

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

**ANDRESSA DOS SANTOS CORRÊA**

**Desenvolvimento de heterojunções  $n\text{-BiVO}_4/p\text{-FeMO}_x$  ( $M = \text{Ni, Co e Mn}$ )  
por pulverização catódica: elucidação da estrutura eletrônica e alinhamento  
interfacial de bandas na fotoeletrolise da água**

São Carlos

2022



ANDRESSA DOS SANTOS CORRÊA

**Desenvolvimento de heterojunções  $n\text{-BiVO}_4/p\text{-FeMO}_x$  (M = Ni, Co e Mn)  
por pulverização catódica: elucidação da estrutura eletrônica e alinhamento  
interfacial de bandas na fotoeletrólise da água**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada  
Opção: Física Biomolecular

Orientador: Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Corrêa, Andressa dos Santos

Desenvolvimento de heterojunções n-BiVO<sub>4</sub>/p-FeMO<sub>x</sub> (M = Ni, Co e Mn) por pulverização catódica: elucidação da estrutura eletrônica e alinhamento interfacial de bandas na fotoeletrolise da água / Andressa dos Santos Corrêa; orientador Renato Vitalino Gonçalves - versão corrigida -- São Carlos, 2022.

175 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada Biomolecular) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2022.

1. Aplicações fotoeletroquímicas. 2. Pulverização catódica RF. 3. Heterojunções p-n. 4. Estrutura eletrônica. 5. Alinhamento interfacial de bandas. I. Gonçalves, Renato Vitalino, orient. II. Título.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves pela orientação e direcionamento durante o meu período de permanência no grupo de pesquisa.

Agradeço ao Lucas Gabriel e Washington Santa Rosa, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. De forma especial pela dedicação e esforços sem os quais eu não teria conseguido finalizar a tese no período necessário. Em especial à amizade e suporte durante esse período.

Agradeço também à Heloisa Ciol por ter sido minha primeira orientadora no IFSC e pela parceria mesmo após minha mudança de grupo de pesquisa.

Agradeço também aos demais colegas de grupo NaCA e LAPNano, principalmente ao Gustavo Andrade, Gustavo Henrique, Ana Maria e Angélica, pela amizade e apoio neste período de doutorado.

Agradeço também aos meus pais e aos amigos de fora da USP que colaboraram para o desenvolvimento desse trabalho, me apoiando principalmente no aspecto emocional, mesmo à distância nesse período de pandemia. Principalmente à Tamires, Juari, Stefan, Grazy, Ariel e Natália.

Agradecemos o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, 2017/18716-3) e ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelo sistema INTERCOVAMEX H2 Sputtering.

Agradeço também aos funcionários do IFSC, da biblioteca pela colaboração nesses anos, principalmente à Maria Neusa da biblioteca pelo esclarecimento de dúvidas importantes sobre estruturação da tese, ao Ricardo da secretaria da pós-graduação, por sempre ser solícito e esclarecer dúvidas com rapidez e precisão. E também à secretária do nosso grupo, Érica, pela gentileza e dedicação ao longo desses anos. Também ao Geraldo e à Inês, técnicos do grupo, pela colaboração durante esse período da mesma forma.

Agradeço a Deus pela vida e pelas pessoas que colaboraram com esse trabalho.

“I chose and my world was shaken. So what? The choice may have been mistaken; the choosing was not. You have to move on.”.

**Stephen Sondheim**



## RESUMO

CORRÊA, A. S. **Desenvolvimento de heterojunções  $n\text{-BiVO}_4/p\text{-FeMO}_x$  (M = Ni, Co e Mn) por pulverização catódica:** elucidação da estrutura eletrônica e alinhamento interfacial de bandas na fotoeletrolise da água. 2022. 175p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

A fotoeletrolise da água, mediada por luz e materiais semicondutores, é considerada uma estratégia viável para a conversão da energia solar em hidrogênio verde ( $\text{H}_2$ ), provendo uma possível alternativa ao uso de combustíveis fósseis. Atualmente, o maior desafio das pesquisas fotoeletroquímicas consiste no desenvolvimento de fotoanodos eficientes para a evolução de oxigênio, sendo considerada o maior desafio na reação total de divisão da água. O  $\text{BiVO}_4$  é considerado um dos materiais semicondutores mais promissores para a fotoeletrolise da água, em virtude das suas bandas de energias adequadas, estabilidade química e não-toxicidade. Todavia, sabe-se que o material  $\text{BiVO}_4$  necessita de modificações superficiais para suprimir a intrínseca lenta cinética de oxidação de água e forte recombinação interfacial de cargas. Nesse contexto, os óxidos amorfos bimetálicos emergem como cocatalisadores eficientes para acelerar a cinética de oxidação da água e induzem favoráveis heterojunções  $p\text{-}n$  na superfície do  $\text{BiVO}_4$ . No presente trabalho, a técnica de pulverização catódica foi empregada para depositar filmes de  $n\text{-BiVO}_4$ , e em seguida, para modificá-los superficialmente com os óxidos bimetálicos  $p\text{-FeMO}_x$  (M = Co, Ni, Mn). Todos os fotoanodos baseados em  $\text{BiVO}_4$  foram investigados através de caracterizações estruturais, eletrônicas, ópticas e fotoeletroquímicas. Para obter a performance máxima dos fotoanodos nas reações de oxidação da água, todas as medidas fotoeletroquímicas foram conduzidas com o agente de sacrifício  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Os resultados mostram que o filme puro de  $\text{BiVO}_4$  apresenta grande número de defeitos estruturais, constituídos por vacâncias de oxigênio e defasagem V/Bi, que afetaram negativamente a performance fotoeletroquímica correspondente. Por outro lado, em virtude do efeito cocatalisador e formação da heterojunção  $p\text{-}n$ , todos os filmes  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  apresentaram maior performance fotoeletroquímica. Dentre os fotoanodos heteroestruturados, o filme  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$  exibiu a maior densidade de fotocorrente ( $1,99 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs. RHE}$ ) e estabilidade química, sugerindo que a introdução de sítios de Mn em cocatalisadores à base de Fe emergem como novos materiais promissores para aplicações fotoeletroquímicas. Nesse trabalho, utilizaram-se técnicas teóricas e experimentais para investigar o alinhamento de bandas interfacial e propriedades de transporte de carga das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ . Os resultados mostram que o alinhamento “direto” (mais comum de se encontrar na literatura) das bandas de energia individuais dos semicondutores, tanto antes quanto depois do equilíbrio, resultam em barreiras de potencial significativas para as cargas fotogeradas, que teoricamente reduzem a performance fotoeletroquímica dos fotoanodos  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ . Esse resultado incoerente se deve a hipótese que a diferença entre as afinidades eletrônicas é uma constante nos modelos utilizados, sugerindo que as informações dos filmes heteroestruturados são imprescindíveis para capturar os efeitos interfaciais que emergem na interface  $n\text{-}p$ . Por conseguinte, desenvolveu-se uma metodologia envolvendo o método de Kraut, XPS e modelo clássico de *band bending* para a determinação

dos deslocamentos relativos das bandas de valência, quedas de potencial suportadas nas camadas *n* e *p* e respectivos comprimentos de depleção. Os resultados desse modelo mostram que o transporte de cargas ocorre através de heterojunções do tipo II na interface BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub>, indicando a ausência das barreiras de potencial supracitadas, e demonstra que a heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> apresenta a maior camada de depleção, caracterizando-se pela presença de um campo elétrico interfacial mais intenso, que justifica a performance fotoeletroquímica superior em relação as heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub>. Em suma, a presente tese apresenta uma técnica viável para a produção de sistemas fotocatalíticos baseadas em semicondutores de óxido metálicos modificados com cocatalisadores amorfos e introduz ferramentas simples para investigar o alinhamento de bandas interfacial e efeitos de interface em filmes heteroestruturados para aplicações na fotoeletrólise da água.

**Palavras-chave:** Aplicações fotoeletroquímicas. Pulverização catódica RF. Heterojunções *p-n*. Estrutura eletrônica. Alinhamento interfacial de bandas.

## ABSTRACT

CORRÊA, A. S. **Development of n-BiVO<sub>4</sub>/p-FeMO<sub>x</sub> (M = Ni, Co and Mn) heterojunctions by magnetron sputtering:** elucidation of electronic structure and interfacial band alignment in photoelectrochemical water splitting. 2022. 175p. Thesis (Doctor in Science) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Photoelectrochemical water splitting, mediated by light and semiconductors materials, is considered a promising approach for converting solar energy into green H<sub>2</sub>, offering a potential alternative to fossil fuels. Developing efficient photoanodes for the evolution of oxygen, which is regarded the kinetic bottleneck in the overall water splitting reaction, is currently the most difficult challenge in photoelectrochemical research. Because to its suitable energy bands, chemical stability, and lack of toxicity, BiVO<sub>4</sub> is regarded one of the most promising photoanodes for photoelectrochemical water splitting. For BiVO<sub>4</sub> photoanodes to limit the intrinsic slow kinetics of water oxidation and significant interfacial charge recombination, surface modifications are known to be necessary. In this situation, amorphous bimetallic oxides act as excellent cocatalysts, accelerating water oxidation kinetics and producing favorable *p-n* heterojunctions on the surface of BiVO<sub>4</sub>. In this thesis, magnetron sputtering deposition was utilized to deposit n-BiVO<sub>4</sub> films, which were subsequently superficially modified with p-FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) bimetallic oxides. All BiVO<sub>4</sub>-based photoanodes were investigated through structural, electronic, optical and photoelectrochemical characterizations. To obtain the maximum performance of photoanodes in water oxidation reactions, all photoelectrochemical measurements were carried out with the hole scavenger Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. The results show that the bare BiVO<sub>4</sub> film have a large number of structural defects, constituted by oxygen vacancies and V/Bi ratio, which negatively affect the corresponding photoelectrochemical performance. On the other hand, due to the cocatalyst effect and formation of the *p-n* heterojunction, all BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> films showed higher photoelectrochemical performance. Among the heterostructured photoanodes, the BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> film exhibited the highest photocurrent density (1.99 mA cm<sup>-2</sup> at 1.23 V vs. RHE) and chemical stability, suggesting that the introduction of Mn sites on Fe-based cocatalysts provides promising novel materials for photoelectrochemical applications. In this work, theoretical and experimental techniques were used to investigate the interfacial band alignment and charge transport properties of BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> heterojunctions. The results show that the naive alignment of the individual energy bands of semiconductors, both before and after equilibrium, results in significant potential barriers for the photogenerated charges,

which theoretically reduce the photoelectrochemical performance of BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> photoanodes. This result is incoherent because the difference between electron affinities is expected to be constant in the models used, meaning that information from heterostructured films is needed to capture the interfacial effects that occur at the *n-p* interface. Therefore, a methodology based on the Kraut method, XPS, and the classical band bending model was developed to determine the valence band offsets, potential drops supported in the *n* and *p* layers, and the related depletion widths. The findings show that type II heterojunctions form in the BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> interface, indicating that there is no potential barrier, and that the heterojunction BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> has a larger space charge region characterized by the presence of a stronger interfacial electric field, explaining the higher photoelectrochemical performance compared to the other heterojunctions. In summary, this thesis provides a viable technique for producing photocatalytic heterojunctions systems based on metal oxide semiconductors modified with amorphous cocatalysts, and introduces simple tools for investigating interface effects on photoinduced charge carrier pathways for PEC applications.

**Keywords:** Photoelectrochemical applications. RF-magnetron sputtering deposition. p-n heterojunctions. Electronic structure. Interfacial band alignment.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Consumo mundial por fonte de energia até 2020 e projeção de consumo até 2050.....	29
Figura 2 -	Distribuição de reservas de gás natural nos anos de 2000, 2010 e 2020.....	30
Figura 3 -	Espectro solar com fator de massa 1.5G (AM 1.5 G).....	32
Figura 4	Esquema ilustrativo do processo natural de fotossíntese.....	34
Figura 5 -	Etapas dos processos fundamentais da reação global da fotólise da água.....	36
Figura 6 -	Processo de quebra da molécula da água em uma célula fotoeletroquímica.....	39
Figura 7 -	Nível de Fermi após adição de doadores ou aceptores de elétrons em um semiconductor intrínseco.....	45
Figura 8 -	Posição de bandas de energia de semicondutores em relação ao potencial dos pares redox.....	45
Figura 9 -	Estrutura cristalina do BiVO <sub>4</sub> : a) pucherita, b) Dreyerita e c) clinobisvanita.....	47
Figura 10 -	Condições para transformação entre fases cristalinas distintas de BiVO <sub>4</sub> .....	48
Figura 11 -	Estrutura de bandas do BiVO <sub>4</sub> calculada por DFT.....	49
Figura 12 -	(a) Estrutura de bandas do BiVO <sub>4</sub> m-s e do BiVO <sub>4</sub> t-z. b) espectros de absorção no UV-Vis.....	49
Figura 13 -	Representação da estrutura cristalina do BiVO <sub>4</sub> , com o bismuto em azul, o oxigênio em vermelho, e verde o tetraedro do vanádio. A célula primitiva monoclinica de base centrada é representada pelas linhas pontilhadas em preto.....	50
Figura 14 -	Camada de depleção na interface semiconductor-eletrólito para semicondutores tipo <i>n</i> à esquerda e tipo <i>p</i> , à direita.....	52
Figura 15 -	a) Posicionamento das bandas de condução e de valência em relação ao nível de Fermi na condição de banda plana e camada de acumulação para semicondutores do tipo <i>p</i> e tipo <i>n</i> .....	53
Figura 16-	Diagrama esquemático de bandas de energia dos três tipos de heterojunções de semiconductor.....	55
Figura 17 -	Ilustração esquemática do processo de transferência de carga em duas heterojunções do tipo I: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	55
Figura 18 -	Ilustração esquemática do processo de transferência de carga em duas heterojunções do tipo II: WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> e BiVO <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	57
Figura 19 -	Heterojunção do tipo III entre o BiVO <sub>4</sub> e o Sb <sub>3</sub> Se <sub>3</sub> .....	58
Figura 20 -	Mecanismo de crescimento de filmes finos sobre substratos planos..	60
Figura 21 -	Esquema ilustrativo do processo de pulverização catódica, apresentando o posicionamento do alvo e do substrato no momento da deposição do filme.....	62
Figura 22 -	Esquema da produção de corpos cerâmicos densos (alvos de BiVO <sub>4</sub> ) por meio de reação de estado sólido.....	67

Figura 23 -	A) Precursores químicos $\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{V}_2\text{O}_5$ ; B) moinho de bolas utilizado para homogeneizar a mistura dos pós; C) Mistura homogeneizada dos precursores químicos, D) Estufa utilizada para a evaporação do álcool, E) Forno no qual as amostras de pó homogeneizadas foram calcinadas; F) pó de $\text{BiVO}_4$ calcinado.....	68
Figura 24 -	Imagens de fotos digitais das etapas de compactação do pó de $\text{BiVO}_4$ e conformação dos alvos: a) Pós de $\text{BiVO}_4$ recém-moídos com PVB; b) moldes cilíndricos de aço; c) prensa hidráulica utilizada; d) compactação do pó no molde de 55 mm; e) cerâmicas a verde de $\text{BiVO}_4$ de 55 mm.....	69
Figura 25 -	Sistema de deposição por pulverização catódica. 1) e 2) canhões de deposição; 3) Câmara de alto vácuo; 4) Bomba de vácuo mecânica; 5) Bomba de vácuo turbo molecular e 6) Painel de controle, onde contém fontes DC e RF, controlador do sistema de vácuo e detectores de vácuo.....	70
Figura 26 -	a) canhão de deposição com o alvo de $\text{BiVO}_4$ ; b) sistema de pulverização catódica durante a deposição do filme fino; c) filmes finos de $\text{BiVO}_4$ tratados termicamente.....	71
Figura 27 -	A) Situação física expressa pela lei de Bragg e (B) diagrama de níveis de energia dos diferentes tipos de absorção de luz.....	74
Figura 28 -	Representação esquemática das medidas fotoeletroquímicas, envolvendo um sistema de três eletrodos (célula de PEC) conectado a um potenciostato controlado pelo software NOVA e por um simulador solar acoplado com o filtro AM 1.5G (o shutter mostrado na figura permite o bloqueio da luz para medidas na condição de escuro, sem iluminação aplicada).....	78
Figura 29 -	Diagrama esquemático da junção <i>p-n</i> .....	83
Figura 30 -	Alinhamento de bandas de uma heterojunção <i>p-n</i> “abrupta” (a) antes e (b) após o equilíbrio.....	86
Figura 31 -	Cálculo de $\Delta E_V$ a partir do método de Kraut; note que $\Delta E_{CL}$ é calculado na interface da heterojunção.....	88
Figura 32 -	(A) Padrões de DRX e (B) espectros Raman para o pó precursor recém-moído de $\text{BiVO}_4$ e para a correspondente peça cerâmica de $\text{BiVO}_4$ .....	90
Figura 33 -	Micrografias de MEV de superfície do substrato de FTO e dos filmes de $\text{BiVO}_4$ depositado com tempos de: (A) substrato de FTO; (C) 3 minutos; (E) 5 minutos; (G) 8 minutos; (I) 10 minutos. E micrografias de MEV de seção transversal do substrato de FTO e dos filmes de $\text{BiVO}_4$ depositados com diferentes tempos: (B) substrato de FTO; (D) 3 minutos; (F) 5 minutos; (H) 8 minutos; (J) 10 minutos. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 450 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora. Todas as imagens foram obtidas com magnificação de 100.000x.....	91
Figura 34 -	Micrografias de MEV de superfície do substrato de FTO e dos filmes de $\text{BiVO}_4$ depositado com tempos de: (A) 12 minutos; (C) 15 minutos; (E) 20 minutos; (G) 30 minutos. E micrografias de MEV de seção transversal do substrato de FTO e dos filmes de $\text{BiVO}_4$ depositados com diferentes tempos: (B) 12 minutos; (D) 15	93

	minutos; (F) 20 minutos; (H) 30 minutos. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 450 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora. Todas as imagens foram obtidas com magnificação de 100.000x.....	
Figura 35 -	Difratogramas dos filmes de BiVO <sub>4</sub> obtidos por pulverização catódica utilizando fonte RF variando os tempos de deposição (espessura), de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 20 e 30 minutos e potência de 50 W, com tempo fixo de 1 hora, temperatura de 450 °C e taxa de aquecimento de 5°C/min de tratamento térmico.....	94
Figura 36 -	Espectros Raman das amostras dos filmes de BiVO <sub>4</sub> obtidos por RF pulverização catódica variando os tempos de deposição (espessura), de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 20 e 30 minutos e potência de 50 W, com tempo fixo de 1 hora, temperatura de 450 °C e taxa de aquecimento de 5°C/min de tratamento térmico.....	95
Figura 37 -	Micrografias de MEV de superfície do substrato de FTO e dos filmes de BiVO <sub>4</sub> depositado com tempo de 8 minutos, à temperatura ambiente e potência de 50 W e tratados a diferentes temperaturas por 1 hora: (A) 350 °C; (c) 400 °C; (E) 450 °C; (F) 500 °C e (I)550 °C. E micrografias de MEV de seção transversal dos respectivos filmes: (B) 350 °C; (D) 400 °C; (F) 450 °C; (H) 500 °C e (J) 550 °C. Todas as imagens de superfície foram obtidas com magnificação de 50.000x e as de secção transversal, de 60.000x.....	96
Figura 38 -	Difratogramas dos filmes de BiVO <sub>4</sub> obtidos por RF pulverização catódica variando a temperatura de tratamento térmico em 350 °C, 400°C, 450°C, 500°C e 550°C. Todas as deposições foram realizadas com potência de 50 W, deposição fixa de 8 minutos, 1 hora de tratamento térmico e taxa de aquecimento de 5°C/minuto.....	97
Figura 39 -	Espectros Raman dos filmes de BiVO <sub>4</sub> obtidos por RF pulverização catódica variando a temperatura de tratamento térmico em 350 °C, 400°C, 450°C, 500°C e 550°C. Todas as deposições foram realizadas com potência de 50 W, deposição fixa de 8 minutos, 1 hora de tratamento térmico e taxa de aquecimento de 5°C/minuto.....	98
Figura 40 -	Micrografias de MEV de superfície e dos filmes de BiVO <sub>4</sub> depositado com tempos de tratamento térmico: (A)1hora; (C) 2 horas; (E) 3 horas e (G) 5 horas. E micrografias de MEV de seção transversal do substrato de FTO e dos filmes de BiVO <sub>4</sub> depositados com diferentes tempos: (B)1 hora; (D) 2 horas; (F) 3 horas e (H) 5 horas. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência, deposição de 8 minutos e tratamento térmico de 400 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento. Todas as imagens foram obtidas com magnificação de 100.000x.....	99
Figura 41 -	Difratogramas dos filmes de BiVO <sub>4</sub> obtidos por RF pulverização catódica variando o tempo de tratamento térmico, de 1, 2, 3, 5 e 10 horas. Todas as deposições foram realizadas com potência de 50 W, com tempo fixo de 8 minutos, temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 5°C/minuto.....	100
Figura 42 -	Espectros Raman dos filmes de BiVO <sub>4</sub> obtidos por pulverização	101

	catódica com fonte RF, variando o tempo de tratamento térmico, de 1, 2, 3, 5 e 10 horas. Todas as deposições foram realizadas com potência de 50 W, com tempo fixo de 8 minutos, temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 5°C/minuto.....	
Figura 43 -	Espectros de alta resolução de XPS do V 2p, dos filmes de BiVO <sub>4</sub> , com as respectivas distâncias entre os picos dos dubletos, depositados com tempos de: (A) 3 minutos; (B) 5 minutos (C) 8 minutos, (D) 10 minutos, (E) 12 minutos, (F) 15 minutos, (G) 20 minutos e (H) 30 minutos. Todos os filmes foram depositados por sputtering nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 450 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.....	104
Figura 44 -	Espectros de alta resolução de XPS do Bi 4f dos filmes de BiVO <sub>4</sub> depositado com tempos de: (A) 3 minutos; (B) 5 minutos (C) 8 minutos, (D) 10 minutos, (E) 12 minutos, (F) 15 minutos, (G) 20 minutos e (H) 30 minutos. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 450 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.....	106
Figura 45 -	Espectros de alta resolução de XPS do V 2 p e do Bi 4f dos filmes de BiVO <sub>4</sub> tratados a diferentes temperaturas: A) 350 °C, B) 400 °C, C) 450 °C, D) 500 °C e E) 550 °C. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 450 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.....	108
Figura 46 -	Espectros de alta resolução de XPS do O 1s, dos filmes de BiVO <sub>4</sub> tratados a diferentes temperaturas: A) 350 °C, B) 400 °C, C) 450 °C, D) 500 °C e E) 550 °C. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 450 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.....	110
Figura 47 -	Espectros de alta resolução de XPS do Bi 4f dos filmes de BiVO <sub>4</sub> tratados com os tempos de (A) 1 hora; (C) 2 h; (E) 3 horas e (G) 5 horas e do V 2p com as respectivas distâncias entre os picos dos dubletos, tratados com tempos de: (B) 1 hora; (D) 2 horas (F) 3 horas, (H) 5 horas. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 400 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.....	112
Figura 48 -	Espectros de alta resolução de XPS do O 1s dos filmes de BiVO <sub>4</sub> tratados por diferentes tempos: A) 1h, B) 2h, C) 3h, D) 5 h e E) 10 h. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 400 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.....	113
Figura 49 -	(a) Espectros de refletância difusa UV-vis dos filmes de BiVO <sub>4</sub> ; (b) plot de $(\alpha hv)^2$ vs. energia (hv) e valores de <i>band gap</i> dos filmes de BiVO <sub>4</sub> obtidos com tempos de deposição de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 20 e 30 minutos e tratados termicamente a 450 °C, taxa de aquecimento de 5°C/min por 1 hora.....	115

Figura 50 -	(a) Espectros de reflectância difusa UV-vis dos filmes de $\text{BiVO}_4$ ; (b) curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs. energia ( $h\nu$ ) e valores de <i>band gap</i> dos filmes de $\text{BiVO}_4$ depositados por 8 minutos e tratados termicamente a 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C por 1h.....	116
Figura 51 -	(a) Espectros de reflectância difusa UV-vis dos filmes de $\text{BiVO}_4$ ; (b) curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs. energia ( $h\nu$ ) e valores de <i>band gap</i> dos filmes de $\text{BiVO}_4$ depositados por 8 minutos e tratados termicamente a 400 °C por 1h, 2h e 3h.....	117
Figura 52 -	Estudo do tempo de deposição do $\text{BiVO}_4$ (50 W, 450 °C/1h): A) PEC dos filmes obtidos com tempos de deposição de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 20 e 30 minutos. B) Impedância dos filmes obtidos com tempos de deposição de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 20 e 30 minutos e sob a aplicação do potencial de circuito aberto.....	118
Figura 53 -	Estudo da temperatura de tratamento térmico dos fotoanodos de produzidos por pulverização catódica $\text{BiVO}_4$ (50 W, 450 °C/1h): A) PEC dos filmes obtidos com temperaturas de 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C. B) Impedância dos filmes obtidos com tratamentos térmicos nas temperaturas de 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C.....	121
Figura 54 -	Estudo da temperatura de tratamento térmico dos fotoanodos de produzidos por pulverização catódica $\text{BiVO}_4$ (50 W, 450 °C/1h): A) PEC dos filmes obtidos com temperaturas de 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C. B) Impedância dos filmes obtidos com tratamentos térmicos nas temperaturas de 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C.....	122
Figura 55 -	Curva de IPCE do filme de $\text{BiVO}_4$ depositado na condição ideal.....	124
Figura 56 -	(A) Densidade de fotocorrente do filme de $\text{BiVO}_4$ otimizado no eletrólito 0,1M KPi e 0,1 M KPi na presença do agente de sacrifício 0,25M $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , ambas soluções mantidas em pH 7, (B) curva da eficiência catalítica em função do potencial aplicado, (C) determinação da fotocorrente máxima de absorção dos filmes de $\text{BiVO}_4$ submetidos a iluminação AM 1.5G e (D) curva da eficiência de separação em função do potencial aplicado para os filmes de $\text{BiVO}_4$ .....	126
Figura 57 -	Resposta cronoamperométrica sob a aplicação de +1.23 V vs. RHE dos filmes de $\text{BiVO}_4$ otimizados.....	127
Figura 58 -	(A) Difractogramas de raios X e (B) curvas de Tauc dos filmes de $\text{FeMO}_x$ (M = Co, Ni, Mn) obtidos por pulverização catódica. Todas as deposições foram realizadas com potência de 50 W, com tempos de deposição indicado na Tabela 6 e sem tratamento térmico.....	129
Figura 59 -	Espectros XPS dos filmes de $\text{FeMO}_x$ (M = Co, Ni, Mn) puros: a) Fe2p ( $\text{FeCoO}_x$ ), b) Fe2p ( $\text{FeNiO}_x$ ), c) Fe2p ( $\text{FeMnO}_x$ ), d) Co2p ( $\text{FeCoO}_x$ ), e) Ni2p ( $\text{FeNiO}_x$ ), f) Mn2p ( $\text{FeMnO}_x$ ), g) O1s ( $\text{FeCoO}_x$ ), h) O1s ( $\text{FeNiO}_x$ ) e i) O 1s ( $\text{FeMnO}_x$ ).....	131
Figura 60 -	(A) Densidade de corrente em função do potencial aplicado e (B) curvas de Tafel para os filmes de $\text{FeMO}_x$ (M = Co, Ni, Mn) preparados com as condições da Tabela 6.....	133
Figura 61 -	(A) Performance fotoeletroquímica das heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ em função do tempo de deposição das ligas bimetalicas Fe-M (M = Co, Ni, Mn), (B) padrões de raios-X, (C)	135

	espectros Raman e (D) espectros de absorbância UV-Vis (obtidos no modo de transmitância) para o filme de $\text{BiVO}_4$ puro e as heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ .....	
Figura 62 -	Espectros XPS das heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ): a) $\text{Fe}2p$ ( $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ ), b) $\text{Fe}2p$ ( $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ ), c) $\text{Fe}2p$ ( $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ ), d) $\text{Co}2p$ ( $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ ), e) $\text{Ni}2p$ ( $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ ) e f) $\text{Mn}2p$ ( $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ ).....	137
Figura 63 -	(A) Densidade de fotocorrente em função do potencial aplicado, (B) curva de IPCE, (C) curvas de Nyquist sob aplicação do potencial de circuito aberto e (D) curva da eficiência de separação em função do potencial aplicado para os filmes de $\text{BiVO}_4$ , $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ , $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ e $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ .....	139
Figura 64 -	(A) Densidade de fotocorrente em função do tempo sob aplicação constante de $+1,23V$ vs. RHE e iluminação AM 1.5G para os filmes de $\text{BiVO}_4$ , $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ , $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ e $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ .....	143
Figura 65 -	(A) Espectros XPS da banda de valência, (B) curvas de Mott-Schottky, (C) diagramas das bandas de energia dos semicondutores individuais para os filmes de $\text{BiVO}_4$ , $\text{FeCoO}_x$ , $\text{FeNiO}_x$ e $\text{FeMnO}_x$ .....	145
Figura 66 -	Alinhamento das bandas de energia das heterojunções (A) $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ , (B) $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ e (C) $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ utilizando os diagramas de bandas antes do contato; essa estratégia é rotineiramente empregada na literatura e pode levar a interpretações enganosas.....	146
Figura 67 -	Curvas de Mott-Schottky para as heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), evidenciando que os potenciais de banda plana são deslocados para energias mais positivas em decorrência da formação das heterojunções $p - n$ .....	149
Figura 68 -	Diagramas das bandas de energia das heterojunções (A) $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ , (B) $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ e (C) $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ obtidos na condição de equilíbrio através do modelo clássico da teoria de bandas. Note que as bandas de energia do $\text{BiVO}_4$ sofrem um dobramento de bandas após o contato com os óxidos bimetálicos, puxando-as para energias mais positivas; além disso, o dobramento de bandas é caracterizado por um campo elétrico interfacial que aponta do $\text{BiVO}_4$ para o $\text{FeMO}_x$ . As setas destacadas em vermelho representam processos desfavoráveis termodinamicamente.....	150
Figura 69 -	Espectros de alta resolução (A) $\text{Bi} 4f_{7/2}$ e (B) $\text{V} 2p_{3/2}$ para os filmes de $\text{BiVO}_4$ , $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ , $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ e $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ .....	153
Figura 70 -	Espectros XPS de alta resolução (A) $\text{Co} 2p_{3/2}$ , (B) $\text{Ni} 2p_{3/2}$ e (B) $\text{Mn} 2p_{3/2}$ para os filmes de $\text{FeMO}_x$ e $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) correspondentes.....	155
Figura 71 -	Alinhamento interfacial das bandas de energia das heterojunções (A) $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ , (B) $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ e (C) $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ obtidos através do método de Kraut combinado com o modelo de <i>band bending</i> clássico.....	157

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Posições em energia de ligação dos picos do dubleto do V 2p das amostras tratadas obtidas com diferentes tempos de deposição e tratadas a 450 °C por 1 hora a 5°C/min	105
Tabela 2 -	Posições em energia de ligação dos picos do dubleto do Bi 4f das amostras tratadas obtidas com diferentes tempos de deposição e tratadas a 450 °C por 1 hora a 5°C/min	107
Tabela 3 -	Densidades de fotocorrente em +1.23 V vs. RHE, potenciais de <i>onset</i> da oxidação da água e valores de $R_{CT}$ dos filmes de BiVO <sub>4</sub> depositados entre 3 e 30 minutos e tratados termicamente a 450°C por 1h	119
Tabela 4 -	Densidades de fotocorrente em +1.23 V vs. RHE, potenciais de <i>onset</i> da oxidação da água e valores de $R_{CT}$ dos filmes de BiVO <sub>4</sub> depositados com 8 minutos e tratados termicamente com temperaturas entre 350 e 550°C por 1h	121
Tabela 5 -	Densidades de fotocorrente em +1.23 V vs. RHE, potenciais de <i>onset</i> da oxidação da água e valores de $R_{CT}$ dos filmes de BiVO <sub>4</sub> depositados com 8 minutos e tratados termicamente a 400°C durante 1, 2, 3 e 5 horas	122
Tabela 6 -	Tempos de deposição e espessura dos filmes de FeMO <sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) depositados sobre substrato e FTO através da pulverização catódica. As espessuras foram calculadas via profilometria (equipamento Dektak 150 Veeco)	128
Tabela 7 -	Concentrações atômicas e respectivas posições dos picos referentes aos átomos de oxigênio ligados a rede cristalina ( $O_L$ ), as vacâncias de oxigênio ( $O_V$ ) e aos grupos C-O ( $O_C$ ) dos filmes de FeMO <sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) puros	132
Tabela 8 -	Densidades de corrente em +1.23 V vs. RHE, potenciais de <i>onset</i> e resistência da transferência de cargas para os filmes de BiVO <sub>4</sub> , BiVO <sub>4</sub> /FeCoO <sub>x</sub> , BiVO <sub>4</sub> /FeNiO <sub>x</sub> e BiVO <sub>4</sub> /FeMnO <sub>x</sub>	140
Tabela 9 -	Valores das quedas de energia suportadas na camada <i>n</i> ( $\Psi_1 = qV_1$ ) e <i>p</i> ( $\Psi_2 = qV_2$ ), respectivos comprimentos de depleção ( $W_1$ e $W_2$ ) e energias de Fermi das heterojunções BiVO <sub>4</sub> /FeMO <sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) representadas na Figura 68	151
Tabela 10 -	Energias de ligação dos níveis de núcleo Co 2p <sub>3/2</sub> , Ni 2p <sub>3/2</sub> , Bi 4f <sub>7/2</sub> e V 2p <sub>3/2</sub> para os filmes de BiVO <sub>4</sub> , FeMO <sub>x</sub> e BiVO <sub>4</sub> /FeMO <sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) e valores do máximo da banda de valência correspondente. Todas as energias são dadas em eV	153
Tabela 11 -	Valores das quedas de energia suportadas na camada <i>n</i> ( $\Psi_1 = qV_1$ ) e <i>p</i> ( $\Psi_2 = qV_2$ ) e respectivos comprimentos de depleção ( $W_1$ e $W_2$ ), calculados mais precisamente a partir da técnica de XPS (e com aproximações do modelo clássico de <i>band bending</i> ), das heterojunções BiVO <sub>4</sub> /FeMO <sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn)	154





## LISTA DE SIGLAS

AM 1.5G	Air mass 1.5G
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
DFT	Density funcional theory
MEV	microscopia eletrônica de varredura
DRX	difração de raios X
UV-Vis	ultravioleta-visível
RHE	reversible hydrogen electrode
NHE	normal hydrogen electrode
DC	corrente contínua
RF	radiofrequência
PVB	poli(vinil butiral)



## LISTA DE SÍMBOLOS

PWh	PentaWatts hora
W/m <sup>2</sup>	Watts por metro quadrado
°	Ângulo
$\Delta G$	variação da energia livre de Gibbs
E <sub>g</sub>	energia de banda proibida
mV	milivolts
J	densidade de corrente
Atm	pressão atmosférica
Pa	Pascal
mM	milimol
°C	Graus Celsius
h	constante de Planck
v	frequência
eV	eletron volts
pH	potencial hidrogeniônico
Hz	hertz
$\Omega$	Ohm
R	Resistência
C	Capacitância
Q	elemento constante de fase
V <sub>fb</sub>	potencial de banda plana
$\mu$	Micro
Y	rendimento de pulverização catódica
$m_r$	é a massa do átomo ejetado
E	é a energia inicial do átomo incidente (projétil) em eV;
$U_{SB}$	energia de ligação de superfície
$R_{A,eff}^{med}$	designa a profundidade de escape média efetiva dos átomos
$R_p^{med}$	designa o alcance médio dos projéteis no material alvo



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1</b>	<b>O hidrogênio combustível no cenário energético mundial.....</b>	<b>29</b>
<b>2.2</b>	<b>Da fotossíntese natural à artificial.....</b>	<b>33</b>
<b>2.3</b>	<b>Fundamentos da reação global da fotólise da água.....</b>	<b>35</b>
<b>2.4</b>	<b>Sistemas de divisão (foto)eletroquímica da água.....</b>	<b>38</b>
<b>2.5</b>	<b>Fundamentos dos semicondutores e aplicações na fotossíntese artificial.</b>	<b>40</b>
2.5.1	Elétrons em sólidos cristalinos.....	40
2.5.2	Propriedades gerais dos semicondutores.....	41
2.5.3	Semicondutores intrínsecos.....	43
2.5.4	Semicondutores extrínsecos.....	43
2.5.5	Características fundamentais para escolha de um semicondutor na aplicação na fotólise da água.....	45
2.5.6	Propriedades eletrônicas, ópticas e cristalográficas do BiVO <sub>4</sub> .....	46
<b>2.6</b>	<b>Estratégias para melhorar o desempenho dos fotoânodos para fotossíntese artificial.....</b>	<b>51</b>
2.6.1	Fenômenos eletroquímicos na interface eletrodo-solução.....	51
2.6.2	Tipos de heterojunções.....	54
2.6.2.1	Heterojunções classificadas conforme o alinhamento de bandas.....	54
2.6.2.2	Heterojunções com BiVO <sub>4</sub> .....	58
<b>2.7</b>	<b><i>Sputtering</i> (pulverização catódica) .....</b>	<b>60</b>
2.7.1	Sistema de pulverização catódica.....	61
2.7.2	Fundamentos da pulverização catódica.....	63

<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>67</b>
<b>3.1</b>	<b>Fabricação do alvo cerâmico de BiVO<sub>4</sub> .....</b>	<b>67</b>
<b>3.2</b>	<b>Deposição de filmes de BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M= Co, Ni e Mn).....</b>	<b>70</b>
<b>3.3</b>	<b>Técnicas de caracterização física.....</b>	<b>71</b>
3.3.1	Difração de raios X (DRX).....	71
3.3.2	Espectroscopia Raman.....	72
3.3.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	74
3.3.4	Espectroscopia de absorção UV-vis.....	75
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	76
<b>3.4</b>	<b>Técnicas de caracterização fotoeletroquímica.....</b>	<b>77</b>
3.4.1	Configuração de três eletrodos.....	77
3.4.2	Medidas de densidade de corrente.....	78
3.4.3	Eficiências de separação e injeção de cargas.....	79
3.4.4	Eficiência de conversão fóton incidente – corrente elétrica (IPCE).....	80
3.4.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	81
3.4.6	Análise de Mott-Schottky.....	82
<b>3.5</b>	<b>Modelos teóricos do alinhamento de bandas.....</b>	<b>83</b>
3.5.1	Modelo clássico de <i>band bending</i> .....	83
3.5.2	Método de Kraut.....	87
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>89</b>
<b>4.1</b>	<b>Fabricação do alvo cerâmico do BiVO<sub>4</sub>.....</b>	<b>89</b>
<b>4.2</b>	<b>Otimização dos filmes puros de BiVO<sub>4</sub> depositados via pulverização catódica.....</b>	<b>90</b>

4.2.1	Avaliação da espessura dos filmes finos de $\text{BiVO}_4$ .....	90
4.2.2	Avaliação da temperatura de tratamento térmico de $\text{BiVO}_4$ .....	95
4.2.3	Avaliação do tempo de tratamento térmico.....	98
4.2.4	Caracterização eletrônica dos filmes de $\text{BiVO}_4$ .....	102
4.2.5	Análises de espectroscopia UV-vis dos filmes de $\text{BiVO}_4$ .....	114
4.2.6	Caracterização fotoeletroquímica dos fotoanodos de $\text{BiVO}_4$ puros.....	117
4.2.6.1	Caracterização (foto)eletroquímica dos filmes de $\text{BiVO}_4$ otimizados.....	123
<b>4.3</b>	<b>Deposição dos filmes de <math>\text{FeMO}_x</math> (M = Co, Mn, Ni) puros via pulverização catódica.....</b>	<b>127</b>
4.3.1	Caracterização estrutural, óptica e eletrônica dos filmes $\text{FeMO}_x$ (M = Co, Mn, Ni).....	128
4.3.2	Caracterização eletroquímica dos filmes de $\text{FeMO}_x$ (M = Co, Mn, Ni) puros.....	132
<b>4.4</b>	<b>Otimização das heterojunções <math>\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x</math> (M = Co, Mn, Ni) depositadas via pulverização catódica.....</b>	<b>134</b>
4.4.1	Caracterização estrutural e óptica das heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ (M = Co, Mn, Ni).....	135
4.4.2	Caracterização eletrônica das heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ (M = Co, Mn, Ni).....	136
4.4.3	Caracterização fotoeletroquímica das heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ (M = Co, Mn, Ni).....	138
<b>4.5</b>	<b>Estudo do alinhamento de bandas interfacial e transporte de cargas.....</b>	<b>143</b>
4.5.1	Diagramas de bandas antes do equilíbrio.....	143
4.5.2	Diagramas de bandas após o equilíbrio.....	147
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>159</b>

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>165</b>
-------------------------	------------



## 1 INTRODUÇÃO

O consumo energético mundial tem apresentado um crescimento vertiginoso nas últimas décadas, registrando crescimento mesmo nos dois anos de pandemia do Covid-19, com destaque para o consumo de combustíveis fósseis, cujo ritmo médio de extração das fontes aponta para o esgotamento de suas reservas em um período de décadas.<sup>1</sup> Nesse contexto de possível escassez dos combustíveis fósseis, o hidrogênio ( $H_2$ ) se apresenta como uma alternativa viável para suprir a demanda energética mundial, uma vez que apresenta elevada densidade energética quando comparado a outros combustíveis químicos.<sup>2</sup> Outra consideração importante é a escolha da rota para produção de hidrogênio.<sup>1</sup> Atualmente, cerca de 95% do hidrogênio produzido nos EUA e 85% no mundo, é proveniente da reforma do metano, especificamente através de um processo denominado reforma do metano, que implica na liberação de  $CO_2$  no processo de produção de  $H_2$ . Desse modo, torna-se importante não apenas o combustível ser renovável, mas a sua rota de produção ser efetivamente sustentável. Nesse contexto, a fotólise da água se apresenta como uma alternativa interessante, pela facilidade de obtenção do hidrogênio e por se tratar de um meio de produção inteiramente renovável.

