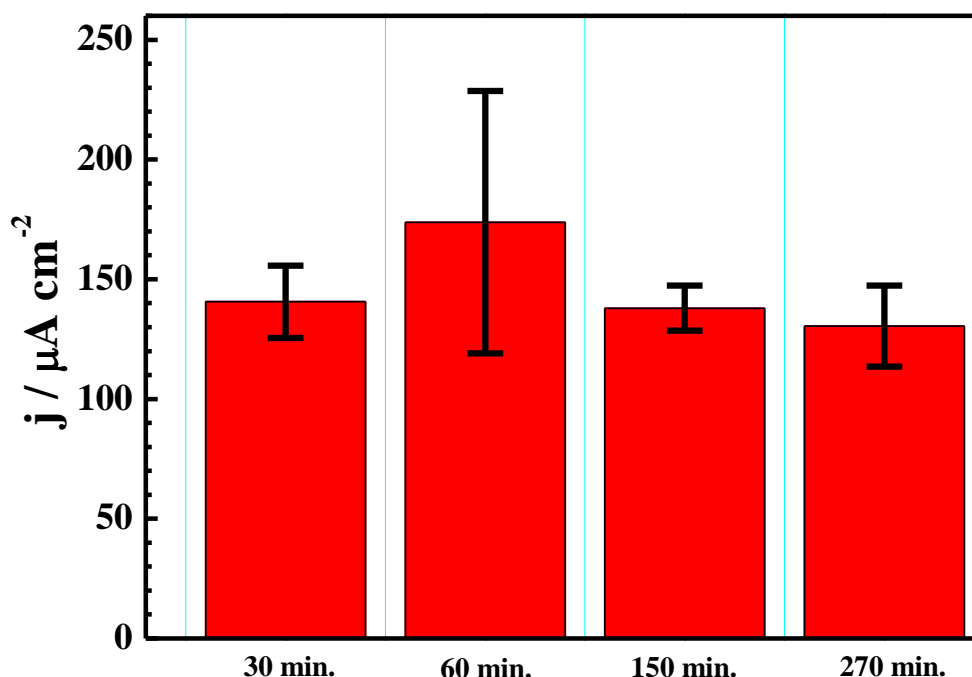


FIGURA 4.10 – Valores de densidades de fotocorrentes anódicas em função do tempo de calcinação para os filmes de  $\text{BiVO}_4$ . Eletrólito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e irradiância de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .

O tempo de calcinação é uma das variáveis que está intimamente ligada com a cinética de crescimento das partículas. Diferentes tempos de calcinação podem refletir na obtenção de partículas cristalinas com diferentes tamanhos. Em geral o tamanho da partícula aumenta linearmente com o tempo de calcinação<sup>100</sup>. O efeito do tamanho das partículas influencia na área superficial do material, na morfologia e no grau de cristalinidade dos materiais<sup>101</sup>. Diversas são as técnicas empregadas para explorar os efeitos desta variável. Dentre as mais comuns estão o DRX, MEV, MET e XPS. Neste trabalho não foi utilizado estas técnicas para investigar a influência do tempo de calcinação nas propriedades estruturais e morfológicas do  $\text{BiVO}_4$ , pois o objetivo principal foi avaliar a influência do tempo de calcinação na resposta de densidade fotocorrente anódica do material.

Os dados da Figura 4.10 mostram que os tempos de calcinação não influenciaram de forma significativa nos valores de densidade de fotocorrente anódica, mas considerando a barra de erro, os maiores valores são para o tempo

de 60 min. Decidiu-se então manter o tempo de calcinação de 60 min., já utilizado em outros experimentos.

### **4.3. Avaliação da fotocorrente dos filmes de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$**

#### **4.3.1. Voltametria cíclica e linear de varredura do filme de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$**

Uma vez otimizado a síntese dos fotoanodos, iniciou-se os experimentos de modificação do filme de  $\text{BiVO}_4$  por meio da deposição de uma camada de  $\text{FeOOH}$ . Este material foi fotodepositado sobre o filme de  $\text{BiVO}_4$  nas condições especificadas na parte experimental, seção 3.4.4. Como o interesse era empregar este material como fotoanodo, o primeiro estudo foi avaliar se a camada de  $\text{FeOOH}$  alterava a resposta de fotocorrente do filme de  $\text{BiVO}_4$  produzido nas condições otimizadas anteriormente. Para isso foram feitas medidas de voltametria cíclica e voltametria linear no claro e no escuro.

A Figura 4.11 mostra os voltamogramas cíclicos dos filmes de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  e  $\text{BiVO}_4$  na ausência de luz. O filme de  $\text{FeOOH}$  foi fotodepositado a partir de uma solução contendo  $\text{FeSO}_4$  e citrato de sódio, ambos na concentração de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  e pH 4,7, aplicando-se o potencial de circuito aberto por 5 min. e com incidência de luz.

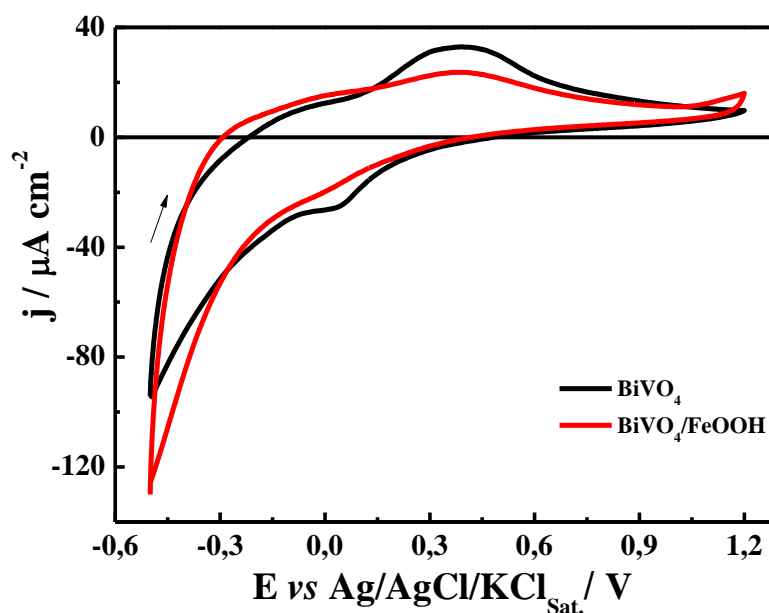


FIGURA 4.11 – Voltamogramas cíclicos dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos na ausência de luz e em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os voltamogramas cíclicos da Figura 4.11 mostram que para a faixa de potencial investigada não se detectou nenhum processo redox referente ao  $\text{FeOOH}$ . Ainda foi possível observar os processos de oxiredução do  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ , entretanto as correntes são menores e os picos são menos definidos quando o filme de  $\text{BiVO}_4$  está recoberto por uma camada de  $\text{FeOOH}$ . Outra mudança nos voltamogramas é a corrente catódica para potenciais mais negativos, relativa à RDH, a qual é maior quando se tem a camada de  $\text{FeOOH}$ . O mesmo ocorre com a corrente anódica para potenciais mais positivos, onde parece que a reação de despreendimento de oxigênio é facilitada na presença de  $\text{FeOOH}$ . Estas mudanças no perfil voltamétrico indicam que certamente houve uma mudança na superfície do  $\text{BiVO}_4$  quando se fez a fotodeposição do  $\text{FeOOH}$  e que este filme deve ser fino, pois não foi capaz de inibir completamente o processo redox do  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ .

A investigação se o material fotodepositado,  $\text{FeOOH}$ , contribuía para o processo fotocatalítico de oxidação da água foi avaliado por meio das voltametrias lineares. A Figura 4.12 mostra os voltamogramas do  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  na presença de luz.

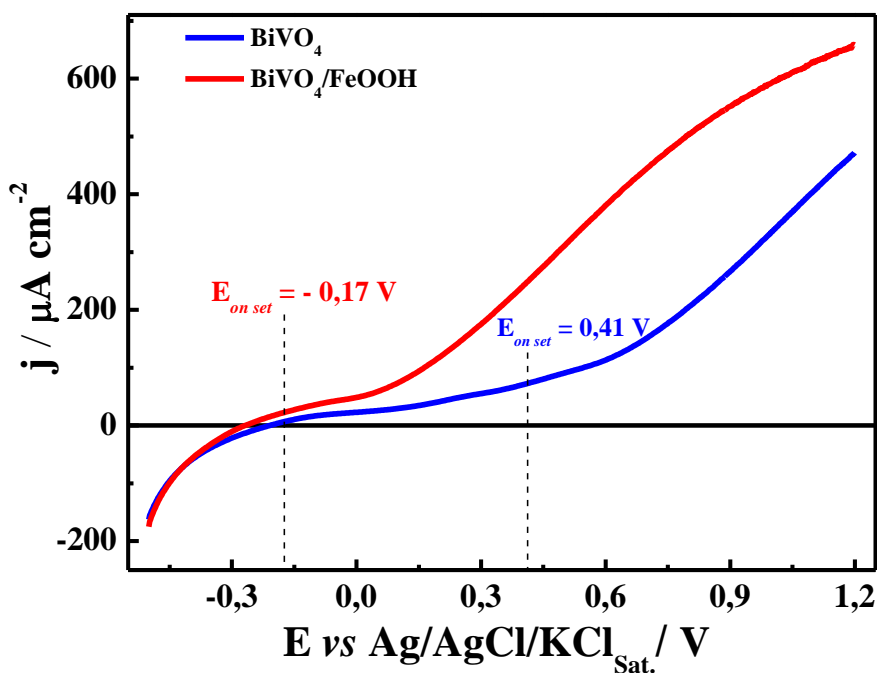


FIGURA 4.12 – Voltamogramas lineares dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos na presença de iluminação com irradiância de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  e em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

As curvas da Figura 4.12 mostram que houve um aumento significativo da fotocorrente para o filme de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ . Observa-se ainda que na presença de energia radiante o  $E_{on\ set}$  do  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  deslocou-se de  $0,58 \text{ V}$  para valores mais negativos comparando com o do  $\text{BiVO}_4$ , isso indica que o processo de oxidação da água foi facilitado atuando o filme de  $\text{FeOOH}$  como um fotocatalisador. Em termos práticos isso pode indicar uma economia de energia na quebra da ligação da molécula de água.

Seabold e Choi<sup>39</sup> mostraram resultados semelhantes no que tange o deslocamento do  $E_{on\ set}$ . Em seu trabalho é reportado que na presença do  $\text{FeOOH}$  houve um deslocamento de  $0,50 \text{ V}$  para potenciais mais negativos quando comparado com o  $\text{BiVO}_4$  puro. Reporta-se também que a densidade de fotocorrente anódica aumentou na presença desse material, sendo o valor obtido comparável ao obtido para o  $\text{BiVO}_4$  puro na presença de um captador de buracos, sulfito. O valor fotocorrente obtido em seu trabalho para o fotoanodo de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  no potencial de  $0,71 \text{ V}$  foi aproximadamente  $2,0 \text{ mA cm}^2$ . Os

valores obtidos neste trabalho são menores, mas neste artigo o tempo de fotodeposição do FeOOH foi de 5,5 horas. Ainda ressalta-se que o BiVO<sub>4</sub>/FeOOH sintetizado no presente trabalho pode ter apresentado valores menores de densidade de fotocorrente por ter o BiVO<sub>4</sub> puro já apresentado menor valor de densidade fotocorrente.