A fotólise da água é um processo no qual um semicondutor absorve luz solar e, por meio de reações fotoquímicas possibilitadas pela formação de espécies carregadas, ocorre a quebra da molécula da água em  $H_2$  e  $O_2$ . No sistema no qual se desenvolve tal reação, em geral são utilizados um cátodo de platina e um fotoeletrodo de um semicondutor com características específicas.<sup>3-4</sup> Então, a fotólise se dá pela iluminação do sistema e consequente formação de pares elétron-buraco. Esse processo leva tanto à oxidação (buracos, no fotoeletrodo) quanto à redução (elétrons, no contraeletrodo) de moléculas de água adsorvidas na superfície do eletrodo.<sup>5-8</sup> Em geral, é necessária absorção de luz visível numa ampla faixa de comprimentos de onda do espectro solar por parte do eletrodo, que em geral é constituído por um material semicondutor.

Alguns semicondutores, como o  $BiVO_4$  (vanadato de bismuto), são capazes de promover a quebra da molécula da água. O  $BiVO_4$  especificamente apresenta *band gap* acima de 2,4 eV, bem como elevada capacidade de absorção visível, o que o torna viável para aplicação em fotólise da água. Entretanto, a elevada taxa de recombinação e baixa mobilidade de cargas, por exemplo, ainda são grandes desafios a serem superados. Contudo, a eficiência do eletrodo de  $BiVO_4$  pode ser aumentada por meio da formação de heterojunções, porque essa estratégia permite o aumento da eficiência do processo de separação de cargas, reduzindo

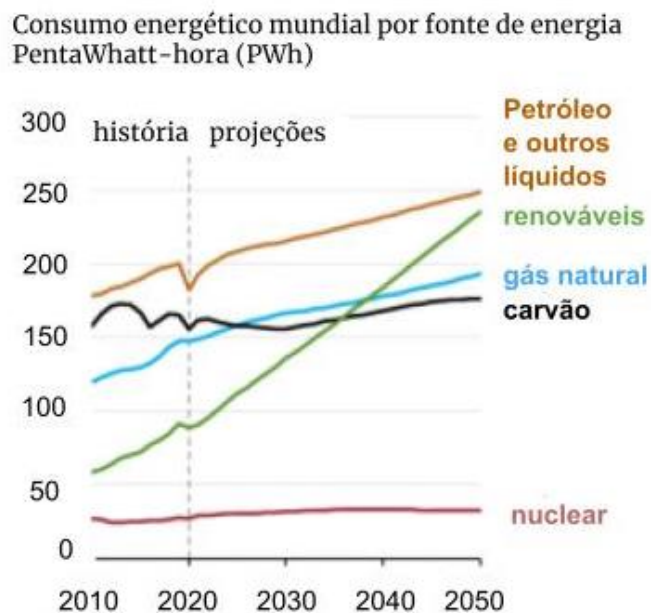
assim a taxa de recombinação e, conseqüentemente, aumentando a eficiência do eletrodo.

No presente trabalho, foram produzidos alvos de  $\text{BiVO}_4$  por meio de reações de estado sólido, para deposição de filmes por pulverização catódica. Para otimização do filme, foi realizado primeiramente um estudo do tempo de deposição. Posteriormente, da temperatura de tratamento térmico e, por último, do tempo de tratamento térmico. Após a etapa de otimização do fotoanodo de  $\text{BiVO}_4$ , sua superfície foi modificada com camadas superfinais de cocatalisador  $\text{FeMO}_x$  tipo *p* ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$  e  $\text{Mn}$ ). As deposições das camadas bimetálicas Fe-Co (20:80 wt%), Fe-Ni (50:50 wt%) e Fe-Mn (50:50 wt%) sobre a superfície do filme de  $\text{BiVO}_4$  foram realizadas a partir da técnica de pulverização catódica, resultando na formação das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ). A otimização desses fotoanodos foi realizada por meio do cálculo das densidades de fotocorrente obtidas conforme o tempo de deposição das camadas bimetálicas. As heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  apresentaram propriedades fotoeletroquímicas semelhantes, produzindo potenciais de *onset* em  $\sim 0,35 \text{ V}$  e densidade de fotocorrente de 1,79 e 1,84  $\text{mA}/\text{cm}^2$  no potencial de oxidação da água, respectivamente. A heterojunção  $\text{FeMnO}_x$ , por outro lado, exibiu propriedades fotoeletroquímicas superiores, produzindo um potencial de *onset* de 0,33  $\text{V}$   $V_{RHE}$  e uma densidade de fotocorrente de 1,99  $\text{mA}/\text{cm}^2$  em  $+1,23 \text{ V}_{RHE}$ . Além disso, as análises de UV-vis e IPCE mostram que a formação das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  conferem propriedades ópticas superiores ao filme de  $\text{BiVO}_4$  puro, resultando em valores de IPCE maiores para todos os comprimentos de onda (embora muito menores que aqueles reportados para fotoanodos estados-da-arte de  $\text{BiVO}_4$ ) e um desvio para o vermelho do limiar da banda de absorção. Outrossim, a combinação dos cálculos da eficiência de separação ( $\eta_{sep}$ ) e da resistência de transferência de cargas ( $R_{CT}$ ) revelam que a heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$  apresenta a maior habilidade de separação e transporte de buracos fotogerados da superfície do semicondutor para o eletrólito, o que sugere a existência de um campo elétrico interfacial mais intenso (para esse filme) que justifica os menores valores de  $R_{CT}$  ( $\sim 430 \Omega$ ) e maiores valores de  $\eta_{sep}$  ( $\sim 47,7 \%$ ). Os resultados obtidos demonstraram que os óxidos bimetálicos  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), com destaque para o  $\text{FeMnO}_x$ , são muito promissores para amenizar a fotocorrosão dos fotoanodos multinários tipicamente empregados em células Tandem.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Hidrogênio combustível no cenário energético mundial

O consumo primário de energia tem crescido drasticamente ao longo das últimas décadas em virtude do crescimento populacional e desenvolvimento tecnológico e científico. O crescimento foi de cerca de 2,9% em 2018, quase o dobro da média de 1,5% ao ano dos dez anos anteriores, e o mais rápido desde 2010. Por outro lado, a emissão de carbono cresce em torno de 2,0% ao ano.<sup>1</sup> No ano de 2020 houve redução de 4,5% no consumo energético primário mundial em relação ao ano anterior. Entretanto, o consumo de combustíveis fósseis ainda apresentou aumento expressivo e superou o consumo dos anos anteriores, como pode ser observado no gráfico da Figura 1.

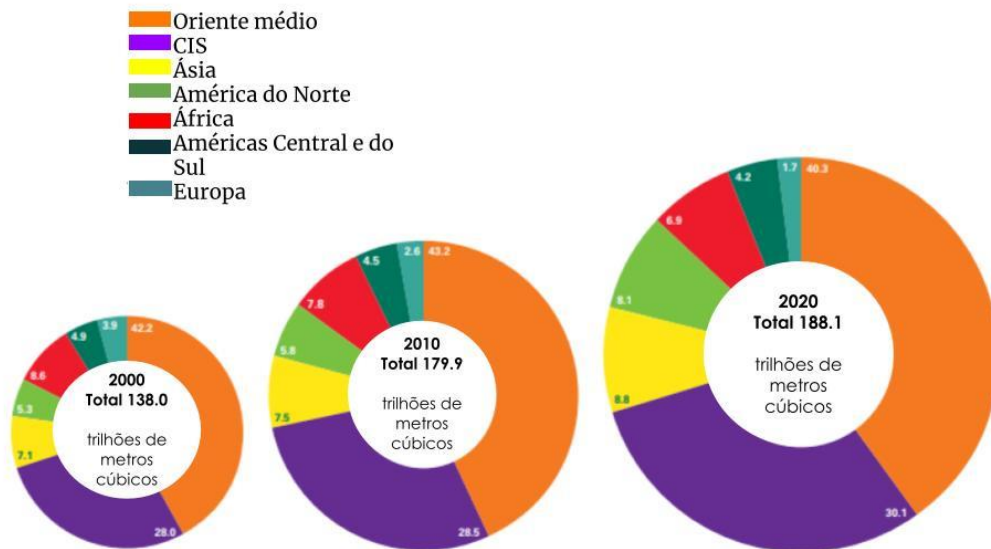


**Figura 1** - Consumo mundial por fonte de energia até 2020 e projeção de consumo até 2050.  
Fonte: BRITISH PETROLEUM COMPANY.<sup>9</sup>

Atualmente, os combustíveis fósseis tais como petróleo, carvão e gás natural ocupam cerca de 80% do abastecimento energético total. A maior parte desses combustíveis (cerca de 60% do total) é utilizada em sua forma original para geração de energia, sendo utilizados, por exemplo, em usinas termelétricas para geração de eletricidade. Levando em consideração o ritmo médio de extração dessas fontes, espera-se o esgotamento dessas reservas em um

período de tempo relativamente curto: Sob essa perspectiva, precisamente, é esperado que as reservas de carvão se esgotem em cerca de 200 anos e as de petróleo, em apenas 45 anos. Quanto às reservas de gás natural, como consequência da revolução do gás de xisto nos Estados Unidos, estima-se uma duração de 160 anos aproximadamente.<sup>10</sup>

Tratando-se especificamente do gás natural, há um aumento considerável do consumo com o passar dos anos (como descrito na Figura 2). Em 2000, o consumo total de gás natural correspondia a 138 trilhões de metros cúbicos, tendo atingido 179,9 trilhões em 2010 e 188,1 trilhões em 2020. No ano de 2020, devido à pandemia do Covid-19, o consumo de gás natural caiu 81 bilhões de metros cúbicos (bcm), ou 2,3%. Entretanto, a quota do gás na energia primária continuou a aumentar, atingindo um recorde de 24,7%.<sup>9</sup>



**Figura 2** - Distribuição de reservas de gás natural nos anos de 2000, 2010 e 2020.  
**Fonte:** BRITISH PETROLEUM COMPANY.<sup>9</sup>

Estes dados mostram o elevado consumo do gás natural, e em meio ao cenário energético global, e ao iminente esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, o hidrogênio combustível apresenta-se como uma alternativa viável para suprir a demanda energética mundial. O principal motivo é que o H<sub>2</sub> apresenta elevada densidade energética em comparação a outros combustíveis renováveis.<sup>2</sup>

Outro ponto importante é a escolha da rota para produção de hidrogênio. Atualmente, cerca de 95% do hidrogênio produzido nos EUA e 85% no mundo, é proveniente da reforma do gás metano. O metano pode ser transformado em hidrogênio por duas vias distintas: uma por meio de processos térmicos (reforma de vapor de metano) e outra por via de oxidação

parcial. No primeiro método, a reação ocorre a temperaturas bastante elevadas (700 °C – 1000 °C), visto que o processo é endotérmico. Nesse processo, o metano reage com vapor sob uma pressão entre 3-25 bar.<sup>11</sup> Assim, utilizando-se um catalisador, são obtidos como produtos o hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, conforme descrito nas Equações 1 e 2.



Em seguida, o monóxido de carbono produzido é também transformado em dióxido de carbono e uma quantidade adicional de hidrogênio, utilizando-se um catalisador, conforme descrito pela Equação (2):



Finalmente, num processo denominado “adsorção por variação de pressão”, ocorre a remoção do dióxido de carbono formado, bem como de outras impurezas por meio de vapor de gás. Como resultado, é obtido hidrogênio puro. A reforma do vapor também é um processo aplicável a outros combustíveis, como etanol ou propano, e até mesmo a própria gasolina.<sup>12</sup>

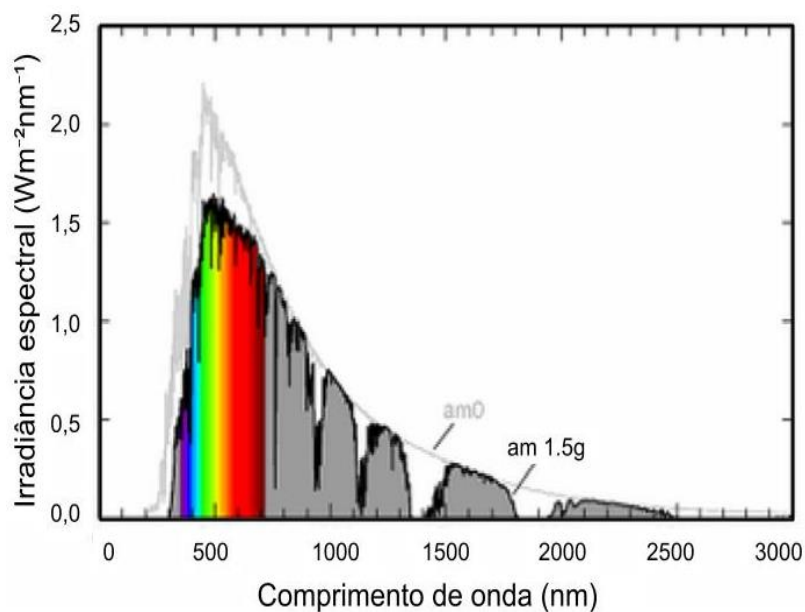
Na oxidação parcial, temos um processo de oxidação no qual os hidrocarbonetos não são oxidados por uma quantidade suficiente de oxigênio. Desse modo, não é possível a sua oxidação completa em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, sendo formados apenas hidrogênio e monóxido de carbono, como representado na Equação 3:



Pode ocorrer também formação de nitrogênio no caso de a reação ocorrer em ar e não em oxigênio puro, sendo gerada uma quantidade relativamente pequena de outros componentes, dentre os quais está presente o CO<sub>2</sub>. Em seguida, assim como na reforma do metano, o monóxido de carbono é utilizado em uma reação de deslocamento com água, para formação de CO<sub>2</sub> e uma quantidade adicional de hidrogênio, conforme já descrito na Equação 3. Uma característica que difere esse processo da reforma do metano é o fato de a reação ser exotérmica. Embora a emissão de CO<sub>2</sub> seja minimizada com a produção de hidrogênio a partir do gás natural, ela ainda é considerável, uma vez que a redução da emissão é reduzida em 90% se comparada à gasolina comum.<sup>11</sup> Entretanto, somado esse fato ao da matéria prima

desse meio de produção de hidrogênio ser finito e estar em processo de esgotamento, torna-se importante encontrar formas de produzir hidrogênio de forma renovável e ausente de produção de gases estufa.<sup>13-14</sup>

A energia solar especificamente, apresenta-se como uma alternativa viável em razão da elevada incidência de luz solar na superfície terrestre, de forma que a energia incidente seria capaz de atender de forma satisfatória a demanda energética mundial. A luz solar por sua vez apresenta comprimentos de onda com diferentes intensidades de irradiação na superfície, como pode ser observado no gráfico da Figura 3, ilustrando o espectro com fator de massa (AM 1.5 G).



**Figura 3** - Espectro solar com fator de massa 1.5G (AM 1.5 G)

**Fonte:** Adaptada de LIGHTHOUSE.<sup>15</sup>

Segundo o espectro solar com fator de massa, a luz solar é majoritariamente constituída por comprimentos de onda correspondentes à luz visível e infravermelho, o que justifica o enfoque na absorção no visível para armazenamento de energia por essa fonte. Apesar das fontes limpas de energia serem abundantes, sua natureza instável, devido à dependência direta de fenômenos naturais, dificulta o suprimento das necessidades energéticas em lugares variados no decorrer do tempo. Deste modo, uma das alternativas para compensação da instabilidade dessas fontes energéticas seria o armazenamento do excedente para a utilização como combustível.<sup>13</sup> Assim, o hidrogênio combustível apresenta-se como alternativa, por viabilizar o armazenamento energético a longo prazo. Deste modo, o H<sub>2</sub> possui os pré-requisitos necessários para possibilitar o desenvolvimento de um sistema de energia no futuro, sendo utilizado para geração de combustível.<sup>14</sup> Além disso, a facilidade de

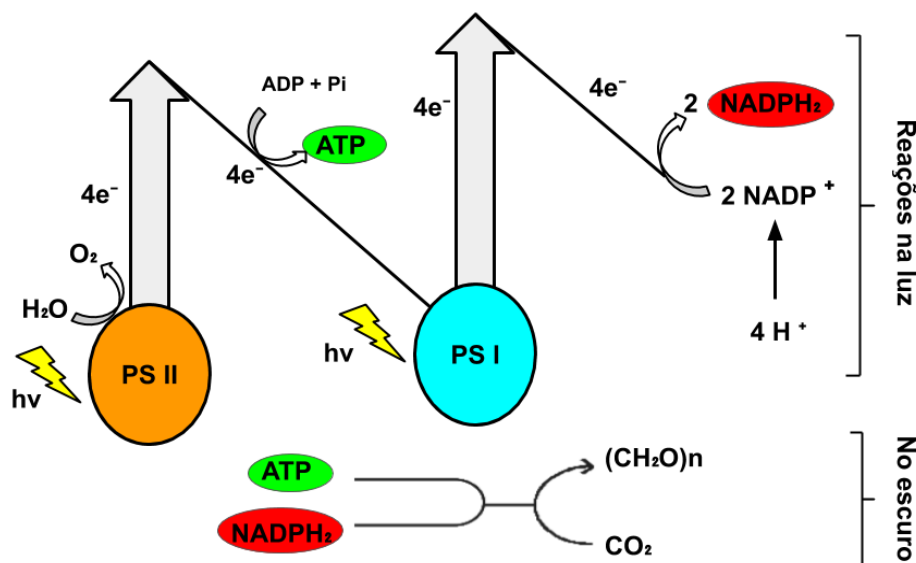
transporte do hidrogênio e sua elevada densidade energética o tornam ainda mais interessante e promissor para o suprimento da crescente demanda energética mundial. Outra vantagem da utilização de hidrogênio combustível é a possibilidade de desenvolvimento de sistemas descentralizados de energia elétrica e transporte.<sup>13,16-18</sup>

Por outro lado, o hidrogênio combustível pode ser produzido via fotossíntese artificial através da energia solar. Esse processo é inspirado na fotossíntese natural e apresenta-se como uma alternativa viável à reforma do metano, pela rentabilidade e por se tratar da geração de energia de forma realmente limpa. Por esta razão, abordaremos na próxima seção o processo de fotossíntese natural (processo inspirador da fotossíntese artificial).

## 2.2 Da fotossíntese natural à artificial

A fotossíntese natural é uma reação físico-química onde um cromóforo possibilita a captura de luz solar, que é convertida em moléculas de biomassa que são compostas por carboidratos simbolizados por  $\text{CH}_2\text{O}$ .<sup>19</sup> Esses cromóforos (dos quais o principal é a clorofila) são moléculas presentes em organismos fotossintéticos (plantas, bactérias e algas). Esses pigmentos são capazes de permitir absorção de luz pela planta, viabilizando assim a ocorrência da reação fotossintética. Desse modo, com a absorção da energia, ocorre excitação de elétrons para níveis energéticos mais elevados. Posteriormente, esses elétrons são transmitidos para a cadeia transportadora de elétrons, culminando na produção de moléculas de ATP (adenosina trifosfato), a partir da glicose.<sup>20-21</sup>

As plantas em geral possuem dois fotossistemas, denominados fotossistemas I (ou P700, um centro contendo um complexo de ferro e enxofre) e II (ou P680, complexo do tipo quinona), os quais absorvem fótons de 700 e 680 nm, respectivamente, como representado na Figura 4. Com a separação de cargas que ocorre nesses complexos reacionais centrais, ocorre acúmulo de uma força eletromotriz, que posteriormente é usada para a redução do  $\text{NADP}^+$  a  $\text{NADPH}_2$ .<sup>19-21</sup>



**Figura 4** - Esquema ilustrativo do processo natural de fotossíntese.

Fonte: Adaptada de ZHOU *et al.*<sup>22</sup>

Na etapa seguinte do processo de transferência de cargas, os elétrons provenientes dessa reação de redução são utilizados para redução do  $\text{CO}_2$  para a formação da glicose. Consequentemente, o fotossistema II (PSII) ou P680 (absorção fótons de 680 nm) é excitado, e isso induz à reação de oxidação de  $\text{H}_2\text{O}$  no seu centro de evolução de oxigênio (OEC). Por causa do processo de transferência de cargas, esse processo é denominado “Esquema-Z”, ocorrendo acoplamento de reações na presença de luz e no escuro, como apresentado na Figura 4.<sup>19,21,23</sup> Similarmente, a fotólise da água é um processo de geração de hidrogênio e oxigênio a partir da dissociação da molécula da água. Esse processo ocorre utilizando-se um semicondutor que, quando submetido à luz solar e imerso em um eletrólito aquoso, promove a oxidação e/ou a redução da molécula da água, simultaneamente. A similaridade desse processo com a fotossíntese natural, consiste na semelhança no transporte de cargas e na geração de oxigênio a partir de um processo oxidativo. A fotólise da água consiste na quebra da molécula da água por meio da energia solar absorvida por um semicondutor em forma de material particulado ou em filme sobre um substrato condutor, havendo algumas condições específicas de escolha do semicondutor para geração de hidrogênio e oxigênio.

Os primeiros a demonstrar a quebra da molécula da água usando um eletrodo de material semicondutor do tipo *n*,  $\text{TiO}_2$ , foram Fujishima e Honda em 1972.<sup>24</sup> Para isso, eles utilizaram uma célula eletroquímica com um cátodo de platina em eletrólito com pH 4,7. Desde então, progressos significativos foram obtidos utilizando-se semicondutores e células fotoeletroquímicas para realização de reações de fotólise da água.<sup>25–32</sup> Há diferenças significativas na abordagem, incluindo melhoramentos no que se diz respeito à velocidade de



transferência e redução da recombinação de cargas, bem como otimização da cinética de transporte de cargas na interface eletrodo-eletrólito, com objetivo de melhorar a eficiência do eletrodo.<sup>32-33</sup>

O processo de obtenção de hidrogênio gasoso a partir da fotólise da água foi precedido pela descoberta da eletrólise da água, seguindo a descoberta da eletricidade, J.R. Deiman e A.P. van Toostwijk, em 1789. Para produção de hidrogênio por essa metodologia foi utilizado um gerador eletrostático para descarga de eletricidade por meio de dois fios de ouro colocados dentro de um tubo preenchido com água, observaram a evolução de gases.<sup>34</sup> Em 1800, Alessandro Volta inventou a pilha voltaica. Essa invenção foi utilizada posteriormente por William Nicholson e Anthony Carlisle para eletrólise da água.<sup>35</sup> Posteriormente, os gases produzidos durante a eletrólise da água foram identificados como hidrogênio e oxigênio.

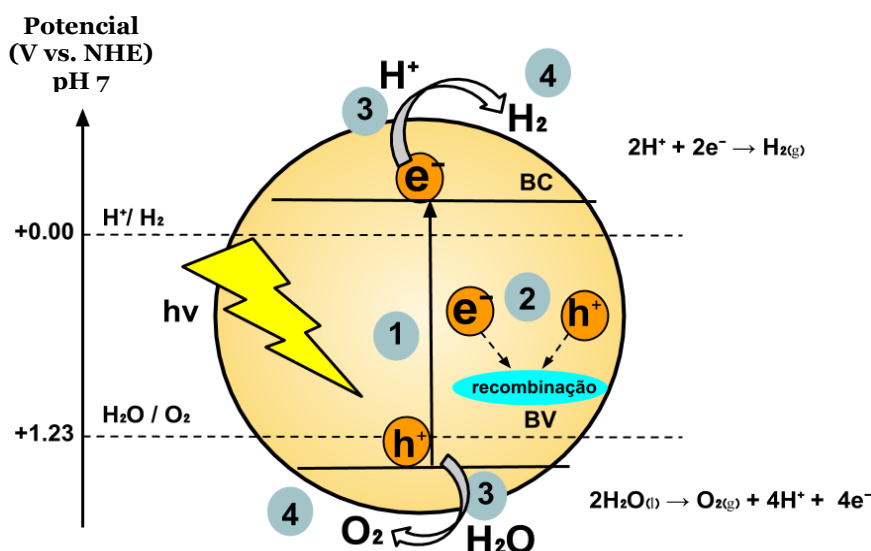
A fotólise da água apresenta algumas vantagens em relação à eletrólise da água, podendo-se destacar a viabilidade de obtenção de hidrogênio por apresentar menor custo, uma vez que a eletrólise requer elevada quantidade de energia em razão do elevado sobrepotencial de oxidação da água. Devido a relevância do processo de fotólise da água e dos avanços científicos na obtenção de hidrogênio por essa via, faz-se necessário compreender os fundamentos teóricos que fundamentam a escolha do semicondutor utilizado e as etapas envolvidas nesse processo. Desse modo, a seção 2.3 será dedicada ao aprofundamento teórico e detalhamento de cada uma das etapas da fotólise da água.

### **2.3 Fundamentos da reação global da fotólise da água**

A fotólise da água é um processo no qual um semicondutor absorve luz solar e, por meio de reações fotoquímicas possibilitadas pela formação de espécies carregadas, ocorre a quebra da molécula da água. No sistema no qual se desenvolve tal reação, em geral são utilizados um cátodo de platina e um fotoeletrodo de um semicondutor com características específicas.<sup>3-4</sup> Então, a fotoeletrólise se dá pela iluminação do sistema e consequente formação de pares elétron-buraco. Esse processo leva tanto à oxidação (buracos, no fotoeletrodo) quanto à redução (elétrons, no contraeletrodo) de moléculas de água adsorvidas na superfície do eletrodo.<sup>5-8</sup> Em geral, é necessária absorção de luz visível numa ampla faixa de comprimentos de onda do espectro solar por parte do eletrodo, que em geral é constituído por um material semicondutor.

O processo de fotólise da água consiste na formação de um par elétron-buraco em um semicondutor, podendo ocorrer em uma partícula, como apresentado na Figura 2, ou em um

filme, com ou sem aplicação de potencial. Entretanto, o semiconductor precisa apresentar algumas características importantes. A primeira delas é o band gap teórico mínimo de 1,23 eV, sendo ainda que as posições energéticas das bandas precisam ser suficientes para oxidar e reduzir a molécula da água. A energia de band gap teórico mínimo é devido ao posicionamento do potencial de redução do  $2\text{H}^+$  para  $\text{H}_2$  (-0,41 eV vs. NHE a pH 7) e de oxidação de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$  (+ 0, 82 eV vs. NHE a pH 7). Sendo atendida essa condição, são formados pares elétron-buraco com a absorção de luz. Então, os buracos são direcionados à superfície do fotoânodo, oxidando a água. Simultaneamente, os elétrons são transportados, sob uma diferença de potencial, ao contraeletrodo, onde ocorre a redução da água em hidrogênio. A Figura 5 apresenta as principais etapas da fotossíntese artificial e ilustra sequencialmente cada etapa anteriormente descrita.<sup>36</sup>



**Figura 5** - Etapas dos processos fundamentais da reação global da fotólise da água.  
**Fonte:** Elaborada pela autora.

A seguir serão explicadas detalhadamente as etapas do processo de fotossíntese artificial:

### **Etapa 1: Absorção de fótons.**

A primeira etapa da fotólise da água consiste na absorção de fótons pelo material semiconductor a partir da radiação solar, seguida pela formação de um par elétron-buraco. Esse processo de absorção de fótons da luz solar depende de dois fatores fundamentais: o coeficiente de absorção do material e a largura e a posição de seu *band gap*. O primeiro fator está relacionado à capacidade de penetração de um fóton com uma determinada energia no material. O coeficiente de absorção também precisa ser conhecido para definição da melhor

espessura do material, pois com aumento da espessura aumenta a probabilidade de aprisionamento de elétrons em razão de defeitos estruturais, resultando assim em maior probabilidade de recombinação de cargas.<sup>37</sup> O segundo fator, largura e posição do *band gap*, permite a escolha de materiais com energia necessária para excitar o elétron da banda de valência para a banda de condução. Assim a escolha do semiconductor considera a posição relativa de suas bandas de energia (bandas de valência e condução) em relação aos potenciais de redução e oxidação da água favoreça o processo de fotólise da água.

A compreensão da relação entre características estruturais do material semiconductor escolhido permite o estabelecimento de estratégias específicas para sua otimização. Essa relação envolve o estudo dos tipos de transições eletrônicas e tamanho efetivo do *band gap* do material em questão, os quais dependem da densidade dos estados de energia das bandas de valência e condução, resultando em transições eletrônicas que podem ser diretas ou indiretas.<sup>38</sup> Por isso, identificar o tipo de transição eletrônica que ocorre quando o material semiconductor absorve luz visível é importante para se compreender os processos de recombinação de cargas, esperando-se uma maior taxa de recombinação para transições diretas.<sup>38</sup> Estes fatores importantes podem ser determinados de forma experimental, de maneira que o *band gap* e o coeficiente de absorção podem ser quantificados mediante análise de UV-Vis.<sup>39</sup> enquanto o posicionamento da banda de valência pode ser determinado mediante medidas de XPS.

## **Etapa 2: Formação de éxcitons**

O par elétron-buraco, cuja formação foi descrita na etapa anterior, é formado quando o elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução ao absorver energia, deixando um buraco (densidade de carga positiva), em seu lugar. Esse par elétron-buraco sofre atração Coulombiana, sendo denominados éxcitons. Posteriormente, esses portadores de carga podem se separar, sendo possíveis então as reações de oxidação (buracos) e redução (elétrons) da água. Entretanto, para que isso ocorra, é necessário que seja superada a energia de separação do éxciton. Essa energia é dependente da massa efetiva desses portadores, bem como da constante dielétrica, ambas originadas da estrutura eletrônica do semiconductor.<sup>40</sup>

## **Etapa 3: Transporte dos carregadores fotogerados**

O processo de recombinação de cargas é um dos principais fatores que reduzem a eficiência fotônica de um semiconductor. Esse processo pode ser provocado devido a defeitos no material, bem como por alguma característica intrínseca de sua estrutura eletrônica.

Entretanto, algumas estratégias podem ser utilizadas a fim de se reduzir a recombinação de cargas, das as principais são o aumento da cristalinidade do material, a dopagem, a obtenção de uma fase cristalina adequada e ajuste da espessura/tamanho de partícula do material semiconductor.<sup>21</sup> Existem alguns mecanismos de aniquilação de elétrons, cada um com um tempo diferente para concretização do processo. A aniquilação de elétrons pode ocorrer na superfície do semiconductor, havendo também os modelos denominados Shockley-Read-Hall, banda-banda e Auger. Esses modelos permitem o cálculo do comprimento médio percorrido pelas cargas opostas até a aniquilação, permitindo o ajuste da espessura de filmes para redução da ocorrência desses processos.<sup>40</sup>

#### **Etapa 4: Oxidação e redução pelos carregadores de carga**

Após a formação do par elétron-buraco, as cargas opostas dirigem-se separadamente para a superfície. Os elétrons migram para a superfície, onde reduzem íons  $H^+$  à  $H_2$ , enquanto os buracos reagem na superfície levando à oxidação de moléculas de água à oxigênio molecular.<sup>24,41-42</sup>

Essas quatro etapas representam de forma objetiva como ocorre a reação global da quebra da molécula da água. Entretanto, o processo fotocatalítico pode ocorrer em duas geometrias distintas. Assim, na seção 2.4 serão abordadas as diferenciações e limitações de cada uma das metodologias de geração de hidrogênio por fotólise da água.

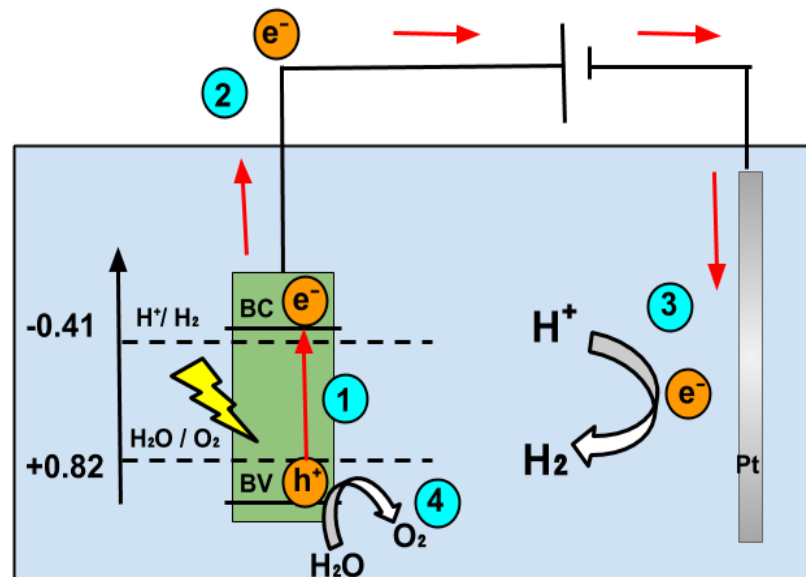
### **2.4 Sistemas de divisão (foto)eletrólise da água**

Os materiais semicondutores para aplicação na quebra da molécula da água precisam apresentar propriedades ópticas e eletrônicas adequadas para promover essa reação, conforme descrito em detalhes na seção anterior. Entretanto, a fotocatalise da água pode ser abordada com duas geometrias distintas de um mesmo semiconductor:

- 1) Sistema em suspensão;
- 2) Células fotoeletroquímicas (PEC).

O sistema em suspensão é constituído por partículas de material semiconductor dispersas em uma solução aquosa, produzindo hidrogênio sob iluminação. No entanto, a obtenção de  $H_2$  por semiconductor particulado apresenta algumas limitações. A principal delas

é a dispersão da luz irradiada sobre a amostra, o que prejudica o processo de absorção de luz, cuja eficiência está diretamente relacionada ao rendimento da reação de produção de hidrogênio por fotólise da água. Uma alternativa para a produção de  $H_2$  é a utilização de filmes (eletrodos) de semicondutor, com objetivo de reduzir a interferência desses fatores no rendimento da reação. Nesse caso, utiliza-se o sistema constituído por célula fotoeletroquímica (PEC) apresenta um fotoanodo constituído por um material semicondutor adequadamente escolhido, um cátodo de platina e um eletrodo de referência. A reação PEC da água é assistida pela aplicação de um potencial externo, com os eletrodos imersos em um eletrólito que pode conter agente de sacrifício, com objetivo de otimizar e favorecer uma das semi-reações (de oxidação ou redução da água). Esse processo de PEC em célula fotoeletroquímica, realizado neste trabalho, é realizado como apresentado na Figura 6.



**Figura 6** - Processo de quebra da molécula da água em uma célula fotoeletroquímica.  
**Fonte:** Elaborada pela autora.

A divisão fotoeletroquímica da água em gases oxigênio e hidrogênio ( $2H_2O \rightarrow 2H_2 + 2O_2$ ,  $\Delta G = 237,2$  KJ/mol) apresenta-se como uma consequência direta da interação da superfície de um semicondutor (imerso em uma solução aquosa) com luz solar e potenciais externos aplicados em relação a um eletrodo de referência, sendo o mais utilizado o RHE (Reversible hydrogen electrode ou eletrodo reversível de hidrogênio, em português). Devido a esse fator influente na recombinação, faz-se necessária a aplicação de um sobrepotencial para compensar as perdas elétricas, necessitando o semicondutor apresentar um *band gap* acima de 2,0 eV (comparado ao valor teórico de 1,23 V) para viabilizar a absorção de fótons com energia suficiente para promover a reação global de quebra da molécula da água, ou seja, promover a redução e a oxidação simultaneamente. Desse modo, é necessário que o *band gap*

apresente um valor acima de 2,0 eV. Assim, o primeiro passo para compreender detalhadamente o processo de fotólise da água é a compreensão das características gerais dos semicondutores e posteriormente, dos critérios de escolha de um semicondutor para esse tipo de reação. Por esta razão, a seção 2.5 apresentará as bases conceituais para a escolha de um semicondutor adequado para a fotólise da água.