Os voltamogramas da Figura 4.12 mostram também que a curva do BiVO<sub>4</sub>/FeOOH assumiu um perfil diferente em comparação com a do BiVO<sub>4</sub>. Percebe-se uma tendência a saturação nos valores de densidade de fotocorrente a partir de 0,60 V. Essa saturação pode estar relacionada com o número máximo de pares elétrons-buracos gerados pela incidência de luz na superfície do material.

Considerando o potencial termodinâmico de oxidação da água, o qual é de 0,71 V vs Ag/AgCl/KCl<sub>sat.</sub>, observa-se que a densidade de fotocorrente anódica aumentou 2,5 vezes quando da presença do FeOOH sobre o fotoanodo BiVO<sub>4</sub>. Sendo este aumento associado a possível redução da recombinação elétron-buraco como discuto no diagrama de energia para este tipo de filme apresentado na Figura 1.7.

Uma vez observado que realmente ocorreu a modificação da superfície do filme de BiVO<sub>4</sub> com FeOOH, o próximo passo foi verificar se a espessura do filme de FeOOH influenciava nos valores de fotocorrente, então um estudo do tempo de fotodeposição foi realizado.

#### **4.3.2. Análise do tempo de fotodeposição do filme de FeOOH**

Nesse estudo os filmes de FeOOH sobre o BiVO<sub>4</sub> foram depositados todos nas mesmas condições anteriormente descritas, variando apenas o tempo de aplicação do potencial de circuito aberto, sendo empregados os tempos de 5, 15 e 30 min.

As densidades de fotocorrente medidas para os eletrodos de BiVO<sub>4</sub>/FeOOH obtidos em diferentes tempos de fotodeposição foram



comparadas com aquelas do filme de  $\text{BiVO}_4$  puro e as razões entre estes valores são dados na Figura 4.13.

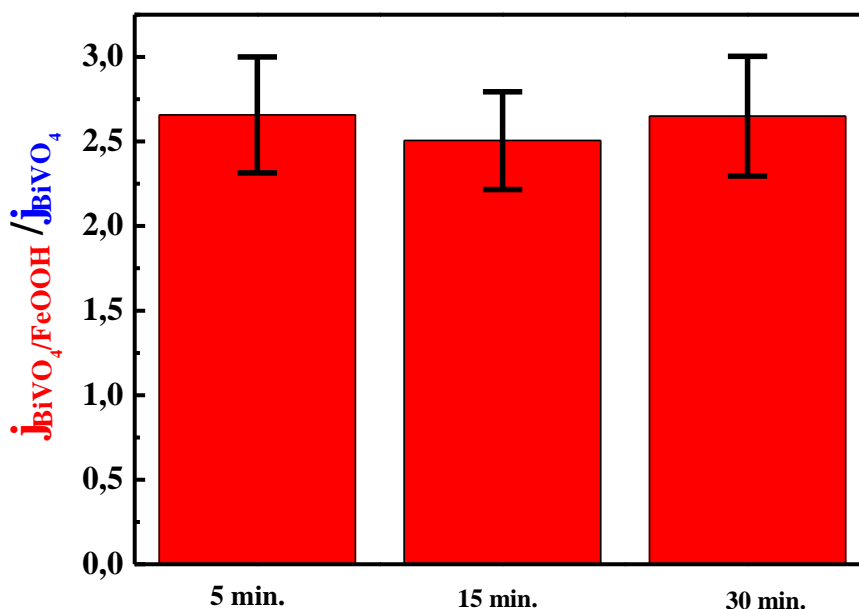


FIGURA 4.13 – Razão entre as densidades de fotocorrentes anódicas dos filmes de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  e  $\text{BiVO}_4$  obtidos para diferentes tempos de deposição do filme de  $\text{FeOOH}$ . Eletrólito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e irradiância de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Os dados da Figura 4.13 mostram que para os tempos de deposição investigados, observou-se um aumento de aproximadamente 2,5 vezes nos valores de densidades de fotocorrente em virtude da deposição de  $\text{FeOOH}$  sobre o filme de  $\text{BiVO}_4$ . Não houve variação significativa para estes valores em relação aos tempos de deposição estudados. Por este motivo selecionou-se o tempo de 5 min. para preparação das amostras de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  utilizadas nos experimentos posteriores. Não foi possível medir a espessura do filme de  $\text{FeOOH}$ , mas acredita-se que esta seja muito baixa dado o curto tempo de deposição. Lembrando que a espessura do filme de  $\text{BiVO}_4$  é de aproximadamente  $0,70 \mu\text{m}$ , segundo a Figura 4.7b, provavelmente a espessura do filme de  $\text{FeOOH}$  é ainda menor uma vez que na voltametria ainda é possível ver os picos de oxidação do  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ .

A etapa seguinte deste trabalho refere-se às caracterizações morfológicas, estruturais, de composição e optoeletrônica dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ . Os resultados do filme de  $\text{BiVO}_4$  puro não foram apresentados nas seções anteriores, onde se avaliou a otimização de síntese destes filmes, para que essas propriedades pudessem ser comparadas para os dois filmes, assim não ficaria repetitivo a discussão dos resultados.

Empregaram-se nesta etapa do trabalho as técnicas de difração de raios X, espectroscopia na região do UV-vis, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria.

#### **4.4. Análise estrutural por difração de raios X**

Com o objetivo de realizar a caracterização microestrutural dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  e indicar as fases cristalinas presentes empregou-se da técnica de difração de raios X para as amostras obtidas nas condições otimizadas de síntese e os difratogramas estão apresentados na Figura 4.14.

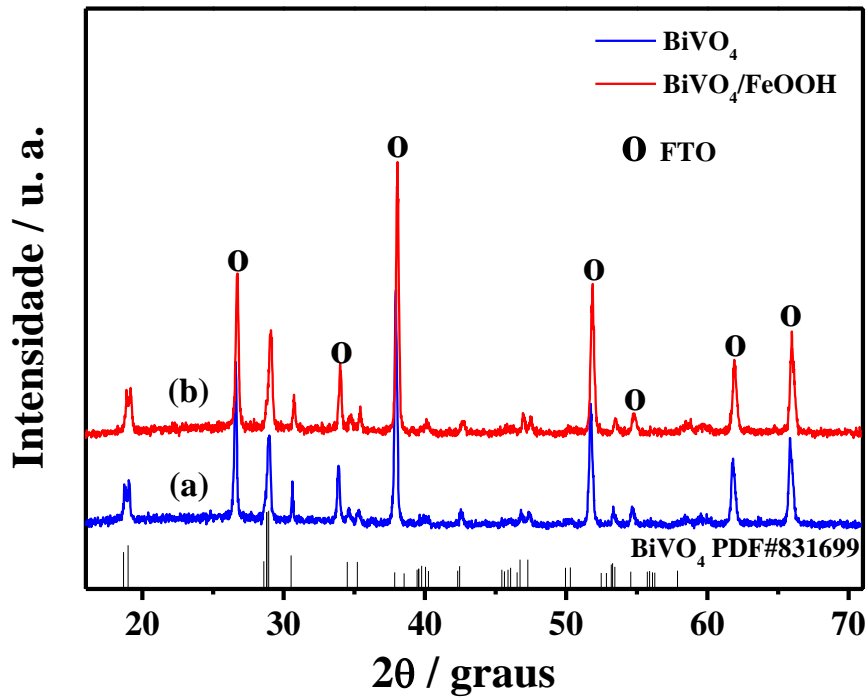


FIGURA 4.14 – Difratomogramas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos nas condições otimizadas de síntese. As variáveis de síntese otimizadas do  $\text{BiVO}_4$  são: mistura de PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1 para o preparo da suspensão contendo os reagentes precursores, filmes preparados por *spin coating*, cada camada não foi seca e os filmes foram calcinados diretamente a  $500^\circ\text{C}$  por 60 min. O tempo de fotodeposição otimizado do FeOOH sobre o  $\text{BiVO}_4$  foi 5 min.

Os dados apresentados na Figura 4.13 revelam que todas as amostras sintetizadas apresentaram-se cristalinas e com organização a longo alcance. Através da indexação dos padrões de difração do  $\text{BiVO}_4$  sintetizado com os da ficha cristalográfica JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) n° 83-1699<sup>102</sup>, constatou-se que a maioria dos picos indexados estão associados principalmente com os planos cristalográficos da estrutura cristalina scheelita monoclinica, sendo esta a fase cristalina desejada, por possuir atividade fotocatalítica na região do visível do espectro solar. O pico característico da fase tetragonal em  $24^\circ$  (JCPDS n° 83-1812)<sup>103</sup> não foi observado no difratograma do  $\text{BiVO}_4$ , Figura 4.14a, o que é um bom resultado, pois esta fase não apresenta boa

fotoatividade<sup>46</sup>. Desse modo, considera-se que a fase cristalográfica do BiVO<sub>4</sub> sintetizado é apenas scheelita monoclinica.

O êxito da obtenção da fase scheelita monoclinica do BiVO<sub>4</sub> deveu-se a temperatura de calcinação dos filmes, 500 °C. Na literatura reporta que a transição irreversível de zircônia tetragonal para scheelita monoclinica ocorre entre 350 a 400 °C<sup>104</sup>. Com base neste dado da literatura e o difratograma obtido, Figura 4.14a, pode-se constatar que o BiVO<sub>4</sub> sintetizado possuía devesas a fase cristalina scheelita monoclinica.

Em relação ao difratograma do filme de BiVO<sub>4</sub>/FeOOH, Figura 4.14b, não observou-se mudanças significativas dos padrões de difração. Há duas explicações para este resultado, o filme de FeOOH é um material amorfo, como relatado na literatura<sup>39</sup>, ou/e o filme é muito fino para que seja detectado pela técnica de difração.

#### **4.5. Estimativa do *band gap* por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis**

A caracterização óptica dos filmes de BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeOOH consistiu em estimar os valores de faixa energética de *band gap* (E<sub>g</sub>) dos materiais sintetizados através dos espectros de reflectância difusa. A partir dos espectros obtidos das amostras conseguiu-se calcular os valores de E<sub>g</sub> utilizando as Equações 4.11 e 4.12<sup>105</sup>.

$$\alpha = F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{e} \quad (\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Eqs. 4.11 e 4.12})$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção de radiação, F(R) é a função de Kubelka-Munk, R é a reflectância absoluta para um determinado valor de  $h\nu$ ,  $h$  é a constante de Planck ( $6,62608 \times 10^{-34}$  J s),  $\nu$  é a frequência de radiação e n indica o mecanismo existente de transição eletrônica entre as bandas de um semicondutor. Para n igual a 2 ou 2/3 significa uma transição direta permitida ou

direta proibida, respectivamente. Enquanto que os valores de  $n$  igual a  $1/2$  ou  $1/3$  indicam transição indireta permitida ou indireta proibida, respectivamente<sup>105</sup>.

A Figura 4.15 mostra o gráfico de  $(\alpha hv)^2$  em função de  $hv$ , conhecido também como gráfico de Tauc.

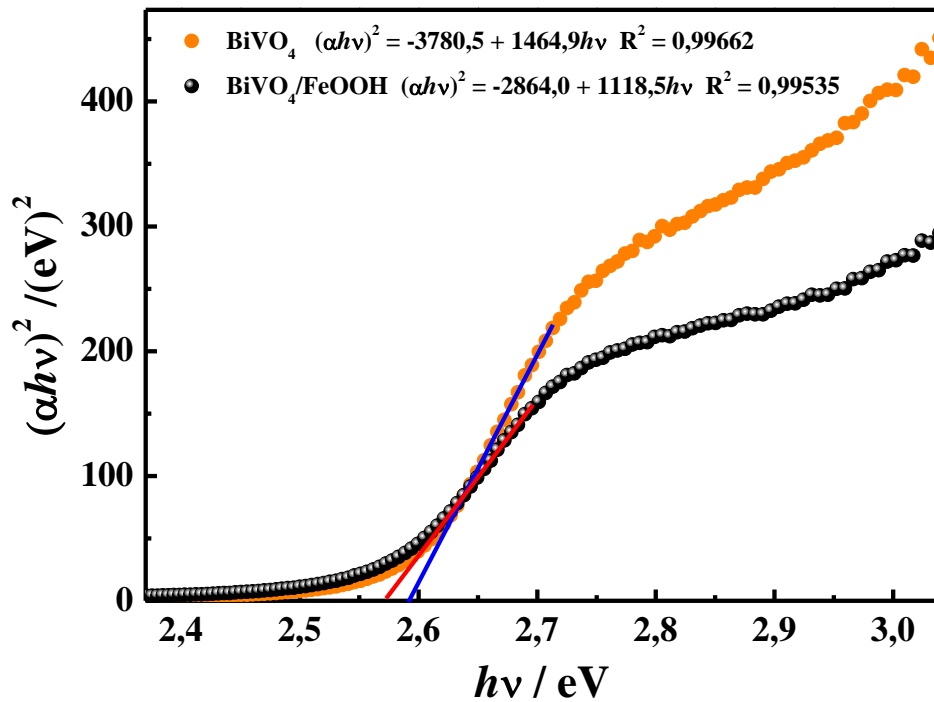


FIGURA 4.15 – Gráfico de Tauc para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos nas condições otimizadas de síntese. As variáveis de síntese otimizadas do  $\text{BiVO}_4$  são: mistura de PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1 para o preparo da suspensão contendo os reagentes precursores, filmes preparados por *spin coating*, cada camada não foi seca e os filmes foram calcinados diretamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. O tempo de fotodeposição otimizado do FeOOH sobre o  $\text{BiVO}_4$  foi 5 min.

A região linear das curvas apresentadas na Figura 4.15 obedece à função de Kubelka-Munk. Realizando a extrapolação desta porção linear, ou seja, para  $(\alpha hv)^2 = 0$ , obtém-se os valores estimados de  $E_g$ . A Tabela 4.4 apresenta os valores calculados para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ .

TABELA 4.4 – Estimativas dos valores de  $E_g$  para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ .

<b>Amostra</b>	<b><math>E_g</math> / eV</b>
$\text{BiVO}_4$	2,59
$\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$	2,56
<b>Tipo de transição</b>	<b>Direta e permitida</b>

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.4, nota-se que o valor estimado de  $E_g$  para o  $\text{BiVO}_4$  apresentou valor um pouco superior ao valor reportado na literatura, 2,4 eV<sup>106,107</sup>. No que se refere ao  $E_g$  deste material na presença de  $\text{FeOOH}$ , não foi observado variação significativa deste valor. Esperava-se redução no valor de  $E_g$  quando da presença deste material, pois na literatura reporta que o  $\text{FeOOH}$  é um semicondutor com  $E_g$  em torno de 2 eV; a baixa redução no valor de  $E_g$  na presença deste material confirma o que já se suspeitava, o  $\text{FeOOH}$  encontra-se presente em baixíssimas quantidades.

O tipo de transição eletrônica entre as bandas foi direta permitida. Sendo este o tipo de transição reportado na literatura para este material<sup>108</sup>. É altamente desejável a obtenção de um material semicondutor com um *band gap* direto em relação ao indireto, por exemplo, pois isto significa que a transferência dos elétrons da BV para a BC ocorre mais rapidamente enquanto que no *band gap* indireto isto é mais lenta em virtude da passagem dos elétrons por níveis energéticos intermediários.

#### **4.6. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura**

A caracterização morfológica dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  foi realizada por meio das análise das imagens de MEV. A Figura 4.16 mostra as micrografias de MEV para os filmes sintetizados.

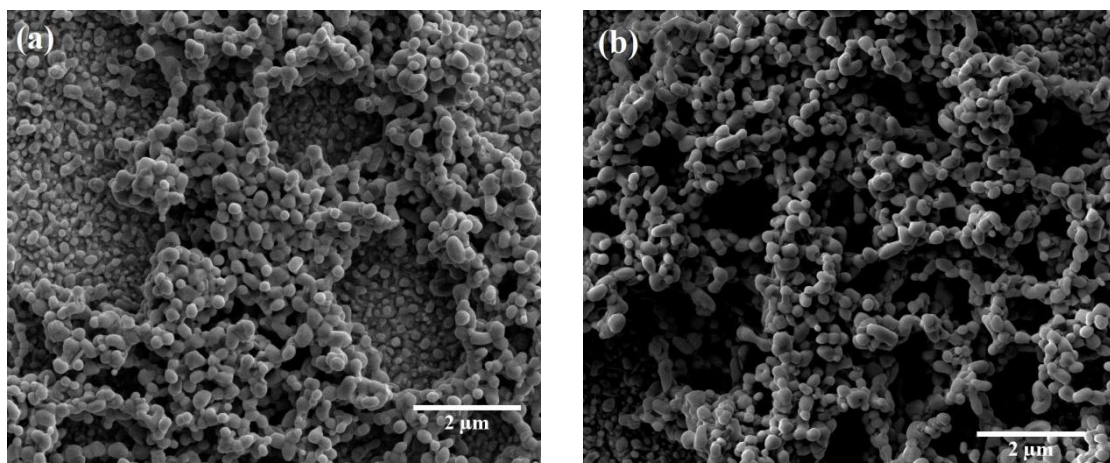


FIGURA 4.16 – Micrografias de MEV dos filmes de (a)  $\text{BiVO}_4$  e (b)  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos nas condições otimizadas de síntese. As variáveis de síntese otimizadas do  $\text{BiVO}_4$  são: mistura de PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1 para o preparo da suspensão contendo os reagentes precursores, filmes preparados por *spin coating*, cada camada não foi seca e os filmes foram calcinados diretamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. O tempo de fotodeposição otimizado do  $\text{FeOOH}$  sobre o  $\text{BiVO}_4$  foi 5 min. Imagens obtidas com aumento de 30.000 vezes.

A morfologia do filme de  $\text{BiVO}_4$  apresentada na Figura 4.16a foi discutida anteriormente, nota-se que há duas camadas sendo a inferior compacta e homogênea com grãos menores e a superior contendo aglomerados com grãos maiores com diâmetro médio de  $0,19\text{ }\mu\text{m}$ . Na presença do  $\text{FeOOH}$ , Figura 4.16b, não houve nenhuma mudança significativa na morfologia, o que indica que o filme depositado é bastante fino como discutido anteriormente.

#### **4.7. Determinação da composição por espectroscopia de energia dispersiva de raios X**

Uma análise semi-quantitativa da composição elementar dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  sintetizados foi obtida utilizando a técnica de EDX. Na Figura 4.17 são apresentados os espectros de EDX obtidos para a análise pontual das amostras.

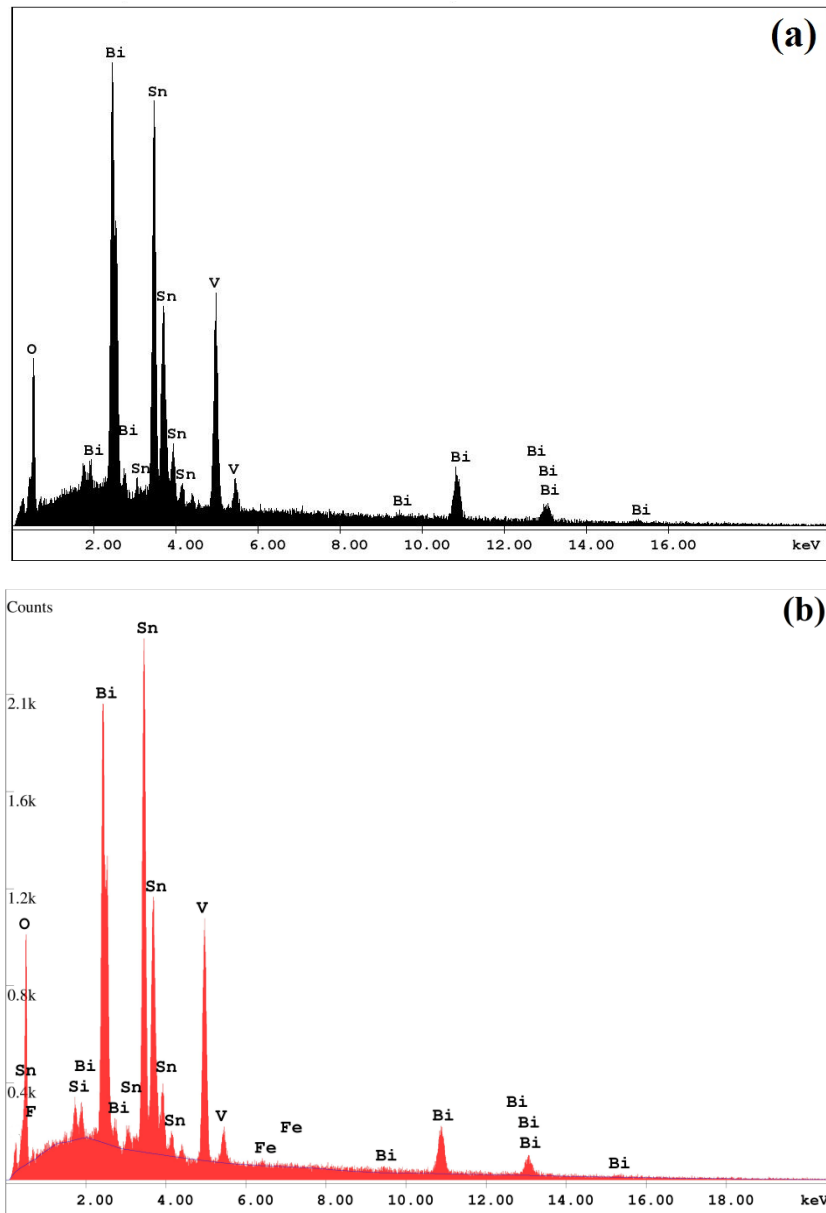


FIGURA 4.17 – Espectros de EDX dos filmes de (a)  $\text{BiVO}_4$  e (b)  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos nas condições otimizadas de síntese. As variáveis de síntese otimizadas do  $\text{BiVO}_4$  são: mistura de PEG 300 e EG na proporção volumétrica 1:1 para o preparo da suspensão contendo os reagentes precursores, filmes preparados por *spin coating*, cada camada não foi seca e os filmes foram calcinados diretamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. O tempo de fotodeposição otimizado do  $\text{FeOOH}$  sobre o  $\text{BiVO}_4$  foi 5 min.