## 2.5 Fundamentos dos semicondutores e aplicações na fotossíntese artificial

### 2.5.1 Elétrons em sólidos cristalinos

Em física do estado sólido, sólidos cristalinos são definidos como arranjos periódicos de inúmeros átomos (distribuídos em células unitárias) e munidos com ordem de longo alcance. O comportamento das funções de onda eletrônicas nesses materiais permite a classificação dos sólidos em metais, isolantes e semicondutores. Em particular, a sobreposição dos orbitais eletrônicos de vários átomos induz a origem de níveis de energia (discretos) infinitesimalmente próximos, que por sua vez, podem ser interpretados como regiões estendidas e contínuas; tais regiões (que permitem a presença de elétrons) são designadas como bandas de energia. Uma vez que a sobreposição de dois orbitais atômicos induz a formação de um orbital molecular ligante (simétrico) e um orbital molecular antiligante (assimétrico), infere-se a existência de duas bandas de energia correspondendo aos níveis de energia ligante e antiligante (designadas como banda de valência e banda de condução do sólido, respectivamente) e separadas por uma banda de energia proibida (correspondendo a regiões de interferência destrutiva das funções de onda eletrônicas).<sup>43</sup>

Em metais, as bandas de valência e condução encontram-se sobrepostas, permitindo a excitação de baixas energias dos elétrons. Por outro lado, em isolantes há a presença de uma banda proibida ( $E_G$ ) muito extensa, inibindo a excitação de elétrons para a banda condução. Essencialmente, semicondutores são isolantes com energia de banda proibida relativamente pequena (em torno de 1 a 4 eV), permitindo a excitação de elétrons para a banda de condução em temperaturas  $T$  diferentes de zero (embora a probabilidade desse evento ocorra com  $\exp(-E_G/2k_B T)$ , isto é, com  $E_G = 5$  eV e temperatura ambiente,  $\exp(-E_G/2k_B T) \approx 10^{-44}$ , probabilidade virtualmente nula).<sup>43</sup> Assim sendo, uma das características principais dos semicondutores é que a sua condutividade ( $\sigma$ ) aumenta com a temperatura, diferindo-se de metais, cuja condutividade declina com  $T$ .<sup>43-44</sup>

Para aplicações em células fotoeletroquímicas, é fundamental que o material de interesse permita a formação de cargas elétricas fotogeradas positivas e negativas. Dentre os sólidos disponíveis, observa-se que os semicondutores são os mais propícios, uma vez que a aplicação de radiação eletromagnética causa a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando lacunas na banda de valência que atuam como cargas positivas (buracos) móveis; tais portadores de cargas podem ser utilizados para promover as reações da divisão fotoeletroquímica da água. Com precisão, os semicondutores podem ser classificados em intrínsecos (materiais semicondutores propriamente ditos) ou extrínsecos (semicondutores com “impurezas”, ou seja, átomos doadores ou aceptores de elétrons). A seguir, serão apresentadas de forma mais aprofundada as características básicas de ambos os tipos de semicondutor, bem como exemplos dos mesmos.<sup>43,45</sup>

### 2.5.2 Propriedades gerais dos semicondutores

A ocupação das bandas de qualquer semicondutor em uma temperatura  $T$  finita é totalmente determinada pelo número de elétrons por unidade de volume na banda de condução  $n_C$  e o número de buracos por unidade de volume na banda de valência,  $p_T$ . Com precisão, a probabilidade de ocupação de elétrons em sólidos no nível de energia  $E$  à temperatura  $T$  é regida pela distribuição de Fermi Dirac,  $f(E)$ :

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_b T}\right) + 1}, \quad (4)$$

onde  $E_F$  é a energia de Fermi e  $k_b$  a constante de Boltzmann. Note que a energia de Fermi designa o nível de energia no qual a probabilidade de ocupação é dada por  $1/2$  e caracteriza o potencial eletroquímico do material semicondutor. Isto é, um semicondutor em  $T = 0$ , cuja banda de valência se encontra totalmente preenchida por elétrons e a banda de condução totalmente vazia, a energia de Fermi se encontra exatamente no centro da banda proibida.<sup>43</sup> Por outro lado, a distribuição de Fermi-Dirac implica há uma maior probabilidade da excitação térmica de elétrons da banda de valência para a banda de condução para temperaturas finitas  $T > 0$ .<sup>43,44</sup> Assumindo que a densidade de estados por unidade de volume (caracterizando o número de estados de energia disponíveis) seja  $g_C(E)$  e  $g_V(E)$  na banda de condução e valência, respectivamente, temos:

$$n_C(T) = \int_{E_C}^{\infty} dE g_C(E) f(E) \quad (5)$$

$$p_V(T) = \int_{-\infty}^{E_V} dE g_V(E)(1 - f(E)) \quad (6)$$

A densidade de estados nas bandas de valência e condução pode ser obtida a partir da densidade de estados de elétrons livres em três dimensões (com dois estados de spin),  $g(E) = (2m)^{3/2}\sqrt{E}/(2\pi^2\hbar^3)$ , substituindo a massa do elétron ( $m$ ) pela massa efetiva dos elétrons ( $m_e^*$ ) e buracos ( $m_h^*$ ) nas bandas de energia respectivas, isto é:

$$g_C(E \geq E_C) = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E - E_C} \quad (7)$$

$$g_C(E \leq E_V) = \frac{(2m_h^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_V - E} \quad (8)$$

Esta aproximação é válida visto que o pequeno número de elétrons e buracos excitados termicamente se encontram próximos aos níveis de mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência, respectivamente. Nessa situação, os portadores de cargas podem ser aproximados por elétrons livres (não interagentes), cuja massa efetiva depende somente da curvatura da banda de energia.<sup>43</sup> Assumindo que o nível de Fermi se encontre distante das bandas de condução e valência, isto é, um semiconductor não degenerado  $(E - E_F) \gg k_b T$ , temos:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_b T}\right) + 1} \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_b T}\right) \quad (9)$$

Efetivamente, a distribuição de Fermi-Dirac é substituída pela distribuição de Boltzmann quando a densidade de elétrons na banda é suficientemente pequena. Portanto, aplicando as Equações (7) e (8) nas Equações (5) e (6), obtém-se:

$$n_C(T) = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right), \text{ com } N_C = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* k_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \quad (10)$$

$$p_V(T) = N_V \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right), \text{ com } N_V = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h^* k_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \quad (11)$$

onde  $N_C$  e  $N_V$  designam as densidades de estados efetivas nas bandas de condução e valência, respectivamente. Vale ressaltar que tais equações independem da quantidade de impurezas presentes no semiconductor, isto é, são válidas para semicondutores intrínsecos e extrínsecos. Além disso, a quantidade:

$$n_C(T)p_V(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{\pi \hbar^2}\right) (m_e^* m_h^*)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_G}{k_B T}\right) \quad (12)$$



é conhecida como lei de ação das massas, indicando que em uma dada temperatura, basta determinar um tipo de portadores de cargas para obter acesso a todos.<sup>43</sup>

### 2.5.3 Semicondutores intrínsecos

Define-se um semiconductor intrínseco como um cristal perfeito, ausente de impurezas doadoras ou receptoras; nessa situação, os elétrons excitados para a banda de condução são necessariamente oriundos de estados previamente ocupados na banda de valência, isto é, a concentração de buracos ( $p_V$ ) e elétrons ( $n_C$ ) deve ser igual para garantir a neutralidade de cargas:  $n_C(T) = p_V(T) \equiv n_i(T)$ . Dividindo a Equação (10) por (11), obtém-se<sup>43</sup>:

$$E_F = \frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{3}{4}k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (13)$$

Note que em  $T = 0$  a energia de Fermi se encontra precisamente no meio da banda proibida, conforme previamente afirmado. Além disso, aplicando a lei de ação de massas, obtém-se a densidade de portadores de cargas intrínseca  $n_i$ :

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_G}{k_B T}\right) \quad (14)$$

Alguns exemplos típicos de semicondutores intrínsecos referem-se aos elementos silício (Si) e germânio (Ge), do grupo IV da tabela periódica. Entretanto, há compostos binários, ternários e quaternários que os representam. Entre os binários temos, por exemplo, o composto InP e o GaP; dos ternários,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  e  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ ; e, dos quaternários,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  (todos constituídos por elementos dos grupos III-V da tabela periódica).<sup>46</sup> Outros exemplos de compostos binários e ternários são constituídos por elementos dos grupos II-IV. Neste caso, são exemplos de binários os compostos ZnO e CdTe, por exemplo, e, de ternários,  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ .<sup>46</sup>

### 2.5.4 Semicondutores extrínsecos

Os semicondutores intrínsecos são limitados para aplicações em sistemas fotoeletroquímicos devido a sua baixa condutividade. Nesse contexto, tipicamente emprega-se semicondutores extrínsecos, cuja concentração de portadores de cargas é consideravelmente aprimorada pela dopagem com sítios de impureza. Com precisão, os semicondutores

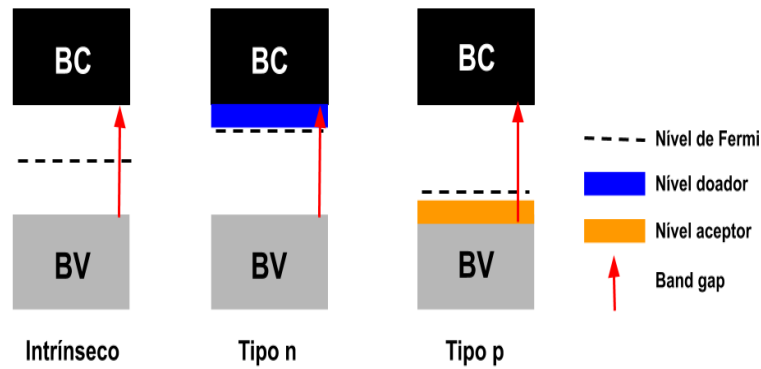
extrínsecos podem ser classificados em tipo  $n$  e  $p$ , dependendo se as impurezas doam ou recebem elétrons de valência, respectivamente. Isto é, os portadores de cargas majoritários são elétrons para os semicondutores do tipo  $n$  e buracos para os semicondutores do tipo  $p$ .<sup>43</sup>

Semicondutores do tipo  $n$ , em particular, possuem átomos de impureza com um número maior de elétrons de valência comparado com os átomos do semicondutor intrínseco, isto é, esses elétrons adicionais induzem níveis de energia ocupados na banda proibida que se localizam próximos ao mínimo da banda de condução (Figura 7); nessa configuração, os elétrons das impurezas são prontamente transportados para a banda de condução do semicondutor, aumentando a sua condutividade. Por outro lado, em semicondutores do tipo  $p$ , os átomos receptores possuem um número menor de elétrons de valência comparado com os átomos intrínsecos, conseqüentemente induzindo estados com falta de elétrons logo acima do topo da banda de valência; nessa configuração os elétrons da banda de valência são excitados para os átomos receptores, originando buracos que contribuem para o aumento da condutividade em semicondutores do tipo  $p$ .<sup>43</sup>

Torna-se fundamental observar que tais semicondutores extrínsecos ainda possuem neutralidade da carga, devido a presença de íons das impurezas que compensam o excesso de cargas negativas (positivas) na banda de condução (valência) para os semicondutores do tipo  $n$  ( $p$ ). Essa neutralidade de cargas se manifesta como uma consequência do deslocamento da energia de Fermi, localizando-se logo abaixo do mínimo da banda de condução para semicondutores do tipo  $n$  e logo acima do topo da banda de valência para semicondutores do tipo  $p$  (com precisão, a posição da energia de Fermi é a assinatura fundamental para caracterizar um semicondutor extrínseco).<sup>43</sup> Em particular, a energia de Fermi de semicondutores extrínsecos pode ser expressa através da seguinte equação:

$$E_F = E_C - k_B T \ln \left( \frac{N_D}{N_C} \right) \text{ ou } E_F = E_V + k_B T \ln \left( \frac{N_A}{N_V} \right) \quad (15)$$

onde  $N_D$  e  $N_A$  se referem a concentração de impurezas doadoras e receptoras, respectivamente. Portanto, quando a concentração de impurezas doadoras é igual a densidade de estados efetiva na banda de condução ( $N_C = N_D$ ), observa-se que a energia de Fermi se localiza justamente no mínimo da banda de condução; similarmente, para  $N_A = N_V$ , a energia de Fermi se desloca para corresponder exatamente ao topo da banda de valência.<sup>43,45</sup>

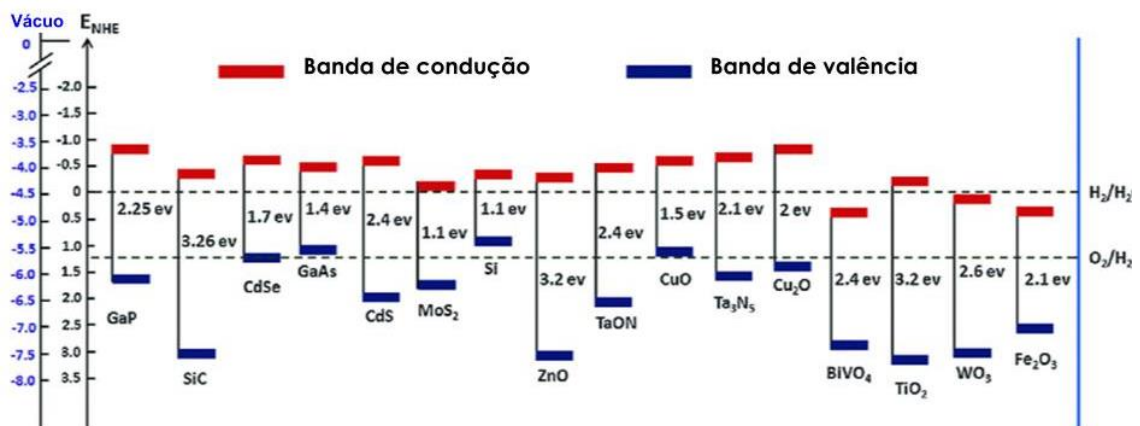


**Figura 7** - Nível de Fermi após adição de doadores ou aceptores de elétrons em um semicondutor intrínseco.  
**Fonte:** Elaborada pela autora.

Após a caracterização e aprofundamento das propriedades gerais dos semicondutores, bem como diferenciação entre os semicondutores intrínsecos e extrínsecos, a seção 2.5.5 abordará as características fundamentais de um semicondutor para aplicação na fotocatalise.

### 2.5.5 Características fundamentais para escolha de um semicondutor na aplicação na fotólise da água

Um dos fatores mais importantes para ocorrência da reação global de quebra da molécula da água é o posicionamento adequado de suas bandas de energia. Nesse caso, necessita-se de que a banda de valência do semicondutor seja mais positiva que o potencial redox de  $O_2/H_2O$  (1,23 V vs. NHE). Em contrapartida, precisa-se de que a banda de condução seja mais negativa do que o potencial redox do par  $H^+/H_2$  (0 V vs. NHE), conforme apresentado no esquema anterior. Na Figura 8 é possível ver o posicionamento relativo das bandas de energia de alguns materiais semicondutores em relação aos potenciais de redução e oxidação da água.<sup>142</sup>



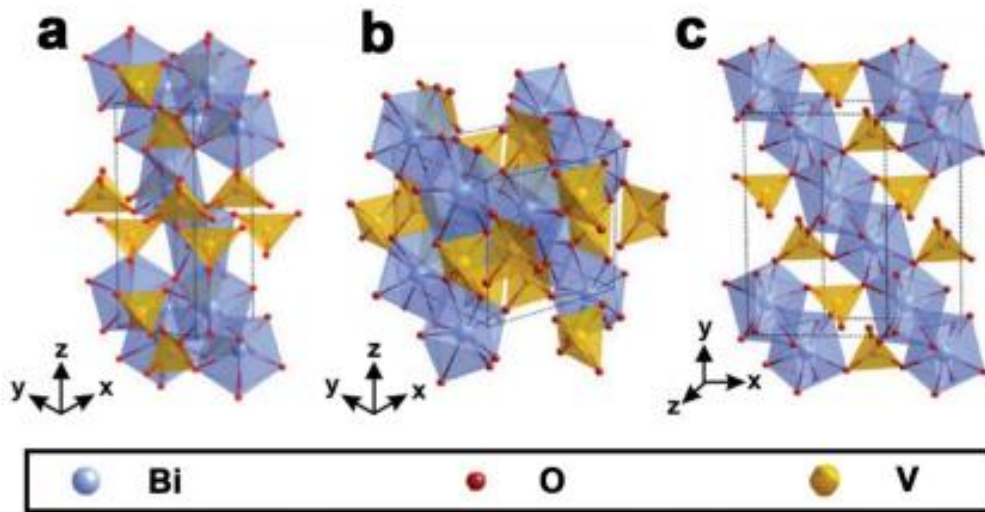
**Figura 8** - Posição de bandas de energia de semicondutores em relação ao potencial dos pares redox.  
**Fonte:** Adaptada de GEDAMU *et al.*<sup>47</sup>

A Figura 8 apresenta diversos materiais com potencial para aplicação na reação de fotólise da água. Alguns deles apresentam posições das bandas de energia fora da faixa ideal (com quantidade de energia suficientemente acima de 1,23 eV, energia teórica mínima, para compensar as perdas energéticas por processos como termalização de elétrons e viabilizar o alcance dos portadores fotogerados à superfície), para que ocorra a reação global da fotólise da água, como por exemplo, CdSe, Si, CuO, BiVO<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além desses materiais, há outros que, apesar de terem posições de banda adequadas para a reação global da fotólise da água, são materiais quimicamente instáveis, sofrendo fotocorrosão em curtos períodos de reação, como por exemplo, GaP, SiC, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>O. Dentre os materiais mais promissores para fotocatalise da água, usando eletrodos em reação de PEC, temos o BiVO<sub>4</sub>, que possui uma densidade de fotocorrente teórica de 7,5 mA/cm<sup>2</sup>. Entretanto, a redução da taxa de recombinação de cargas e a baixa mobilidade das mesmas, por exemplo, ainda são grandes desafios a serem superados. Apesar disso, o material BiVO<sub>4</sub> foi selecionado para ser estudo neste trabalho de doutorado. A seção 2.5.6 apresenta algumas características específicas do BiVO<sub>4</sub> que o tornam viável para aplicação na fotólise da água, bem como limitações do material e como a literatura apresenta alternativas de aumento da eficiência dos eletrodos de BiVO<sub>4</sub> nesse tipo de reação.

#### 2.5.6 Propriedades eletrônicas, ópticas e cristalográficas do BiVO<sub>4</sub>

O BiVO<sub>4</sub> tem se mostrado como um material promissor para reações de fotossíntese artificial, principalmente por apresentar fotocorrente teórica de 7,5 mA/cm<sup>2</sup>, além de uma taxa de absorção de energia solar teórica em torno de 9,2% sob iluminação com sistema AM1.5G simulando a radiação solar. Isso é devido ao seu *band gap* de aproximadamente 2,4 eV na fase monoclinica, posições favoráveis de bandas de energia e relativa estabilidade à corrosão.<sup>48,49</sup> Ele ainda é composto por elementos químicos abundantes e pode ser depositado sobre substratos condutores, como FTO (óxido de estanho dopado com flúor) e ITO (óxido de índio-estanho), para produção de filmes finos por métodos relativamente baratos.<sup>50-53</sup> Outro ponto importante é a possibilidade de oxidação da água a baixos potenciais, entre 0,1 e 0,3 V vs eletrodo reversível de hidrogênio (RHE), por exemplo.<sup>48-49,54</sup>

O BiVO<sub>4</sub> pode ocorrer em três formas cristalinas distintas mais recorrentes, a saber: pucherita, dreyerita e clinobisvanita, cujas estruturas podem ser observadas na Figura 9:

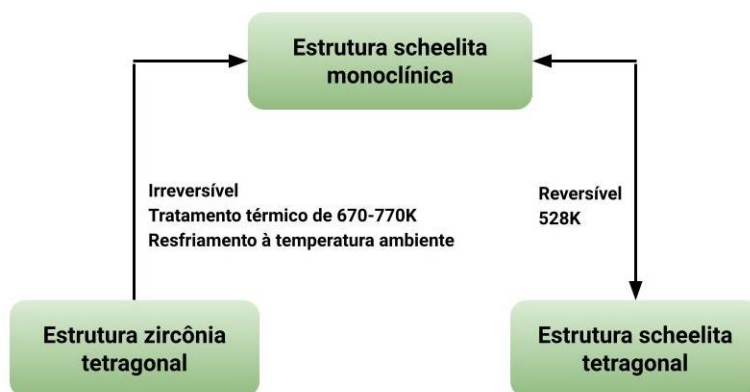


**Figura 9** - Estrutura cristalina do  $\text{BiVO}_4$ : a) pucherita, b) Dreyerita e c) clinobisvanita.  
**Fonte:** ZHANG *et al.*<sup>55</sup>

Com exceção da fase pucherita, com estrutura cristalina ortorrômbica, as outras fases podem ser obtidas em laboratório. Contudo, essa obtenção de uma fase específica depende principalmente da temperatura de tratamento térmico com a qual o óxido é produzido em laboratório. Enquanto a dreyerita ocorre em uma estrutura de zircônia tetragonal (t-z) podendo ser obtida a baixas temperaturas, a clinobisvanita é uma estrutura de scheelita monoclinica (m-s) obtida a altas temperaturas por meio de reações de estado sólido.<sup>56</sup> A fase monoclinica se caracteriza por apresentar seus três eixos cristalográficos com comprimentos distintos entre si. A estrutura cristalina monoclinica também apresenta dois de seus ângulos de  $90^\circ$  e um com valor diferente. De maneira distinta, a fase cristalina tetragonal apresenta dois seus três eixos, especificamente os horizontais, com comprimento idêntico, enquanto o comprimento do eixo vertical difere dos dois. Nessa estrutura, os três eixos estão dispostos perpendicularmente entre si. A estrutura ortorrômbica por sua vez, assim como a estrutura tetragonal, apresenta seus eixos mutuamente perpendiculares, entretanto, possuem comprimentos diferentes uns dos outros. Essa estrutura se caracteriza ainda por apresentar três eixos binários de rotação, ou seja, rotacionando-se a estrutura por  $180^\circ$ , não é verificada diferença ao observar-se o cristal.<sup>43</sup>

Pode-se verificar que o comprimento da ligação V-O do tetraedro do vanádio apresenta variação significativa com a mudança de fase cristalina. Também ocorrem variações expressivas no comprimento da ligação do Bi-O havendo mudança de grupo espacial em decorrência das alterações estruturais. Como dito anteriormente, a temperatura define a fase cristalina a ser obtida e conforme o reportado na literatura por Wang *et al.*,<sup>57</sup> a reversibilidade

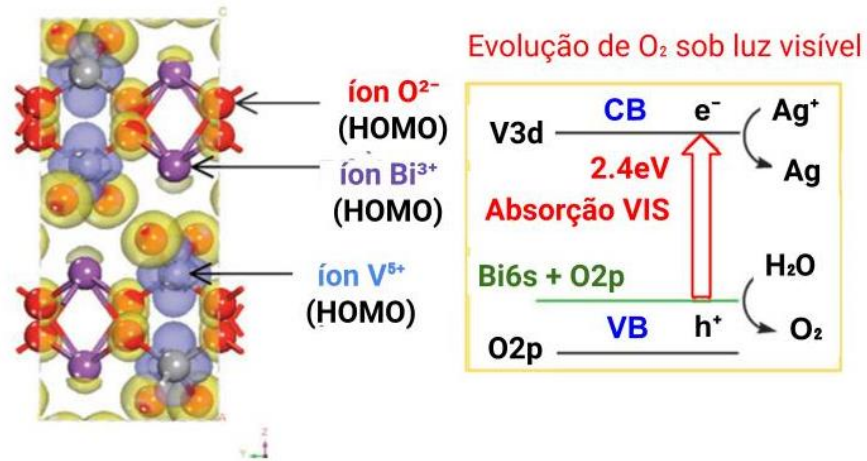
entre as fases é possível com a variação desse parâmetro, podendo-se obter a fase  $\text{BiVO}_4$  (m-s) a partir de  $\text{BiVO}_4$  (t-z) e  $\text{BiVO}_4$  (t-s) por um processo de tratamento térmico. Segundo Tokunaga *et al.*<sup>58</sup>, tratando-se  $\text{BiVO}_4$  (t-z) entre 670 - 770 °C é possível obter a fase  $\text{BiVO}_4$  (m-s) de forma irreversível, como pode ser verificado no esquema da Figura 10.



**Figura 10** - Condições para transformação entre fases cristalinas distintas de  $\text{BiVO}_4$ .  
**Fonte:** Adaptada de TOKUNAGA *et al.*<sup>58</sup>

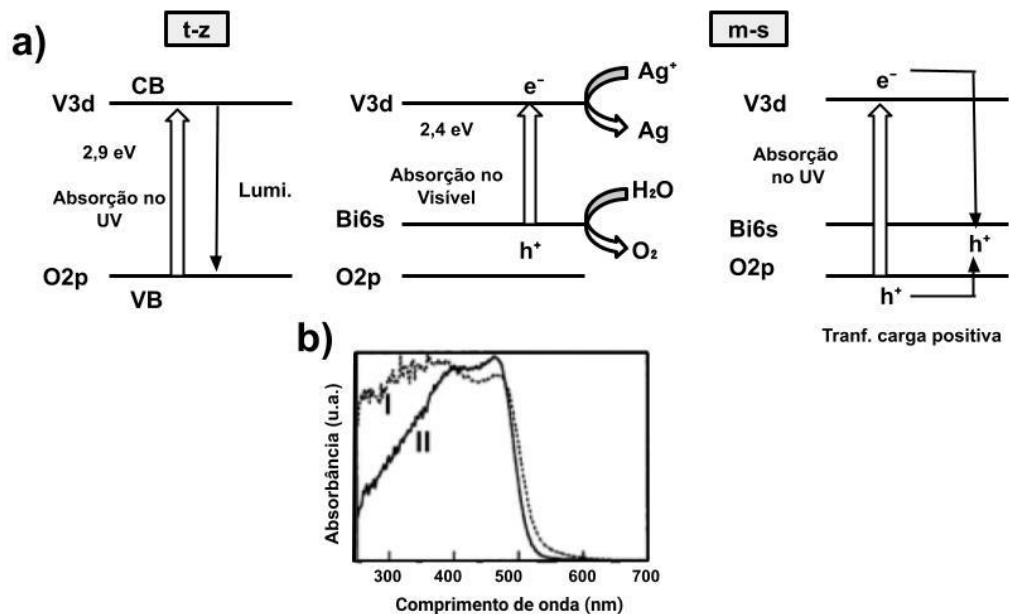
A importância da obtenção de uma fase cristalina pura e específica reside no fato de que a atividade fotocatalítica de um eletrodo é diretamente afetada pela estrutura do semiconductor. Uma das razões é a variação nos valores de *band gap*, pois o *band gap* de  $\text{BiVO}_4$  (t-z) é 2,9 eV, enquanto o de  $\text{BiVO}_4$  (m-s) é 2,4 eV. Enquanto as fases cristalinas  $\text{BiVO}_4$  (t-z) e  $\text{BiVO}_4$  (m-s) mostraram atividades fotocatalíticas semelhantes sob iluminação de luz UV ( $300 < \lambda < 380 \text{ nm}$ ), a atividade fotocatalítica do  $\text{BiVO}_4$  (ms) sob luz visível é consideravelmente maior.<sup>58</sup>

Embora o  $\text{BiVO}_4$  seja um material viável para fotossíntese artificial, algumas limitações estruturais como fraca difusão eletrônica e instabilidade da separação de cargas precisam ser otimizadas para alcançar eficiência adequada em aplicações reais. Estas limitações podem ser explicadas e superadas a partir da compreensão da estrutura eletrônica do  $\text{BiVO}_4$ . A rede cristalina do vanadato de bismuto monoclinico possui como principal característica a disposição em camadas. Essas camadas são constituídas por cátions com estados de oxidação formais de  $\text{Bi}^{3+}$  ( $6s^2$ ) e  $\text{V}^{5+}$  ( $3d^0$ ) em coordenação com  $\text{O}^{2-}$  ( $2p^6$ ). A banda de valência do  $\text{BiVO}_4$  é formada pelos orbitais Bi 6s e sua banda de condução, composta por V 3d, conforme representado na Figura 11, da estrutura de bandas do  $\text{BiVO}_4$  calculada por DFT.<sup>42</sup>



**Figura 11** - Estrutura de bandas do  $\text{BiVO}_4$  calculada por DFT.  
**Fonte:** Adaptada de KUDO *et al.*<sup>42</sup>

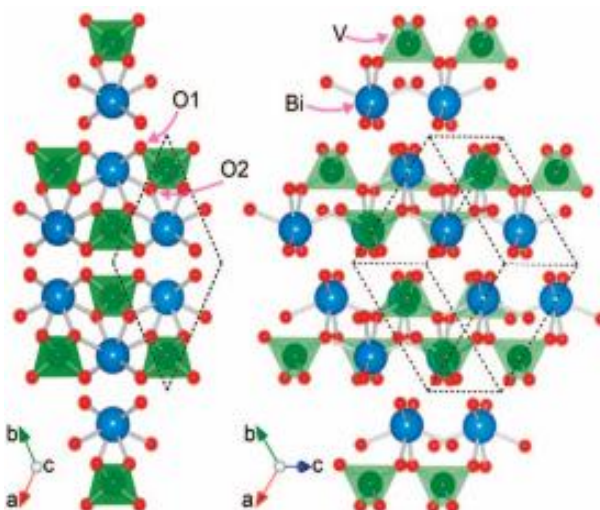
Essa estrutura de bandas do  $\text{BiVO}_4$  apresenta algumas diferenças na composição das bandas de valência e de condução entre as estruturas cristalinas t-z e m-s, levando a alterações de suas características ópticas e eletrônicas, conforme apresentado na Figura 12.



**Figura 12** - a) Estrutura de bandas do  $\text{BiVO}_4$  m-s e do  $\text{BiVO}_4$  t-z. b) espectros de absorção no UV-Vis: I)  $\text{BiVO}_4$  t-z e II)  $\text{BiVO}_4$  m-s.  
**Fonte:** Adaptada de TOKUNAGA *et al.*<sup>58</sup>

As mudanças observadas nas estruturas de bandas entre as fases monoclinica e tetragonal do  $\text{BiVO}_4$  resultam em mudanças na sua atividade fotocatalítica. Como consequência das alterações na estrutura de bandas, o *band gap* da fase tetragonal é de 2,9 eV, ao passo que o da fase monoclinica é de 2,4 eV. Como resultado, no estudo de Kudo *et al.*<sup>59</sup> o

$\text{BiVO}_4$  particulado em ambas as fases apresentaram semelhança em suas atividades fotocatalíticas em reação realizada sob iluminação com luz UV e utilizando-se nitrato de prata como agente de sacrifício. No entanto, foi observada grande diferença entre as atividades fotocatalíticas entre as fases monoclinica e tetragonal sob luz visível, o que mostra relação direta entre a atividade fotocatalítica e *band gap* do material. Este trabalho desenvolvido por Kudo *et al.*,<sup>59</sup> foi o primeiro a reportar a obtenção seletiva de  $\text{BiVO}_4$  em fase monoclinica e tetragonal ajustando-se o tempo de reação. Em razão desse resultado a alta atividade fotocatalítica do  $\text{BiVO}_4$  na fase monoclinica foi atribuída à distorção de um poliedro Bi-O por um par isolado 6s2 de  $\text{Bi}^{3+}$  que induz a polarização local, promovendo a separação dos pares elétron-buraco. Adicionalmente, a literatura reporta que a estrutura do  $\text{BiVO}_4$  apresenta distorção do tetraedro  $\text{VO}_4$ , bem como do dodecaedro  $\text{BiO}_8$ .<sup>60,61</sup> Como consequência dessa particularidade, têm-se dois ou quatro oxigênios vizinhos em cada subunidade, respectivamente, como apresentado na Figura 13.



**Figura 13** - Representação da estrutura cristalina do  $\text{BiVO}_4$ , com o bismuto em azul, o oxigênio em vermelho, e verde o tetraedro do vanádio. A célula primitiva monoclinica de base centrada é representada pelas linhas pontilhadas em preto.

Fonte: WALSH *et al.*<sup>61</sup>

Essas distorções, que têm sido atribuídas aos efeitos de hibridização de pares de elétrons não-ligantes, ou seja, não compartilhados com outros átomos, dos orbitais Bi 6s/O 2p no topo da banda de valência (BV), foram observadas tanto em difração de nêutrons, quanto de raios-X, sendo descrita pelo grupo espacial  $C2$ .<sup>62-64</sup> Além disso, cálculos de estrutura eletrônica por teoria do funcional de densidade (DFT) tem mostrado que a BV é composta primariamente por estados do O 2p, com Bi 6p contribuindo para a parte inferior e estados V 3d para o meio da BV. E, por esta razão, os fotoânodos de  $\text{BiVO}_4$  puros apresentaram fotocorrentes inferiores à  $1 \text{ mA/cm}^2$  a  $1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ .<sup>61-65</sup> Além das deficiências no transporte de



elétrons, a cinética lenta de transferência de cargas positivas na interface  $\text{BiVO}_4$ /eletrólito reduz sua eficiência. Entretanto, estratégias como dopagem e formação de heterojunções com materiais de propriedades condutoras favoráveis tem se mostrado eficientes na literatura. Estudos recentes têm mostrado que a dopagem do  $\text{BiVO}_4$  com Mo, Ce, W<sup>66-67</sup> ou Ta é capaz de promover otimização de suas propriedades eletrônicas e de separação de cargas, observando-se que as modificações estruturais promovidas são capazes de reduzir a massa efetiva dos portadores de carga, aumentando sua mobilidade.<sup>67-72</sup>

A literatura apresenta exemplos de estratégias utilizadas para otimizar o processo de separação de cargas e, assim, a recombinação por defeitos estruturais em filmes de  $\text{BiVO}_4$ . Desse modo, a seção 2.6 será dedicada ao embasamento teórico para compreensão dos fenômenos eletroquímicos na interface eletrodo solução, bem como para a compreensão da estratégia utilizada neste trabalho: a formação de heterojunções com semicondutores.

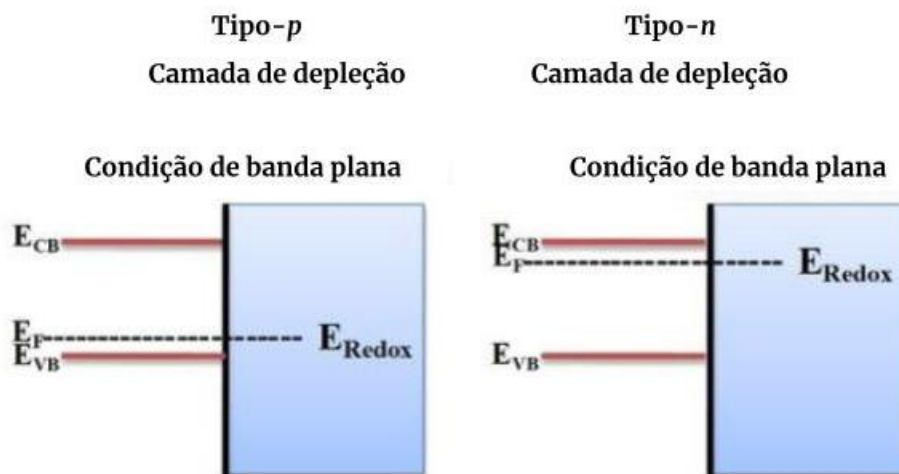
## **2.6 Estratégias para melhorar o desempenho dos fotoânodos para fotossíntese artificial**

### **2.6.1 Fenômenos eletroquímicos na interface eletrodo-solução**

As cargas elétricas do eletrólito no qual o semicondutor está imerso no momento da reação também precisam ser consideradas, uma vez que a presença dessas cargas leva à formação de uma camada de depleção na superfície do eletrodo. Subsequentemente à formação dessa camada de depleção, as bandas de valência bem como as de condução passam a apresentar um dobramento em razão do excesso ou depleção de portadores de carga na interface eletrodo-solução. Essa camada de depleção por sua vez apresenta dependência do potencial aplicado além do potencial de banda plana, o qual é um potencial responsável pelo retorno das bandas de valência e condução ao seu estado plano. A análise desses processos na interface eletrodo-solução é basicamente analisada pela espectroscopia de impedância eletroquímica e também pela equação de Mott-Schottky.<sup>73-74</sup>

Um requisito importante para a compreensão dos processos eletroquímicos na interface eletrodo solução é compreender as variações do posicionamento do nível de Fermi conforme o tipo de semicondutor e as implicações dessas diferenças. Por definição, o nível de Fermi é o termo utilizado para descrever como os elétrons estão distribuídos no nível mais energético na temperatura zero absoluto. O nível de Fermi significa também o potencial químico dos elétrons no semicondutor, situando-se em posições distintas em metais e semicondutores. Nos metais, situa-se na banda de condução hipotética. Desse modo, o nível de Fermi dá origem

aos elétrons livres. Nos semicondutores, o nível de Fermi situa-se no centro da região entre as bandas de valência e de condução. Quando um semiconductor está imerso em um eletrólito, não apenas o par redox da solução determina o potencial eletroquímico da mesma, mas esse potencial também é influenciado pelo potencial do semiconductor, que é determinado por seu nível de Fermi. Em semicondutores do tipo *n*, o nível de Fermi situa-se próximo à banda de condução, ao passo que nos semicondutores do tipo *p*, situa-se mais próximo à banda de valência. O nível de Fermi ainda pode ser deslocado como consequência de aplicação de potenciais externos. As diferenças nos potenciais eletroquímicos entre o semiconductor e a solução provocam a movimentação de cargas na tentativa de obtenção do equilíbrio eletroquímico.<sup>75</sup> Como consequência dessa movimentação de cargas, é gerado um carregamento espacial, cuja presença gera um campo elétrico, responsável pela separação das cargas opostas geradas na primeira etapa da reação de quebra da molécula da água. Como nos semicondutores do tipo *n* o nível de Fermi do material está acima do potencial do par redox da solução, suas cargas migram para a solução para alcance do equilíbrio. Como representado na Figura 14 (direita). Por outro lado, como nos semicondutores do tipo *p* o nível de Fermi está abaixo do potencial eletroquímico da solução, as cargas migram no sentido oposto ao que ocorre para o tipo *n*: da solução para o eletrodo<sup>75</sup>, como representado na Figura 14 (esquerda).



**Figura 14 - Camada de depleção na interface semiconductor-eletrólito para semicondutores tipo *n* à esquerda e tipo *p*, à direita.**

**Fonte:** Adaptada de NIVEDITHA *et al.*<sup>75</sup>

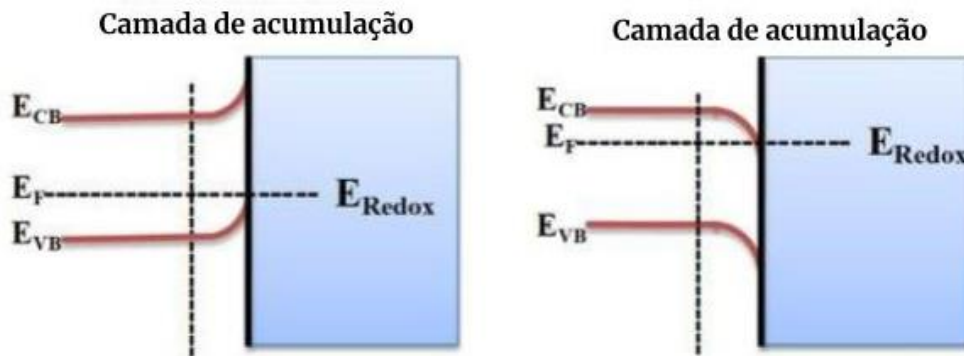
O comportamento das bandas também pode ser alterado pela aplicação de um potencial externo, como descrito anteriormente, e pode se dar de três formas distintas, a saber:

*i*) Resultando no retorno das bandas de valência e condução ao seu estado plano (Potencial de banda plana/*Flatband*);

*ii*) Resultando em densidade de carga positiva na superfície do eletrodo, em relação ao potencial de banda plana;

*iii*) Resultando em densidade de carga negativa na superfície do eletrodo, em relação ao potencial de banda plana.<sup>76-78</sup>

Na primeira situação, quando o potencial de banda plana é atingido, não ocorre movimentação de cargas, em razão de ter sido atingido um estado de equilíbrio entre o nível de Fermi do semicondutor, seja do tipo *p* ou tipo *n*, e o potencial do par redox do eletrólito, como apresentado na Figura 15 (à esquerda). No segundo caso, atingindo-se uma densidade de carga positiva, ocorre a formação de uma camada de depleção no semicondutor do tipo *n*, ao passo que ocorre a formação de uma região denominada de acúmulo de cargas na superfície de um semicondutor do tipo *p*. O oposto ocorre com um potencial aplicado de forma a uma densidade de carga negativa ser obtida: no semicondutor do tipo *p* temos a formação de uma camada de depleção com curvatura da banda para baixo e de uma região de acúmulo de cargas negativas na superfície de um semicondutor do tipo *n*, conforme apresentado na Figura 15 (à direita).



**Figura 15** - a) Posicionamento das bandas de condução e de valência em relação ao nível de Fermi na condição de banda plana e camada de acumulação para semicondutores do tipo *p* (esquerda) e tipo *n* (direita).

**Fonte:** Adaptada de NIVEDITHA *et al.*<sup>75</sup>

A partir da discussão sobre o comportamento das bandas dos semicondutores do tipo *p* e do tipo *n* em solução, estabelece-se a base para discussão sobre as estratégias de otimização de fotoanodos para aplicação em fotólise da água. Principalmente porque uma das principais estratégias é a formação de heterojunções, sendo a principal delas a junção *p-n*, também denominada heterojunção do tipo I. Assim, a seção 2.6.2 apresentará os tipos de heterojunção de semicondutores, apresentando os fundamentos teóricos bem como trabalhos

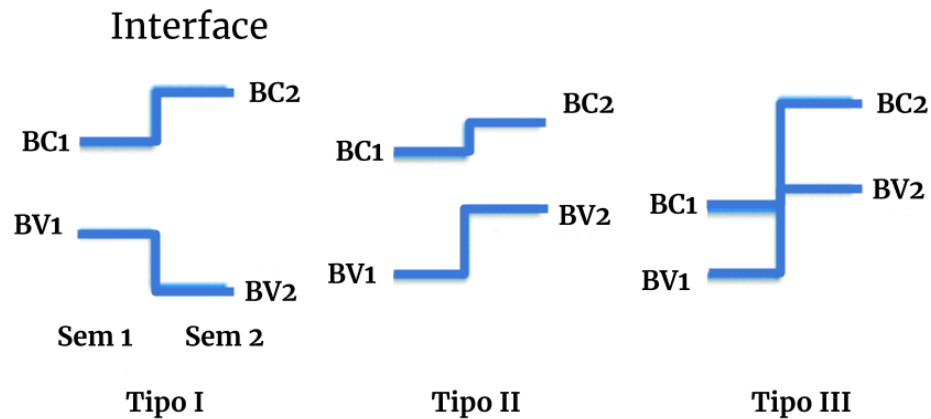
reportados na literatura, com a última subseção tratando especificamente de heterojunções com o  $\text{BiVO}_4$ , material base para formação dos fotoanodos estudados neste trabalho.