Os espectros apresentados na Figura 4.17 mostram picos de maior intensidade referentes ao Bi e V que são alusivos ao  $\text{BiVO}_4$  e picos intensos de



estanho (Sn), referente ao substrato de FTO. Isto era esperado, uma vez que o feixe utilizado tem um poder de penetração em torno de 1  $\mu\text{m}$ , enquanto que a espessura do filme analisado era de 0,70  $\mu\text{m}$ . Na Figura 4.17b foi identificado um pico de intensidade muito baixa referente ao Fe.

A análise semi-quantitativa foi realizada obtendo-se os espectros em três pontos distintos dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ , visando ter um valor representativo do percentual atômico dos elementos presentes, os valores médios obtidos estão apresentados na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 – Percentual atômico médio obtidos por EDX para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ .

<b>Bi / % at/at</b>	<b>V / % at/at</b>	<b>O / % at/at</b>	<b>Fe / % at/at</b>	<b>Razão (Bi:V:O)</b>
11,0	10,7	67,1	-	1,0:1,0:6,3
13,3	17,9	68,9	0,1	1,0:1,4:5,2

Na Tabela 4.5 observa-se que a razão Bi:V foi de 1:1,0, sendo esta a relação estequiométrica esperada para um de  $\text{BiVO}_4$ .

A quantidade de Fe detectada pelo EDX foi muito baixa e está próximo do erro experimental, o que torna o dado não muito significativo para afirmar que de fato houve êxito na fotodeposição deste elemento. Desse modo, optou-se por usar a técnica de mapeamento por EDX que permite a determinar a distribuição dos elementos químicos na amostra gerando mapas composicionais dos elementos desejados. O mapeamento obtido para o filme de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  é apresentado na Figura 4.18.

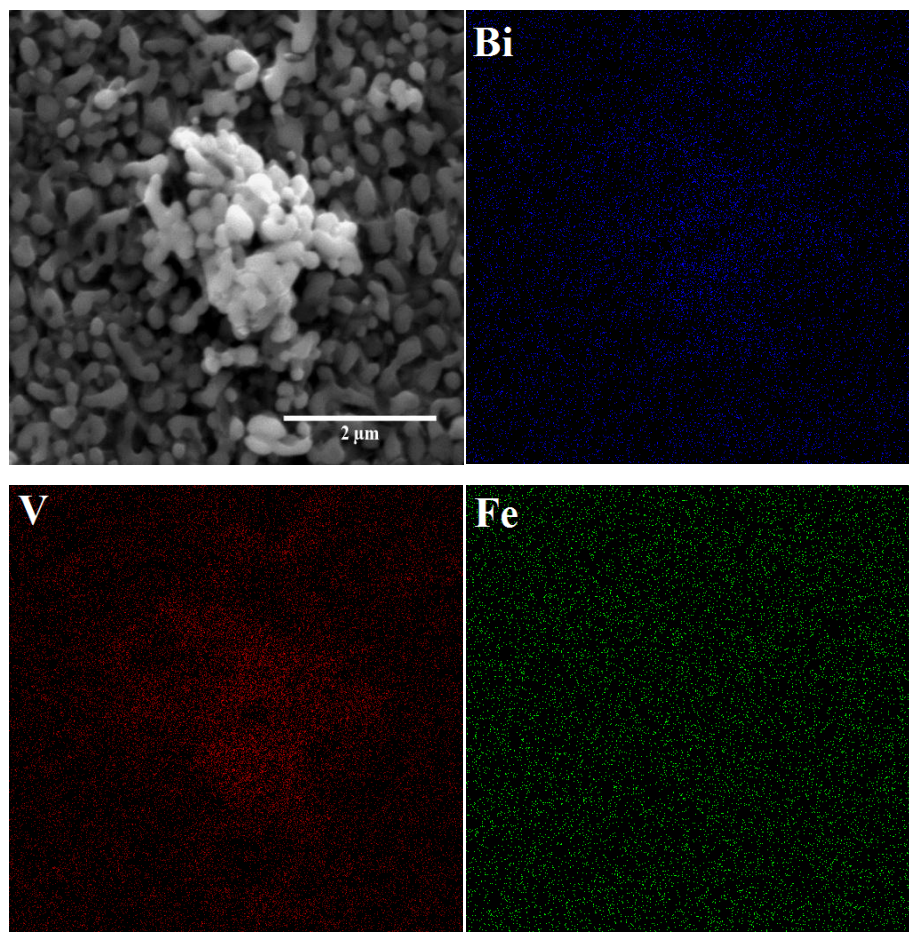


FIGURA 4.18 – Mapa composicional dos elementos Bi, V e Fe obtidos por EDX para o filme de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ . A micrografia do topo à esquerda foi obtida com aumento de 50.000 vezes.

Na Figura 4.18 pode-se observar que o elemento Fe está presente no filme e está homogeneamente distribuído por toda a extensão da amostra. Em relação aos elementos Bi e V, observa-se também que estão presentes por toda a amostra, sendo que há maior quantidade na região do aglomerado que é apresentado na micrografia, topo à esquerda, da Figura 4.18.

#### **4.8. Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica**

Com o objetivo de avaliar se ocorria alguma mudança nas propriedades elétricas como resistência a transferência de carga e capacitância

do filme de  $\text{BiVO}_4$ , quando modificado por  $\text{FeOOH}$ , foram feitas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica nos dois filmes. As condições experimentais deste estudo estão descritas na seção 3.4.5. Os espectros foram obtidos no claro e no escuro, tanto no potencial de circuito aberto (PCA) como polarizado a 0,71 V, em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ . Ressalta-se aqui que esta análise será apenas comparativa entre os filmes e os espectros não serão analisados de forma quantitativa, pois isto exigiria a proposta de um modelo de circuito equivalente apoiado em um modelo físico e no momento este estudo não faz parte do escopo deste trabalho dado à complexidade das possíveis reações nestes filmes. Estes experimentos, juntamente com outras condições de obtenção dos espectros, como presença de um par redox são propostas para um trabalho futuro. Na Figura 4.19 são apresentados os diagramas de Nyquist para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  em todas as condições experimentais utilizadas.

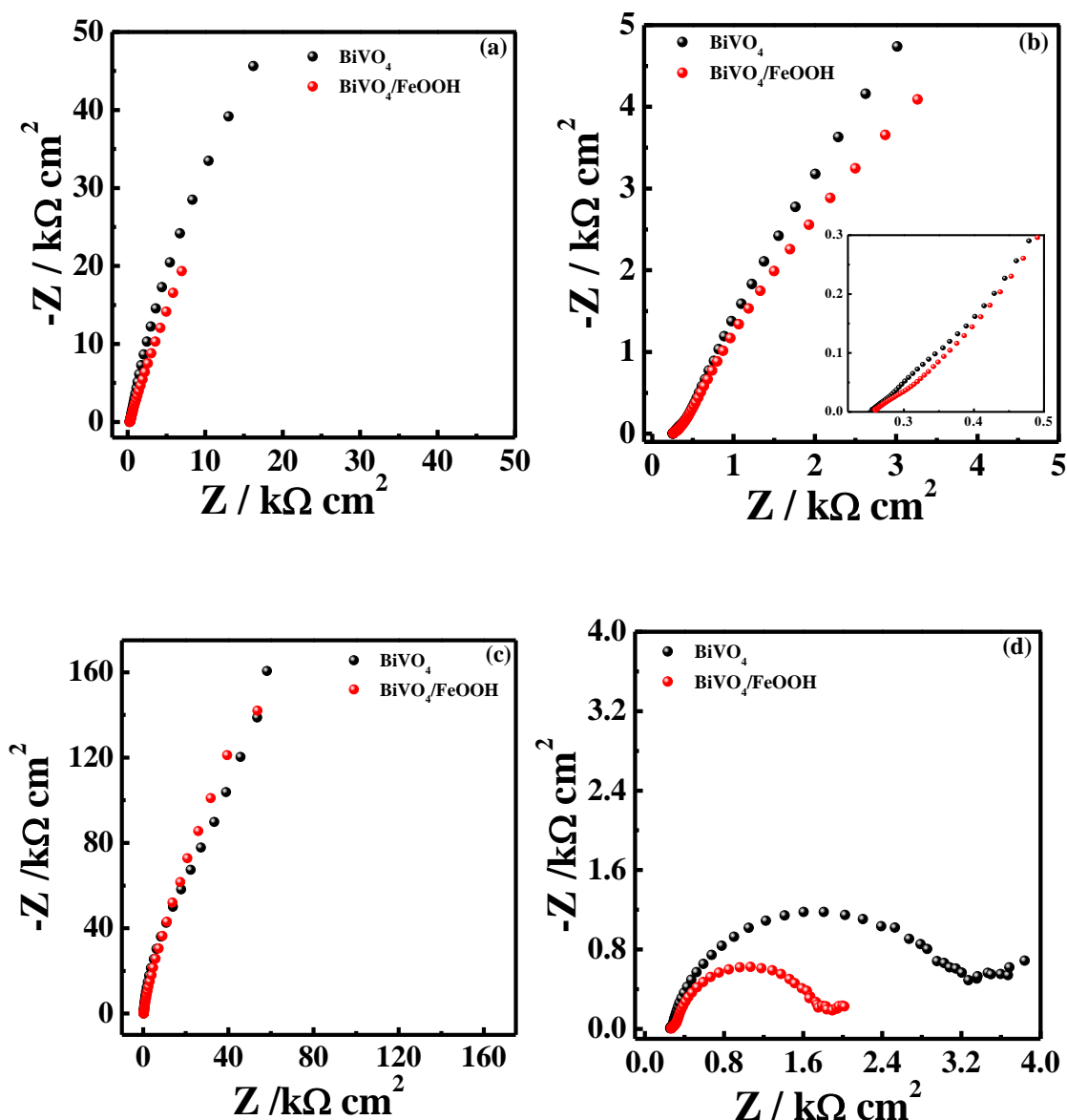


FIGURA 4.19 – Diagramas de Nyquist para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  no PCA (a) no escuro e (b) presença de luz ; e polarizado em 0,71 V (c) no escuro e (d) presença de luz em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e irradiância de 100  $\text{mW cm}^{-2}$ .