### 2.6.2 Tipos de heterojunções

A junção de semicondutores é uma das estratégias mais utilizadas para otimização do desempenho de fotoânodos em sistemas PEC, as quais podem ser classificadas conforme a constituição de cada uma de suas duas camadas semicondutoras em dois grupos principais, de acordo com a natureza das concentrações de impurezas nas camadas individuais; heterojunções isotópicas ( $n - n$ ) e anisotrópicas ( $n - p$ ). Além dessa classificação, as heterojunções também podem ser classificadas segundo o posicionamento relativo de suas bandas de condução e valência. Conforme analisaremos na próxima seção, as heterojunções  $n - p$  depositadas sobre substratos de FTO são mais propícias para aplicações na fotossíntese artificial devido a formação de um campo elétrico interfacial favorável para o transporte de cargas.<sup>43</sup>

#### 2.6.2.1 Heterojunções classificadas conforme o alinhamento de bandas

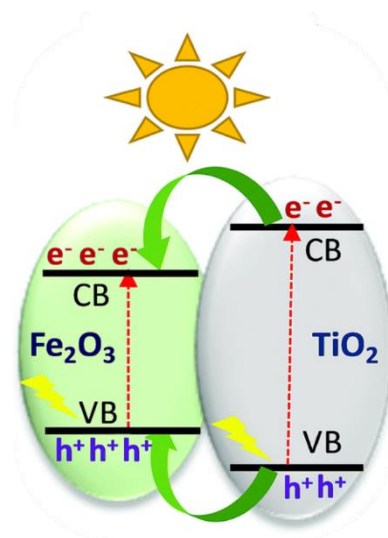
Existem três tipos de heterojunções, classificadas conforme o posicionamento relativo de suas bandas de condução e valência. Elas são denominadas heterojunções de tipo I, II e III, conforme a afinidade eletrônica dos semicondutores que as constituem. Na heterojunção do tipo I, a BC do semicondutor 1 fica abaixo da BC do semicondutor 2; já BV do semicondutor 1 fica acima da do semicondutor 2. Na heterojunção do tipo II, ambas BC e BV do Semicondutor 2 ficam acima (se localizem em energias menores) das do Semicondutor 1.<sup>49,79-82</sup> E na heterojunção do tipo III, ambas BC e BV do Semicondutor 2 ficam acima da BC do 1, e, conseqüentemente, acima de sua banda de valência, como pode ser visto na Figura 16:



**Figura 16** - Diagrama esquemático de bandas de energia dos três tipos de heterojunções de semicondutor.  
**Fonte:** Adaptada de WANG *et al.*<sup>80</sup>

### A) Heterojunção do tipo I

Na heterojunção do tipo I, a BC do Semicondutor 1 fica abaixo da BC do Semicondutor 2; já BV do Semicondutor 1 fica acima da do Semicondutor 2, ou seja, o Semicondutor 1 apresenta *band gap* menor do que o do Semicondutor 2. Dessa forma, elétrons são transferidos do Semicondutor 2 para o Semicondutor 1, uma vez que apresenta uma banda de condução mais negativa e uma banda de valência mais positiva do que a do Semicondutor 2. A Figura 17 apresenta um exemplo de heterojunção do tipo I.



**Figura 17** - Ilustração esquemática do processo de transferência de carga em duas heterojunções do tipo I:  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ .

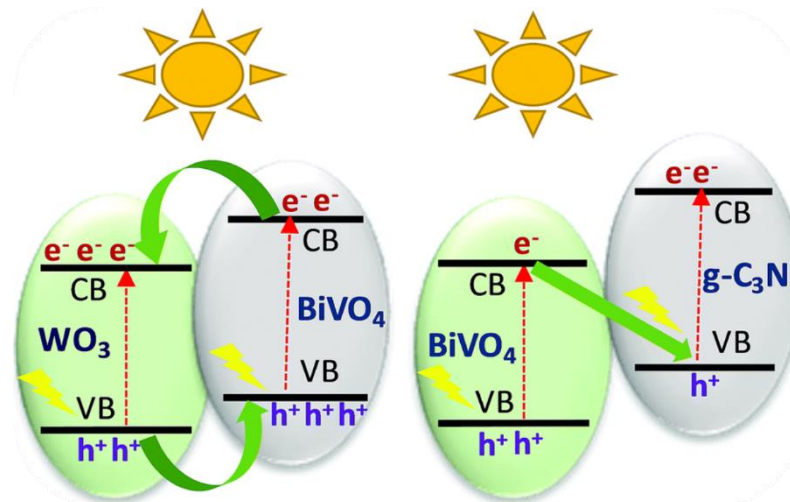
**Fonte:** AFROZ *et al.*<sup>83</sup>

## B) Heterojunções do tipo II

No ano de 1979, foi introduzido um sistema de configuração distinto de uma única etapa na transferência de cargas para a reação de quebra da molécula da água. Essa introdução foi realizada por Bard, inspirada na fotossíntese natural. Enquanto na reação de fotossíntese natural há dois fotossistemas, denominados I e II, temos dois sistemas fotocatalíticos distintos na fotossíntese artificial, sistema formado por dois semicondutores distintos. Cada um deles captura fótons com energias específicas de 700 e 680 nm, respectivamente. No processo natural, ocorre também a combinação entre esses dois fotocatalisadores, da mesma forma em é necessária conexão entre os dois semicondutores da configuração artificial.<sup>79-81</sup>

Na fotossíntese artificial, os centros absorvem energia e excitam seus elétrons de forma independente. Assim, o elétron da banda de condução de um material decai para a de valência do outro. Ocorrendo então esse processo de troca eletrônica entre dois centros fotocatalíticos distintos, a recombinação é evitada. Nesse segundo tipo de configuração, denominado heterojunção do tipo II e inspirado no processo natural de fotossíntese, a eficiência fotocatalítica tende a aumentar em relação ao processo de etapa única de transferência de cargas, por ocorrer redução da energia requerida para cada fotocatalisador.<sup>79-81</sup>

Nas heterojunções do tipo II, a posição da banda de condução do material B é mais negativa do que a do material A, mas o material A apresenta banda de valência mais positiva. Consequentemente, buracos e elétrons são transferidos para direções opostas. Quando um elétron é transferido de um material B para um material A, os buracos são transferidos de A para B. A heterojunção entre  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  é um exemplo desse tipo de sistema. Devido então ao direcionamento dos carregadores de carga para lados distintos da heterojunção, essa abordagem aumenta a eficiência da separação de cargas e eficiência da reação fotoeletroquímica.<sup>84</sup> Nesse tipo de alinhamento de bandas, o esquema Z também pode ser estabelecido quando elétrons da banda de condução de um material A são combinados com os buracos da banda de valência de um material B. A oxidação da água ocorre no material A, onde os elétrons foto excitados do material B contribuem para produção de hidrogênio. Na Figura 18,  $\text{BiVO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4$  representa esse tipo de heterojunção de esquema Z.<sup>79-81</sup>



**Figura 18** - Ilustração esquemática do processo de transferência de carga em duas heterojunções do tipo II:  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .  
**Fonte:** AFROZ *et al.*<sup>83</sup>

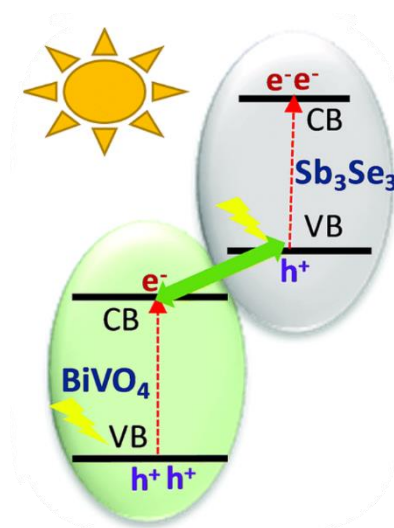
Primeiramente, para construção de uma estrutura do tipo II é necessário escolher um material com capacidade absorvedora de luz visível elevada. O segundo ponto é que o alinhamento de bandas dos constituintes deve ser condizente com uma configuração do tipo II.<sup>79-82</sup> Além desses pré-requisitos básicos temos de considerar o espaçamento entre os planos cristalinos dos semicondutores. Esse é um dos fatores que normalmente acarretam incompatibilidade entre os componentes. Essa incompatibilidade reticular interfacial também pode ser ocasionada por defeitos que, quando presentes na interface, podem atuar como armadilhas de portadores de cargas. Assim, os portadores de carga são aprisionados e têm sua difusão pelo material impedida. Na literatura, existe uma grande diversidade de estruturas do tipo II. Há algumas com nanopartículas, *quantum dots* em nanofios, dentre outros. Um dos tipos comuns de junções é as com dois semicondutores puros. Como exemplos, pode-se citar heterojunções de  $\text{CdS}/\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSe}/\text{ZnO}$  e  $\text{ZnS}/\text{ZnO}$ . Muitas dessas estruturas têm apresentado elevada eficiência fotocatalítica.<sup>83</sup>

### C) Heterojunções do tipo III

Nas heterojunções do tipo III não ocorre nenhuma sobreposição de bandas. Nesse tipo de junção, o processo de transferência de cargas ocorre de forma semelhante aos sistemas do tipo II. Entretanto, neste tipo de sistema, também conhecido como “esquema-Z”, essa transferência ocorre de forma mais acentuada. Além de uma alta eficiência da separação dos éxcitons gerados, temos a manutenção da capacidade redox.<sup>37,85</sup>

Por essa configuração permitir a ocorrência da reação de quebra da molécula da água

em duas regiões compostas por elementos diferentes, possibilita a redução da recombinação de cargas. Essa descentralização das semi-reações de oxirredução, fazendo com que possam ocorrer de forma independente, tende a resultar na ocorrência da reação global de quebra da molécula da água, como representado no exemplo da Figura 19, com uma heterojunção do tipo III entre o  $\text{BiVO}_4$  e o  $\text{Sb}_3\text{Se}_3$ .



**Figura 19** - Heterojunção do tipo III entre o  $\text{BiVO}_4$  e o  $\text{Sb}_3\text{Se}_3$ .  
**Fonte:** AFROZ *et al.*<sup>83</sup>

Além da junção entre  $\text{BiVO}_4$  e o  $\text{Sb}_3\text{Se}_3$  desenvolvida por AFROZ, K. *et al.*<sup>83</sup> foram realizadas outras junções com o  $\text{BiVO}_4$ , semicondutor do tipo *n*, na literatura. Assim, serão apresentados os resultados de alguns trabalhos relevantes na literatura de heterojunções com o  $\text{BiVO}_4$ .

#### 2.6.2.2 Heterojunções com $\text{BiVO}_4$

Há alguns exemplos na literatura de heterojunções de  $\text{BiVO}_4$  que resultaram em melhora de sua performance nas reações de quebra da molécula da água. Exemplos consolidados são as formações de heterojunções com fosfato de cobalto ( $\text{CoPi}$ )<sup>66-67,70,73</sup> e  $\text{FeOOH/NiOOH}$ , ambos atuaram como catalisadores, propiciando uma melhora significativa da cinética de oxidação de água (e, portanto, suprimindo a recombinação de cargas interfaciais) na interface semicondutor/eletrólito. Além disso, o  $\text{BiVO}_4$  apresenta algumas características que o tornam bastante promissor para formação de heterojunções com outros materiais de boa condutividade de cargas, como é o caso do  $\text{WO}_3$ , que poderia compensar a baixa mobilidade de cargas do  $\text{BiVO}_4$ .<sup>28</sup>



Recentemente, foi reportado em um trabalho de Lee *et al.*,<sup>86</sup> a obtenção de uma densidade de fotocorrente de 2,7 mA/cm<sup>2</sup> com um fotoanodo de Ni:FeOOH/Zn:BiVO<sub>4</sub>/Mo:BiVO<sub>4</sub>, demonstrando otimização do processo de transferência de cargas com a formação da homojunção *n-n*<sup>+</sup> do tipo II. Outro trabalho recente publicado por Baek *et al.*,<sup>87</sup> resultou na obtenção de uma fotocorrente de cerca de 3,1 mA/cm<sup>2</sup> com a formação de uma dupla heterojunção, constituída por BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>, a qual levou a um aumento da eficiência do processo de separação de cargas. Um resultado semelhante foi obtido por Gao *et al.*,<sup>88</sup> no qual obtiveram uma densidade de fotocorrente de 3,2 mA/cm<sup>2</sup> a 1,23 eV com a deposição de Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> por método hidrotermal sobre um fotoanodo de BiVO<sub>4</sub> produzido previamente pelo mesmo método. Foi observado no estudo um deslocamento de 300 mV para menores valores de potencial (ou deslocamento de -300mV) em comparação ao fotoanodo de BiVO<sub>4</sub> puro, ou seja, tornou-se necessário um potencial menor para início da geração de fotocorrente, indicando uma otimização no processo de transferência de cargas.

Segundo Roel van de Krol *et al.*,<sup>71</sup> a mobilidade do portador de BiVO<sub>4</sub> não dopado é de ~0,04 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Esse valor é bastante inferior ao reportado na literatura para outros óxidos utilizados para obtenção de fotoanodos, como o ZnO, com mobilidade de elétrons de 100–200 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. para reação de quebra da molécula da água. Há uma relação entre a velocidade de mobilidade dos elétrons e sua massa efetiva, indicando maior eficiência dos portadores de carga com menor massa efetiva. De acordo com Chen *et al.*,<sup>60</sup> a dopagem BiVO<sub>4</sub> com Mo<sup>6+</sup> ou W<sup>6+</sup> ou dopagem simultânea com Mo<sup>6+</sup> e W<sup>6+</sup> no local V<sup>5+</sup> é eficaz para aumentar a condutividade eletrônica, promovendo assim o desempenho de separação de água do PEC.<sup>60-61,89-90</sup> Geralmente, o aumento da densidade de portadores após a dopagem pode ser demonstrado nos gráficos de Mott-Schottky. Curiosamente, os cálculos DFT revelaram uma diminuição marginal no valor da mobilidade do portador com um aumento no nível de dopagem (amostras isoladas e co-dopadas), o que é consistente com os resultados experimentais de que a mobilidade intrínseca dos elétrons no BiVO<sub>4</sub> dopado é menor do que isso em BiVO<sub>4</sub> não dopado.<sup>55</sup> No entanto, a dopagem W/Mo é eficiente para aumentar a concentração de portadores de elétrons, levando a uma maior condutividade do fotoanodo BiVO<sub>4</sub>.

No nosso grupo de pesquisa, foram realizadas algumas heterojunções pela metodologia de pulverização catódica, de forma que o desempenho fotoeletroquímico dos semicondutores apresentou-se muito superior ao desempenho antes da formação das junções. Desse modo, a seção 2.7 será dedicada à explicação dos fundamentos teóricos da metodologia de pulverização catódica e, posteriormente, serão discutidos exemplos de trabalhos nos quais

essa técnica foi utilizada.

## 2.7 Pulverização catódica (*Sputtering*)

A técnica de pulverização catódica (do inglês *sputtering*) consiste em um processo físico de deposição no qual um material alvo específico tem seus átomos retirados por meio de colisões com íons energéticos presentes em um gás ionizado.<sup>91</sup> Em particular, esse processo ocorre à baixas pressões, utilizando-se um gás inerte (tipicamente argônio) submetido a uma diferença de potencial (entre o alvo e o substrato); tal diferença de potencial produz um campo elétrico  $E$  que ioniza as moléculas do gás de argônio em íons  $Ar^+$ , originando um plasma parcial que preenche a câmara de deposição. Esses íons  $Ar^+$ , por sua vez, atuam como projéteis de alta energia (entre 1 e 100 eV) que bombardeiam a superfície do material alvo (carregado negativamente), resultando na ejeção de átomos e cluster atômicos desse material alvo em direções aleatórias; parte desses espécimes são condensados na superfície do substrato, resultando na formação de filmes finos (amorfos) do composto desejado.<sup>92-93</sup> Com precisão, o processo de formação dos filmes finos por pulverização catódica é bem compreendido e ocorre em um processo de três etapas progressivas, dadas por: (i) formação inicial de ilhas a partir da condensação dos átomos previamente depositados sobre a superfície do substrato; (ii) crescimento das ilhas individuais, e (iii) posterior coalescência (induzida por colisões das ilhas móveis) à medida que esse crescimento progride; o resultado final consiste em um filme contínuo sobre o substrato utilizado (o mecanismo desse processo segue ilustrado na Figura 20).



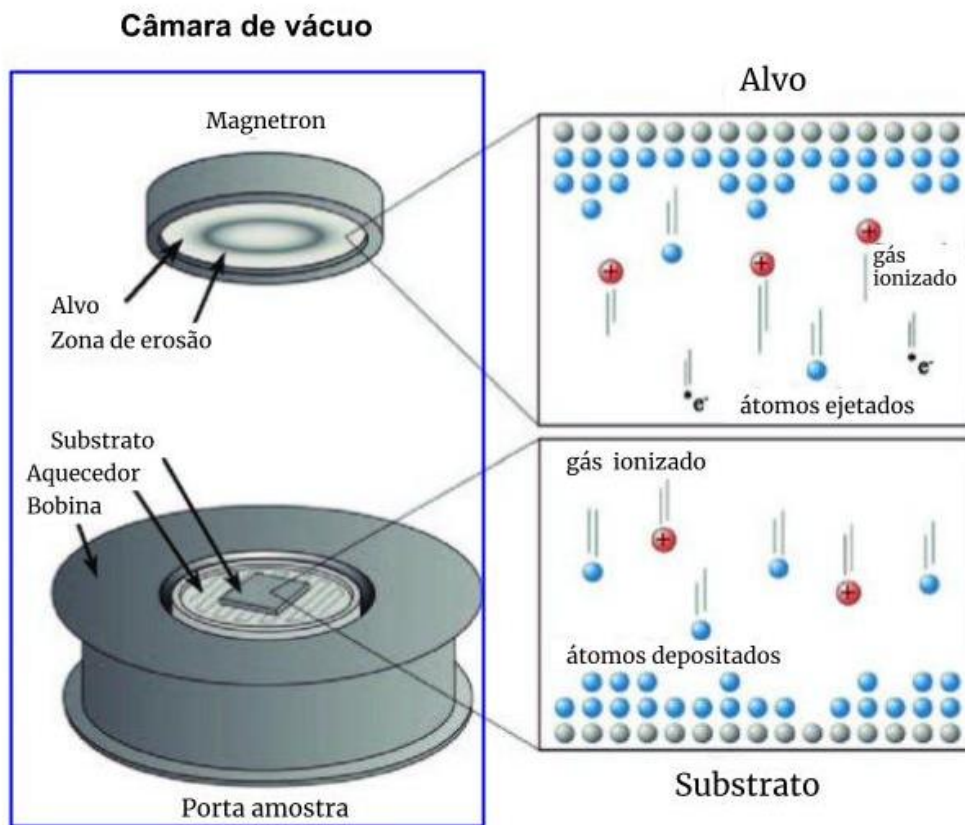
**Figura 20** - Mecanismo de crescimento de filmes finos sobre substratos planos.

**Fonte:** Adaptada de SAKARINOS; MARTINUM<sup>94</sup>

As principais vantagens da utilização da pulverização catódica para obtenção dos filmes finos para aplicação em fotossíntese artificial consistem na uniformidade dos filmes obtidos e o controle preciso de espessura (fundamental para a aplicação de interesse, uma vez que interfere diretamente no processo de recombinação de cargas). Além disso, tal técnica produz filmes com excelente aderência do material ao substrato, permite a deposição de uma ampla gama de materiais e não necessita de agentes químicos externos que podem atuar como impurezas ou contaminações durante a deposição.<sup>95-96</sup> O funcionamento do sistema de pulverização catódica é relativamente simples e é explicado e sistematizado na seção 2.7.1.

### 2.7.1 Sistema de pulverização catódica

O sistema de pulverização catódica mais simples é constituído por uma câmara de vácuo, um par de eletrodos (onde o material alvo atua como o cátodo e o substrato como ânodo) e uma fonte de alimentação. Os diversos sistemas de pulverização catódica são convenientemente classificados de acordo com a fonte de alimentação utilizada, isto é, sistemas de corrente contínua (DC) ou radiofrequência (RF). Em particular, o processo de pulverização catódica tem início quando um gás inerte é introduzido na câmara de vácuo e submetido a uma diferença de potencial entre os eletrodos, resultando na aceleração de elétrons primários (sempre presentes no gás) na direção do cátodo rumo ao ânodo; tais elétrons primários colidem com a camada eletrônica externa dos átomos de argônio neutros, ionizando-os em íons  $\text{Ar}^+$ . Essa ionização parcial do gás dá origem ao plasma, por meio do qual íons  $\text{Ar}^+$  sofrem atração a ponto de colidirem com o material alvo (carregado negativamente). Essa colisão ocorre em alta velocidade, semelhantemente à colisão de projéteis. Consequentemente, ocorre a ejeção de átomos, bem como de clusters atômicos e elétrons secundários provenientes do material alvo. Esses elétrons secundários promovem a ionização de outras moléculas de gás, tornando a interação entre os elétrons e as partículas do alvo autossustentável, de forma que a manutenção do plasma se torna estável.<sup>97-98</sup> A Figura 21 apresenta a estrutura utilizada para deposição de filmes por pulverização catódica.



**Figura 21** - Esquema ilustrativo do processo de pulverização catódica, apresentando o posicionamento do alvo e do substrato no momento da deposição do filme.

Fonte: Adaptada de FAGER<sup>92</sup>

Entretanto, a estabilidade do plasma depende do tipo de material do alvo, uma vez que, substituindo-se um alvo metálico por um dielétrico/cerâmico, ocorre o acúmulo de cargas em sua superfície<sup>93,99</sup>. A resolução desse problema se dá por meio da troca da fonte DC por uma fonte RF, uma vez que com a polaridade alternada do cátodo, as cargas deixam de se acumular na superfície do dielétrico.<sup>99</sup> Além disso, com a mudança da fonte DC para a fonte RF ocorre o aumento da densidade do plasma, permitindo maiores taxas de deposição.<sup>99</sup> Outra estratégia para utilização de fonte DC com materiais dielétricos é a adição de gases reativos, como  $O_2$  e  $N_2$ , os quais, por meio da interação com o material do alvo, promovem a inibição do processo de acúmulo de cargas em sua superfície. Entretanto, tanto o sistema DC quanto o RF apresentam limitações, pois, mesmo com uma taxa de deposição maior da fonte RF em comparação a DC, a taxa de deposição ainda é considerada baixa.<sup>100</sup> Com a finalidade de promover a intensificação do plasma, foi desenvolvido o sistema de pulverização catódica por magnetron, no qual introduz-se um campo magnético paralelo a superfície do alvo (além do campo elétrico perpendicular dos sistemas tradicionais). Essa adição do campo magnético objetiva aprisionar os elétrons secundários nas proximidades do cátodo, uma vez que os elétrons se movem em cicloides na superfície do alvo sob a atuação simultânea de campos

elétricos e magnéticos perpendiculares. Consequentemente, a taxa de deposição aumenta devido a intensificação do plasma na região de interesse, induzindo um maior número de colisões de íons  $\text{Ar}^+$  na superfície do alvo.

A compreensão dos fenômenos físicos envolvidos no processo de pulverização catódica torna-se fundamental para a aplicação mais eficiente da técnica, uma vez que diversos parâmetros da deposição possuem dependência direta com o rendimento de pulverização catódica  $Y$ ; tal quantidade, em particular, é estudada cuidadosamente na próxima seção, visto que caracteriza totalmente os eventos físicos que ocorrem durante o processo de pulverização catódica.

### 2.7.2 Fundamentos da pulverização catódica

A teoria física mais aceita atualmente para descrever o processo de pulverização catódica foi desenvolvida por Sigmund (1969), baseando-se no cálculo do rendimento  $Y$  a partir da teoria de transporte de Boltzmann. Esse rendimento de pulverização catódica, por definição, consiste no número de átomos ejetados do alvo ao longo do processo de deposição por íons incidentes sobre sua superfície, isto é:<sup>91</sup>

$$Y = \frac{\text{número de átomos ejetados}}{\text{número de átomos incidentes}} \quad (16)$$

Em particular, a teoria de Sigmund propõe que as ejeções de átomos e cluster atômicos do material alvo são provocadas por eventos de cascatas de colisões lineares entre os íons incidentes e os átomos do alvo. Atualmente, classifica-se a pulverização catódica através de três regimes caracterizados de acordo com a energia  $E$  dos íons incidentes sobre a superfície alvo: (i) baixas energias ( $E < 50$  eV), (ii) cascatas de colisões lineares ( $E \sim 100$  eV a  $1$  keV) e (iii) cascatas de colisões não lineares ( $E > 1$  keV). Dentre esses regimes, as cascatas de colisões lineares possuem maior interesse para aplicações práticas. Em particular, no regime de baixas energias o íon incidente possui  $E$  da ordem da energia de ligação de superfície  $U_{SB}$  (definida como a barreira de energia potencial que impede a ejeção de átomos localizados na superfície do material), nesse caso, espera-se a ejeção de poucos átomos mais fracamente ligados na superfície (note que a existência de  $U_{SB}$  induz uma energia limiar de rendimento  $E_{th} \approx U_{SB}$ , onde  $Y(E) \approx 0$  para  $E < E_{th}$ ). Por outro lado, o regime das cascatas de colisões não lineares exige a entrega de altas energias, aumentando o custo do processo; além disso, os íons incidentes podem penetrar profundamente na superfície alvo, induzindo um decréscimo do rendimento de pulverização catódica.<sup>101-102</sup>

Devido à complexidade dos fenômenos envolvidos, diversas expressões empíricas e cálculos computacionais tem sido desenvolvido para a determinação mais precisa do rendimento de pulverização catódica no regime das cascatas lineares. Em particular, Bohdansky<sup>102</sup> desenvolveu um modelo semiempírico válido no regime de interesse, cuja expressão final do rendimento é dada por:

$$Y = (6.4 \times 10^{-3}) m_r \gamma^{\frac{5}{3}} E^{0.25} \left(1 - \frac{E_{th}}{E}\right)^{3.5}, \quad (17)$$

onde  $m_r$  é a massa do átomo ejetado,  $E$  é a energia inicial do átomo incidente (projétil) em eV;  $\gamma$  designa o fator de transferência de energia, calculado a partir de leis de conservação da energia e momento:

$$\gamma = \frac{4m_p m_r}{(m_r + m_p)^2} \quad (18)$$

onde  $m_p$  é a massa do projétil e  $E_{th}$  designa a energia limiar, definida por:

$$E_{th} = \begin{cases} \frac{U_{SB}}{\gamma(1-\gamma)}, \text{ para } \frac{m_p}{m_r} < 0.3 \\ 8U_{SB} \left(\frac{m_p}{m_r}\right)^{2/5}, \text{ para } \frac{m_p}{m_r} > 0.3 \end{cases} \quad (19)$$

onde  $U_{SB}$  designa a energia de ligação de superfície, calculada como o calor de sublimação por partícula. A Equação 17 tem se mostrado efetiva para descrever o rendimento como função da energia no regime das cascatas lineares para diversas combinações íons-alvo. Ainda assim, a expressão semiempírica de Bohdansky não possui uma interpretação física transparente; nesse contexto, Mahan e Vantomme desenvolveram um modelo simplificado, válido regime das cascatas lineares, intuindo esclarecer os processos físicos que ocorrem na pulverização catódica; a expressão final do rendimento nesse modelo é dada pelo produto de três fatores<sup>101-102</sup>:

$$Y = \left(\frac{E}{E_{med}}\right) \left(\frac{R_{A,eff}^{med}}{R_p^{med}}\right) \left(\frac{1}{4}\right) \quad (20)$$

o primeiro fator designa o número de átomos alvo espalhados por íon incidente no final de uma cascata, onde  $E$  se refere a energia inicial do projétil e  $E_{med}$  a energia média dos átomos espalhados; o segundo fator se refere a probabilidade dos átomos do alvo estarem suficientemente próximos a superfície para escapar do material alvo; nesta expressão  $R_{A,eff}^{med}$  designa a profundidade de escape média efetiva dos átomos alvo (sendo proporcional a  $E_{i,med} - U_{SB}$ , isto é, a probabilidade de ejeção é pequena quando a energia média dos alvos se aproxima de  $U_{SB}$ ) e  $R_p^{med}$  designa o alcance médio dos projéteis no material alvo (estimados

pela sua energia inicial); por fim, o terceiro fator calcula a probabilidade dos átomos alvo espalhados estarem viajando na direção correta para serem ejetados do material alvo (aqui estamos assumindo que os projeteis incidem na direção normal a superfície do alvo).<sup>101-102</sup>

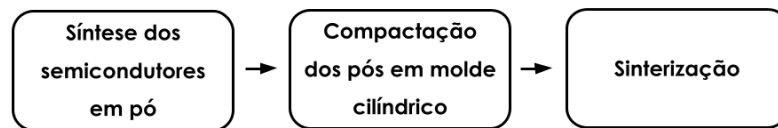




### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Fabricação do alvo cerâmico de $\text{BiVO}_4$

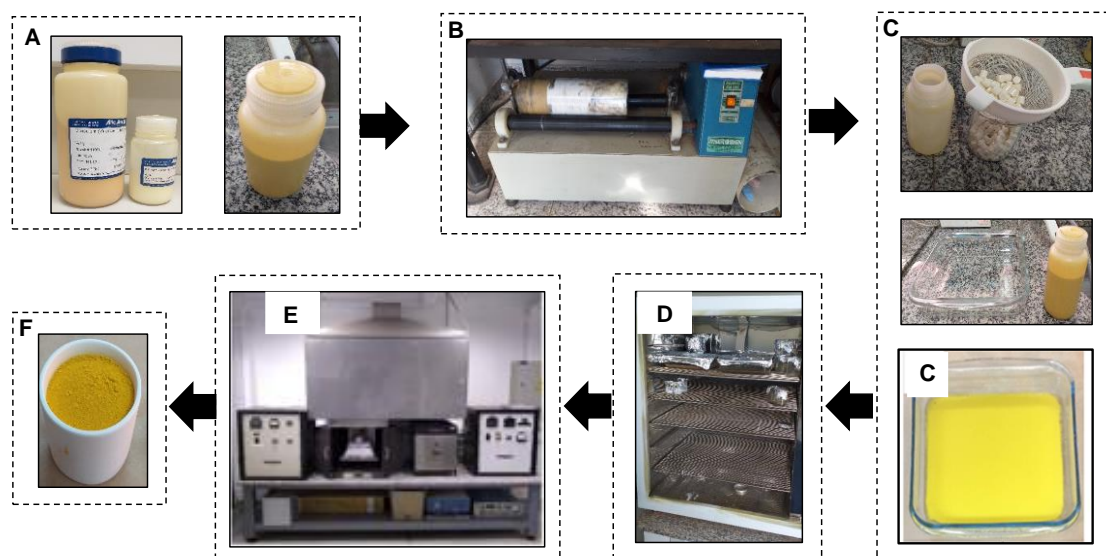
A fabricação dos alvos cerâmicos de  $\text{BiVO}_4$  (com dimensões de 2 polegadas de diâmetro e 3 mm de espessura) pode ser resumida em três etapas principais, explicitadas no esquema da Figura 22. A síntese dos semicondutores em pó (primeira etapa), em particular, foi realizada através da síntese de reação do estado sólido. Sucintamente, as reações de estado sólido empregam uma mistura de óxidos precursores, que após tratamento térmico em altas temperaturas, origina a fase cristalina desejada; por conseguinte, torna-se fundamental que as partículas individuais (grãos) dos pós reagentes entrem em contato, exigindo a utilização de técnicas de agitação mecânica para aumentar a área superficial dos grãos (reduzindo o seu tamanho médio). Vale ressaltar que a reação do estado sólido, apesar de sua simplicidade, se caracteriza por ser uma das técnicas mais amplamente empregadas para a obtenção de sólidos inorgânicos.



**Figura 22** - Esquema da produção de corpos cerâmicos densos (alvos de  $\text{BiVO}_4$ ) por meio de reação de estado sólido.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Assim sendo, os pós dos óxidos precursores  $\text{V}_2\text{O}_5$  (99,6 %, Alfa Aesar) e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99,5%, Alfa Aesar) foram pesados na estequiometria correta para a formação do  $\text{BiVO}_4$ , satisfazendo a Equação 21, e moídos mecanicamente por 24 h (sob uma velocidade constante de rotação de 160 rpm) em um recipiente de polietileno com cilindros de zircônia e álcool isopropílico (meio líquido não interagente). Essa moagem inicial dos reagentes, em particular, é fundamental para promover a homogeneização da mistura, auxiliando na difusão de íons entre os grãos na solução sólida,<sup>103</sup> precisamente, o moinho de bolas provoca impactos constantes dos grãos com as paredes do moinho e os cilindros de zircônia, resultando no aumento da área superficial e redução do tamanho médio dos grãos. As Figuras 23A e 23B apresentam os reagentes e o moinho de bolas utilizado nessa etapa do processo de preparação do pó. Em seguida, a mistura úmida de óxido resultante (Figura 23C) foi inserida em uma estufa a 80 °C por 24 horas para secagem e remoção do álcool (Figura 23D).



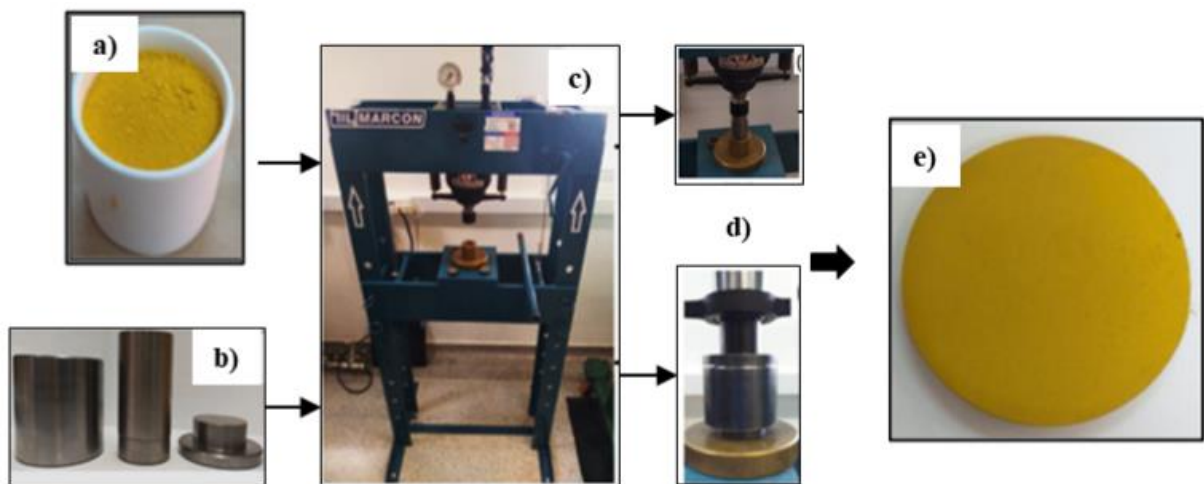
**Figura 23** - A) Precursores químicos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; B) moinho de bolas utilizado para homogeneizar a mistura dos pós; C) Mistura homogeneizada dos precursores químicos, D) Estufa utilizada para a evaporação do álcool, E) Forno no qual as amostras de pó homogeneizadas foram calcinadas; F) pó de  $\text{BiVO}_4$  calcinado.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Subsequentemente, os pós resultantes foram submetidos à calcinação em forno resistivo (Figura 23E), sujeitos a atmosfera ambiente em cadinhos de alumina; tal processo tem por objetivo a obtenção da fase cristalina do  $\text{BiVO}_4$ . Com o auxílio do trabalho reportado em nosso grupo,<sup>104</sup> utilizou-se a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  por 10h, com taxas de aquecimento e resfriamento mantidas em  $5^\circ\text{C}$  por  $\text{min}^{-1}$ . Os pós recém-calcinados (Figura 23F) foram submetidos à uma nova etapa de moagem com o intuito de reduzir e homogeneizar o tamanho médio de partículas; nesse processo, utiliza-se novamente o moinho de bolas, inserindo o pó recém-calcinado em um pote de polietileno com cilindros cerâmicos de  $\text{ZrO}_2$  e cerca de 80% da quantidade em massa do pó em álcool isopropílico; esse processo de moagem ocorreu por um tempo de 24 h. Em seguida, o líquido homogeneizado foi submetido a uma estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 24 h para evaporação do álcool isopropílico e obtenção final dos pós recém-moídos, que por sua vez, foram submetidos a caracterizações estruturais de difração de raios-X e espectroscopia Raman para confirmação da fase cristalina de  $\text{BiVO}_4$ .

Uma vez obtido o pó-cerâmico recém-moído com a fase cristalina identificada, separaram-se as quantidades necessárias para o processo de compactação dos pós (segunda etapa da Figura 23) em pastilhas de  $\sim 15$  mm de diâmetro; tais pastilhas foram utilizadas para estudos iniciais de densificação e sinterização, pois emprega menor quantidade de material; os corpos cerâmicos de 2 polegadas de diâmetro e 3 mm de espessura (Figura 24E) apenas foram

obtidos após esses estudos. Vale ressaltar que todos os moldes de aço (Figura 24B) utilizados para compactar as peças cerâmicas foram confeccionados na oficina mecânica do IFSC-USP. Durante o processo de compactação, torna-se fundamental adicionar um ligante orgânico ao pó cerâmico,<sup>105</sup> neste trabalho foi utilizado 3% em massa de ligante orgânico poli(vinil butil) PVB, que por sua vez, foi diluído em acetona e em seguida misturado com o pó cerâmico; a evaporação da acetona ocorreu através da agitação da mistura com uma espátula, resultando em um pó cerâmico com PVB. Em seguida tais pós-cerâmicos foram compactados em formato cilíndrico, utilizando os moldes de aço e uma prensa hidráulica (Marcon, Figura 24C). O processo de compactação, como ilustrado nas Figuras 24D, consiste em aplicar uma pressão uniaxial no molde de aço contendo o pó durante dois minutos, fornecendo uma forma geométrica (cilíndrica) para o pó cerâmico (Figura 24E); com precisão, essas peças são denominadas de cerâmicas a verde. Em particular, para o molde de aço de espessura de ~55 mm de diâmetro utilizou-se uma pressão de 14.7 MPa.



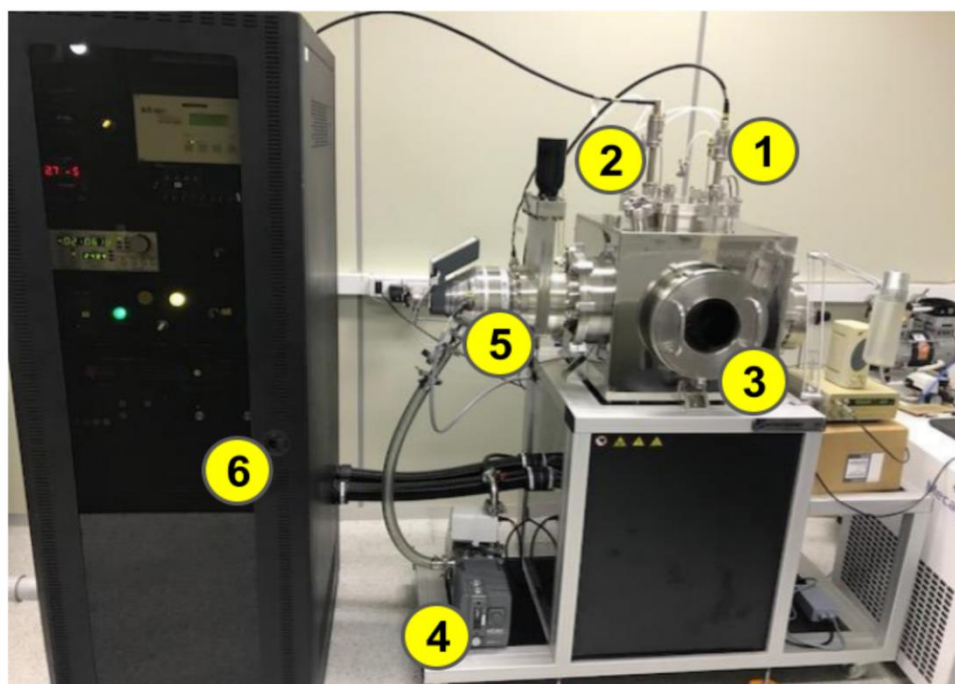
**Figura 24** – Imagens de fotos digitais das etapas de compactação do pó de  $\text{BiVO}_4$  e conformação dos alvos: a) Pós de  $\text{BiVO}_4$  recém-moídos com PVB; b) moldes cilíndricos de aço; c) prensa hidráulica utilizada; d) compactação do pó no molde de 55 mm; e) cerâmicas a verde de  $\text{BiVO}_4$  de 55 mm.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Por fim, as cerâmicas a verde foram sinterizadas (última etapa da Figura (22)) em um forno resistivo de  $\text{MoSi}_2$  (CM Furnances; 1710-L) submetido a atmosfera ambiente. Novamente, com auxílio do trabalho reportado em nosso grupo,<sup>104</sup> utilizou-se uma temperatura de  $850^\circ\text{C}$  por 10 horas, resultando no corpo cerâmico denso (~80% da densidade teórica) de  $\text{BiVO}_4$ , utilizado como material alvo para as deposições via pulverização catódica.

### 3.2 Deposição de filmes de $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ ( $M = \text{Co, Ni and Mn}$ )

Uma vez obtido os materiais alvos de  $\text{BiVO}_4$ , conforme descrito na seção 3.1, fizeram-se as deposições dos filmes finos desse composto sobre substratos de FTO e a sua posterior modificação superficial com os cocatalisadores  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co, Ni, Mn}$ ); todas as deposições foram realizadas através da técnica de pulverização catódica, empregando uma fonte de radiofrequência (RF). Vale ressaltar que os alvos das ligas metálicas FeCo (20 wt. % Fe e 80 wt. % Co, 99.9% pureza), FeMn (50 wt. % Fe e 50 wt. % Mn, 99.9% pureza) e FeNi (50 wt. % Fe e 50 wt. % Ni, 99.9% pureza) utilizados para a deposição das camadas dos óxidos bimetálicos, foram obtidos comercialmente. A Figura 25 apresenta uma imagem digital do equipamento utilizado para realizar as deposições por pulverização catódica, com as respectivas identificações de seus constituintes.

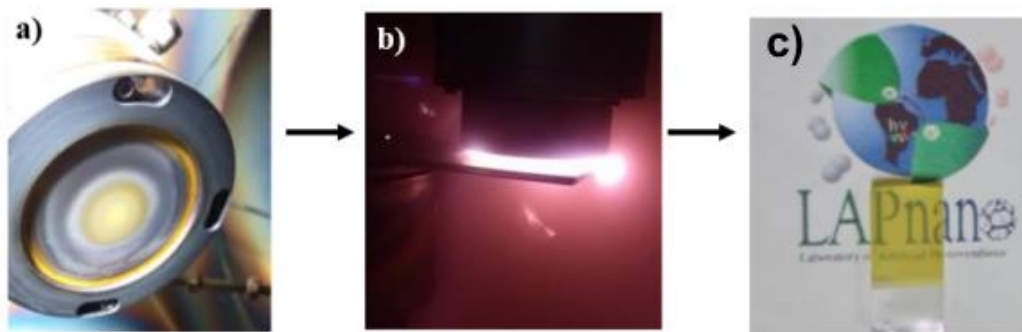


**Figura 25** - Sistema de deposição por pulverização catódica. 1) e 2) canhões de deposição; 3) Câmara de alto vácuo; 4) Bomba de vácuo mecânica; 5) Bomba de vácuo turbo molecular e 6) Painel de controle, onde contém fontes DC e RF, controlador do sistema de vácuo e detectores de vácuo.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Antes de cada deposição, realizou-se uma etapa de *pré-sputtering* para eliminar possíveis contaminantes nas superfícies dos materiais alvos. Além disso, em todas as deposições desse trabalho, foram fixadas (i) a distância de 5 cm entre os materiais alvos e o substrato de (FTO) e (ii) a pressão de base na câmara de pulverização em  $7.5 \times 10^{-6}$  Torr.

Na primeira etapa da preparação das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ , os filmes de  $\text{BiVO}_4$  puros foram depositados com pressão de trabalho de  $3.2 \times 10^{-2}$  Torr pela (alcançada pela injeção de gás Argônio ( $\sim 17$  scm) na câmara de pulverização), e a fonte RF na potência de 50 W. A Figura 26A representa o canhão de deposição, posicionado perpendicularmente ao substrato, com o alvo de  $\text{BiVO}_4$  após algumas deposições (note a presença dos rastros ciclóidais dos elétrons secundários submetidos aos campos elétricos e magnético ortogonais). A partir da definição do tempo ótimo de deposição (avaliado entre 3 e 30 minutos) do  $\text{BiVO}_4$ , definido a partir da performance fotoeletroquímica e confirmação da fase cristalina monoclinica, foram realizados os estudos de otimização da temperatura de tratamento térmico dos filmes (necessária devido à natureza amorfa dos filmes recém-depositado), varianda entre 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C do tempo de tratamento térmico, avaliado com 1h, 2h, 3h e 5h. A Figura 26C apresenta um aspecto final de um de  $\text{BiVO}_4$  depositador por 8 min e tratado a 400 °C por 1h.



**Figura 26** - a) canhão de deposição com o alvo de  $\text{BiVO}_4$ ; b) plasma formado durante a deposição do filme de  $\text{BiVO}_4$ ; c) imagem digital do filme semi-transparente de  $\text{BiVO}_4$  depositado a 8 min e tratado termicamente a 400 °C por 1 hora.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Na segunda etapa, as ligas de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$  e  $\text{Mn}$ ) foram depositados sobre a superfície do filme de  $\text{BiVO}_4$  otimizado (8 min, 400°C por 1h), originando as heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  correspondentes. Nessas deposições, a pressão de trabalho foi mantida a  $4.0 \times 10^{-2}$  Torr (pela injeção de gases argônio e oxigênio (18.5 Ar e 2.1  $\text{O}_2$  scm) na câmara de deposição) e potência RF de 50W.

### 3.3 Técnicas de caracterização física

#### 3.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica de caracterização estrutural não destrutiva,

fundamental na determinação da fase cristalina de sólidos munidos com arranjos periódicos dos átomos (mais precisamente, de células unitárias) em sua estrutura.<sup>106</sup> O processo de difração ocorre quando um feixe de raios X sofre espalhamento elástico (isto é, sem perda de energia) pela densidade eletrônica dos átomos na rede. A escolha por essa radiação eletromagnética particular se deve a proximidade entre as distâncias típicas dos átomos em uma estrutura cristalina (1 a 50 Å) e o comprimento de onda dos raios X (~0.1 a 100 Å); tal condição é necessária, uma vez que as interferências entre os feixes de raios X difratados somente ocorrem quando  $\lambda$  é da ordem do espaçamento  $d$  entre os planos cristalinos da amostra sondada. A condição de interferência construtiva, em particular, exige que a diferença de caminho óptico entre dois feixes de raios X equivale a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, conforme formulada pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (22)$$

onde  $\theta$  é o ângulo do feixe incidente (e também do feixe espalhado, devido ao espalhamento elástico) e  $n$  é um número inteiro positivo fornecendo a ordem de difração correspondente. A situação física descrita pela Equação 22 é ilustrada na Figura 27A. Além disso, em uma medida típica de difração de raios X, as intensidades das difrações são coletadas como função do ângulo  $2\theta$ , compreendendo os ângulos de incidência e espalhamento, fixando-se o comprimento de onda  $\lambda$ . Por conseguinte, surge um pico de interferência construtiva no difratograma para cada valor de  $\theta$  satisfazendo a Equação 22, a partir do qual a correspondente distância interplanar  $d$  pode ser calculada.

A técnica de difração de raios X foi amplamente empregada nessa tese para caracterizar as propriedades estruturais e cristalinidade dos materiais alvos e filmes finos depositados a partir da pulverização catódica. Em todos os difratogramas obtidos nesse trabalho, foi empregado um difratômetro Rigaku Ultima IV (radiação Cu K $\alpha$ , com um filtro Ni K $\beta$ ) operando com 45 mA e 40 kV, varrendo os valores  $2\theta$  entre 10 ° e 80 ° com um passo de 0,02 ° min.

### 3.3.2 Espectroscopia Raman

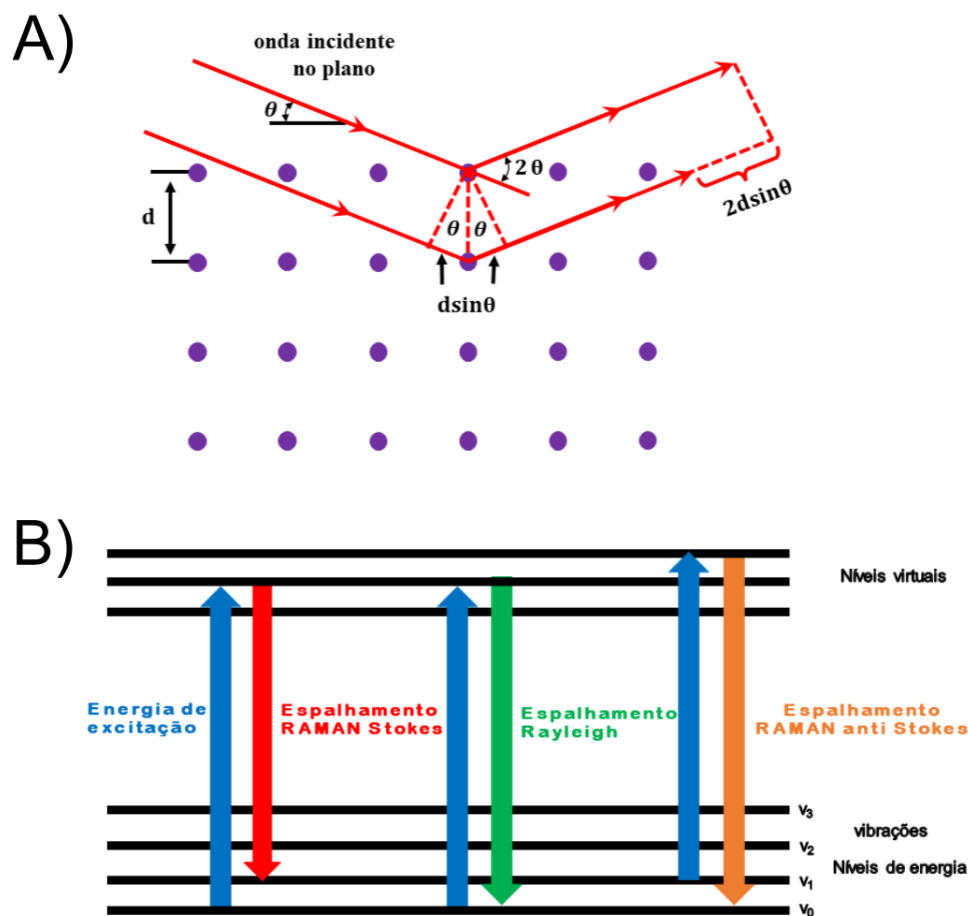
A espectroscopia Raman,<sup>107</sup> oriunda dos estudos pioneiros de Smekal e Raman,<sup>108</sup> se baseia no espalhamento inelástico da luz (isto é, quando a frequência do fóton incidente difere da frequência do fóton espalhado) para fornecer informações sobre transições de baixas energias, incluindo modos de vibração (fônons) e rotação. Em particular, quando uma

radiação monocromática incide sobre uma amostra, a maior parte dos fótons sofre espalhamento Rayleigh (elástico), mantendo sua energia constante; todavia, uma pequena parcela da luz espalha inelasticamente com frequências  $\omega_0 \pm \omega_V$ , estando diretamente associada com os níveis vibracionais (propriedades intrínsecas) da amostra. No espalhamento Rayleigh, mais precisamente, um fóton incidente resulta na promoção da densidade eletrônica dos átomos para um nível virtual (possuindo um curto tempo de vida  $\sim 10^{-14}$  segundos) que em seguida decai para o nível fundamental, com a liberação de um fóton  $\omega_0$  de mesma energia (Figura 27B). O espalhamento Raman, por outro lado, apresenta duas contribuições possíveis: (i) espalhamento Stokes, onde o fóton excita o sistema do estado fundamental para um estado excitado, após um curto período no estado virtual e (ii) espalhamento anti-Stokes, caracterizado por levar o sistema de um estado vibracional para o estado fundamental, após popular brevemente o estado virtual (Figura 27B). Por conseguinte, a contribuição anti-Stokes é muito menor que a correspondente Stokes, uma vez que leva a aniquilação de um fônon existente na rede cristalina.

Assim sendo, as medidas tradicionais de espectroscopia Raman envolvem a determinação do número de fótons que atingem o detector em função do deslocamento Raman  $\Delta\nu$ , definido como a variação de energia entre os fótons incidentes e espalhados:  $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_1$ , onde  $\nu_0$  designa o número de onda ( $1/\lambda$ ) da radiação incidente e  $\nu_1$  é o número de onda do fóton espalhado detectado no experimento. O deslocamento Raman, por sua vez, é associado com a energia da transição vibracional ou rotacional da amostra e corresponde a uma banda (característica do material) no espectro Raman. Portanto, a análise dos modos inelásticos nos espectros Raman fornece informações das transições de curto alcance (na escala de ligações químicas) da amostra sondada, sendo apta para identificar a composição do sólido cristalino ou material amorfo.<sup>109</sup>

Por conseguinte, a espectroscopia Raman foi amplamente utilizada nessa tese como uma técnica de caracterização estrutural complementar a difração de raios X dos materiais alvos, filmes de  $\text{BiVO}_4$  e heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ . Todos os espectros Raman foram obtidos através do espectrofotômetro WITec alpha 300 equipado com um estágio linear, piezo-dirigido, lente objetiva Nikon  $20 \times$  ( $\text{NA} = 0,46$ ), e laser polarizado com comprimentos de onda de 514 nm. O deslocamento Raman foi detectado por um CCD espectroscópico retroiluminado de alta sensibilidade após ser dispersado por uma grade de 600 fendas / mm.





**Figura 27** - A) Situação física expressa pela lei e Bragg e (B) diagrama de níveis de energia dos diferentes tipos de absorção de luz.

Fonte: Adaptada de ASHCROFT; SMITH<sup>106-107</sup>

### 3.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia XPS<sup>110</sup> é uma técnica quantitativa poderosa para fornecer informações sobre a composição elementar, estados de oxidação e ambiente químico na superfície (profundidade entre **10** e **200** Å) do material sondado. A técnica de XPS, em particular, é baseada no efeito fotoelétrico, sondando a energia cinética ( $E_K$ ) dos elétrons de núcleo que são ejetados dos átomos da superfície do material em decorrência de fótons de raios X com energia  $h\nu$  superior a energia de ligação ( $E_B$ ) do elétron no átomo. A relação entre essas energias é explicitada pela seguinte equação:

$$E_B = h\nu - (E_k + \Phi) \quad (23)$$

onde  $\Phi$  é um fator de correção do espectrofotômetro associado com a função trabalho do sólido estudado. Portanto, a energia de ligação é totalmente determinada através da energia cinética dos elétrons ejetados e do comprimento de onda dos raios de X. O valor da energia de ligação, devido ao seu caráter sensível, pode ser utilizado para a identificação da composição



química superficial da amostra. Precisamente, um espectro de XPS típico releva a contagem de elétrons (em intensidade) emitidos de um determinado orbital como função de sua energia de ligação; dessa forma, a presença de picos em determinados valores de  $E_B$  é uma assinatura da composição atômica da amostra analisada, permitindo a identificação dos elementos presentes. Além disso, a técnica de XPS propicia diversas análises adicionais, incluindo: **(i)** elucidação do ambiente químico local, (isto é, o estado de ligação química dos átomos na amostra) determinado a partir de desvios relativos da posição dos picos, **(ii)** determinação da concentração relativa de cada elemento na amostra a partir da integração dos picos de XPS correspondentes e **(iii)** cálculo da distância relativas entre a energia e Fermi e o máximo da banda de valência, a partir de espectros XPS da banda de valência do material analisado.

As análises de XPS foram amplamente empregadas nessa tese para determinar a composição superficial, presença de vacâncias de oxigênio e determinação da banda de valência dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) e as correspondentes heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ . Em todas as medidas utilizou-se um espectrômetro convencional (Scienta-Omicron ESCA+) com uma fonte de radiação monocromática  $\text{Al K}\alpha$  ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ). Os espectros XPS foram registrados a uma energia de passagem de 30 eV com 0,05 eV por etapa. Os efeitos de carregamento foram eliminados usando um canhão de elétrons de baixa energia. O carbono adventício ( $\text{C}1s$ ) em 284,8 eV foi utilizado para calibrar os espectros XPS. A análise dos dados foi realizada no software CasaXPS com linha de base Shirley.

### 3.3.4 Espectroscopia de absorção UV-vis

A espectroscopia de absorção UV-vis<sup>111</sup> é uma ferramenta útil para investigar a variação na absorção da luz provocada por transições eletrônicas do material investigado. Considerando-se materiais opticamente transparentes, tais como os fotoanodos investigados nessa tese, resulta que a absorção de luz é totalmente descrita a partir da absorbância ( $A$ ), transmitância ( $T$ ) e refletância ( $R$ ), de tal forma que  $A + T + R = 1$ , ou seja, a radiação incidente é parcialmente absorvida, transmitida e refletida. A refletância, em particular, pode ocorrer através dos processos de reflexão especular e difusa, definidos respectivamente, como a reflexão da radiação em relação ao ângulo de incidência e a reflexão através da dispersão da radiação em várias direções. Por conseguinte, no caso de amostras com altas perdas por espalhamento de luz (obtidas nessa tese), torna-se fundamental utilizar uma esfera integradora para capturar os fótons refletidos em todas as direções; mesmo assim, conforme será mostrado na seção 4.2.5, as perdas por espalhamento, emergindo como sinais oscilatórios que

acrescentam aos espectros de absorvância, ocorrem para os filmes finos de baixas espessuras.

Nesse contexto, a espectroscopia de absorção UV-vis é uma ferramenta poderosa para estimar a energia de *bandgap* dos filmes finos através da sondagem das transições eletrônicas entre as bandas de condução e banda de valência, a partir da equação de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = (h\nu - E_G) \quad (24)$$

onde  $\alpha$  é coeficiente de absorção (proporcional a absorvância  $A$ ),  $E_G$  é a energia de *bandgap* óptico,  $h\nu$  é a energia dos fótons incidentes e  $n = 1/2$  para transições de natureza direta e  $n = 2$  para transições de caráter indireto. Em suma, pode-se determinar  $E_G$  a partir do intercepto da tangente da curva  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  versus  $h\nu$  com a linha de base adequada. Precisamente, os valores do coeficiente de absorção podem ser calculados diretamente a partir de medidas de absorvância (ou correspondentemente, através da refletância e transmitância,  $A = 1 - R - T$ ) e da espessura do material  $h$ , conforme a equação abaixo<sup>112</sup>:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{\ln(10) \times A}{h} \quad (25)$$

A espectroscopia de absorção UV-vis foi utilizada nessa tese para investigar os processos de transição eletrônica nos filmes a base de  $\text{BiVO}_4$ , assim como para averiguar a presença de defeitos estruturais e estimar os valores dos *band gap* ópticos dos fotoanodos. Em particular, utilizou-se um espectrômetro Shimadzu UV-2600 equipado com uma esfera integradora para registrar os espectros de absorvância em função do comprimento de onda das amostras.

### 3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de imagem que se baseia na interação de um feixe acelerado de elétrons que é incidido continuamente na amostra sondada; com o auxílio de um detector presente no microscópio, torna-se possível analisar as energias dos elétrons durante a interação dos mesmos com superfície da amostra, interpretando-as em termos de imagens de alta resolução. Dessa forma, imagens de MEV fornecem informação acerca da morfologia (formato e tamanho das partículas) e topologia da amostra estudada com excelente resolução (limitada na ordem de poucos nanômetros). Além disso, imagens de MEV da seção transversal dos filmes finos são rotineiramente empregadas na determinação mais precisa das espessuras dos mesmos.

Assim sendo, imagens de MEV foram utilizadas nessa tese para investigar a morfologia e espessura dos filmes baseados em  $\text{BiVO}_4$ . Todas as imagens de MEV foram

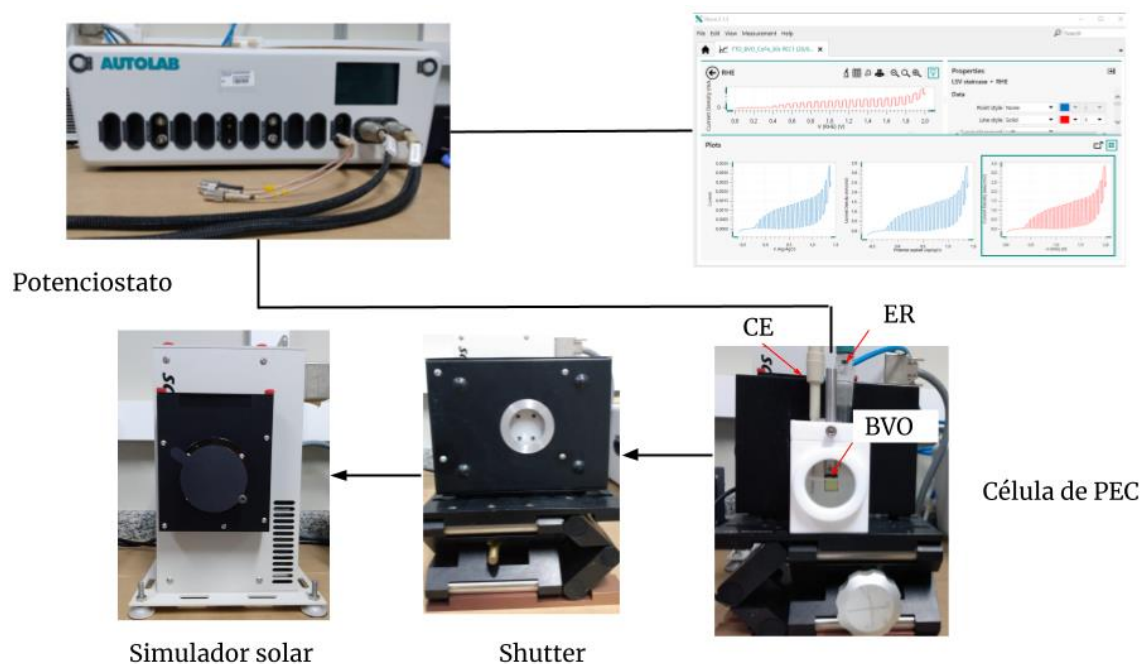
obtidas utilizando um microscópio eletrônico varredura com emissão por efeito de campo (modelo Zeiss Sigma Gemini) operando a uma tensão de aceleração de 20 kV. A análise do tamanho de partículas e espessura foi realizada manualmente com o auxílio do software ImageJ.

### 3.4 Técnicas de caracterização fotoeletroquímica

#### 3.4.1 Configuração de três eletrodos

A performance fotoeletroquímica dos fotoanodos foi investigada em uma configuração tradicional de três eletrodos, constituída por um eletrodo de trabalho (representando o próprio fotoanodo), eletrodo de referência (Ag/AgCl preenchido com uma solução 3M KCl) e um contraeletrodo (fio de platina). Os três eletrodos foram devidamente imersos em uma solução eletrolítica aquosa e conectados a um potenciostato Autolab (PGSTAT128N) controlado pelo software NOVA (Figura 28). Além disso, uma lâmpada de xenônio de 300 W acoplada com um filtro AM 1.5G (ScienceTech, Inc.) foi utilizada como fonte de luz para todas as medidas fotoeletroquímicas. A densidade de potência da luz incidente foi calibrada em 100 mW/cm<sup>2</sup> utilizando um fotômetro Gentec XPL 12-3S-H2-D0 equipado com um fotodiodo de Si. Os fotoanodos foram iluminados na direção do eletrólito para a superfície do filme fino (iluminação frontal), cuja área exposta a iluminação foi delimitada em 1 cm<sup>2</sup> (com o auxílio de uma resina adequada) para todas as medidas.

A avaliação das propriedades fotoeletroquímicas de todos os fotoanodos foram realizadas no eletrólito tampão fosfato de potássio (0,1 mol.L<sup>-1</sup> de PBS) com a presença do agente de sacrifício 0,25 mol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (pH 7). É fundamental enfatizar que a oxidação das espécies de sulfito fornece um limite superior das densidades de fotocorrentes e potenciais de *onset* referentes a oxidação da água, uma vez que essa reação é caracterizada por uma cinética de transferência interfacial de buracos fotogerados muito superior a oxidação da água; isto é, os buracos fotogerados são prontamente consumidos na interface semicondutor/eletrólito (refletindo que  $\eta_{\text{cat}} = 1$ , veja a seção 3.4.3) na presença do agente de sacrifício, resultando em uma performance fotoeletroquímica máxima do fotoanodo.<sup>113–115</sup> A escolha pelo pH neutro da solução eletrolítica é motivada pelo uso frequente dessa condição em células Tandem e dispositivos de produção de hidrogênio solar; além disso, é reportado na literatura que o BiVO<sub>4</sub> exibe uma janela de estabilidade na faixa de pH entre 5 a 11.



**Figura 28** - Representação esquemática das medidas fotoeletroquímicas, envolvendo um sistema de três eletrodos (célula de PEC) conectado a um potenciostato controlado pelo software NOVA e por um simulador solar acoplado com o filtro AM 1.5G (o shutter mostrado na figura permite o bloqueio da luz para medidas na condição de escuro, sem iluminação aplicada).

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Por convenção, os potenciais referenciados em relação ao eletrólito de referência Ag/AgCl foram convertidos em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (do inglês, RHE). A escala RHE, amplamente empregada na literatura, pode ser relacionada com o eletrodo Ag/AgCl a partir da equação de Nerst:<sup>116</sup>

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^0 + 0,059 \times pH \quad (26)$$

onde  $E_{Ag/AgCl}$  é o potencial medido em relação ao eletrólito Ag/AgCl e  $E_{Ag/AgCl}^0$  designa o potencial padrão do par redox Ag/AgCl ( $E_{Ag/AgCl}^0 = 0,1976$  V, em temperatura ambiente). Vale ressaltar que a escala RHE possui a virtude de representar o potencial de redução  $E(H^+/H_2) = 0V$  e oxidação  $E(O_2/H_2O) = 1,23V$  da água de forma independente do pH, justificando o seu amplo uso na literatura.

### 3.4.2 Medidas de densidade de corrente

As medidas de densidade de corrente  $j$ , tanto em função do potencial (voltametria) quanto em função do tempo de análise (cronoamperometria), foram as principais ferramentas utilizadas para caracterizar a performance fotoeletroquímica dos fotoanodos. A voltametria de varredura linear (do inglês, LSV), em particular, consiste no monitoramento da densidade de

corrente obtida quando um potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é variado de forma constante no tempo. Portanto, a partir de LSV são obtidas as curvas  $j - V$ , que por sua vez, fornecem as principais informações da performance fotoeletroquímica, incluindo (i) o potencial de *onset* da fotocorrente, definido quando surge uma densidade de corrente não nula na medida e (ii) o valor da densidade de fotocorrente em **+1,23 V vs. RHE**, sendo este último a principal métrica de comparação entre os fotoanodos da literatura.<sup>112,116</sup> Nessa tese, os fotoanodos baseados em BiVO<sub>4</sub> foram submetidos a LSV utilizando uma taxa de variação do potencial de 20 mV/s sob iluminação AM 1.5G constante de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

A cronoamperometria, por sua vez, se caracteriza pelo monitoramento da densidade de corrente do fotoanodo em função do tempo, aplicando-se um potencial constante. Nessa tese, as medidas de cronoamperometria foram utilizadas para averiguar a estabilidade dos fotoanodos baseados em BiVO<sub>4</sub> nas reações fotoeletroquímicas de oxidação em *modus operandi*, isto é, sob iluminação AM 1.5G (1 sol) e potencial aplicado de **+1,23 V vs. RHE** durante períodos superiores a 5 horas.

### 3.4.3 Eficiências de separação e injeção de cargas

Os cálculos das eficiências de separação ( $\eta_{sep}$ ) e de injeção de cargas ( $\eta_{cat}$ ) são ferramentas fundamentais para compreender as limitações dos fotoanodos durante as reações de oxidação. De acordo com a abordagem de Dotal *et. al.*,<sup>115</sup> em particular, a densidade de fotocorrente ( $j$ ) dos fotoanodos medida nos experimentos LSV pode ser desacoplado em três contribuições principais, dadas por: (i) absorção de luz, (ii) separação e transporte de cargas e (iii) injeção de buracos fotogerados no eletrólito, isto é,  $j = j_{abs} \times \eta_{sep} \times \eta_{cat}$ , onde  $j_{abs}$  é a densidade de corrente de absorção, definida como a fotocorrente obtido quando todos os fótons incidentes são convertidos em corrente elétrica. Com essas hipóteses, a densidade de corrente de absorção pode ser calculada a partir da equação 27:<sup>113</sup>

$$J_{abs} = \int_{300}^{600} \frac{\lambda(nm)}{1240 (V \cdot nm)} \phi(\lambda) (1 - 10^{A(\lambda)}) \left( \frac{mW}{cm^2 \cdot nm} \right) d\lambda, \quad (27)$$

onde  $\phi(\lambda)$  representa o fluxo de fótons da iluminação AM 1.5G em unidades de  $W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$  (fornecido pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável, EUA) e  $A(\lambda)$  é a absorvância em função do comprimento de onda estimada por medidas de UV-vis; note que  $(1 - 10^{A(\lambda)})$  indica a eficiência de coleta de luz (do inglês, LHE) do fotoanodo.

Por conseguinte, os valores de  $\eta_{sep}$  e  $\eta_{cat}$  podem ser obtidos a partir da comparação entre a densidade de fotocorrente obtida com e sem o uso de agente de sacrifício  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , representadas respectivamente, por  $j_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$  e  $j_{\text{H}_2\text{O}}$ . Conforme mencionado anteriormente, a fotooxidação das espécies  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  é muito mais rápida que para a água, sendo um processo de apenas um buraco ( $\text{SO}_3^{2-} + h^+ \rightarrow \text{SO}_3^-$ ), e com energia de ativação  $E^0 = 0.73 V_{RHE}$ , muito menor que  $1.23 V_{RHE}$ . Dessa forma, o valor de  $\eta_{cat}$  pode ser aproximado para 1, assumindo que todos os buracos fotogerados são consumidos (recombinação de portadores de carga na interface eletrodo/semicondutor é nula), isto é:<sup>104,117</sup>

$$\eta_{sep} = j_{\text{Na}_2\text{SO}_3}/j_{abs} \quad (28a)$$

$$\eta_{cat} = j_{\text{H}_2\text{O}}/j_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \quad (28b)$$

Nessa tese, os valores de  $\eta_{sep}$  e  $\eta_{cat}$  foram calculados para o filme de  $\text{BiVO}_4$  puro, com o intuito de elucidar as suas limitações intrínsecas. Os valores de  $\eta_{sep}$  também foram calculados para as heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), uma vez que propiciam informações importantes a respeito da influência dos óxidos bimetálicos na performance fotoeletroquímica do  $\text{BiVO}_4$ .

#### 3.4.4 Eficiência de conversão fóton incidente-corrente elétrica (IPCE)

A eficiência de conversão fóton incidente-corrente elétrica (IPCE) é uma das métricas mais importantes para caracterizar as limitações dos fotoanodos nas reações fotoeletroquímicas. Precisamente, o IPCE descreve a eficiência do sistema em produzir fotocorrente por fluxo de fótons incidente (em função do comprimento de onda), de acordo com a seguinte equação:<sup>112</sup>

$$\begin{aligned} \text{IPCE}(\lambda) &= \frac{\text{eletrons cm}^{-2}\text{s}^{-1}}{\text{fótons cm}^{-2}\text{s}^{-1}} \\ &= \frac{|j_\lambda(\text{mA}/\text{cm}^2)| \times 1240(\text{V} \times \text{nm})}{P_{\text{mono}}(\text{mW}/\text{cm}^2) \times \lambda(\text{nm})} \end{aligned} \quad (29)$$

Onde  $j_\lambda$  designa a densidade de corrente medida em cada comprimento de onda ( $\lambda$ ) e  $P_{\text{mono}}$  representa a densidade de potência da luz medida no comprimento de onda correspondente. Assim como para a densidade de corrente, os valores de IPCE podem ser desacoplados em três componentes, dadas por: **(i)** absorção de fótons, **(ii)** transporte de cargas para a interface fotoanodo/eletrólito e **(iii)** eficiência do transporte de cargas interfacial.<sup>112</sup> Por conseguinte, os valores de IPCE menores que **100%** implicam que os fotoanodos são limitados pelo

número de fótons incidentes que são transmitidos e refletidos e pelo número de pares elétrons-buracos que recombina antes de alcançar o eletrólito.

Além disso, os valores de IPCE permitem calcular a densidade de corrente máxima obtida sob iluminação AM 1.5G ( $j_{AM1.5G}$ ), definida como a integral do produto do IPCE pelo fluxo de fótons  $\phi$  correspondente em cada comprimento de onda, isto é:<sup>118</sup>

$$j_{AM1.5G} = \int_0^{\lambda_{cut}} (IPCE(\%) \times \phi \times e) d\lambda \quad (30)$$

onde  $e$  representa a carga elementar do elétron. Portanto, assumindo  $IPCE = 100\%$  para um fotoanodo típico de  $BiVO_4$  ( $E_G \approx 2,4 \text{ eV}$ ,  $\lambda_{cut} = 516 \text{ nm}$ ), estima-se uma densidade de corrente teórica máxima de  $7,47 \text{ mA/cm}^2$ .

Nessa tese, os valores de IPCE foram calculados para todos os fotoanodos a base de  $BiVO_4$  utilizando um monocromador (Bausch&Lomb 1350 fendas/mm) acoplado com uma lâmpada de Xe de 300 W utilizada como fonte de luz. Além disso, um potencial aplicado de  $1,23 V_{RHE}$  foi fornecido pelo potenciostato e a densidade de potência em cada comprimento de onda foi calculado com o auxílio de um fotômetro Gentec XLP 12-3S-H2-D0.

### 3.4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica amplamente utilizada para investigar os processos de interface eletrodo/eletrólito em sistemas fotoeletroquímicos.<sup>119</sup> A EIS, com precisão, é baseada na resposta complexa (isto é, das impedâncias) do eletrodo quando submetido a uma modulação periódica do potencial aplicado (fixado em 10 mV) em diferentes frequências (na faixa de 10 mHz a 1 mHz). Os resultados de EIS são tipicamente fornecidos pelas curvas de Nyquist, definida pelo gráfico da componente negativa da impedância eletroquímica contra a componente real da impedância em cada frequência. Por conseguinte, o circuito equivalente apto a simular a curva de Nyquist pode ser utilizado para fornecer informação sobre os processos de acumulação de cargas (associados com capacitores) e de recombinação de cargas (resistores). Para aplicações fotoeletroquímicas, o parâmetro mais importante da EIS se trata da resistência de transferência de cargas  $R_{CT}$ , uma vez que fornece informação quantitativa sobre o processo de transferência interfacial de cargas nas reações químicas.

Nessa tese utilizou-se o circuito de Randles modificado para simular as curvas de Nyquist de todos os fotoanodos, sendo composto por três elementos: **(i)** resistência ôhmica  $R_S$ , representando as resistências da solução e outras não compensadas, **(ii)** um elemento de

fase constante (do inglês, CPE), descrevendo a capacitância da dupla camada dupla através da superfície não homogênea do eletrodo e *(iii)* a resistência de transferência de cargas  $R_{CT}$  através da dupla camada (em paralelo com *CPE*). Esse modelo se aplica para curvas de Nyquist compostas por um único semicírculo (observadas em todas as medidas de EIS dessa tese), cujo diâmetro tem relação direta com o valor de  $R_{CT}$ . Vale ressaltar que as medidas de EIS foram realizadas sob iluminação AM 1.5G com aplicação do potencial de circuito aberto determinado previamente a cada medida.

### 3.4.6 Análise de Mott-Schottky (MS)

A análise de Mott-Schottky é uma das técnicas mais empregadas para a caracterização fotoeletroquímica dos eletrodos, fornecendo uma estimativa da energia de Fermi através do potencial de banda plana,<sup>104,120</sup> e das concentrações de impurezas de semicondutores extrínsecos, permitindo o cálculo aproximado da densidade de portadores de cargas majoritários  $N_D$  e  $N_A$  para semicondutores do tipo-*n* e *p*, respectivamente. O método de MS, em particular, emprega o cálculo das capacitâncias da dupla camada, obtida a partir de EIS, como função do potencial aplicado. No regime adequado, a curva de Mott-Schottky origina retas que descrevem como a capacitância varia com o potencial aplicado na camada de depleção, satisfazendo as equações abaixo:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{eA^2\epsilon_r\epsilon_0N_D} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right), \quad \text{tipo - } n \quad (31)$$

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{eA^2\epsilon_r\epsilon_0N_A} \left( -E + E_{fb} - \frac{kT}{e} \right), \quad \text{tipo - } p$$

onde  $C_{SC}$  é a capacitância total na camada de depleção,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do semicondutor ( $\epsilon_r = 68, 20, 13$  e  $18$  para  $\text{BiVO}_4, \text{FeCoO}_x, \text{FeNiO}_x$  e  $\text{FeMnO}_x$ , respectivamente),  $A$  é a área da superfície do eletrodo de trabalho,  $E$  é o potencial aplicado,  $E_{fb}$  é o potencial de banda plana, e  $T$  é a temperatura. Por conseguinte, as concentrações dos portadores de carga majoritários são calculadas a partir das inclinações das curvas  $C_{SC}^{-2}$  contra  $E$ , enquanto  $E_{fb}$  provém do intercepto dessa mesma curva.

Nessa tese, as curvas de MS foram obtidas para a determinação de  $E_{FB}, N_A$  e  $N_D$  na condição de escuro (isto é, sem iluminação aplicada), com frequência fixa de 1 kHz e intervalos de potencial cuidadosamente escolhidos para cada fotoanodo.