O diagrama apresentado na Figura 4.19a mostra que na ausência de luz e no PCA a interface fotoanodo/solução de ambos os filmes,  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ , comporta-se como um capacitor ideal, sendo os valores da impedância imaginária ligeiramente maior para o filme de  $\text{BiVO}_4$ . Esse comportamento indica que nessas condições não ocorre reação, apenas acúmulo de carga na interface, sendo este maior para o filme não modificado. Para o

mesmo potencial, mas na presença de luz, Figura 4.19b, há uma pequena mudança no espectro na região de alta frequência, mas ainda não é possível observar a definição do arco capacitivo. Este resultado seria devido o fato que na presença de luz o potencial onde se inicia a fotocorrente anódica é deslocado para potenciais mais negativos (ver resultados de varredura linear, Figura 4.12). Assim, mesmo no PCA pode haver, pela iluminação do eletrodo, a geração de alguns pares de elétrons-buracos e, portanto, ocorrer alguma reação de transferência de carga. Um comportamento similar aquele obtido no PCA foi observado para estes fotoanodos polarizados em 0,71 V no escuro, Figura 4.19c.

Para os eletrodos polarizados em 0,71 V e sob iluminação observou-se um comportamento bem distinto como pode ser visto na Figura 4.19d. Neste caso já se tem a definição de um arco indicando que existe a reação de transferência de carga e uma resistência a esta reação. Considerando que este arco fosse devido apenas a uma resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) na interface fotoanodo/solução o seu diâmetro poderia ser relacionado a esta resistência. Nesse caso, poder-se-ia inferir que a presença do FeOOH resulta numa redução da  $R_{tc}$  facilitando a reação de oxidação da água pela ação da luz, pois o valor de  $R_{tc}$  para o filme de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  iluminado é duas vezes menor do que a  $R_{tc}$  para o filme de  $\text{BiVO}_4$ .

#### **4.9. Avaliação da fotoestabilidade dos filmes por cronoamperometria**

A fotoestabilidade dos fotoanodos  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  foi avaliada polarizando os eletrodos em 0,71 V em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e acompanhada da variação da fotocorrente com o tempo. Os cronoamperogramas obtidos estão apresentados na Figura 4.20.

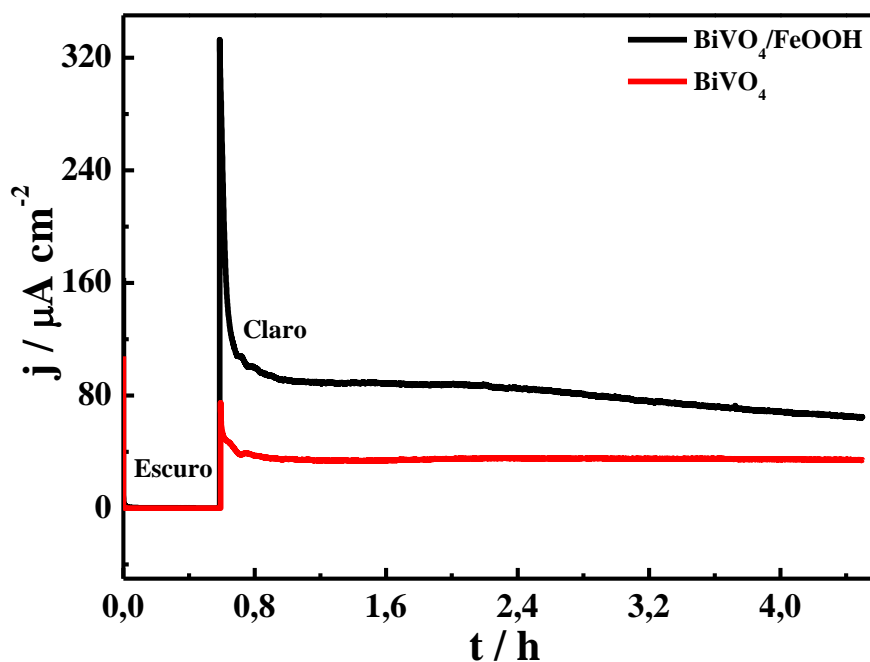


FIGURA 4.20 – Cronoamperogramas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  polarizados em 0,71 V, em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e iluminação com irradiância de 100  $\text{mW cm}^{-2}$ .

Os resultados da Figura 4.20 mostram que em tempos curtos, na presença de luz, para os dois tipos de filme, ocorre um aumento brusco de corrente resultante da transferência dos elétrons da água para os buracos fotogerados na banda de valência do  $\text{BiVO}_4$ . Esse aumento de corrente inicial é muito maior para o eletrodo de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  o que pode indicar que houve a geração de um maior número de buracos nesta superfície. Este fato ocorre porque, segundo o mecanismo discutido na Figura 1.7, neste potencial já ocorre a oxidação da água e consequente redução do  $\text{FeOOH}$  a  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Logo depois se observa um decaimento com posterior estabilização. O decaimento pode ser atribuído à recombinação do par elétron-buraco ou ao rearranjo da dupla camada elétrica<sup>85</sup>.

Outro fenômeno atribuído ao decaimento da fotocorrente ao longo do tempo é a fotocorrosão. Infelizmente não há ainda um conhecimento profundo do mecanismo deste fenômeno, mas acredita-se que ocorre um aumento da razão Bi/V na superfície do material, indicando assim uma

superfície rica em Bi. Relata-se também que o fenômeno de fotocorrosão ocorre em virtude do acúmulo de buracos na superfície do material<sup>39</sup>.

Com exceção dos instantes iniciais de iluminação, a fotocorrente proveniente do  $\text{BiVO}_4$  não apresentou variação ao longo do período de iluminação estudado. Isto indica que o material sintetizado apresentou-se fotoestável para faixa de tempo investigada. No entanto, o  $\text{FeOOH}$  fotodepositado sobre o  $\text{BiVO}_4$  não apresentou-se fotoestável. Observa-se que a fotocorrente tende a diminuir após 2 h de iluminação e ao final do experimento observou um decaimento de 29% no valor de fotocorrente para o eletrodo de  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ . Esse comportamento pode indicar que há uma possível dissolução do filme de  $\text{FeOOH}$  no meio.

#### **4.10. Efeito da presença do sulfito no desempenho fotoeletrocatalítico**

A etapa final deste trabalho consistiu em avaliar as propriedades fotoeletrocatalíticas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  no eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O pH do eletrólito contendo sulfito foi 9,2.

O sulfito é conhecido como espécies atrapadora de buracos, pois possui rápida cinética de oxidação em comparação com a água<sup>46</sup>. Além disso, o potencial padrão necessário para a oxidação desta espécie,  $0,73 \text{ V vs ERH}$ , é menor em relação ao da água,  $1,23 \text{ V vs ERH}$ . Em geral a presença do sulfito resulta no aumento dos valores de fotocorrentes e deslocamento do  $E_{on\ set}$  para valores menos positivos<sup>109</sup>.

Graças à rápida cinética de oxidação do sulfito, emprega-se esta espécie para avaliar a eficiência fotoeletrocatalítica do eletrodo semicondutor. Esta análise é baseada na diferença entre as curvas  $j \text{ vs } E$  obtida no meio de sulfato e sulfato contendo sulfito<sup>109</sup>. Além disso, esta espécie é utilizada para avaliar a existência do fenômeno de recombinação do par elétron-buraco na

superfície do material semicondutor. Acredita-se que este fenômeno existente na superfície ocorre em virtude do acúmulo de elétrons na superfície. Estes elétrons acumulados recombina-se com os buracos fotogerados no interior do semicondutor que migram para a superfície por difusão<sup>109</sup>. Além do fenômeno de recombinação que pode existir na superfície do semicondutor, estes materiais sofrem também de recombinação do par elétron-buraco no seu interior.

A Figura 4.21 mostra os voltamogramas lineares dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos na presença de luz e em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e na ausência e presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



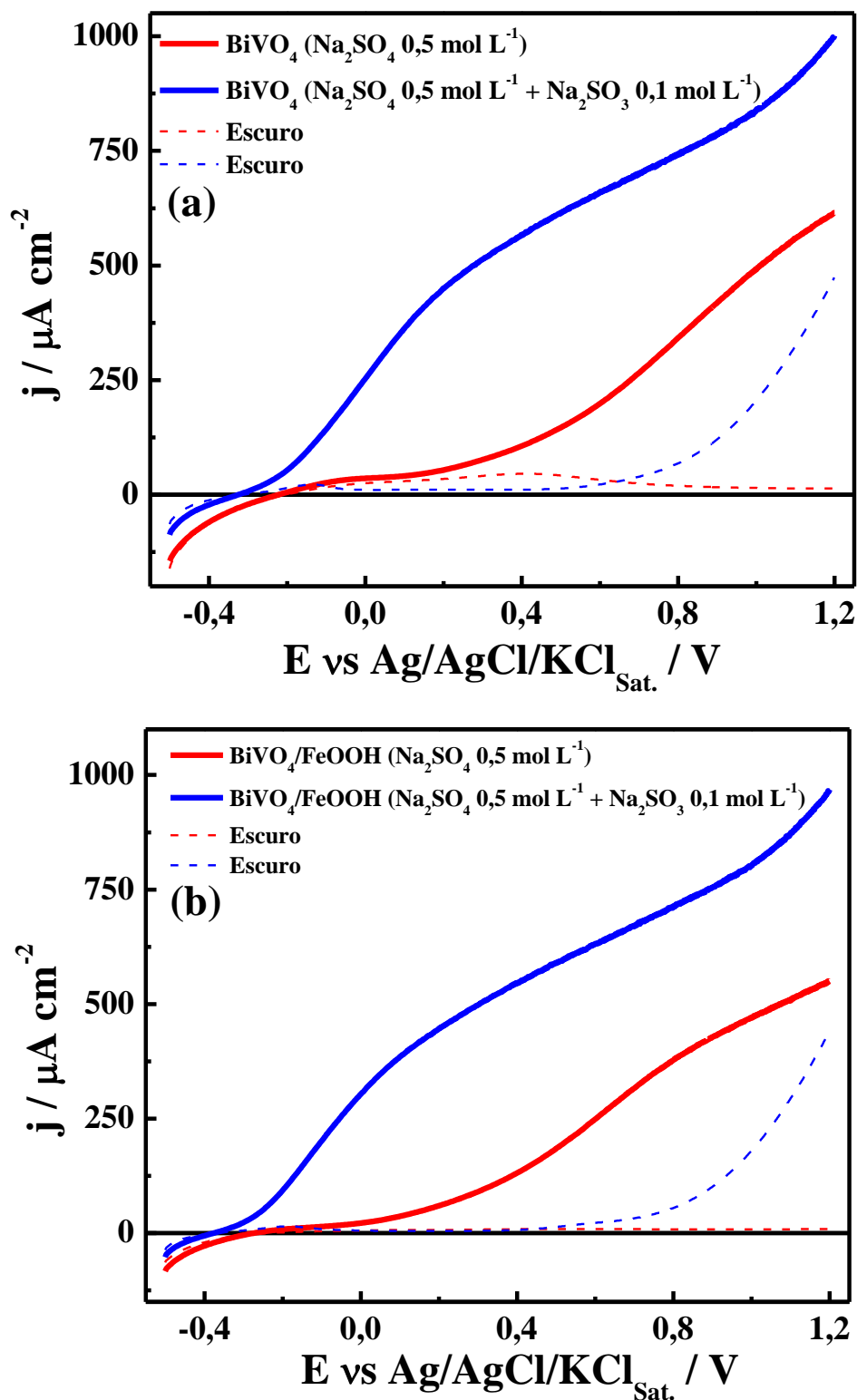


FIGURA 4.21 – Voltamogramas lineares dos filmes de (a)  $\text{BiVO}_4$  e (b)  $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$  obtidos na ausência e presença de iluminação com irradiância de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  e em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

As curvas de  $j$  vs  $E$  da Figura 4.21a mostram que para valores de potenciais maiores que o  $E_{on\ set}$ , os valores de densidade de fotocorrentes para o  $BiVO_4$  na presença de sulfito foram superiores comparados com a sua ausência. O motivo pelo qual as fotocorrentes foram menores na ausência de sulfito remete ao fenômeno de recombinação do par elétron-buraco existente na superfície do fotoanodo, como discutido anteriormente. Observa-se que na presença de sulfito resultou no deslocamento do  $E_{on\ set}$  para valores menos positivos, em torno de 0,41 V em relação a sua ausência.