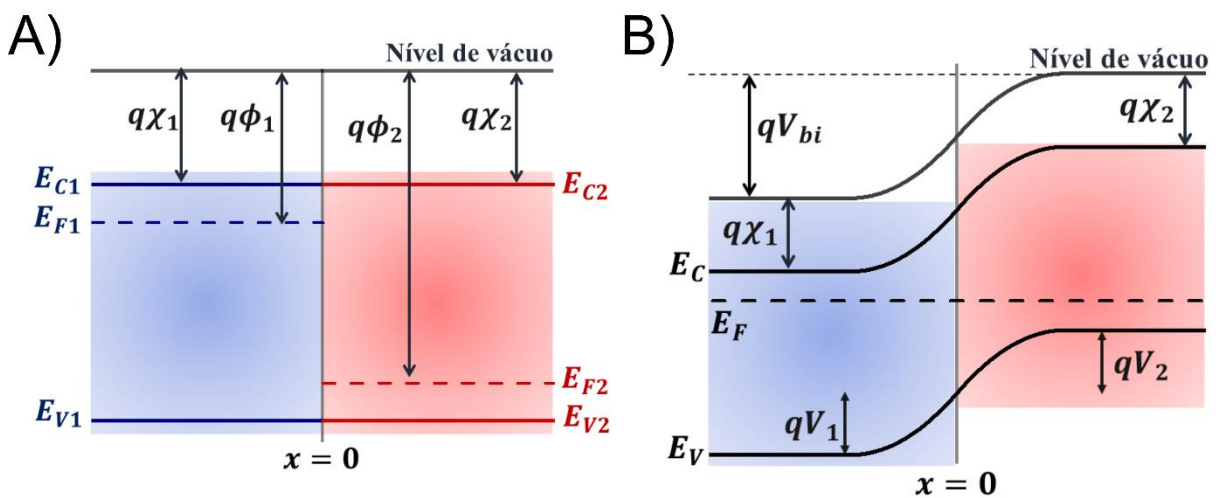
### 3.5 Modelos teóricos do alinhamento de bandas

#### 3.5.1 Modelo clássico de *band bending*

O modelo clássico de *band bending* foi utilizado para calcular o diagrama de bandas de energias das heterojunções  $n\text{-BiVO}_4/p\text{-FeMO}_x$  ( $M = \text{Co, Ni, Mn}$ ) após o contato dos semicondutores individuais. Tal abordagem, embora muito simples, captura adequadamente os efeitos interfaciais que surgem na interface dos materiais heteroestruturados.<sup>44,104,121</sup> Com o intuito de facilitar a álgebra, considere primeiramente a formação de uma junção  $n-p$ , isto é, a combinação de dois semicondutores com mesma constante afinidade eletrônica, mas concentrações de impurezas distintas (tal modelo se aplica a junções  $\text{Si-}n/\text{Si-}p$ , por exemplo). Considere que a junção ocorra no ponto  $x = 0$ , com o semiconductor do tipo  $n$  localizado a esquerda ( $x$  negativo) e o semiconductor do tipo  $p$  a direita ( $x$  positivo). A variação abrupta da concentração de impurezas ao redor de  $x = 0$  induz um potencial eletrostático interfacial  $qV_{bi}(x)$  ao longo de uma região não uniforme, designada como camada de depleção (cuja extensão é tipicamente de  $10^2$  a  $10^4 \text{ \AA}$ ).<sup>106</sup> Além disso, trabalharemos com uma junção abrupta, cuja transição é representada por uma descontinuidade no perfil de dopagem ao em  $x = 0$ , isto é<sup>44,106</sup>:

$$N_D(x) = \begin{cases} N_D, & x < 0 \\ 0, & x > 0 \end{cases} \quad (32)$$

$$N_A(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ N_A, & x > 0 \end{cases}$$



**Figura 29** - Diagrama esquemático da junção  $p-n$ .

**Fonte:** Elaborada pela autora.

A Figura 29 ilustra o diagrama de bandas dos semicondutores antes (A) e após (B) o contato; duas consequências podem ser extraídas dessa figura: (i) a energia de Fermi da junção se encontra alinhada na situação de equilíbrio (tal resultado implica que não há fluxo líquido de cargas na heterojunção, uma vez que a corrente elétrica pode ser expressa como uma derivada espacial de  $E_F$ ); (ii) ocorre a formação de um potencial eletrostático interfacial acompanhado pelo fenômeno de dobramento das bandas. Em particular, o potencial eletrostático interfacial pode ser expresso como a diferença entre as energias de Fermi dos semicondutores individuais (ou alternativamente, a soma das quedas de potenciais induzidas nas camadas  $n$  e  $p$ ):<sup>44,122</sup>

$$qV_{bi} = E_{F2} - E_{F1} = q(V_1 + V_2) \quad (33)$$

O potencial eletrostático resultante  $V(x)$  é descrito pela equação de Poisson unidimensional:  $-d^2V/dx^2 = \rho/\epsilon_r\epsilon_0$ , onde  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica dos semicondutores,  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo e  $\rho$  a densidade de carga devido as impurezas e aos portadores de carga na região, isto é:

$$\rho(x) = e[N_D(x) - N_A(x) - n_c(x) + p_v(x)] \approx e[N_D(x) - N_A(x)] \quad (34)$$

onde na última expressão, foi utilizado que  $n_c(x) = p_v(x) = 0$  dentro da região de depleção (esse resultado é válido devido a transferência e recombinação de elétrons e buracos após o contato entre os semicondutores, originando uma região de depleção com ausência desses portadores de carga). Assumindo que  $W_1$  e  $W_2$  representem os comprimentos das camadas de depleção correspondendo aos lados  $n$  e  $p$ , respectivamente, obtemos da Equação (34):

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \begin{cases} 0, & x < -W_1 \\ -\frac{eN_D}{\epsilon_r\epsilon_0}, & 0 < x < -W_1 \\ \frac{eN_A}{\epsilon_r\epsilon_0}, & 0 < x < W_2 \\ 0, & x > W_2 \end{cases} \quad (35)$$

Integrando duas vezes, obtém-se diretamente:

$$V(x) = \begin{cases} V(-W_n), & x < -W_n \\ V(-W_n) - \frac{eN_D}{2\epsilon_r\epsilon_0}(x + W_n)^2, & 0 < x < -W_n \\ V(W_p) + \frac{eN_A}{2\epsilon_r\epsilon_0}(x - W_p)^2, & 0 < x < W_p \\ V(W_p), & x > W_p \end{cases} \quad (36)$$

A partir da continuidade do campo elétrico interfacial (primeira derivada de  $\psi(x)$ ), obtém-se que  $N_D W_1 = N_A W_2$ , isto é, a carga total nas duas regiões de depleção deve ser nula. Calculando a queda de potencial eletrostático,  $V_{bi}$ , obtém-se:

$$V_{bi} = V(-W_n) + V(W_p) = \frac{e}{2\epsilon\epsilon_0}(W_n^2 + W_p^2) \quad (37)$$

Utilizando a condição de carga total nula, encontra-se que:

$$W_1 = \left( \frac{2\epsilon_0\epsilon_r N_A V_{bi}}{e N_D (N_A + N_D)} \right)^{1/2} \quad \text{and} \quad W_2 = \left( \frac{2\epsilon_0\epsilon_r N_D V_{bi}}{e N_A (N_A + N_D)} \right)^{1/2} \quad (38)$$

Com isso, todos os parâmetros da camada de depleção podem ser obtidos a partir das constantes dielétricas e concentrações de impurezas. Sob a aplicação de um potencial externo  $V_{ap}$ , todas as equações acima são válidas mediante a substituição  $V_{bi} \rightarrow V_{bi} - V_{ap}$ .<sup>44,122</sup>

Os resultados da junção  $n - p$  podem ser generalizados para a situação de interesse das heterojunções  $n - p$ , isto é, produzidas a partir da combinação de dois semicondutores distintos. Em particular, assumamos dois semicondutores genéricos com diferentes bandgaps ( $E_{G1}$  e  $E_{G2}$ ), constantes dielétricas ( $\epsilon_{r,1}$  e  $\epsilon_{r,2}$ ), funções trabalho ( $\phi_1$  e  $\phi_2$ ) e afinidade eletrônicas ( $\chi_1$  and  $\chi_2$ ), onde função trabalho e afinidade eletrônicas, são definidas como a energia necessária para remover um elétron da energia de Fermi e do topo da banda de condução para uma posição imediatamente fora do material (nível de vácuo). A Figura 30 representa o diagrama de bandas da heterojunção  $n - p$ , cujas características principais são análogas aquelas discutidas na Figura 29. Note, contudo, que há a presença de uma descontinuidade em  $x = 0$ , devido a diferença das afinidades eletrônicas dos materiais (as bandas de energia são fixadas na posição anterior ao equilíbrio em  $x = 0$ ); além disso, as diferenças das energias da banda de condução ( $\Delta E_C$ ) e valência ( $\Delta E_V$ ) são invariantes após a formação da heterojunção, uma vez que tanto a energia de *band gaps* quanto a afinidade eletrônica são consideradas constantes nesse modelo simplificado. Resolvendo a equação de Poisson unidimensional e utilizando as condições de contorno apropriadas: descontinuidades do potencial eletrostático e continuidade do vetor deslocamento elétrico  $D_1 = D_2 = \epsilon_{r,1}\xi_1 = \epsilon_{r,2}\xi_2$  em  $x = 0$  (com  $\xi_1$  e  $\xi_2$  indicando os campos elétricos interfaciais), obtém-se que a energia da banda de valência como função da posição é dada por:

$$E_C(x) = \begin{cases} E_{c1} + qV_1, & x < -W_1 \\ E_{c1} + qV_1 - \frac{qN_D}{2\epsilon_0\epsilon_{r,1}}(x + W_1)^2, & -W_1 \leq x < 0 \\ E_{c2} - qV_2 + \frac{qN_A}{2\epsilon_0\epsilon_{r,2}}(x - W_2)^2, & 0 \leq x < W_2 \\ E_{c2} - qV_2, & x > W_2 \end{cases}, \quad (39)$$

Onde os valores dos comprimentos de depleção e potenciais induzidos nas camadas  $n$  e  $p$  são dados pelas seguintes expressões:

$$V_1 = \frac{N_D W_1^2}{2\epsilon_0 \epsilon_{r,1}} = \frac{\epsilon_{r,2} N_A}{q(\epsilon_{r,2} N_A + \epsilon_{r,1} N_D)} V_{bi} \text{ e } V_2 = \frac{N_D W_2^2}{2\epsilon_0 \epsilon_{r,2}} = \frac{\epsilon_{r,1} N_D}{q(\epsilon_{r,2} N_A + \epsilon_{r,1} N_D)} V_{bi}; \quad (40)$$

$$W_1 = \left( \frac{2\epsilon_0 \epsilon_{r,1} N_D V_1}{q N_D} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ e } W_2 = \left( \frac{2\epsilon_0 \epsilon_{r,1} N_A V_2}{q N_A} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (41)$$

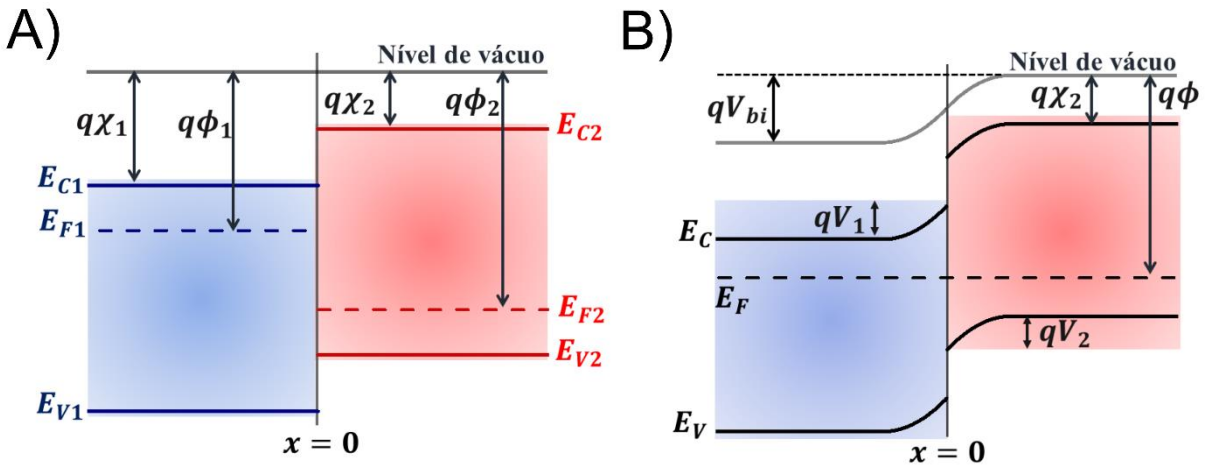
(note a generalização da situação anterior). A distribuição da banda de condução é obtida a partir de  $E_C(x)$  e os *band gaps*. Por fim, pode-se obter a distribuição do campo elétrico interfacial ( $\xi(x)$ ) através da primeira derivada (negativa) do potencial eletrostático, isto é:

$$\xi(x) = \begin{cases} \frac{q N_D}{\epsilon_0 \epsilon_{r,1}} (x + W_1), & -W_1 \leq x < 0 \\ \frac{q N_A}{\epsilon_0 \epsilon_{r,2}} (x - W_2), & 0 \leq x < W_2 \end{cases} \quad (42)$$

Portanto, o campo elétrico interfacial desenvolvido dentro da camada de depleção possui seu valor máximo no ponto em que ocorre a heterojunção ( $x = 0$ ) e possui módulo:

$$|\xi_{max}| = \frac{q N_D W_1}{\epsilon_0 \epsilon_{r,1}} = \frac{q N_A W_2}{\epsilon_0 \epsilon_{r,2}} \quad (43)$$

Indicando que maiores valores das quedas de potenciais e comprimentos de depleção resultam em campos elétricos interfaciais mais intensos. Embora simplificado, o presente modelo de heterojunções abruptas consegue descrever corretamente os processos de transporte de cargas e necessita de apenas pequenas modificações para incorporar estados de superfície (negligenciados durante o cálculo).<sup>44</sup>



**Figura 30** - Alinhamento de bandas de uma heterojunção *p-n* “abrupta” (a) antes e (b) após o equilíbrio.

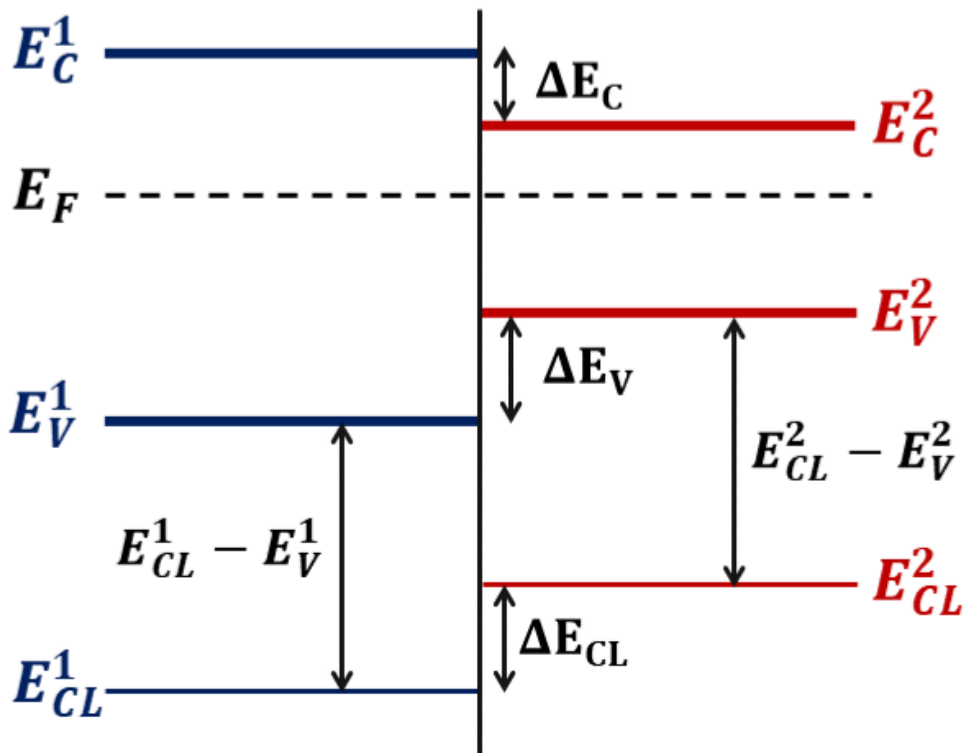
**Fonte:** Elaborada pela autora.

### 3.5.2 Determinação de $\Delta E_V$ a partir do método Kraut

O modelo de clássico de *band bending*, apresentado na seção 3.5.1, modela o alinhamento do diagrama de bandas após o contato entre os semicondutores somente com informações dos semicondutores individuais; isto é, o método não utiliza as propriedades do filme heteroestruturado. Nesse contexto, o método de Kraut foi desenvolvido para considerar as propriedades de transporte de carga na interface entre dois materiais, utilizando informação direta da heterojunção com o auxílio da técnica de XPS.<sup>39,123</sup> Com precisão, o método de Kraut consiste em calcular inicialmente a energia de ligação de níveis do núcleo ( $E_{CL}$ ) e do máximo da banda de valência ( $E_V$ ) para filmes dos semicondutores individuais 1 e 2. Em seguida, faz-se a deposição de uma camada fina do semicondutor 2 sobre o primeiro, de tal forma que os fotoelétrons ejetados da camada inferior possam ser detectados nas medidas de XPS; os níveis de núcleo correspondentes dos semicondutores individuais são então medidos no filme heteroestruturado e as distâncias relativas entre os picos são medidas. A Figura 31 ilustra essa situação, demonstrando que a diferença entre os máximos da banda valência,  $\Delta E_V$ , é dada por:

$$\Delta E_V = (E_{CL}^2 - E_V^2)_2 - (E_{CL}^1 - E_V^1)_1 + (E_{CL}^1 - E_{CL}^2)_{\text{HJ}} \quad (44)$$

onde  $(E_{CL}^2 - E_V^2)_2$  é a diferença da energia de ligação entre o nível de núcleo do semicondutor 2 e o seu máximo da banda de valência,  $(E_{CL}^1 - E_V^1)_1$  é a diferença da energia de ligação entre o nível de núcleo do semicondutor 1 e o seu máximo da banda de valência e  $(E_{CL}^1 - E_{CL}^2)_{\text{HJ}}$  é a diferença da energia de ligação entre o nível de núcleo do semicondutor 1 e do semicondutor 2 medidos no filme heteroestruturado. Por conseguinte, o método de Kraut provê uma estimativa direta do alinhamento de bandas da heterojunção, permitindo a construção de um diagrama de bandas mais realístico após o equilíbrio dos semicondutores; note que o modelo clássico de *band bending* considera a hipótese de  $\Delta E_V$  invariante antes e após a heterojunções, contudo essa hipótese tem se mostrada inválida para heterojunções baseadas em óxidos multinários.<sup>123-125</sup>



**Figura 31** - Cálculo de  $\Delta E_V$  a partir do método de Kraut; note que  $\Delta E_{CL}$  é calculado na interface da heterojunção.

**Fonte:** Adaptada de SHIEL *et al.*<sup>126</sup>

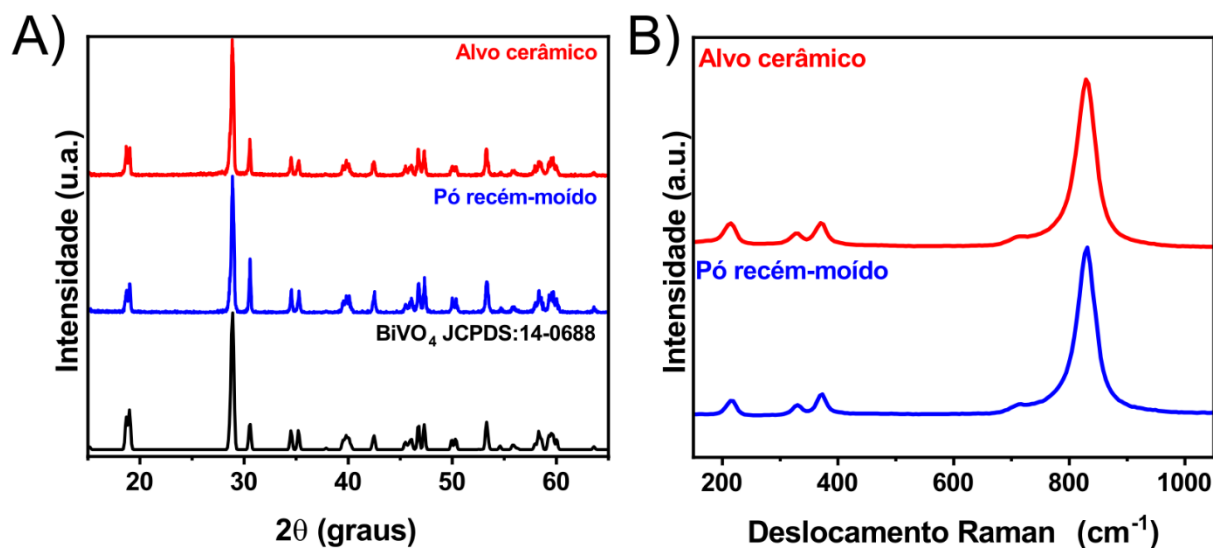
Assim sendo, o método de Kraut foi utilizado para a determinação direta de  $\Delta E_V$  nas heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ . Uma vez que as camadas amorfas bimetalicas possuem espessura ultrafina, os próprios filmes  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  foram utilizados para o cálculo das diferenças de energia de ligação. Além disso, uma tentativa de combinar o método clássico de *band bending* com o modelo de Kraut será apresentada na seção 4.5.2 para elucidar o alinhamento de bandas interfacial e propriedades de cargas nas heterojunções supracitadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Fabricação do alvo cerâmico de $\text{BiVO}_4$

Os alvos cerâmicos de  $\text{BiVO}_4$ , conforme indicado na seção 3.1, foram obtidos através da compactação do pó semiconductor correspondente, seguido do processo de sinterização para adquirir a densidade adequada ( $> 80\%$  da densidade teórica do material), apta a sustentar a peça cerâmica. A Figura 32A, em particular, exhibe os padrões de difração de raios X para o pó recém-moído de  $\text{BiVO}_4$ , preparado a partir da reação do estado sólido, e para a peça cerâmica final (de 2 polegadas de diâmetro e 3 mm de espessura) desse mesmo composto. Vale ressaltar que o pó recém-moído de  $\text{BiVO}_4$  foi previamente calcinado com  $700^\circ\text{C}$  por 10h; similarmente, a peça cerâmica de  $\text{BiVO}_4$ , com uma densidade de  $\sim 80\%$  do valor teórico, foi submetida a sinterização de  $800^\circ\text{C}$  por 5h. De acordo com a Figura 32A, ambos padrões de DRX apresentam picos de difração característicos da fase cristalina monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ , em concordância com a ficha cristalográfica (JCPDS 14-0688), o que demonstra a formação da fase de  $\text{BiVO}_4$  para o pó precursor e peça cerâmica após os tratamentos térmicos correspondentes.

Complementarmente, a Figura 32B mostra os espectros Raman para o pó recém-moído e para o alvo cerâmico de  $\text{BiVO}_4$ , demonstrando a presença de vibrações características do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico para ambos os espectros. A banda mais intensa centrada em  $826\text{ cm}^{-1}$ , em particular, corresponde ao estiramento antissimétrico do tetraedro  $\text{VO}_4$  na rede monoclinica, enquanto o ombro situado em  $707,98\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo de estiramento simétrico do mesmo tetraedro. Além disso, as bandas centradas em  $330,19$  e  $371,62\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao modo de dobramento do tetraedro do  $\text{VO}_4$ , enquanto que o pico Raman localizado em  $215,59\text{ cm}^{-1}$  é atribuído aos modos de vibração da rede cristalina (modos externos).<sup>56,127</sup> Embora a peça cerâmica final de  $\text{BiVO}_4$  apresente a fase cristalina do pó precursor, vale ressaltar que os filmes finos obtidos a partir da pulverização catódica (empregando essa peça cerâmica como material alvo) possuem caráter amorfo; esse resultado é consequência do mecanismo de crescimento de filmes finos via pulverização catódica, donde se extrai átomos e cluster atômicos da superfície do material alvo que se condensam na superfície do FTO, estragando a ordem de longo alcance. Por conseguinte, as fases cristalinas dos filmes depositados através dessa técnica somente são obtidas após aplicação de tratamentos térmicos, veja a Figura 58A.



**Figura 32** - (A) Padrões de DRX e (B) espectros Raman para o pó precursor recém-moído de BiVO<sub>4</sub> e para a correspondente peça cerâmica de BiVO<sub>4</sub>.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

## 4.2 Otimização dos filmes puros de BiVO<sub>4</sub> depositados via pulverização catódica

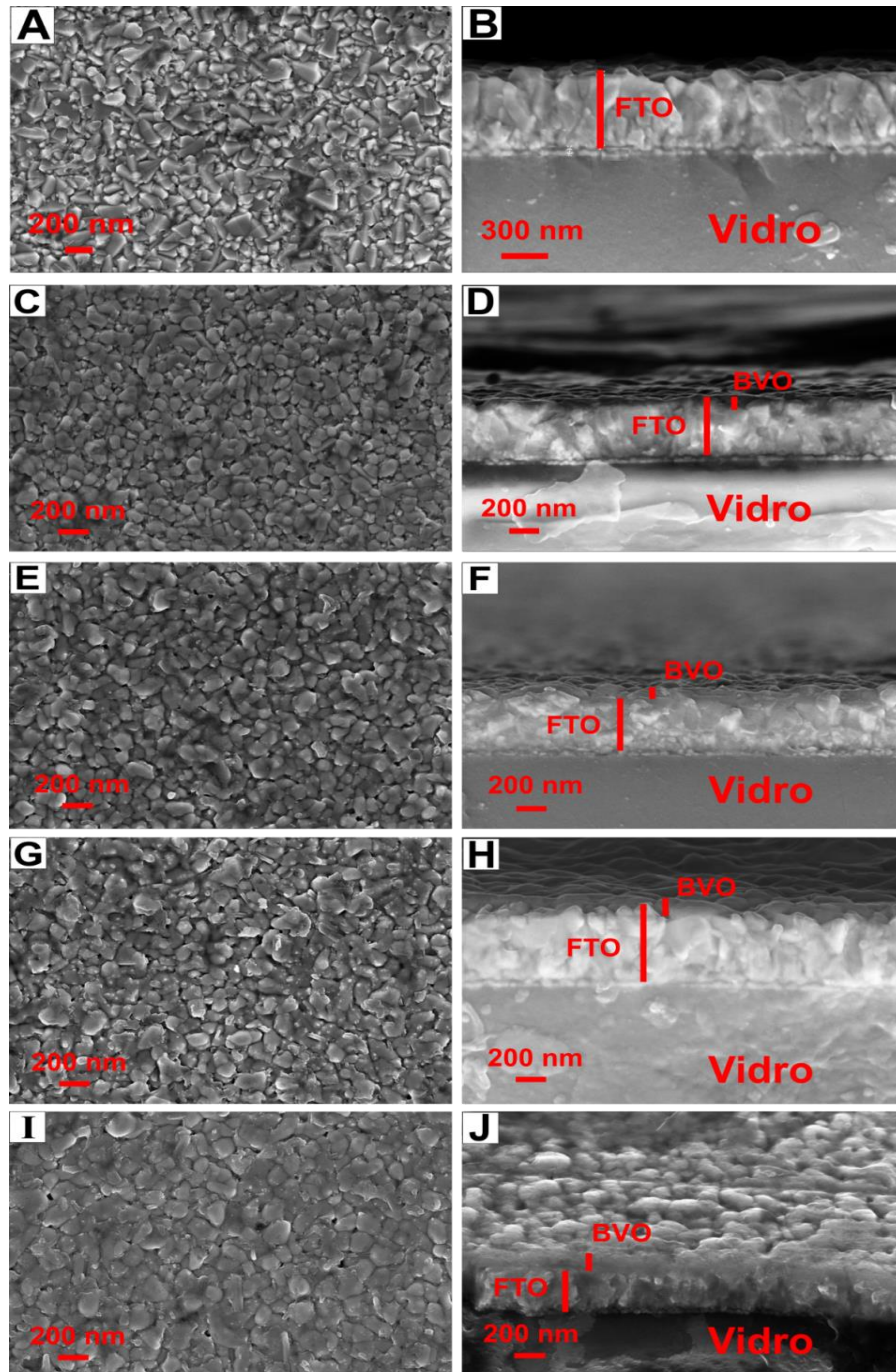
A otimização dos filmes puros de BiVO<sub>4</sub> depositados através da técnica de pulverização catódica (utilizando o alvo cerâmico correspondente), segue organizada em quatro subseções principais, contemplando a influência da espessura (seção 4.2.1), temperatura de tratamento térmico (seção 4.2.2) e tempo de deposição (seção 4.2.3) nas propriedades estruturais e morfológicas dos filmes de BiVO<sub>4</sub>. Em todos os casos foram realizadas análises de difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, realizaram-se as caracterizações eletrônicas e ópticas desses filmes através de medidas de XPS (seção 4.2.4) e espectroscopia UV-Vis (seção 4.2.5). A definição das melhores condições foi realizada a partir da avaliação da performance fotoeletroquímica dos fotoanodos (seção 4.2.6). Uma vez obtido a condição de deposição ideal, foram realizadas caracterizações fotoeletroquímicas adicionais para o filme de BiVO<sub>4</sub> otimizado (seção 4.2.6.1).

### 4.2.1 Avaliação da espessura dos filmes finos de BiVO<sub>4</sub>

Para investigar a influência do tempo de deposição (isto é, a espessura) dos filmes finos de BiVO<sub>4</sub> sobre as propriedades morfológicas e estruturais dos mesmos, foram realizadas deposições iniciais do BiVO<sub>4</sub> (sobre substratos de FTO) distribuídas entre 3 e 30 minutos, fixando-se o tratamento térmico de 450 °C por 1 hora, com taxa de aquecimento e



resfriamento em  $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ . A Figura 33, em particular, exibe as imagens de MEV da superfície e seção transversal do substrato de FTO e dos filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  obtidos com tempos de deposição de 3, 5, 8 e 10 minutos.

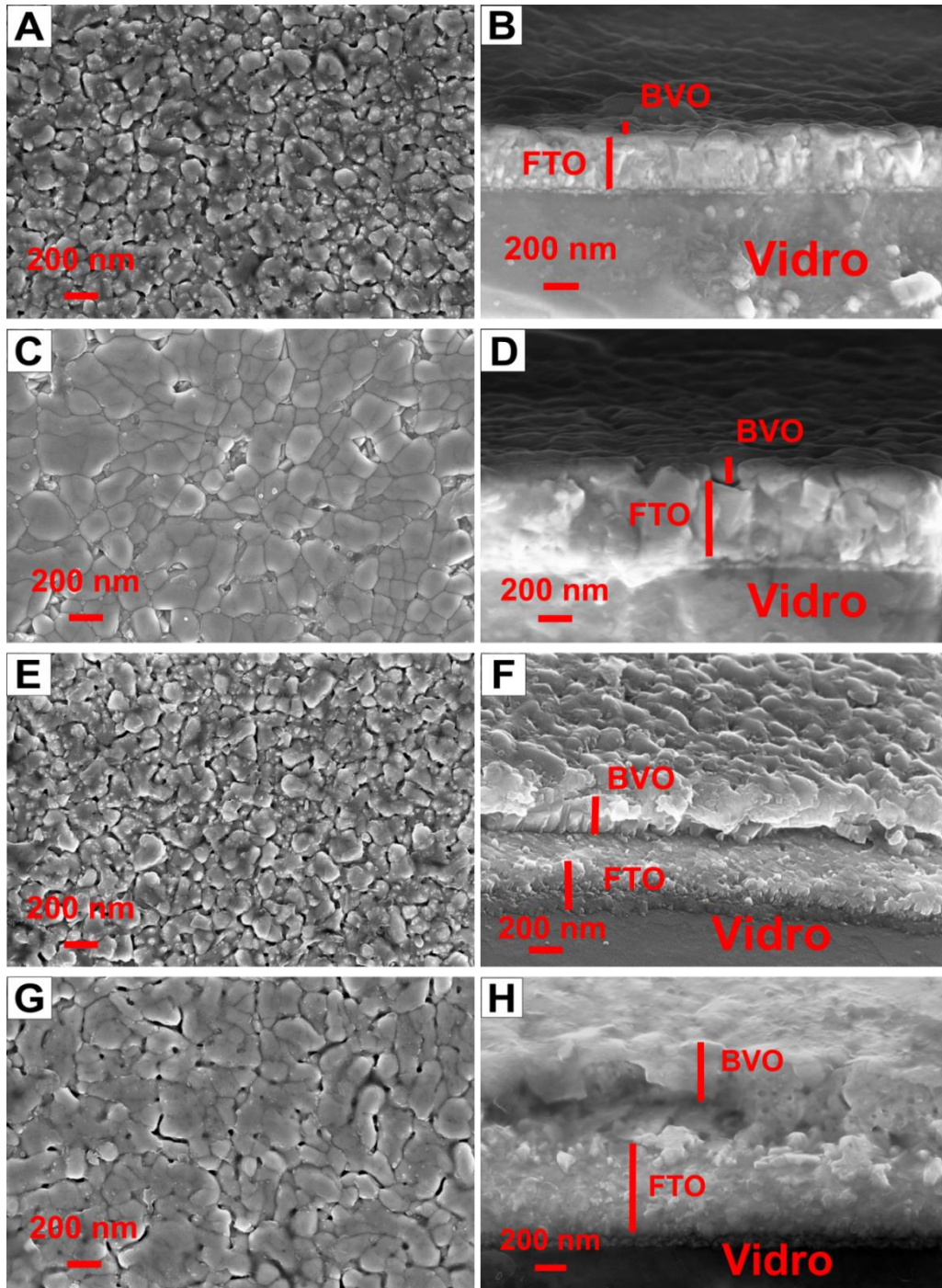


**Figura 33 -** Micrografias de MEV de superfície do substrato de FTO e dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositado com tempos de: (A) substrato de FTO; (C) 3 minutos; (E) 5 minutos; (G) 8 minutos; (I) 10 minutos. E micrografias de MEV de seção transversal do substrato de FTO e dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados com diferentes tempos: (B) substrato de FTO; (D) 3 minutos; (F) 5 minutos; (H) 8 minutos; (J) 10 minutos. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a  $450^{\circ}\text{C}$ , a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de taxa de aquecimento por 1 hora. Todas as imagens foram obtidas com magnificação de 100.000x.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

As Figuras 33A e 33B exibem a topografia e seção transversal do substrato de FTO, sendo caracterizado por uma camada densa e homogênea, com grãos de faces bem expostos e uniformes tanto no formato quanto no tamanho. As Figuras 33C, 33E, 33G e 33I apresentam, respectivamente, as superfícies dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados com 3, 5, 8 e 10 minutos. Em todos esses casos, percebe-se a presença de uma camada de  $\text{BiVO}_4$  depositada homogeneamente sobre o substrato de FTO, com partículas de formatos variados com diâmetro médio entre 190-400 nm para os filmes de 3 e 5 minutos, 300 – 500 nm para o filme de 8 minutos e 300-650 nm para o filme de 10 minutos, evidenciando o aumento médio dos grãos para maiores tempos de deposição; esse aumento é esperado e decorre do mecanismo de crescimento de filmes finos via pulverização catódica (seção 2.7). Além disso, de acordo com as Figuras 33B, 33D, 33F, 33H e 33J, observa-se que o aumento do tempo de deposição claramente implica no acréscimo da espessura dos filmes, com uma tendência aproximadamente linear, donde para os filmes de 3, 5, 8 e 10 minutos, estima-se uma camada de  $\text{BiVO}_4$  de aproximadamente 106, 139, 149 e 158 nm, respectivamente.

Similarmente, de acordo com a Figura 34, o aumento do tempo de deposição para 12, 15, 20 e 30 minutos resulta na maior densificação dos filmes, assim como o aumento do tamanho médio de partícula e da compactação das suas superfícies. Precisamente, observa-se partículas de formato mais homogêneo para a deposição de 12 minutos e 15 minutos (Figura 34A e 34C), com diâmetro médio entre 350-650 nm e 400-650 nm; similarmente, os filmes de 20 e 30 minutos apresentam partículas uniformes com diâmetros médios entre 450-800 e 550-800 nm, respectivamente. Vale ressaltar que os filmes apresentados nas Figuras 33 e 34, embora homogêneos, exibem diferentes níveis de uniformidade de cobertura sobre o substrato de FTO, apresentando forte coalescência dos grãos a partir de 10 minutos de deposição (Figura 33J), o que implica no menor desempenho fotoeletroquímico dos filmes depositados com 10 minutos ou mais, conforme averiguado na seção 4.2.6.

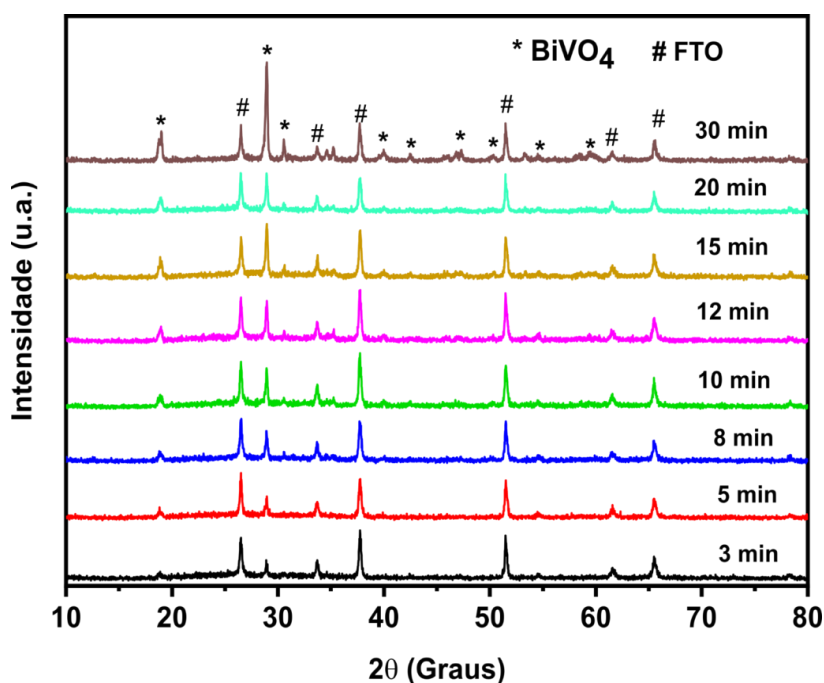


**Figura 34** - Micrografias de MEV de superfície do substrato de FTO e dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositado com tempos de: (A) 12 minutos; (C) 15 minutos; (E) 20 minutos; (G) 30 minutos. E micrografias de MEV de seção transversal do substrato de FTO e dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados com diferentes tempos: (B) 12 minutos; (D) 15 minutos; (F) 20 minutos; (H) 30 minutos. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 450 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora. Todas as imagens foram obtidas com magnificação de 100.000x.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Além disso, medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas com o intuito de determinar a presença da fase cristalina nos filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidos com diferentes tempos de deposição e tratados a 450°C por 1 hora. Conforme apresentado na Figura 35, todos os

filmes de  $\text{BiVO}_4$  apresentaram picos de difração característicos da fase cristalina scheelita monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  (grupo espacial C2). Precisamente, os picos localizados em  $19^\circ$ ,  $28,8^\circ$ ,  $30,6^\circ$ ,  $35,1^\circ$ ,  $39,6^\circ$  e  $54,6^\circ$  correspondem aos planos cristalinos (1 1 1), (1 2 1), (0 4 0), (0 0 2), (1 4 1), (1 6 1) do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico, respectivamente, em concordância com a ficha cristalográfica (JCPDS 14-0688). Além disso, os picos situados em  $26,5^\circ$ ,  $33,7^\circ$  e  $37,8^\circ$  e  $51,6^\circ$  são oriundos do substrato de FTO, demonstrando a ausência de fases secundárias ou impurezas nos filmes finos. Tais resultados corroboram com a transição de fase irreversível das estruturas do tipo-zircônia e tetragonal (ambas fases polimórficas do  $\text{BiVO}_4$ , seção 2.5.6) para a fase scheelita monoclinica com tratamentos térmicos em torno de  $350$  a  $500^\circ\text{C}$ .<sup>47,128-129</sup>



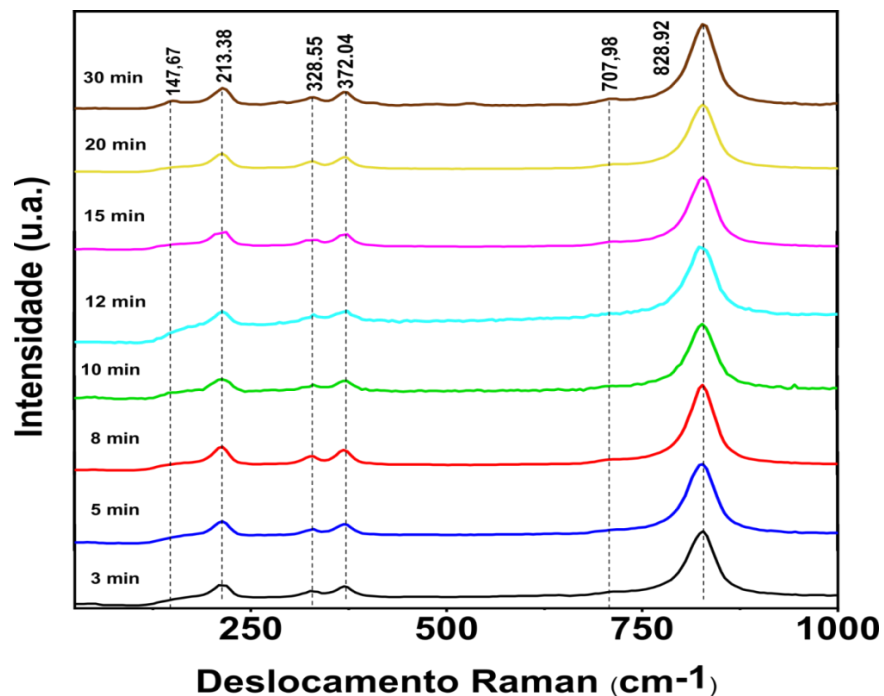
**Figura 35** – Difratomogramas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidos por pulverização catódica utilizando fonte RF variando os tempos de deposição (espessura), de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 20 e 30 minutos e potência de 50 W, com tempo fixo de 1 hora, temperatura de  $450^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  de tratamento térmico.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Com o intuito de complementar as análises de DRX, realizaram-se medidas de espectroscopia Raman direcionadas à análise da estrutura cristalina dos materiais. De acordo com os espectros Raman representados na Figura 36, todos os filmes finos apresentaram as vibrações características do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico, cuja banda mais intensa, centrada em  $826\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento antissimétrico do tetraedro  $\text{VO}_4$  na rede monoclinica, enquanto o ombro situado em  $707.98\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo de estiramento simétrico do mesmo tetraedro. Além disso, as bandas centradas em  $330$  e  $372\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao modo de dobramento do tetraedro do  $\text{VO}_4$ , enquanto que o pico Raman localizado em  $216\text{ cm}^{-1}$  é



atribuído aos modos de vibração da rede cristalina (designados de modos externos).<sup>56,127</sup> Conforme esperado devido a fixação do tratamento térmico, todos os filmes de  $\text{BiVO}_4$  apresentaram espectros Raman semelhantes, uma vez que uma mudança na orientação da rede cristalina exigiria uma variação de temperatura ou outras condições externas. Assim sendo, de acordo com a difração de raios X e espectroscopia Raman, obtiveram-se filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  com a fase cristalina única (monoclínica) preparados a partir da técnica de pulverização catódica para todos os tempos de deposição e tratamento térmico de  $450^\circ\text{C}$  por 1 hora.



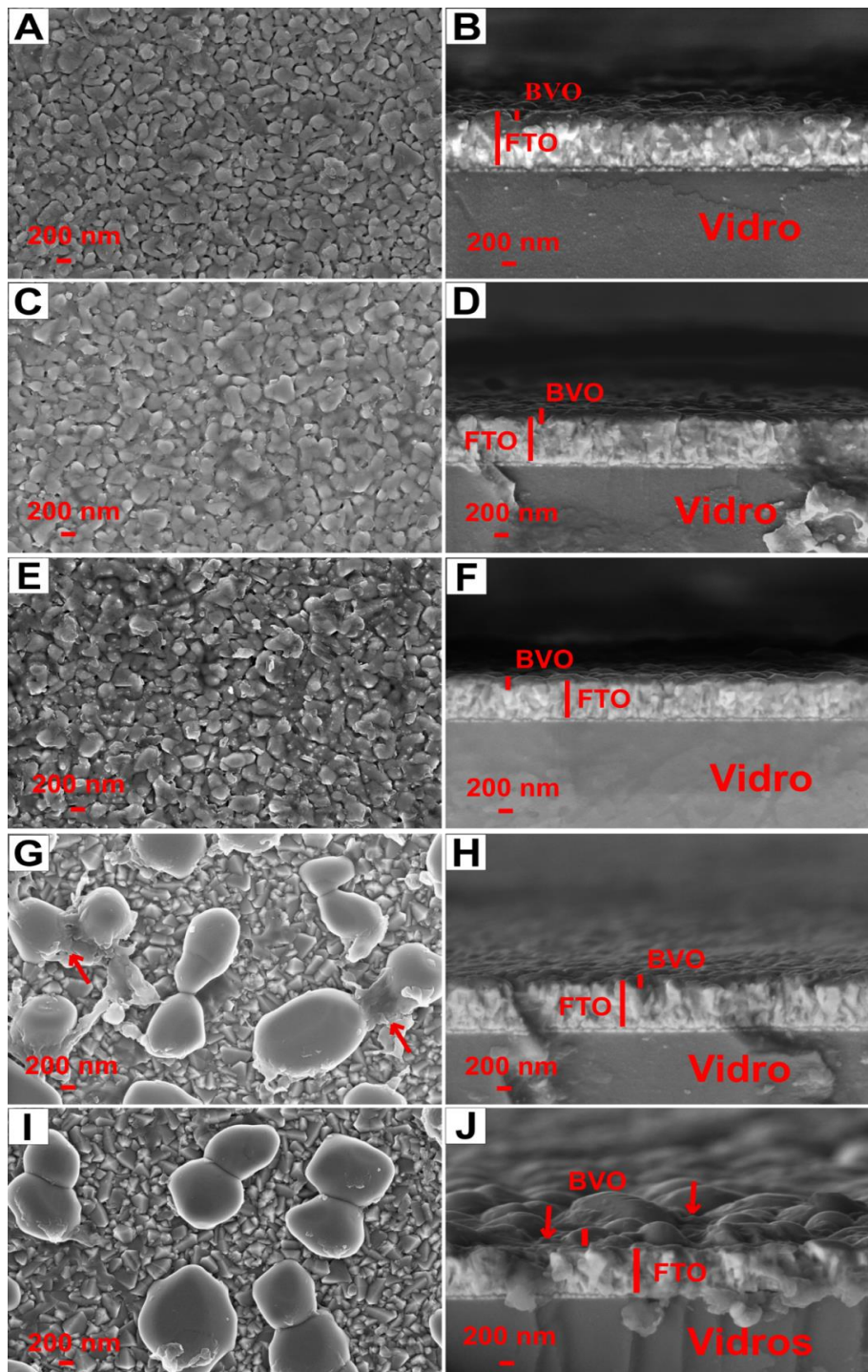
**Figura 36** – Espectros Raman das amostras dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidos por RF pulverização catódica variando os tempos de deposição (espessura), de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 20 e 30 minutos e potência de 50 W, com tempo fixo de 1 hora, temperatura de  $450^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  de tratamento térmico.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

#### 4.2.2 Avaliação da temperatura de tratamento térmico dos filmes de $\text{BiVO}_4$

Uma vez obtida a espessura otimizada dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  (definida em 8 minutos de deposição, de acordo com a performance fotoeletroquímica apresentada na seção 4.2.6), foram avaliados os efeitos da temperatura de tratamento térmico nas propriedades morfológicas e estruturais dos mesmos. Por conseguinte, realizaram-se imagens de MEV dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados via pulverização catódica por 8 minutos e tratados a diferentes

temperaturas, a saber: 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C por 1 hora, conforme representado na Figura 37.

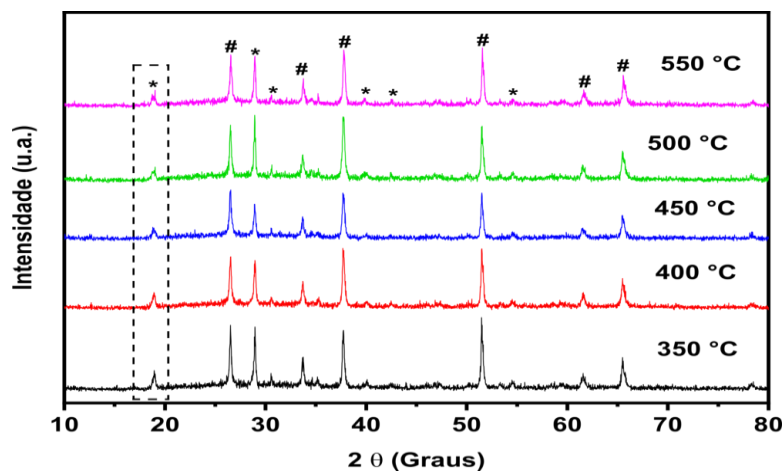


**Figura 37** – Micrografias de MEV de superfície do substrato de FTO e dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositado com tempo de 8 minutos, à temperatura ambiente e potência de 50 W e tratados a diferentes temperaturas por 1 hora: (A) 350 °C; (c) 400 °C; (E) 450 °C; (F) 500 °C e (I) 550 °C. E micrografias de MEV de seção transversal dos respectivos filmes: (B) 350 °C; (D) 400 °C; (F) 450 °C; (H) 500 °C e (J) 550 °C. Todas as imagens de superfície foram obtidas com magnificação de 50.000x e as de secção transversal, de 60.000x.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

As Figuras 37 A, 37 C e 37 E apresentam, respectivamente, as imagens das superfícies dos filmes tratados com 350 °C, 400 °C e 450 °C, mostrando um aumento progressivo da rugosidade e porosidade dos filmes em função da temperatura de tratamento térmico; além disso, confirma-se a presença de uma camada uniforme de BiVO<sub>4</sub> sobre o FTO a partir das imagens de seção transversal (Figuras 37B, 37D e 37F, correspondentes às temperaturas de 350 °C, 400 °C e 450 °C, respectivamente). A partir de 500 °C, por outro lado, se observa uma mudança expressiva na morfologia dos filmes, tornando-se mais plana em virtude da coalescência dos grãos do BiVO<sub>4</sub> (evidenciada nas Figuras 37 G,I). Além disso, na Figura 37J é possível observar regiões com ausência de BiVO<sub>4</sub> (FTO exposto) e outras regiões recobertas por grãos fundidos, cujo tamanho médio é de aproximadamente 1µm. Esses resultados sugerem que os filmes de BiVO<sub>4</sub> submetidos a temperaturas acima de 500 °C possuem performance fotoeletroquímica inferior, causada pela alteração da superfície de contato para as reações de quebra da molécula de água.

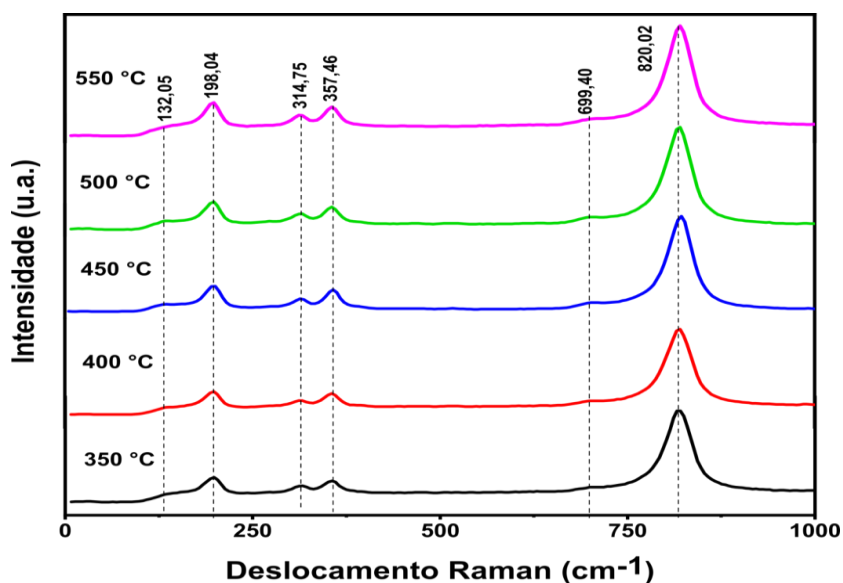
Além disso, empregou-se uma combinação de DRX e espectroscopia Raman para determinar a formação da fase cristalina para os filmes de BiVO<sub>4</sub> tratados em diferentes condições de temperatura. A Figura 38 apresenta os difratogramas de raios X dos filmes finos de BiVO<sub>4</sub> depositados por 8 minutos tratados termicamente entre 350 a 550 °C por 1 hora. Todos os filmes finos avaliados exibiram picos de difração de raios X característicos da fase cristalina monoclinica do BiVO<sub>4</sub>. Os difratogramas não apresentaram picos relacionados a impurezas ou outras fases secundárias, indicando que a fase BiVO<sub>4</sub> monoclinica é predominante na amostra. Além disso, todos os filmes finos apresentaram o splitting característico do pico de difração localizado em  $2\theta = 19^\circ$  (característico da fase monoclinica), sendo mais pronunciado para temperaturas maiores, evidenciando o aumento da cristalinidade do material com o aumento da temperatura.<sup>130-131</sup>



**Figura 38** - Difratogramas dos filmes de BiVO<sub>4</sub> obtidos por RF pulverização catódica variando a temperatura de tratamento térmico em 350 °C, 400°C, 450°C, 500°C e 550°C. Todas as deposições foram realizadas com potência de 50 W, deposição fixa de 8 minutos, 1 hora de tratamento térmico e taxa de aquecimento de 5°C/minuto.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Com o intuito de complementar as análises de DRX, também foram realizadas medidas de espectroscopia Raman para investigar a estrutura cristalina do material. Os espectros Raman mostrados na Figura 39 (para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  submetidos a diversas temperaturas de tratamento térmico), apresentam todos os modos de vibração característicos (veja a seção 4.2.1) do  $\text{BiVO}_4$ , confirmando em conjunto com a análise de DRX, a formação inequívoca da fase cristalina do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico para todas as temperaturas de tratamento térmico avaliadas.



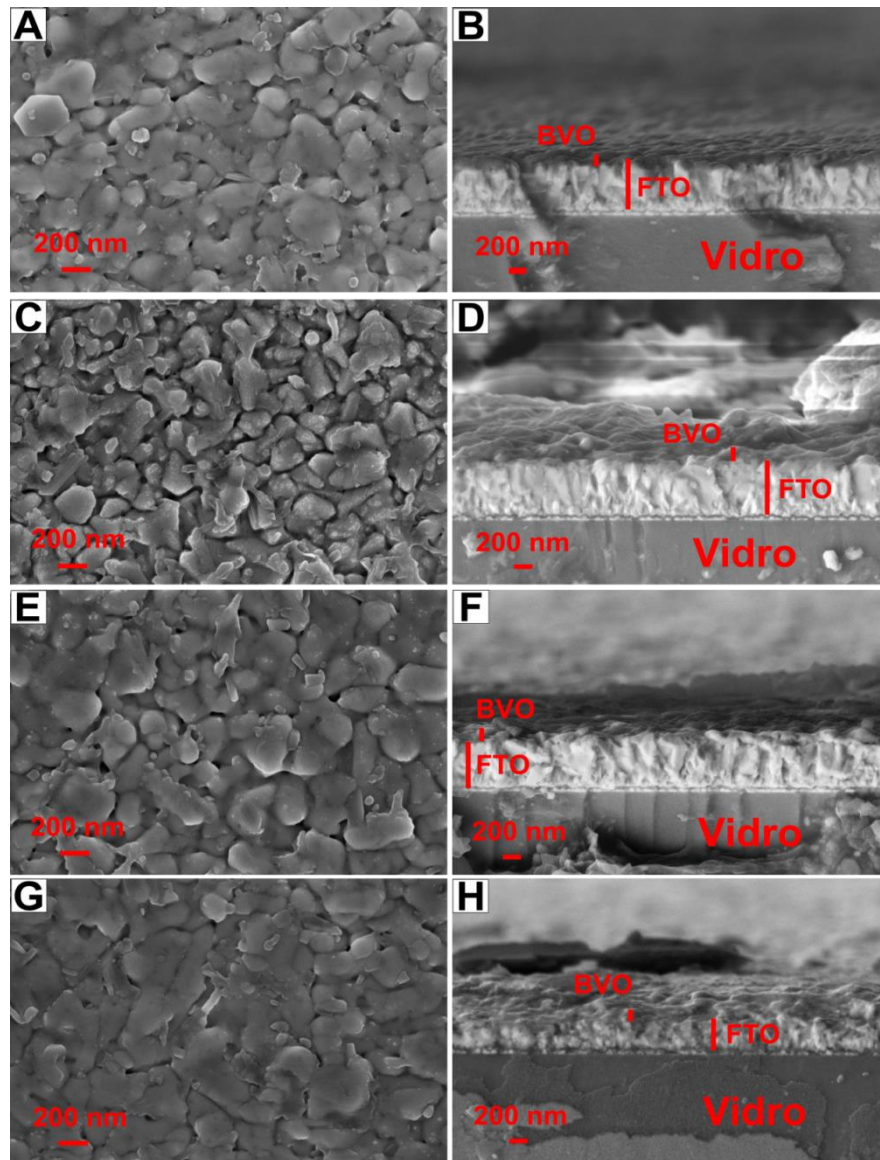
**Figura 39** - Espectros Raman dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidos por RF pulverização catódica variando a temperatura de tratamento térmico em  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Todas as deposições foram realizadas com potência de 50 W, deposição fixa de 8 minutos, 1 hora de tratamento térmico e taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

**Fonte:** Elaborada pela autora.

#### 4.2.3 Avaliação do tempo de tratamento térmico

Uma vez encontradas as condições ideais de espessura e tratamento térmico dos filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  para aplicações fotoeletroquímicas (8 minutos de deposição e  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, veja a seção 4.2.6), foi realizado o estudo da variação do tempo de tratamento térmico desses materiais em atmosfera ambiente. Fixando o tempo de deposição em 8 minutos e o tratamento térmico em  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , variou-se o tempo de deposição entre 1 e 5 horas. As imagens de MEV que mostram a superfície e seção transversal dos filmes depositados por pulverização catódica com os tempos de deposição correspondentes seguem ilustradas na Figura 40.





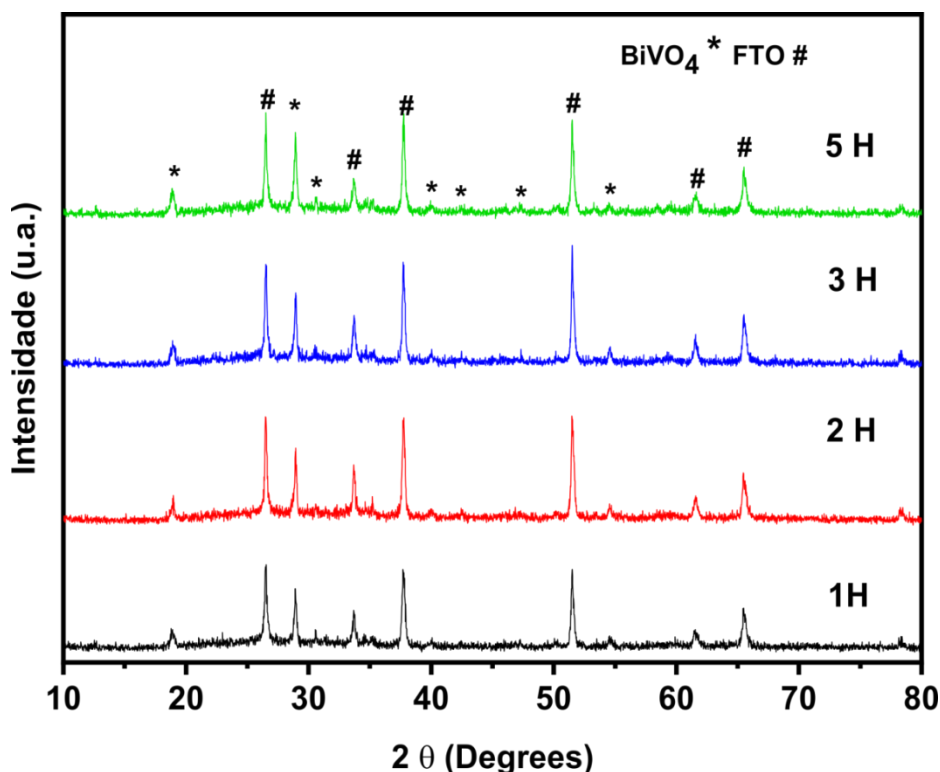
**Figura 40** - Micrografias de MEV de superfície e dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositado com tempos de tratamento térmico: (A) 1 hora; (C) 2 horas; (E) 3 horas e (G) 5 horas. E micrografias de MEV de seção transversal do substrato de FTO e dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados com diferentes tempos: (B) 1 hora; (D) 2 horas; (F) 3 horas e (H) 5 horas. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência, deposição de 8 minutos e tratamento térmico de 400 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento. Todas as imagens foram obtidas com magnificação de 100.000x.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

A Figura 40A, em particular, apresenta a imagem de superfície do filme de  $\text{BiVO}_4$  tratado a 400 °C por 1 hora, apresentando uniformidade no recobrimento da superfície do substrato de FTO com a deposição do  $\text{BiVO}_4$ . A partir da comparação das Figuras 40C, 40E e 40G, pode-se observar uma redução progressiva dos contornos de grãos dos filmes, em decorrência da intensificação do processo de sinterização em decorrência do aumento do tempo de tratamento térmico. Além disso, o aumento do tempo de tratamento térmico altera o formato das partículas, deixando-as mais compactadas e com maior regularidade de tamanho

e forma. Por conseguinte, pode-se observar uma redução da área de superfície do eletrodo, sugerindo que o tempo de tratamento térmico otimizado é 1 hora, em virtude das características morfológicas apresentadas pelo filme e comportamento do material sintetizado quando submetido a tempos maiores de tratamento. Vale ressaltar que, de acordo com as imagens de secção transversal (Figuras 40B, 40D, 40F e 40H), não há variação expressiva da espessura dos filmes obtidos; além disso, em todos os casos observa-se o recobrimento homogêneo do substrato de FTO pela camada depositada de  $\text{BiVO}_4$ .

Com o intuito de determinar a fase cristalina para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico, foram realizadas análises de DRX (Difração de raios-X) e espectroscopia Raman. De acordo com os difratogramas da Figura 41, todos os filmes finos exibiram picos de difração de raios X característicos da fase cristalina do  $\text{BiVO}_4$ , sem qualquer indício de impurezas ou fases secundárias.

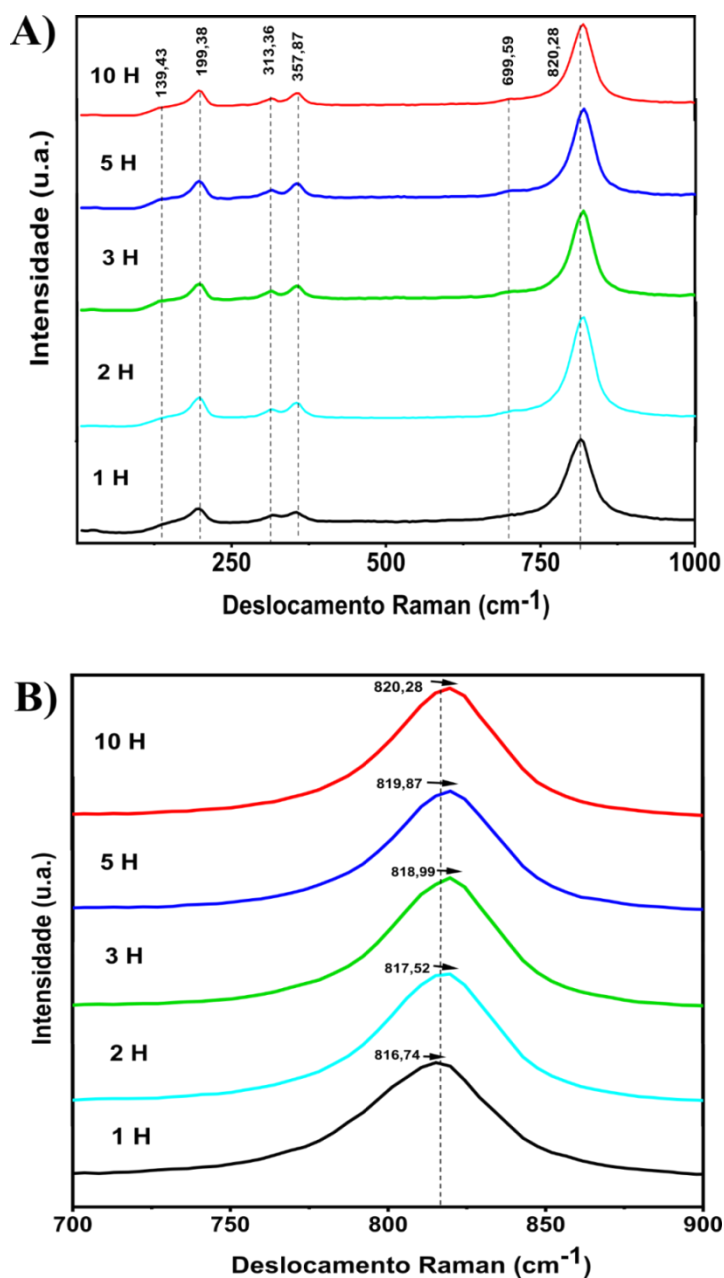


**Figura 41** - Difratogramas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidos por RF pulverização catódica variando o tempo de tratamento térmico, de 1, 2, 3, 5 e 10 horas. Todas as deposições foram realizadas com potência de 50 W, com tempo fixo de 8 minutos, temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Complementarmente, os espectros Raman mostrados na Figura 42 para todos os filmes obtidos confirmam de forma inequívoca a formação da fase do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico para todos os tempos de tratamento térmico avaliados. Assim como previamente mencionado, o pico mais intenso, em torno de  $820\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento simétrico da ligação V-O, enquanto o pico menos intenso, em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo antissimétrico

de estiramento da ligação V-O. Além disso, observa-se da Figura 42 o deslocamento expressivo do pico em torno de  $820\text{ cm}^{-1}$  para números de onda maiores, com o aumento do tempo de tratamento térmico. Esse deslocamento para números de onda maiores pode ter relação com o comprimento da ligação do tetraedro  $\text{VO}_4^{3-}$  baseado no estabelecimento de relações funcionais entre as frequências de estiramento Raman e os comprimentos das ligações metal-oxigênio.



**Figura 42** - Espectros Raman dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidos por pulverização catódica com fonte RF, variando o tempo de tratamento térmico, de 1, 2, 3, 5 e 10 horas. Todas as deposições foram realizadas com potência de 50 W, com tempo fixo de 8 minutos, temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

**Fonte:** Elaborada pela autora.

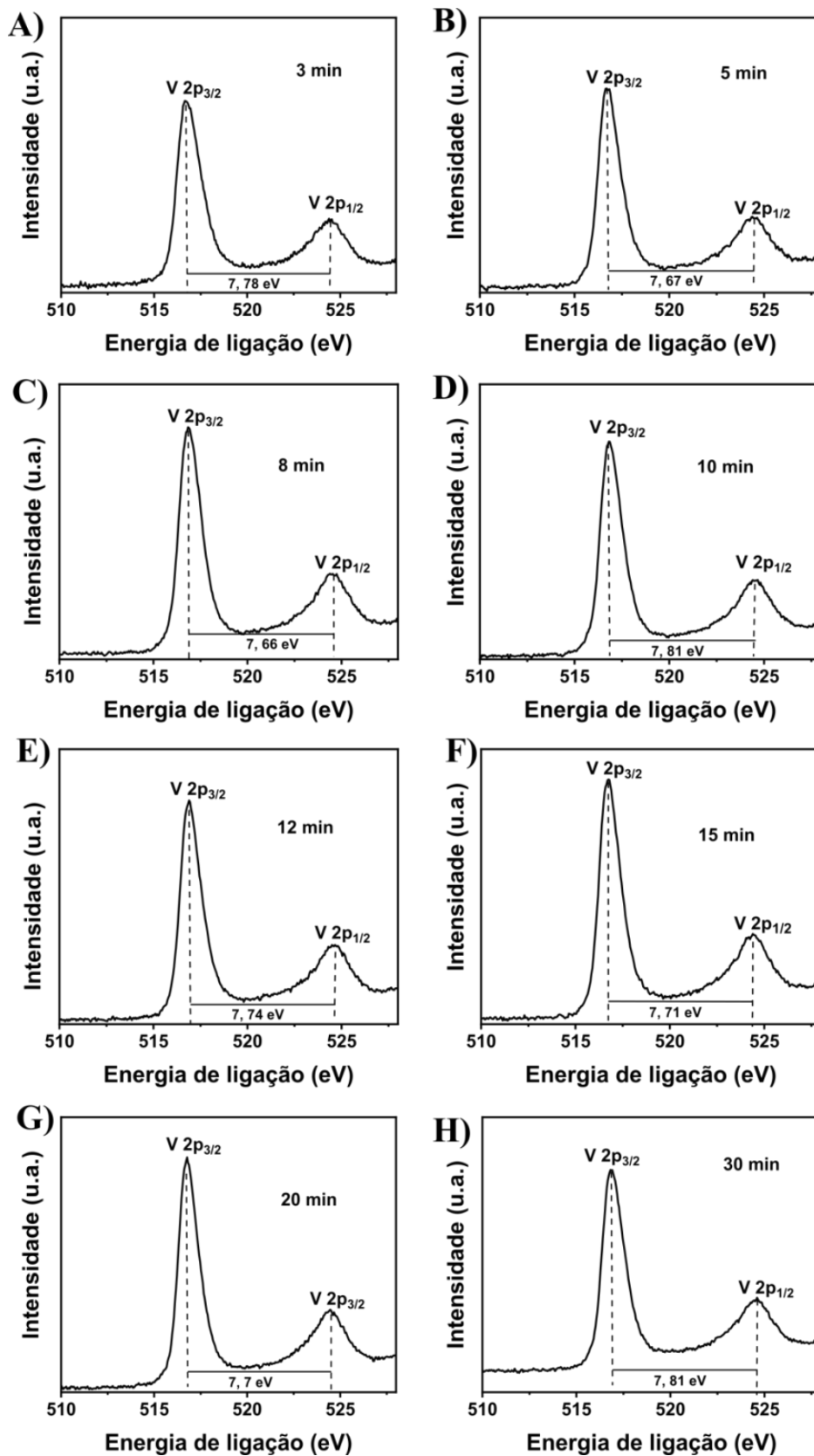
Em um estudo semelhante realizado por Thalluri *et al.*,<sup>132</sup> foi estabelecida uma correlação entre aumento da cristalinidade do material, com aumento da temperatura, verificada por DRX e distorções no tetraedro  $\text{VO}_4^{-3}$ . As variações nas posições das bandas Raman foram atribuídas a variações locais na estrutura cristalina das amostras, estando assim as diferenças relacionadas ao tetraedro  $\text{VO}_4$  e ligação V-O diretamente relacionadas às forças atrativas entre os cátions  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{V}^{5+}$ . Por conseguinte, as variações dos comprimentos de ligação V-O tem relação direta com o empacotamento da estrutura; em particular, o empacotamento mais forte resulta no encurtamento do comprimento da ligação V-O, fato que estaria diretamente relacionado à distorção do par não-ligante ao redor do cátion  $\text{Bi}^{3+}$ . Como descrito na literatura, que descreve a estrutura eletrônica do  $\text{BiVO}_4$ , sua estrutura de bandas é formada pelos orbitais Bi 6s, O 2p e V 3d, sendo a banda de valência formada pela hibridização dos orbitais Bi 6s e O 2p e a banda de condução pelo V 3d.<sup>60</sup> A extensão de sobreposição entre esses dois orbitais é diretamente proporcional ao grau de distorção, e ajuda no aumento da mobilidade de cargas positivas geradas. Assim, o deslocamento desta banda Raman de  $820 \text{ cm}^{-1}$  pode indicar uma alteração estrutural favorável para a atividade fotocatalítica do  $\text{BiVO}_4$ .

#### 4.2.4 Caracterização eletrônica dos filmes de $\text{BiVO}_4$

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi aplicada para compreender a relação entre as propriedades eletrônicas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e seu desempenho fotoeletroquímico. A partir das análises de XPS, precisamente, foram obtidas informações sobre a estrutura eletrônica e composição da superfície dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ . A Figura 43, em particular, exhibe os espectros de alta resolução do V 2p para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados entre 3 e 30 minutos e tratados termicamente a  $450^\circ\text{C}$  por 1h (correspondentes da seção 4.2.1).

De acordo com a Figura 43, os espectros de alta resolução do V 2p de todos os filmes de  $\text{BiVO}_4$  apresentaram dois picos (dubleto) centrados em 516,7 e 524,5 eV, característicos dos orbitais V  $2p_{1/2}$  e V  $2p_{3/2}$ , respectivamente, correspondentes ao  $\text{V}^{5+}$  do  $\text{BiVO}_4$ .<sup>133</sup> Os valores das posições dos picos sofreram alterações inexpressivas, conforme apresentado na Tabela 1. Em seguida, foram obtidas também as distâncias entre os picos do dubleto do V 2p para cada tempo de deposição, sendo obtida a distância média de 7,72 eV, reportada na literatura como referente ao estado de oxidação  $\text{V}^{5+}$  do  $\text{BiVO}_4$ .<sup>134</sup> Entretanto, as áreas de cada pico do dubleto não correspondem à proporção de 2:1 prevista para o orbital 2p; além disso,

os picos carecem de simetria para uma função Gaussiana/Lorentziana, o que pode indicar a presença de outro estado de oxidação, tal como  $V^{4+}$ , resultante da formação de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio. Outrossim, a largura à meia altura (do inglês, FWHM) é maior para o pico V  $2p_{1/2}$  em comparação com o V  $2p_{3/2}$ , cuja razão de FWHM entre essas duas componentes foi de 1,62 eV; esse resultado é atribuído ao efeito Coster-Kronig e dificulta a identificação das espécies  $V^{5+}$  e  $V^{4+}$  por análises de XPS.<sup>135-136</sup>



**Figura 43 -** Espectros de alta resolução de XPS do V 2p, dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ , com as respectivas distâncias entre os picos dos dubletos, depositados com tempos de: (A) 3 minutos; (B) 5 minutos (C) 8 minutos, (D) 10 minutos, (E) 12 minutos, (F) 15 minutos, (G) 20 minutos e (H) 30 minutos. Todos os filmes foram depositados por sputtering nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 450 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

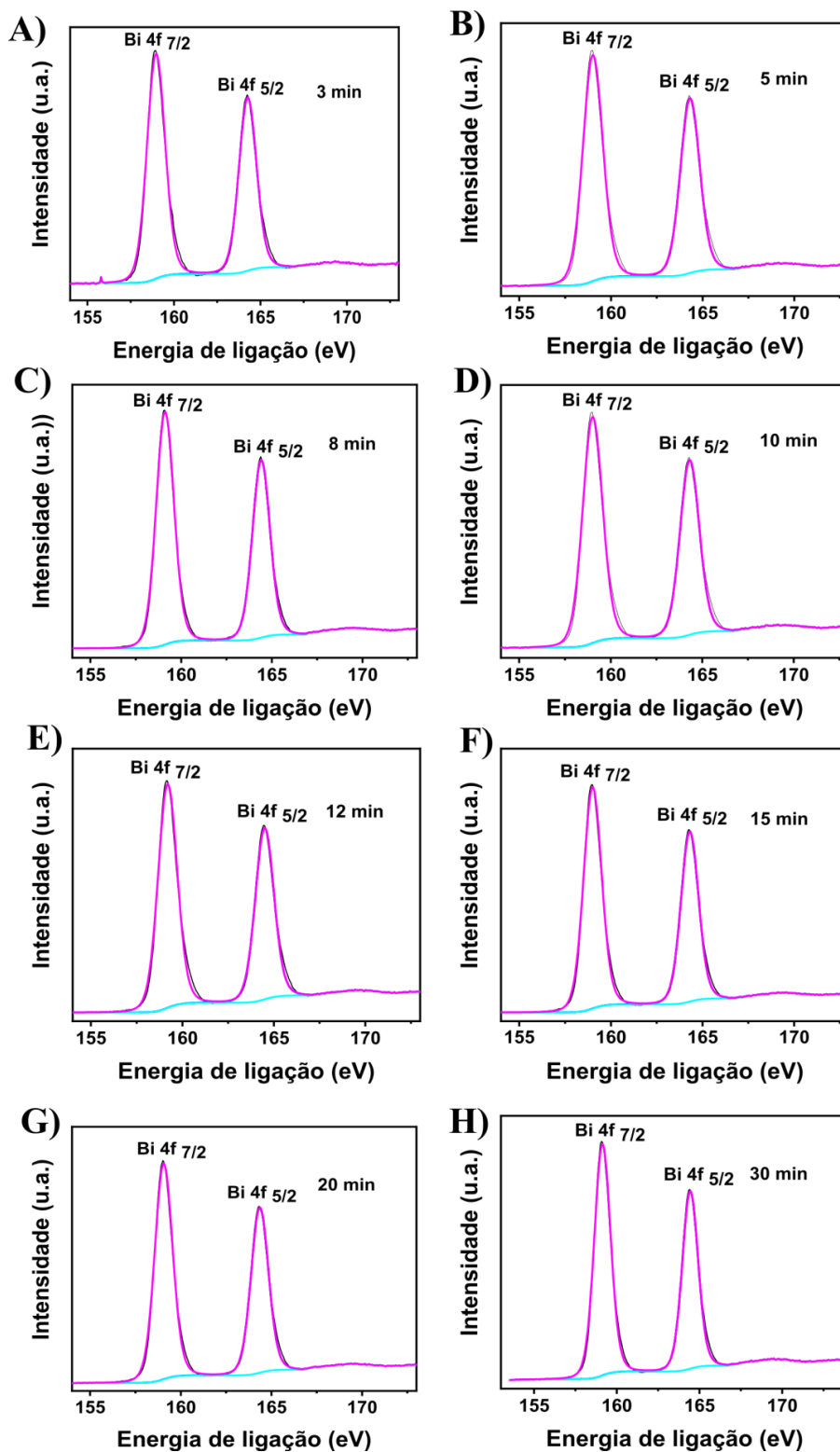
Tabela 1 - Posições em energia de ligação dos picos do duplete do V 2p das amostras tratadas obtidas com diferentes tempos de deposição e tratadas a 450 °C por 1 hora a 5°C/min.

<b>Tempo (minutos)</b>	<b>V 2p<sub>1/2</sub> (eV)</b>	<b>V 2p<sub>3/2</sub> (eV)</b>
<b>3</b>	516,70	524,52
<b>5</b>	516,74	524,41
<b>8</b>	516,89	524,55
<b>10</b>	516,89	524,55
<b>12</b>	516,89	524,63
<b>15</b>	516,74	524,45
<b>20</b>	516,78	524,48
<b>30</b>	516,85	524,66

**Fonte:** Elaborado pela autora.

A Figura 44 apresenta os espectros de alta resolução do Bi 4f para os filmes de BiVO<sub>4</sub> depositados com diferentes tempos de deposição e tratados a 450 °C por 1 hora. Desses espectros, observa-se que todos os filmes apresentaram dois picos distintos, com o pico Bi 4f<sub>7/2</sub> na posição 158,9 eV e, o pico Bi 4f<sub>5/2</sub>, em 164,2 eV, correspondendo à espécie iônica Bi<sup>3+</sup> na estrutura eletrônica do BiVO<sub>4</sub>, respectivamente.<sup>137</sup>

Para os espectros de alta resolução do Bi 4f, a média das distâncias de separação entre os picos duplete dos espectros de XPS de alta resolução de todos os tempos de deposição foram de 5,30 eV para o duplete correspondente ao estado de oxidação Bi<sup>3+</sup> na amostra. Tanto os valores de distância de separação entre os picos do duplete do V 2p quanto do Bi 4f estão de acordo com o reportado na literatura para o BiVO<sub>4</sub> como referente à fase monoclinica.<sup>134</sup> Assim como para o V 2p, as distâncias de separação entre os picos do duplete do Bi 4f apresentaram variação inexpressiva, conforme apresentado na Tabela 2.



**Figura 44** - Espectros de alta resolução de XPS do Bi 4f dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositado com tempos de: (A) 3 minutos; (B) 5 minutos (C) 8 minutos, (D) 10 minutos, (E) 12 minutos, (F) 15 minutos, (G) 20 minutos e (H) 30 minutos. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 450 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

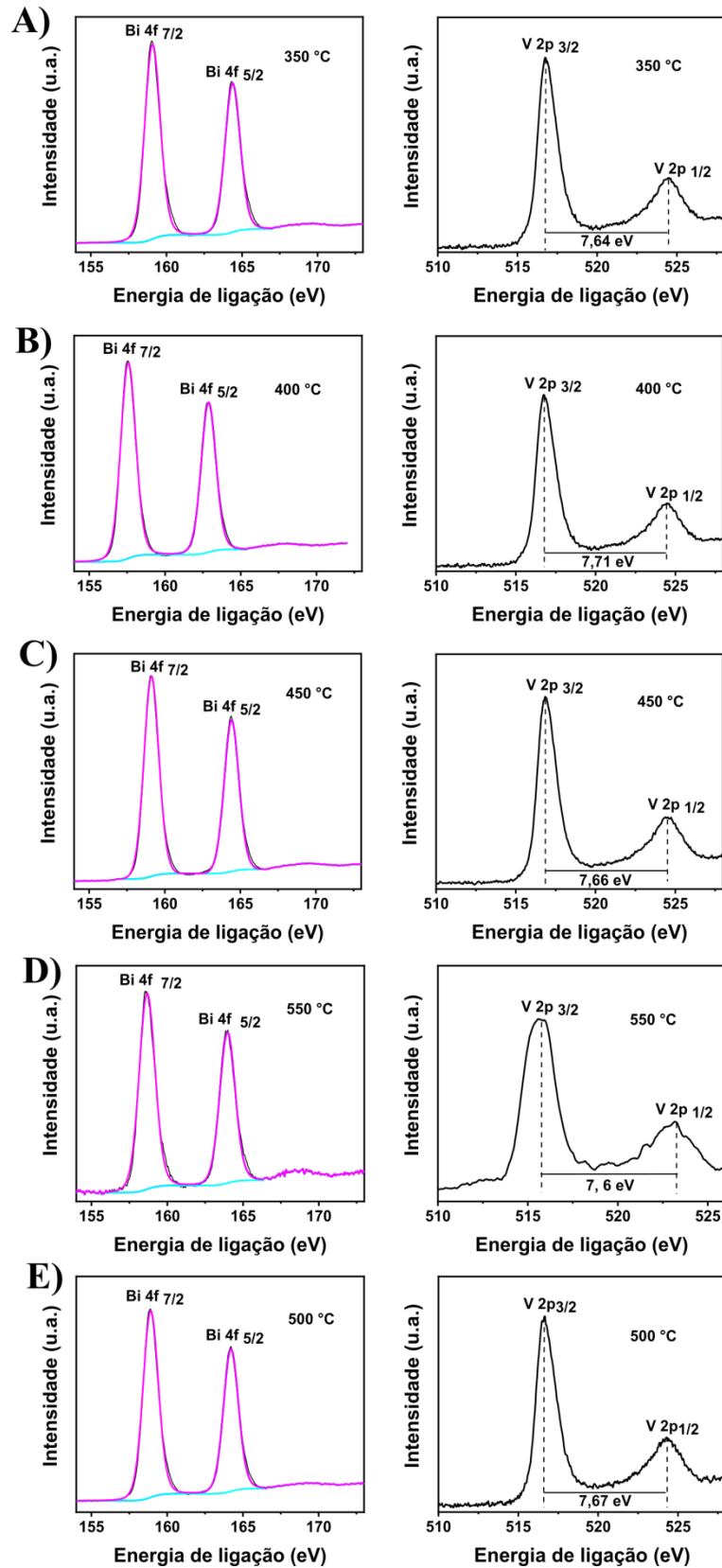


Tabela 2 - Posições em energia de ligação dos picos do dubleto do Bi 4f das amostras tratadas obtidas com diferentes tempos de deposição e tratadas a 450 °C por 1 hora a 5°C/min.