As curvas para o  $BiVO_4/FeOOH$  obtidas na ausência e presença de sulfito, Figura 4.21b, mostram também que para potenciais maiores que o  $E_{on\ set}$ , as fotocorrentes na presença de sulfito foram superiores em relação a sua ausência. Esperava-se que os valores de fotocorrentes obtidos na ausência de sulfito fossem próximos ou iguais em comparação à presença desta espécie, pois a modificação dos filmes de  $BiVO_4$  com o  $FeOOH$  resultaram no aumento da fotocorrente, Figura 4.12. O maior valor de fotocorrente em meio de sulfito, Figura 4.21, sugere que a modificação do  $BiVO_4$  com o  $FeOOH$  não proporcionou que atingisse os valores máximos de fotocorrentes, além disso indica que ainda existe o fenômeno de recombinação na superfície do filme. Nota-se também que quando o sulfito estava presente houve deslocamento do  $E_{on\ set}$  para valores menos positivos, sendo este em torno de 0,28 V em relação à ausência desta espécie.

## 5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se afirmar que os objetivos propostos foram atendidos. Os filmes de  $\text{BiVO}_4$  foram preparados com espessura média de  $0,70 \mu\text{m}$  e sobre estes foram fotodepositado o  $\text{FeOOH}$ .

Com base no estudo de otimização do preparo dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ , a metodologia de síntese deste material a partir das variáveis otimizadas consistiu em utilizar a mistura PEG 300 e EG para o preparo da solução contendo os reagentes precursores. Os filmes foram preparados *por spin coating*, sendo que cada camada não foi seca. A temperatura de calcinação foi a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min. na ausência de rampa de aquecimento. Aos fotoanodos de  $\text{BiVO}_4$  obtidos nas melhores condições de síntese, foi fotodepositado o  $\text{FeOOH}$ . O tempo de fotodeposição otimizado foi 5 min.

Os ensaios fotoeletroquímicos mostraram que os fotoanodos de  $\text{BiVO}_4$  obtidos nas condições otimizadas apresentaram melhor desempenho fotoeletrocatalítico quando combinados com o  $\text{FeOOH}$ . Os valores de fotocorrentes aumentaram 2,5 vezes no potencial de  $0,71 \text{ V}$ . A presença do  $\text{FeOOH}$  resultou no deslocamento do  $E_{on\ set}$  para valores menos positivo.

O  $\text{BiVO}_4$  sintetizado apresentou a fase cristalina desejada, scheelita monoclínica, e o seu valor de *band gap* estimado foi próximo do valor reportado na literatura. Na presença de  $\text{FeOOH}$  não foi observado mudanças nos padrões de difração nem nos valores de *band gap*. Tudo levar a crer que isto ocorre em virtude da baixíssima quantidade de  $\text{FeOOH}$  presente.

As imagens de MEV mostraram que o filme sintetizado apresentou regiões de aglomerado e as partículas possuíam morfologia do tipo esferas. Na presença do ferro não foi observado mudanças de morfologia, indicando assim que a camada presente é bastante fina.

Os dados de EDX comprovaram a existência de ferro sobre o fotoanodo. Estes dados também mostraram que a estequiometria de Bi e V no filme de  $\text{BiVO}_4$  foi 1:1.

Com base nos diagramas de Nyquist, presume-se que a presença do  $\text{FeOOH}$  implica na redução da  $R_{tc}$ . Acredita-se que este material facilita a transferência dos buracos fotogerados para a interface fotoanodo/solução.

Os ensaios de fotoestabilidade mostraram que para o tempo de iluminação de 4 h, o fotoanodo apresentou-se fotoestável. No entanto, o mesmo não ocorreu quando da presença do  $\text{FeOOH}$ , observou decréscimo de fotocorrente após 2 h de iluminação e ao final do experimento notou um decaimento de 29% nos valores de fotocorrente.

O estudo da presença do sulfito mostrou que a fotocorrente obtida para o  $\text{BiVO}_4$  puro está abaixo do valor máximo que se pode obter para este material. O fotoanodo modificado com o  $\text{FeOOH}$  resultou em aumento nos valores de densidades de fotocorrente, porém ainda se encontra abaixo do valor máximo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DINCER, I. & ACAR, C. “Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability”. *Inter. J. Hydrogen Energ.*, **40**: 11094, 2015.
2. Why did fossil fuel become so popular?. Disponível em: <<https://www.mhi-global.com/discover/earth/issue/history/history.html>>. Acesso em: 18 out. 2015.
3. Global consumption of fossil fuels continues to increase. Disponível em: <<http://instituteeforenergyresearch.org/analysis/global-consumption-of-fossil-fuels-continues-to-increase/>>. Acesso em: 18 out. 2015.
4. KAMAT, P. V. “Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion”. *J. Phys. Chem. C*, **111**: 2834, 2007.
5. RAZYKOV, T. M.; FERKIDES, C. S.; MOREL, D.; STEFANAKOS, E.; ULLAL, H. S. & UPADHYAYA, H. M. “Solar photovoltaic electricity: current status and future prospects”. *Sol. Energy*, **85**: 1580, 2011.
6. Efeito estufa. Disponível em: <<http://www.suapesquisa.com/efeitoestufa>>. Acesso em: 26 out. 2015.
7. WEI, D. & AMARATUNGA, G. “Photoelectrochemical cell and its applications in optoelectronics”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2**: 897, 2007.
8. OSTERLOH, F. E. & PARKINSON, B. A. “Recent developments in solar water-splitting photocatalysis”. *MRS Bull.*, **36**: 17, 2011.
9. RIIS, T.; HAGEN, E. F.; VIE, P. J. S. e ULLEBERG, O. International Energy Agency. Hydrogen Production and Storage: R & D Priorities and Gaps. França: IEA Publications, 2006. p. 10.
10. SWART, J. W. Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações. Editora da Unicamp, 2008. p. 124-155.
11. COELHO, D. Utilização da Eletrodeposição em Regime de Subtensão na Dopagem de Filmes Semicondutores Eletrodepositados de Selênio. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - USP, 2014. Tese de doutorado, 151 p.
12. BERANEK, R. “(Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials”. *Advances in Physical Chemistry*, **2011**:1, 2011.

13. FINKLEA, H. O. *Semiconductor Electrodes*. Elsevier, 1988. p. 2-6.
14. PLESKOV, Y. V. e GUREVICH, Y. Y. *Semiconductor Photoelectrochemistry*. New York: Consultants Bureau, 1986. p. 235.
15. ŁUKASIAK, L. & JAKUBOWSKI, A. "History of semiconductors". *JTIT*, **1**: 3, 2010.
16. SALEH, B. E. A. e TEICH, M. C. *Fundamentals of Photonics*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991. cap. 17.
17. POCE-FATOU, J. A.; GIL, M. L. A.; ALCÁNTARA, R.; BOTELLA, C. & MARTÍN, J. "photochemical reactor for the study of kinetics and adsorption phenomena". *J. Chem. Educ.*, **81** (4): 537, 2004.
18. EMIN, S.; DE RESPINIS, M.; FANETTI, M.; SMITH, W.; VALANT, M. & DAM, B. "A simple route for preparation of textured WO<sub>3</sub> thin films from colloidal W nanoparticles and their photoelectrochemical water splitting properties" *Appl. Catal. B-Environ.*, **166-167**: 406, 2015.
19. ZHENG, D.; ZHANG, G. & WANG, X. "Integrating CdS quantum dots on hollow graphitic carbon nitride nanospheres for hydrogen evolution photocatalysis". *Appl. Catal. B-Environ.*, **179**: 479, 2015.
20. McDONALD, K. J. & CHOI, K. S. "Photodeposition of Co-based oxygen evolution catalysts on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes". *Chem. Mater.*, **23**: 1686, 2011.
21. SEABOLD, J. A. & CHOI, K. S. "Effect of a cobalt-based oxygen evolution catalyst on the stability and the selectivity of photo-oxidation reactions of a WO<sub>3</sub> photoanode". *Chem. Mater.*, **23**: 1105, 2011.
22. FUJISHIMA, A. & HONDA, K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, **238**: 37, 1972.
23. ZHAO, K.; WU, Z.; TANG, R. & JIANG, Y. "preparation of highly visible-light photocatalytic active N-doped TiO<sub>2</sub> microcuboids". *J. Korean Chem. Soc.*, **57** (4): 489, 2013.
24. YANG, G.; JIANG, Z.; SHI, H.; XIAO, T. & YAN, Z. "Preparation of highly visible-light active N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst". *J. Mater. Chem.*, **20**: 5301, 2010.
25. HIGASHIMOTO, S.; NISHI, T.; YASUKAWA, M.; AZUMA, M.; SAKATA, Y. & KOBAYASHI, H. "Photocatalysis of titanium dioxide

modified by catechol-type interfacial surface complexes (ISC) with different substituted groups". *J. Catal.*, **329**: 286, 2015.

26. FENG, C.; HUANG, X.; WANG, Y.; SUN, M. & LI, D. "Visible light photocatalytic behavior of manganese carbonate/titanium dioxide nanocomposites based on photoinduced interfacial charge transfer". *Mater. Lett.*, **155**: 23, 2015.

27. LI, Z. Q.; WANG, H.; ZI, L. Y.; ZHANG, J. J. & ZHANG, Y. S. "Preparation and photocatalytic performance of magnetic  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /graphene (RGO) composites under vis-light irradiation". *Ceram. Int.*, **41**: 10634, 2015.

28. KUDO, A.; UEDA, K.; KATO, H. & MIKAMI, I. "Photocatalytic  $\text{O}_2$  evolution under visible light irradiation on  $\text{BiVO}_4$  in aqueous  $\text{AgNO}_3$  solution". *Catal. Lett.*, **53**: 229, 1998.

29. TELPANDE, H. D. & PARWATE, D. V. "Stability testing of non-toxic bismuth vanadate according to pharmaceutical criteria". *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, **4**: 5350, 2015.

30. LI, H.; LIU, G. & DUAN, X. "Monoclinic  $\text{BiVO}_4$  with regular morphologies: hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties". *Mater. Chem. Phys.* **115**: 9, 2009.

31. CHEN, L.; ALARCÓN-LLADÓ, E.; HETTICK, M.; SHARP, I. D.; LIN, Y.; JAVEY, A. & AGER, J. W. "Reactive sputtering of bismuth vanadate photoanodes for solar water splitting". *J. Phys. Chem. C*, **117**: 21635, 2013.

32. KERR, A.; WALSH, J. A.; SPARKES, G. W. & HINCHEY, J. G. "Vanadium potential in newfoundland and labrador: a review and assessment". *Current Research, Report 13-1*: **137**, 2013.

33. GUERRA, W.; ALVES, F. E. & SILVA, K. C. C. "Elemento químico: bismuto". *Química Nova na Escola*, **33** (3): 193, 2011.

34. FAULKNER, E. B. e SCHWARTZ, R. J. *High Performance Pigments*. 2a ed. Wiley-Vch, 2009. p. 7-13.

35. LIU, M. & SUZUKI, Y. " $\text{BiVO}_4$  hollow nanoplates with improved photocatalytic water oxidation efficiency". *Curr. Nanosci.*, **11**: 499-, 2015.

36. ZHU, G.; HOJAMBERDIEV, M.; QUE, W. & LIU, P. "Hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of porous peanut-like  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ". *Ceram. Int.*, **39**: 9163, 2013.

37. ZHONG, M.; HISATOMI, T.; KUANG, Y.; ZHAO, J.; LIU, M.; IWASE, A.; JIA, Q.; NISHIYAMA, H.; MINEGISHI, T.; NAKABAYASHI, M.; SHIBATA, N.; NIISHIRO, R.; KATAYAMA, C.; SHIBANO, H.; KATAYAMA, M.; KUDO, A.; YAMADA, T. & DOMEN, K. "Surface modification of  $\text{CoO}_x$  loaded  $\text{BiVO}_4$  photoanodes with ultrathin p-type NiO layers for improved solar water oxidation". *J. Am. Chem. Soc.*, **137**: 5053, 2015.
38. CHANG, X.; WANG, T.; ZHANG, P.; ZHANG, J.; LI, A. & GONG, J. "Enhanced surface reaction kinetics and charge separation of p-n heterojunction  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$  photoanodes". *J. Am. Chem. Soc.*, **137**: 8356, 2015.
39. SEABOLD, J. A. & CHOI, K. S. "Efficient and stable photo-oxidation of water by a bismuth vanadate photoanode coupled with an iron oxyhydroxide oxygen evolution catalyst". *J. Am. Chem. Soc.*, **134**: 2186, 2012.
40. EISENBERG, D.; AHN, H. S. & BARD, A. J. "Enhanced photoelectrochemical water oxidation on bismuth vanadate by electrodeposition of amorphous titanium dioxide". *J. Am. Chem. Soc.*, **136**: 14011, 2014.
41. KIM, T. W. & CHOI, K. S. "Nanoporous  $\text{BiVO}_4$  photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting". *Science*, **343**: 990, 2014.
42. MISHRA, M. & CHUN, D. M. " $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  as a photocatalytic material: a review". *Appl. Catal. A-Gen.*, **498**: 126, 2015.
43. SINGH, T.; MÜLLER, R.; SINGH, J. & MATHUR, S. "Tailoring surface states in  $\text{WO}_3$  photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting". *Appl. Surf. Sci.*, **347**: 448, 2015.
44. GUO, X.; ZHU, J.; WEI, H.; LEE, S. T.; LI, Y. & TANG, J. "Facile approaching hierarchical CdS films as electrode toward photoelectrochemical water splitting". *Nanotechnology*, **26**: 1, 2015.
45. DOWNEY, E. F. One-Step Synthesis of Photoelectrochemically Active Vanadate Materials. Bath, 2014. cap. 1.
46. PARK, Y.; McDONALD, K. J. & CHOI, K. S. "Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation". *Chem. Soc. Rev.*, **42**: 2321, 2013.



47. CHOI, S. K.; CHOI, W. & PARK, H. "Solar water oxidation using nickel-borate coupled  $\text{BiVO}_4$  photoelectrodes". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**: 6499, 2013.
48. LUO, W.; LI, Z.; YU, T. & ZOU, Z. "Effects of surface electrochemical pretreatment on the photoelectrochemical performance of Mo-doped  $\text{BiVO}_4$ ". *J. Phy. Chem. C*, **116**: 5076, 2012.
49. PILLI, S. K.; FURTAK, T. E.; BROWN, L. D.; DEUTSCH, T. G.; TURNER, J. A. & HERRING, A. M. "Cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst modified Mo-doped  $\text{BiVO}_4$  photoelectrodes for solar water oxidation". *Energy Environ. Sci.*, **4**: 5028, 2011.
50. LUO, W.; WANG, Z.; WAN, L.; LI, Z.; YU, T. & ZOU, Z. "Synthesis, growth mechanism and photoelectrochemical properties of  $\text{BiVO}_4$  microcrystal electrodes". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**: 1, 2010.
51. NEVES, M. C.; LEHOCKY, M.; SOARES, R.; LAPCIK, Jr. L. & TRINDADE, T. "Chemical bath deposition of cerium doped  $\text{BiVO}_4$ ". *Dyes Pigments*, **59**: 181, 2003.
52. BRACK, P.; SAGU, J. S.; PEIRIS, T. A. N.; MCINNES, A.; SENILI, M.; WIJAYANTHA, K. G. U.; MARKEN, F. & SELLI, E. "Aerosol-assisted CVD of bismuth vanadate thin films and their photoelectrochemical properties". *Chem. Vap. Deposition*, **21**: 41, 2015.
53. BARRECA, D.; DEPERO, L. E.; NOTO, V. D.; RIZZI, G. A.; SANGALETTI, L. & TONDELLO, E. "Thin films of bismuth vanadates with modifiable conduction properties". *Chem. Mater.*, **11** (2): 255, 1999.
54. CHO, S. K.; PARK, H. S.; LEE, H. C.; NAM, K. M. & BARD, A. J. "Metal doping of  $\text{BiVO}_4$  by composite electrodeposition with improved photoelectrochemical water oxidation". *J. Phys. Chem. C*, **117**: 23048, 2013.
55. GARCÍA-PÉREZ, U. M.; SEPÚLVEDA-GUZMÁN, S.; CRUZ, A. M. L. & PERAL, J. "Selective synthesis of monoclinic bismuth vanadate powders by surfactant-assisted co-precipitation method: study of their electrochemical and photocatalytic properties". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**: 9622, 2012.
56. RAVIDHAS, C.; JOSEPHINE, A. J.; SUDHAGAR, P.; DEVADOSS, A.; TERASHIMA, C.; NAKATA, K.; FUJISHIMA, A.; RAJ, A. M. E. & SANJEEVIRAJA, C. "Facile synthesis of nanostructured monoclinic bismuth vanadate by a co-precipitation method: structural, optical and photocatalytic properties". *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **30**: 343, 2015.

57. GUO, F.; SHI, W.; LIN, X. & CHE, G. "Hydrothermal synthesis of graphitic carbon nitride-BiVO<sub>4</sub> composites with enhanced visible light photocatalytic activities and the mechanism study". *J. Phys. Chem. Solids*, **75**: 1217, 2014.
58. LEI, B. X.; ZHANG, P.; WANG, S. N.; LI, Y.; HUANG, G. L. & SUN, Z. F. "Additive-free hydrothermal synthesis of novel bismuth vanadium oxide dendritic structures as highly efficient visible-light photocatalysts". *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **30**: 429, 2015.
59. MASCARO, L. H.; POCKETT, A.; MITCHELS, J. M.; PETER, L. M.; CAMERON, P. J.; CELORRIO, V.; FERMIN, D. J.; SAGU, J. S.; WIJAYANTHA, K. G. U.; KOCIOK-KÖHN, G. & MARKEN, F. "One-step preparation of the BiVO<sub>4</sub> film photoelectrode". *J. Solid State Electroche.*, **19**: 31, 2014.
60. RULLENS, F.; LASCHEWSKY, A. & DEVILLERS, M. "Bulk and thin films of bismuth vanadates prepared from hybrid materials made from an organic polymer and inorganic salts". *Chem. Mater.*, **18**: 771, 2006.
61. MA, Y.; PENDLEBURY, S. R.; REYNAL, A.; FORMAL, F. L. & DURRANT, J. R. "Dynamics of photogenerated holes in undoped BiVO<sub>4</sub> photoanodes for solar water oxidation". *Chem. Sci.*, **5**: 2964, 2014.
62. CHEN, Y. S.; MANSER, J. S. & KAMAT, P. V. "All solution-processed lead halide perovskite-BiVO<sub>4</sub> tandem assembly for photolytic solar fuels production". *J. Am. Chem. Soc.*, **137**: 974, 2015.
63. SILVA, M. R.; LUCILHA, A. C.; AFONSO, R.; ANTONIA, L. H. D. & SCALVI, L. V. D. A. "Photoelectrochemical properties of FTO/m-BiVO<sub>4</sub> electrode in different electrolytes solutions under visible light irradiation". *Ionics*, **20**: 105, 2014.
64. LIU, X.; LIU, Y.; SU, J.; LI, M. & GUO, L. "Facile preparation of BiVO<sub>4</sub> nanoparticles film by electrostatic spray pyrolysis for electrochemical water splitting". *Int. J. Hydrogen Energ.*, **40**: 12964, 2015.
65. AFONSO, R.; SERAFIM, J. A.; LUCILHA, A. C.; SILVA, M. R.; LEPRE, L. F.; ANDO, R. A. & ANTONIA, L. H. D. "Photoelectroactivity of bismuth vanadate prepared by combustion synthesis: effect of different fuels and surfactants". *J. Braz. Chem. Soc.*, **25** (4): 726, 2014.
66. WANG, X.; LIU, H. & WAN, X. "Surfactant-assisted hydrothermal preparation of monoclinic bismuth vanadate microspheres and visible-light-driven photocatalytic activity". *Micro Nano Lett.*, **8** (11): 822, 2013.

67. JIANG, H.; DAI, H.; MENG, X.; ZHANG, L.; DENG, J.; LIU, Y. & AU, C. T. "Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for methyl orange degradation". *J. Environ. Sci.*, **24** (3): 449, 2012.
68. LU, Y.; SHANG, H.; SHI, F.; CHAO, C.; ZHANG, X. & ZHANG, B. "Preparation and efficient visible light-induced photocatalytic activity of m-BiVO<sub>4</sub> with different morphologies". *J. Phys. Chem. Solids*, **85**: 44, 2015.
69. EDA, S. I.; FUJISHIMA, M. & TADA, H. "Low temperature-synthesis of BiVO<sub>4</sub> nanorods using polyethylene glycol as a soft template and the visible-light-activity for copper acetylacetonate decomposition". *Appl. Catal. B-Environ.*, **125**: 288, 2012.
70. SHANG, M.; WANG, W.; ZHOU, L.; SUN, S. & YIN, W. "Nanosized BiVO<sub>4</sub> with high visible-light-induced photocatalytic activity: ultrasonic-assisted synthesis and protective effect of surfactant". *J. Hazard Materials*, **172**: 338, 2009.
71. HERNÁNDEZ, S.; THALLURI, S. M.; SACCO, A.; BENSAID, S.; SARACCO, G. & RUSSO, N. "Photo-catalytic activity of BiVO<sub>4</sub> thin-film electrodes for solar-driven water splitting". *Appl. Catal. A-Gen.*, **504**: 266, 2015.
72. SINCLAIR, T. S.; HUNTER, B. M.; WINKLER, J. R.; GRAY, H. B. & MÜLLER, A. M. "Factors affecting bismuth vanadate photoelectrochemical performance". *Mater. Horiz.* **2**: 330, 2015.
73. YOON, H.; MALI, M. G.; CHOI, J. Y.; KIM, M. W.; CHOI, S. K.; PARK, H.; AL-DEYAB S. S.; SWIHART, M. T.; YARIN, A. L. & YOON, S. S. "Nanotextured pillars of electrosprayed bismuth vanadate for efficient photoelectrochemical water splitting". *Langmuir*, **31**: 3727, 2015.
74. YIN, W.; WANG, W.; SHANG, M.; ZHOU, L.; SUN, S. & WANG, L. "BiVO<sub>4</sub> hollow nanosphere: anchoring synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis". *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009 (29-30): 4379, 2009.
75. GRIGIONI, I.; STAMPLECOSKIE, K. G.; SELLI, E. & KAMAT, P. V. "Dynamics of photogenerated charge carriers in WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction photoanodes". *J. Phys. Chem. C*, **119**: 20792, 2015.
76. SU, J.; GUO, L.; BAO, N. & GRIMES, C. A. "Nanostructured WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting". *Nano Lett.*, **11**: 1928, 2011.

77. ZALFANI, M.; MAHDOUANI, M.; BOURGUIGA, R. & SU, B. L. "Experimental and theoretical study of optical properties and quantum size phenomena in the  $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$  nanostructures". *Superlattice. Microst.*, **83**: 730, 2015.
78. YIN, J.; HUANG, S.; JIAN, Z.; WANG, Z. & ZHANG, Y. "Fabrication of heterojunction  $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$  composites having enhanced visible light photocatalytic activity". *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **34**: 198, 2015.
79. CAI, P.; ZHOU, S. M.; MA, D. K.; LIU, S. N.; CHEN, W. & HUANG, S. M. " $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -modified porous  $\text{BiVO}_4$  nanoplates with enhanced photocatalytic activity". *Nano-Micro Lett.*, 7 (2): 183, 2015.
80. SAITO, R.; MISEKI, Y. & SAYAMA, K. "Photoanode characteristics of multi-layer composite  $\text{BiVO}_4$  thin film in a concentrated carbonate electrolyte solution for water splitting". *J. Photoch. Photobio. A*, **258**: 51, 2013.
81. LI, J.; CUI, M.; GUO, Z.; LIU, Z. & ZHU, Z. "Preparation of p-n junction  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_2\text{O}$  heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity". *Mater. Lett.*, **151**: 75, 2015.
82. SHAN, L.; LIU, H. & WANG, G. "Preparation of tungsten-doped  $\text{BiVO}_4$  and enhanced photocatalytic activity". *J. Nanopart. Res.*, **17**: 1, 2015.
83. PARK, Y.; KANG, D. & CHOI, K. S. "Marked enhancement in electron-hole separation achieved in the low bias region using electrochemically prepared Mo-doped  $\text{BiVO}_4$  photoanodes". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**: 1238, 2014.
84. WANG, D.; LI, R.; ZHU, J.; SHI, J.; HAN, J.; ZONG, X. & LI, C. "Photocatalytic water oxidation on  $\text{BiVO}_4$  with the electrocatalyst as an oxidation cocatalyst: essential relations between electrocatalyst and photocatalyst". *J. Phys. Chem. C*, **116**: 5082, 2012.
85. ABDI, F. F. & KROL, R. V. D. "Nature and light dependence of bulk recombination in Co-Pi-catalyzed  $\text{BiVO}_4$  photoanodes". *J. Phys. Chem. C*, **116**: 9398, 2012.
86. DE CARVALHO, V. A. N. Estudo Fotoeletroquímico de Filmes Finos Nanoestruturados de Óxidos Metálicos: Aplicação na Fotooxidação da Água. Santo André, Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Materiais Avançados-UFABC, 2011. Dissertação de mestrado, 64 p.
87. CHOWDHURY, M.; NTIRIBINYANGE, M.; NYAMAYARO, K. & FESTER, V. "Photocatalytic activities of ultra-small  $\beta\text{-FeOOH}$  and  $\text{TiO}_2$

heterojunction structure under simulated solar irradiation". *Mater. Res. Bull.*, **68**: 133, 2015.

88. ANTONY, H.; LEGRAND, L.; MARÉCHAL, L.; PERRIN, S.; DILLMANN, Ph. & CHAUSSÉ, A. "Study of lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25 °C". *Electrochim. Acta*, **51**: 745, 2005.

89. OPUTU, O.; CHOWDHURY, M.; NYAMAYARO, K.; CUMMINGS, F.; FESTER, V. & FATOKI, O. "A novel  $\beta$ -FeOOH/NiO composite material as a potential catalyst for catalytic ozonation degradation of 4-chlorophenol". *RSC Adv.*, **5**: 59513, 2015.

90. McDONALD, K. & CHOI, K. S. "A new electrochemical synthesis route for a BiOI electrode and its conversion to highly efficient porous BiVO<sub>4</sub> photoanode for solar water oxidation". *Energy Environ. Sci.*, **5**: 8553, 2012.

91. CHEN, L.; TOMA, F. M.; COOPER, J. K.; LYON, A.; LIN, Y.; SHARP, I. D. & AGER, J. W. "Mo-doped BiVO<sub>4</sub> photoanodes synthesized by reactive sputtering". *ChemSusChem*, **8**: 1066, 2015.

92. PIHOSH, Y.; TURKEVYCH, I.; MAWATARI, K.; UEMURA, J.; KAZOE, Y.; KOSAR, S.; MAKITA, K.; SUGAYA, T.; MATSUI, T.; FUJITA, D.; TOSA, M.; KONDO, M. & KITAMORI, T. "Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> nanorods with ultimate water splitting efficiency". *Sci. Rep.*, **5**: 1, 2015.

93. FILHO, E. R. P. Planejamento Fatorial em Química: Maximizando a Obtenção de Resultados. Edufscar, 2015. p. 11.

94. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 4a ed. Bookman, 2010. p. 99-129.

95. HAIYAN, J.; HONGXING, D.; XUE, M.; LEI, Z.; JIGUANG, D. & KEMENG, J. "Morphology-dependent photocatalytic performance of monoclinic BiVO<sub>4</sub> for methyl orange degradation under visible-light irradiation". *Chinese J. Catal.*, **32**: 939, 2011.

96. SHANG, M.; WANG, W.; ZHOU, L.; SUN, S. & YIN, W. "Nanosized BiVO<sub>4</sub> with high visible-light-induced photocatalytic activity: ultrasonic-assisted synthesis and protective effect of surfactant". *J. Hazard. Mater.*, **172**: 338, 2009.

97. MORRISON, S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. Plenum Press, 1980. p. 8-11.
98. ABDI, F. F.; FIRET, N. & KROL, R. V. D. "Efficient  $\text{BiVO}_4$  thin film photoanodes modified with cobalt phosphate catalyst and W-doping". *ChemCatChem*, **5**: 490, 2013
99. GONCALVES, R. H. & LEITE, E. R. "Nanostructural characterization of mesoporous hematite thin film photoanode used for water splitting". *J. Mater. Res.*, **29** (1): 47, 2014.
100. HEMISSI, M.; AMARDJIA-ADNANI, H.; PLENET, J. C.; CANUT, B. & PELLETIER, J. M. "Influence of annealing time on structural and electrical properties of Sb doped  $\text{SnO}_2$  films". *Revue des Energies Renouvelables*, **10** (2): 273, 2007.
101. AL-ASSIRI, M. S. & EL-DESOKY, M. M. "Grain-size effects on the structural, electrical properties and ferroelectric behaviour of barium titanate-based glass-ceramic nano-composite". *J. Mater. Sci.-Mater. El.*, **24**: 784, 2013.
102. SLEIGHT, A. W.; CHEN, H. Y. & FERRETTI, A. "Crystal growth and structure of  $\text{BiVO}_4$ ". *Mater. Res. Bull.*, **14**: 1571, 1979.
103. DREYER, G. & TILLMANN, E. "Dreyerite, natural, tetragonal bismuth vanadate from Hirschhorn, Pfalz". *N. J. Miner. Mon.*, 151-154, 1981.
104. BHATTACHARYA, A. K.; MALLICK, K. K. & HARTRIDGE, A. "Phase transition in  $\text{BiVO}_4$ ". *Mater. Lett.*, **30**: 7, 1997.
105. LUCAS, F. W. S.; LIMA, A. R. F. & MASCARO, L. H. "Glycerol as additive in copper indium gallium diselenide electrodeposition: morphological, structural and electronic effect". *RSC Advances*, **5**: 18295, 2015.
106. WANG, X.; LIU, H.; WANG, J.; CHANG, L.; SONG, N.; YAN, Z. & WAN, X. "Additive-free solvothermal preparation, characterization, and photocatalytic activity of 3D butterfly-like  $\text{BiVO}_4$ ". *Res. Chem. Intermediat.*, **41**: 2465, 2015.
107. ZHANG, X.; DU, L.; WANG, H.; DONG, X.; ZHANG, X.; MA, C. & MA, H. "Highly ordered mesoporous  $\text{BiVO}_4$ : controllable ordering degree and superphotocatalytic ability under visible light". *Micropor. Mesopor. Mat.*, **173**: 175, 2013.

108. WANG, G.; LING, Y.; LU, X.; QIAN, F.; TONG, Y.; ZHANG, J. Z.; LORDI, V.; LEAO, C. R. & LI, Y. "Computational and photoelectrochemical study of hydrogenated bismuth vanadate". *J. Phys. Chem. C*, **117**: 10957, 2013.
109. KIM, J. H.; JANG, J. W.; KANG, H. J.; MAGESH, G.; KIM, J. Y.; KIM, J. H.; LEE, J. & LEE, J. S. "Palladium oxide as a novel oxygen evolution catalyst on BiVO<sub>4</sub> photoanode for photoelectrochemical water splitting". *J. Catal.*, **317**: 126, 2014.