<b>Tempo (minutos)</b>	<b>Bi 4f<sub>7/2</sub> (eV)</b>	<b>Bi 4f<sub>5/2</sub> (eV)</b>
<b>3</b>	158,91	164,21
<b>5</b>	158,92	164,28
<b>8</b>	159,03	164,31
<b>10</b>	159,03	164,43
<b>12</b>	159,23	164,24
<b>15</b>	158,92	164,28
<b>20</b>	158,96	164,28
<b>30</b>	159,03	164,55

**Fonte:** Elaborado pela autora.

Além da análise das espécies químicas presentes nas amostras, foi realizada a quantificação da concentração atômica relativa do vanádio e do bismuto nos filmes e BiVO<sub>4</sub>; vale ressaltar que essa quantificação é de extrema importância para avaliar a performance fotoeletroquímica dos fotoanodos, uma vez que a eficiência dos filmes de BiVO<sub>4</sub> é alterada significativamente com a taxa V:Bi.<sup>138-139</sup> Em particular, o valor da razão V:Bi permaneceu constante com a variação do tempo de deposição dos filmes de BiVO<sub>4</sub>; esse resultado era esperado uma vez que a literatura reporta mudança dessa taxa apenas sob condições de aumento de temperatura e de tempo de tratamento térmico.<sup>140</sup> Por conseguinte, calculou-se a razão V:Bi nos filmes de BiVO<sub>4</sub> obtidos com 8 minutos de deposição (condição otimizada, seção 4.2.6) e tratados com diferentes tempos de tratamento térmico por 1 hora. Com esse intuito, foi realizada primeiramente a análise do efeito da variação de temperatura na estrutura eletrônica das amostras, cujos espectros das espécies V 2p e Bi 4f são apresentados na Figura 45 para os filmes de BiVO<sub>4</sub> tratados termicamente a 350, 400, 450, 500 e 550 °C.



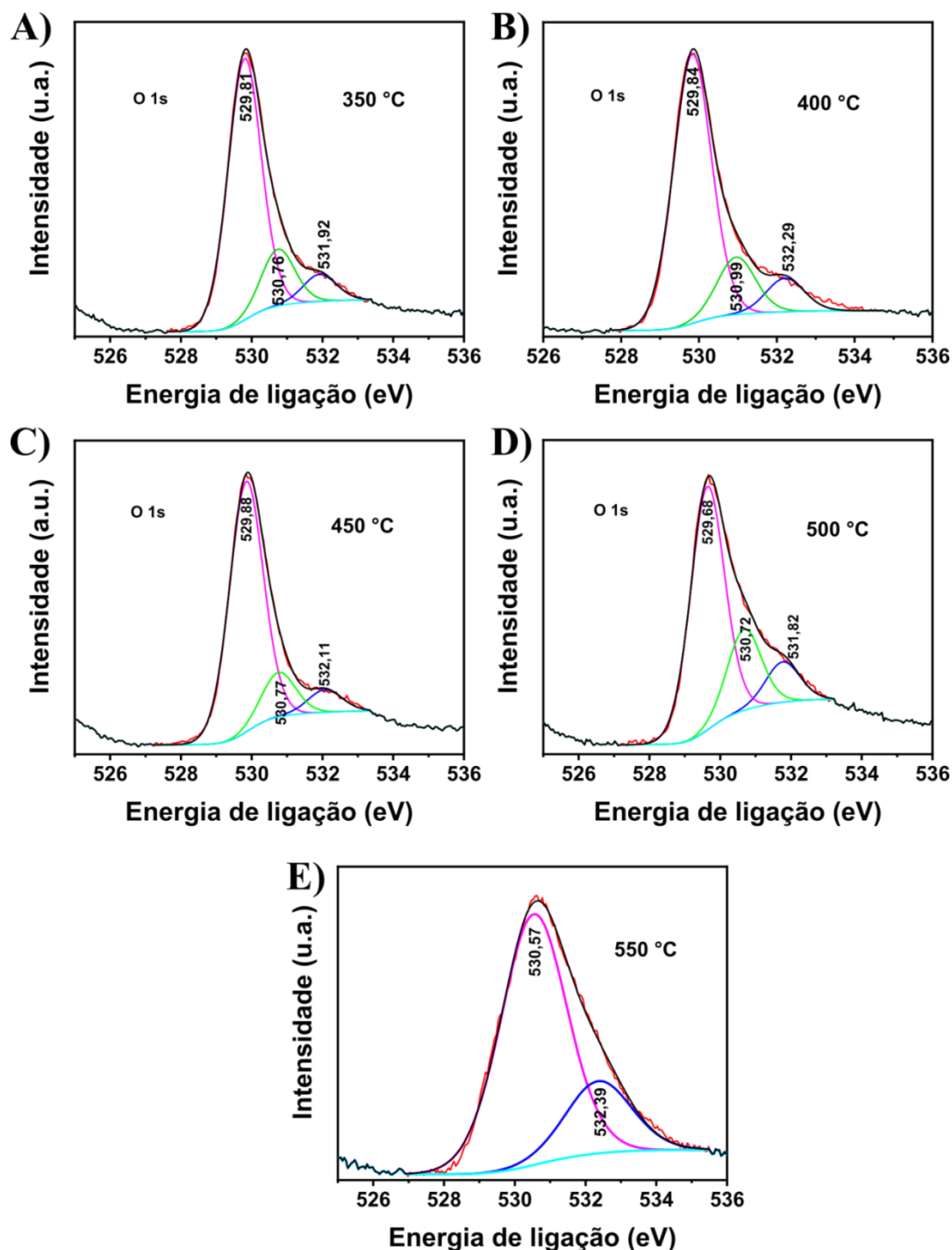
**Figura 45** - Espectros de alta resolução de XPS do V 2 p e do Bi 4f dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  tratados a diferentes temperaturas: A) 350 °C, B) 400 °C, C) 450 °C, D) 500 °C e E) 550 °C. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Os espectros de alta resolução do Bi 4f para todas as temperaturas avaliadas apresentam picos nas posições 158,9 e 164,3 eV, correspondendo aos orbitais Bi 4f<sub>7/2</sub> e Bi 4f<sub>5/2</sub> do Bi<sup>3+</sup> do BiVO<sub>4</sub>, respectivamente.<sup>137</sup> Além disso, é possível observar dois picos (dubleto) centrados em torno de 517,7 e 524,5 eV no espectro de alta resolução do V 2p, característicos dos orbitais V 2p<sub>1/2</sub> e V 2p<sub>3/2</sub>, respectivamente, correspondentes ao V<sup>5+</sup> do BiVO<sub>4</sub>.<sup>133</sup> O espectro obtido para temperatura de 550 °C, em particular, apresenta picos em 158,11 e 163,24 eV, apresentando um shift em relação às posições observadas normalmente para o Bi<sup>3+</sup>, o que possivelmente está relacionado à modificação estrutural indicada pela modificação na razão de oxigênio adsorvido pela quantidade de vacâncias de oxigênio, que passou de em torno de 0,21 para as amostras tratadas até 450 °C, para 0,34 a 500 °C e 0,67 em 550 °C.<sup>141,142</sup> A presença desses estados de oxidação observados nos espectros de XPS confirmam a formação estequiométrica para o BiVO<sub>4</sub>. Além disso, as distâncias de separação entre os picos dubleto dos espectros XPS de alta resolução para o V 2p e para o Bi 4f, mostrados na Figura 45, estão de acordo com o reportado na literatura para o BiVO<sub>4</sub> como referente à fase monoclinica.<sup>134</sup>

A razão entre a quantidade de vanádio e bismuto nos filmes de BiVO<sub>4</sub> apresentou variações expressivas com o tratamento térmico em diferentes temperaturas. A razão V:Bi para a temperatura de 350 °C foi calculada em 0,92, decrescendo para 0,62 com o tratamento térmico de 550 °C. Esse resultado corrobora com o trabalho de Lamers *et al.*, onde as medidas de XPS revelaram decréscimo na taxa V:Bi de 0,76 para o filme tratado a 450 °C para 0,69 para o filme tratado a 700 °C.<sup>140</sup> Similarmente, Wang *et al.*, também reportaram que filmes de BiVO<sub>4</sub> tratados a temperaturas acima de 500 °C mostraram decréscimo da taxa V:Bi.<sup>143</sup> A pequena diferença entre os valores obtidos na deposição por pulverização catódica e dos artigos referenciados provavelmente se deve à distinção nos métodos de deposição dos filmes.

Com o objetivo de identificar a presença de vacâncias de oxigênio bem como sua influência na eficiência catalítica dos filmes, foram realizadas análises dos espectros de alta resolução para o O 1s, visto que é reportada na literatura alteração da quantidade de vacâncias com alterações no tratamento térmico. Os espectros do O 1s para as amostras tratadas a 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C são apresentados na Figura 46.



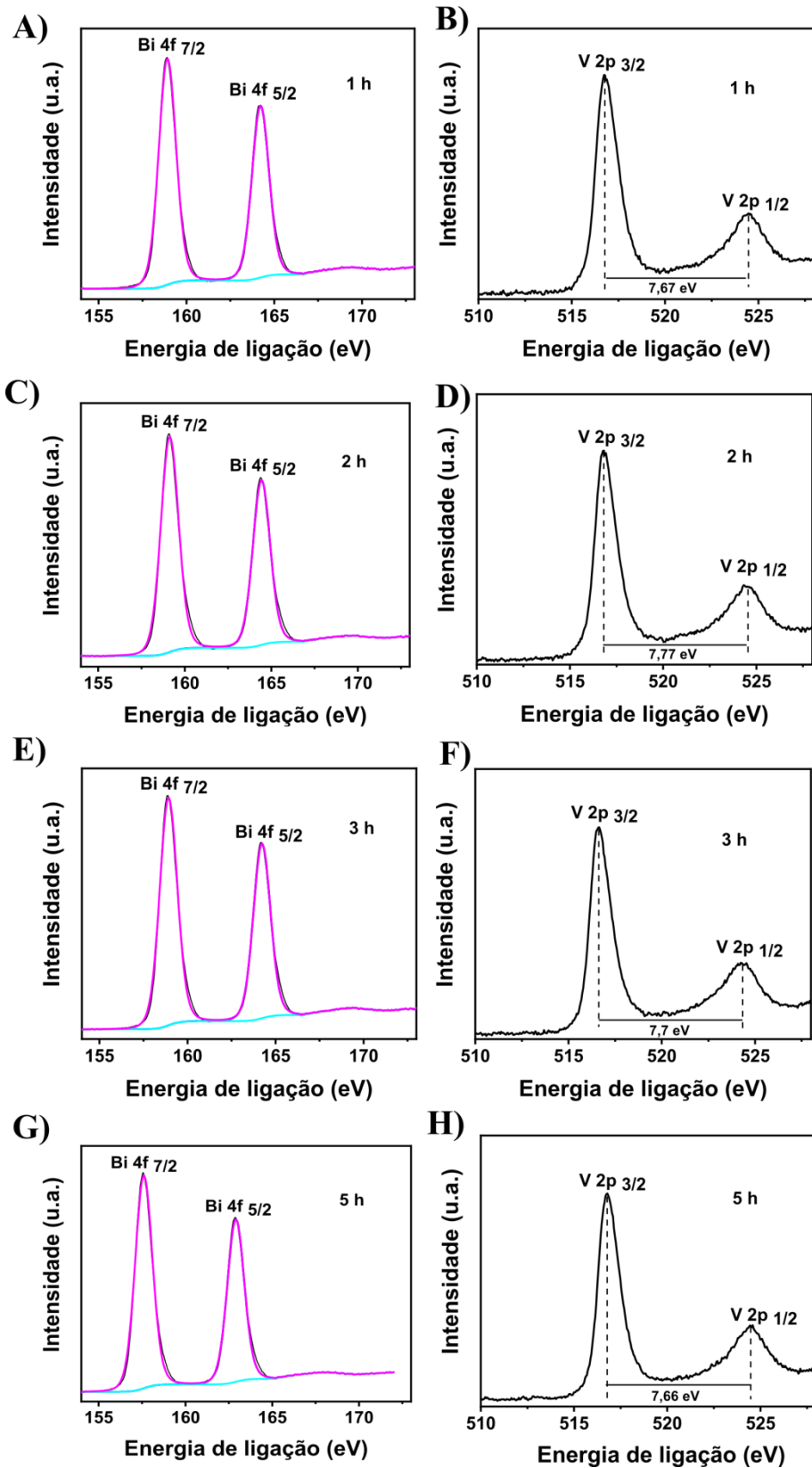
**Figura 46** - Espectros de alta resolução de XPS do O 1s, dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  tratados a diferentes temperaturas: A) 350 °C, B) 400 °C, C) 450 °C, D) 500 °C e E) 550 °C. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 450 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Os espectros de XPS para o O 1s das amostras tratadas a 350 °C, 400 °C, 450 °C e 500 °C podem ser ajustados em três picos distintos. O pico observado em 529,5 eV corresponde aos átomos de oxigênio da rede cristalina do  $\text{BiVO}_4$ , enquanto o pico em 531,3 eV é comumente atribuído a sinais de defeitos de oxigênio na estrutura semicondutora (isto é, a

vacâncias de oxigênio), e o pico menos intenso observado em 532,7 eV está associado a grupos C-O.<sup>144-145</sup> Com o aumento da temperatura, a contribuição da componente de 532,7 eV diminuiu gradativamente, ocorrendo um shift de 0,47 eV da temperatura de 450 °C para 500 °C, onde se observa um alargamento do pico. Posteriormente, pode-se observar que não temos a componente de 532 eV na amostra de 550 °C, indicando ocorrência da eliminação de grupos C-O na superfície do filme. A presença de vacância/defeitos de oxigênio (componente  $O_{vo}$ ) pode modificar significativamente a estrutura eletrônica do  $\text{BiVO}_4$  e, conseqüentemente, as características fotoeletroquímicas do composto. Vários estudos propuseram que as vacâncias de oxigênio podem induzir níveis de transição de carga na região proibida (intragap), resultando em uma redução no número de sítios de recombinação e um aumento na condutividade, que são responsáveis pela melhora da atividade fotocatalítica do  $\text{BiVO}_4$ .<sup>145,146</sup> Como observado anteriormente, a existência de vacâncias/defeitos de oxigênio é um indicador significativo de estados  $V^{5+}/V^{4+}$  na estrutura eletrônica do  $\text{BiVO}_4$ . Vale ressaltar que além das vacâncias/defeitos de oxigênio, o ajuste da razão atômica do Bi/V na estrutura do  $\text{BiVO}_4$  por meio de uma solução contendo íons de vanádio tem sido uma estratégia adequada para melhorar o desempenho do  $\text{BiVO}_4$  na reação de fotoeletrolise da água.<sup>146</sup>

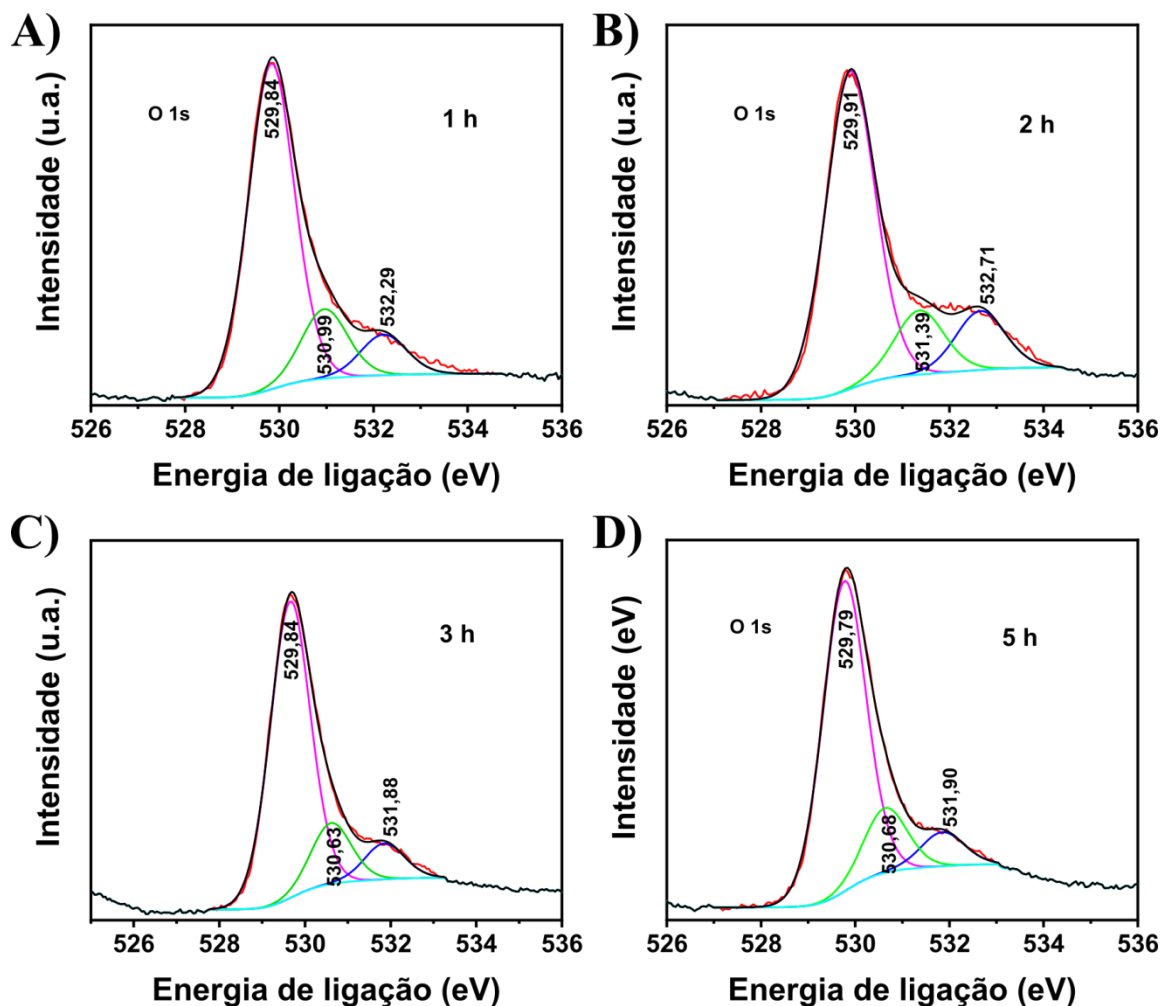
As análises de XPS também foram realizadas para amostras tratadas a diferentes tempos de tratamento térmico (fixando 8 minutos de deposição e tratamento térmico de 400°C) entre 1 e 5 horas, conforme mostrado na Figura 47. Todos os espectros de alta resolução do Bi 4f para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  apresentaram dois picos nas posições 158,91 e 164,21 eV, correspondendo aos orbitais Bi 4f<sub>5/2</sub> e Bi 4f<sub>7/2</sub> do  $\text{Bi}^{3+}$  na amostra, respectivamente. Além disso, a média das distâncias de separação entre as componentes do dubleto foi de 5,30 eV, correspondendo ao estado de oxidação  $\text{Bi}^{3+}$  na amostra. Tanto os valores de distância de separação entre os picos do dubleto do V 2p quanto do Bi 4f estão de acordo com o reportado na literatura para o  $\text{BiVO}_4$  como referente à fase monoclinica. A presença desses estados de oxidação observados nos espectros de XPS confirmam a formação estequiométrica para o  $\text{BiVO}_4$ .



**Figura 47 -** Espectros de alta resolução de XPS do Bi 4f dos filmes de BiVO<sub>4</sub> tratados com os tempos de (A) 1 hora; (C) 2 h; (E) 3 horas e (G) 5 horas e do V 2p com as respectivas distâncias entre os picos dos dubletos, tratados com tempos de: (B) 1 hora; (D) 2 horas (F) 3 horas, (H) 5 horas. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 400 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Além da análise dos espectros de alta resolução do Bi 4f e do V 2p, também foram realizadas análises dos espectros de alta resolução do O 1s para o estudo da variação do tempo de tratamento térmico conforme apresentado na Figura 48.



**Figura 48** - Espectros de alta resolução de XPS do O 1s dos filmes de BiVO<sub>4</sub> tratados por diferentes tempos: A) 1h, B) 2h, C) 3h, D) 5 h e E) 10 h. Todos os filmes foram depositados por pulverização catódica nas condições de temperatura ambiente, 50 W de potência e submetidos a tratamento térmico a 400 °C, a 5°C/min de taxa de aquecimento por 1 hora.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Os espectros de XPS para a região O 1s das amostras tratadas a 1h, 2h, 3h e 5h foram ajustados em três picos distintos, conforme apresentado na Figura 48. Similarmente ao caso anterior, o pico observado em 529,5 eV corresponde aos átomos de oxigênio da rede cristalina do BiVO<sub>4</sub>, enquanto o pico em 531,3 eV é atribuído a vacâncias de oxigênio e o pico menos intenso observado em 532,7 eV está associado a grupos C-O.<sup>144-145</sup> O pico em 531,3 eV especificamente, correspondente às vacâncias de oxigênio, somente foi verificado para as amostras de 1 h e 2h, ocorrendo também uma redução da intensidade relativa do pico de 532,7

eV com o aumento do tempo de tratamento térmico, indicando ocorrência da eliminação de grupos C-O na superfície do filme. Para compreensão das mudanças na estrutura eletrônica dos filmes e de sua interferência direta nos processos de transferência de carga, foram realizadas também análises de espectroscopia no UV-Vis.

#### 4.2.5 Análises de espectroscopia UV-vis dos filmes de BiVO<sub>4</sub>

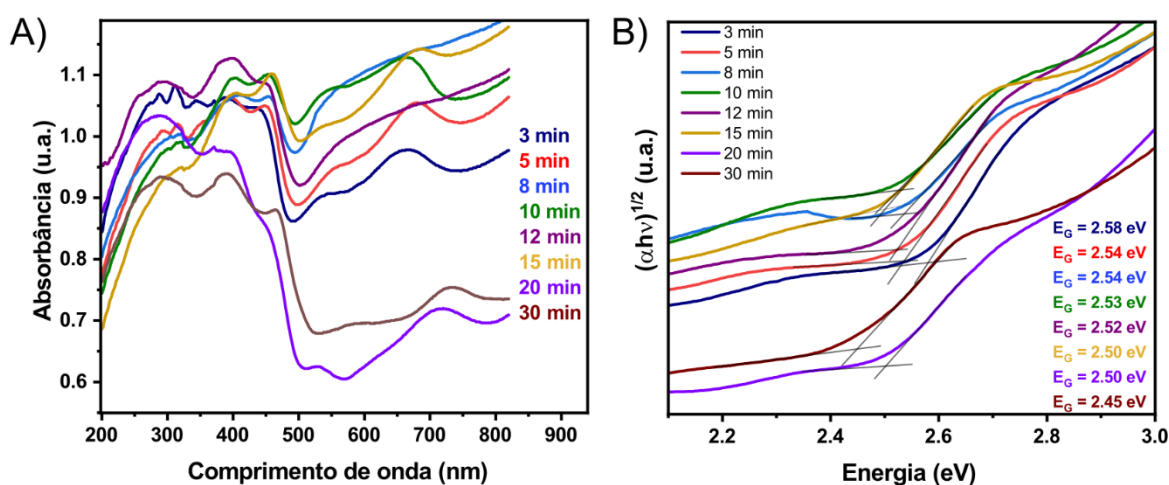
Medidas de espectroscopia UV-vis (na configuração de refletância difusa) foram empregadas com o intuito de *(i)* determinar os valores do *band gap* óptico ( $E_G$ ) dos filmes de BiVO<sub>4</sub> durante as etapas de otimização e *(ii)* para realizar inferências sobre os processos de transição eletrônica nesses materiais. Em particular, a espectroscopia UV-vis é uma ferramenta útil para monitorar a variação da absorção de luz causada por transições eletrônicas dentro do semicondutor (como função do comprimento de onda); portanto, a estimativa da energia de *band gap* pode ser realizada explorando as transições eletrônicas entre as bandas de condução e banda de valência, a partir da equação de Tauc:  $(\alpha h\nu)^{1/n} = (h\nu - E_G)$ , onde  $\alpha$  é coeficiente de absorção (proporcional a absorbância  $A$ ),  $E_G$  é a energia de *band gap* óptico e  $n = 1/2$  para transições de natureza direta e  $n = 2$  para transições de caráter indireto. Em suma, pode-se determinar  $E_G$  a partir do intercepto da tangente da curva  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  versus  $h\nu$  com a linha de base adequada.

A Figura 49A apresenta os espectros de absorbância como função do comprimento de onda para os filmes de BiVO<sub>4</sub> depositados entre 5 a 30 minutos, submetidos a tratamento térmico de 450 °C com taxa de aquecimento de **5°C/min** por 1 hora. Nessa primeira etapa de otimização, percebe-se que todos os filmes apresentam um limiar da banda de absorção ao redor de **495 nm**, característico da fase BiVO<sub>4</sub> monoclinica. Além disso, o surgimento de caudas de absorção após o comprimento de onda limiar implica a existência de defeitos *intragap*, isto é, defeitos entre a banda de valência e banda de condução, que participam efetivamente dos processos de transição eletrônica. Esses defeitos induzidos em todos os filmes de BiVO<sub>4</sub> analisados decorrem da existência de vacâncias de oxigênio e defasagem da proporção Bi/V, investigadas em detalhe nas análises de XPS (seção 4.2.4). Vale ressaltar que os maiores valores de absorbância e caudas de absorção mais intensas para os filmes depositados entre **3** e **15** minutos decorrem dos efeitos de refletividade da luz incidente em filmes de espessura muito fina, tipicamente manifestando-se como um sinal oscilatório que se acrescenta as medidas de absorção; esse efeito indesejável é suprimido para os filmes de



BiVO<sub>4</sub> de maior espessura (**20 e 30 minutos**), que, muito embora ainda apresentam caudas de absorção típicas de defeitos *intragap*.

A natureza do *band gap* (direto ou indireto) do BiVO<sub>4</sub> monoclinico tem sido um tópico de controversa na literatura; contudo, estudos recentes, tanto em teoria quanto experimento, apontam as transições indiretas como as transições ópticas de menor energia do BiVO<sub>4</sub> (essa controversa se deve a pequena diferença de energia entre as transições diretas e indiretas, ambas existentes nos filmes de BiVO<sub>4</sub>).<sup>60</sup> Nesse trabalho, consideraram-se somente as transições indiretas, correspondendo ao coeficiente  $n = 2$  na equação de Tauc. Por conseguinte, a Figura 49B apresenta a curva  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  para os filmes de BiVO<sub>4</sub> correspondentes às absorções da Figura 49A; desse gráfico percebe-se que a energia de *band gap* decai progressivamente com o aumento da espessura. Esse comportamento têm sido reportado em diversas publicações e é atribuído a formação de defeitos durante a deposição; precisamente, com a aumento da espessura produz-se um número maior de defeitos *intragap* localizados, que tendem a reduzir a energia de *band gap* óptica, que corrobora com os resultados de XPS, pela análise do espectro O1s, onde foi possível identificar a presença de defeitos de oxigênio.<sup>147–149</sup>

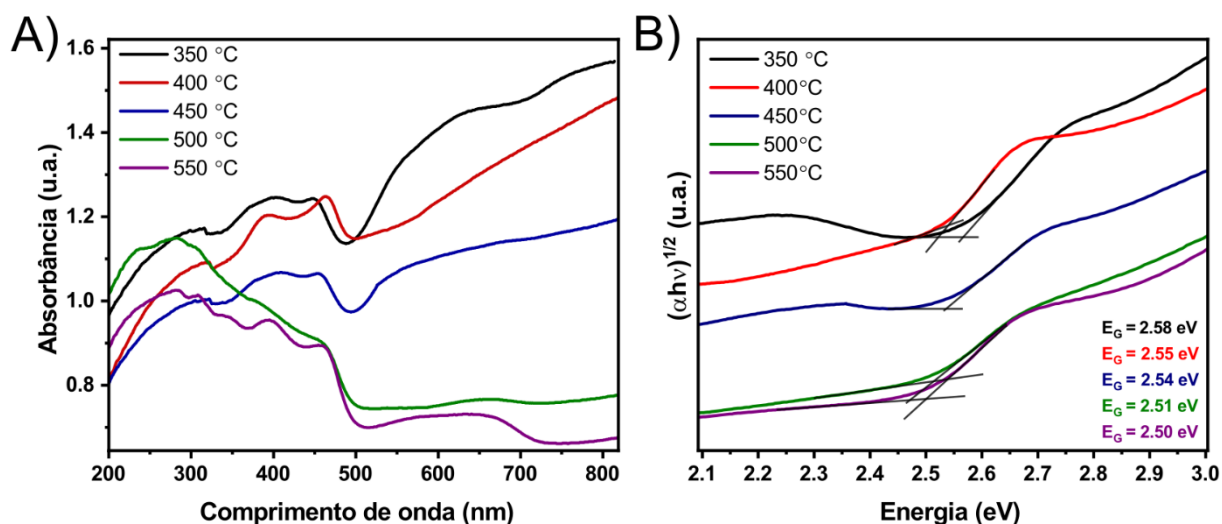


**Figura 49** - (a) Espectros de reflectância difusa UV-vis dos filmes de BiVO<sub>4</sub>; (b) plot de  $(\alpha h\nu)^2$  vs. energia ( $h\nu$ ) e valores de *band gap* dos filmes de BiVO<sub>4</sub> obtidos com tempos de deposição de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 20 e 30 minutos e tratados termicamente a 450 °C, taxa de aquecimento de 5°C/min por 1 hora.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Conforme será abordado na seção (4.2.6), os filmes de BiVO<sub>4</sub> depositados com 8 minutos apresentaram melhores atividades fotoeletroquímicas. Por conseguinte, a Figura 50A representa as curvas de absorbância em função do comprimento de onda para os filmes de BiVO<sub>4</sub> depositados a 8 minutos e tratados termicamente a **1h** com diferentes temperaturas entre **350 e 550°C**. Os filmes de BiVO<sub>4</sub> submetidos a **350 e 450°C**, em particular, sofrem o efeito de perdas por espalhamento (refletividade), sendo esse efeito suprimido para as

temperaturas de **500 °C** e **550 °C** devido ao aumento significativo do tamanho dos grãos de  $\text{BiVO}_4$  (seção 4.2.1). Esse resultado, conforme elucidado anteriormente, implica que o *band gap* dos filmes tratados a maiores temperaturas é menor em decorrência da maior formação de defeitos localizados na região *intragap*, conseqüentemente reduzindo a energia mínima para as transições ópticas entre as bandas de condução e valência. Em particular, considerando os defeitos induzidos pela defasagem da proporção bismuto/vanádio discutida na seção (4.2.4), observa-se que a razão V:Bi é de 0,92 para a temperatura de 350 °C (muito próxima da situação ideal) e de 0,62 para 550 °C, demonstrando que há maior número de defeitos para temperaturas maiores. A Figura 50B claramente captura esse comportamento, indicando que maiores temperaturas de tratamento térmico resultam em menores valores de *band gap*. Conforme segue apresentado na seção 4.2.6, os filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados com 8 minutos e tratados com a temperatura de 400 °C apresentaram as maiores atividades fotoeletroquímicas.

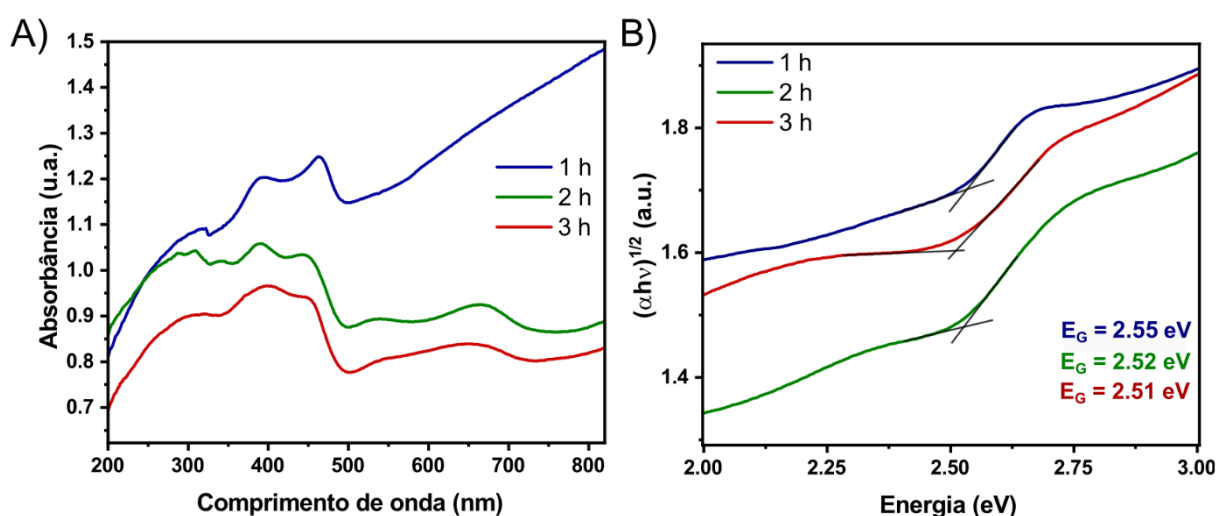


**Figura 50** - (a) Espectros de reflectância difusa UV-vis dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ ; (b) curvas  $(\alpha h\nu)^2$  vs. energia  $(h\nu)$  e valores de *band gap* dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados por 8 minutos e tratados termicamente a 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C por 1h.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

A última etapa de otimização dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  consistiu no estudo da temperatura de tratamento térmico; dessa forma, a Figura 51A apresenta os espectros de absorção dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados por 8 minutos e tratados a 400 °C por 1, 2 e 3 horas. Conforme estudado anteriormente, o filme de  $\text{BiVO}_4$  tratado à 1 hora é fortemente afetado pelo efeito de refletividade da luz incidente (perdas de espalhamento) apresentando maiores valores de absorvância em comparação os filmes tratados a 2 e 3h. Similarmente a análise anterior, maiores períodos de tratamento térmico resultam em filmes de  $\text{BiVO}_4$  com maior número de defeitos localizados que reduzem ligeiramente a energia de *band gap* (Figura 51B). Conforme

será discutido na seção (4.2.6), o filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado por 8 minutos e tratado termicamente a  $400^\circ\text{C}$  por 1h apresentou a maior atividade fotoeletroquímica; esse resultado não pode ser somente explicado pelo comportamento óptico dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ ; note que maiores temperaturas (maiores quantidades de defeitos) levam a um decréscimo da energia de *band gap*, contudo o aumento da espessura do filme pode levar ao aumento do número de recombinações dos pares elétron buraco no filme, uma vez que os portadores de carga precisam ultrapassar uma barreira maior até chegar à superfície, tendo sua mobilidade reduzida em virtude de possíveis barreiras energéticas representadas pelos contornos de grão ou outros defeitos estruturais.<sup>150</sup>



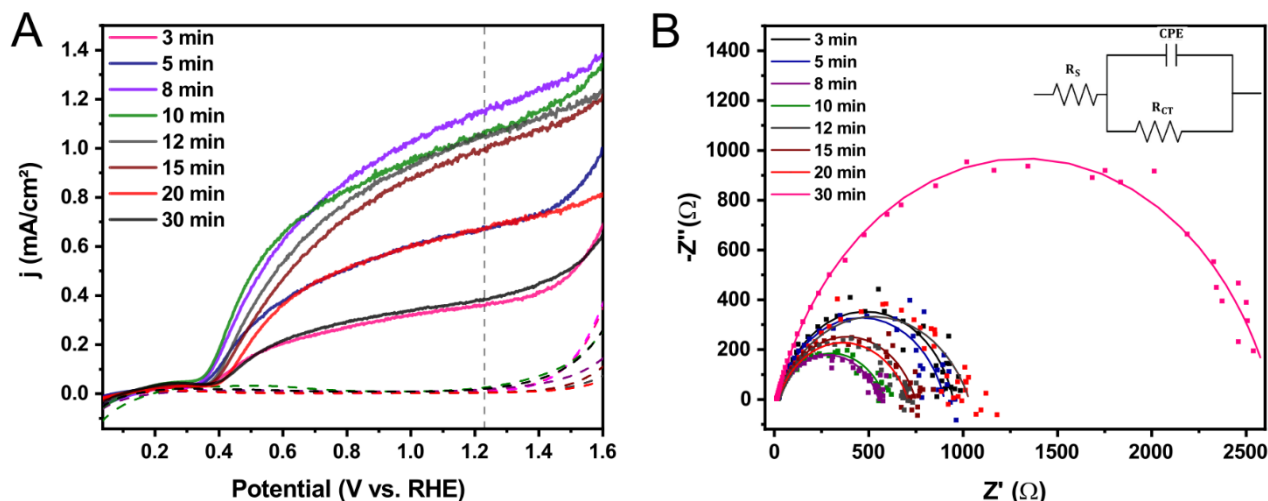
**Figura 51** - (a) Espectros de reflectância difusa UV-vis dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ ; (b) curvas  $(\alpha h\nu)^2$  vs. energia  $(h\nu)$  e valores de *band gap* dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados por 8 minutos e tratados termicamente a  $400^\circ\text{C}$  por 1h, 2h e 3h.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

#### 4.2.6 Caracterização fotoeletroquímica dos fotoanodos de $\text{BiVO}_4$ puros

Conforme mencionado nas seções anteriores, a otimização dos fotoanodos de  $\text{BiVO}_4$  foi realizada a partir das propriedades estruturais e morfológicas (discutidas nas seções 4.2.1 a 4.2.3) combinadas com medidas fotoeletroquímicas, isto é, cálculos das densidades de fotocorrente em função do potencial (curvas  $j - V$ ) e análise de espectroscopia de impedância eletroquímica. Vale ressaltar que todas as medidas fotoeletroquímicas foram realizadas com um sistema tradicional de três eletrodos imerso no eletrólito  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  de PBS na presença de  $0,25 \text{ mol. L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$  ( $\text{pH } 7$ ), com este último atuando como agente de sacrifício. A Figura 52A apresenta as curvas  $j - V$  para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados entre 3 e 30 minutos e tratados termicamente a  $450^\circ\text{C}$  por 1h. Em particular, a densidade de fotocorrente, analisada tradicionalmente em  $+1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ , apresenta-se como uma função crescente para os

filmes depositados entre 3 e 8 minutos (Tabela 3), cujo máximo é de aproximadamente  $1,15 \text{ mA/cm}^2$  em  $+1,23 \text{ V}_{RHE}$  para 8 minutos; além disso, observa-se uma ligeira redução da densidade de corrente quando a deposição atinge 12 minutos, a qual se acentua progressivamente com o aumento o tempo para 15, 20 e 30 minutos. O potencial de início (*onset*) da densidade de fotocorrente, por sua vez, não sofre variações consideráveis como função da espessura, estando fixo entre  $0,35$  e  $0,40 \text{ V}$  para todos os filmes estudados.



**Figura 52** - Estudo do tempo de deposição do  $\text{BiVO}_4$  ( $50 \text{ W}$ ,  $450^\circ \text{ C/h}$ ): A) PEC dos filmes obtidos com tempos de deposição de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 20 e 30 minutos. B) Impedância dos filmes obtidos com tempos de deposição de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 20 e 30 minutos e sob a aplicação do potencial de circuito aberto. As medidas foram realizadas sob iluminação com potência de  $100 \text{ mW/cm}^2$  e utilizando-se como eletrólito tampão  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  PBS com  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como agente de sacrifício.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Complementarmente, a Figura 52B apresenta os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados nas condições supracitadas. Devido a presença de um único semicírculo na curva de Nyquist ( $-Z''$  vs.  $Z'$ , onde  $Z$  designa a impedância), os resultados experimentais podem ser simulados a partir do circuito de Randles modificado (*inset* da Figura 52B), constituído por uma resistência de série no sistema ( $R_s$ ), o elemento de fase constante (CPE), descrevendo a impedância da camada dupla através da superfície não homogênea do eletrodo, e a resistência da transferência de cargas na interface fotoanodo/eletrodo ( $R_{CT}$ ); precisamente, o diâmetro dos semicírculos de Nyquist possuem relação direta com  $R_{CT}$ , de tal forma que maiores diâmetros implicam maiores valores da resistência na interface fotoanodo/eletrodo.<sup>119</sup> Por conseguinte, a Figura 52B e Tabela 3 relevam que os resultados de impedância corroboram com as medidas de densidade de fotocorrente, apresentando uma tendência similar; o menor valor de  $R_{CT}$  refere-se à condição de 8 minutos, indicando que as alterações na resistividade da interface

eletrodo/eletrólito acompanham o desempenho fotoeletroquímico dos filmes finos. Além disso, esse resultado sugere uma correlação da densidade de fotocorrente com a espessura dos filmes, uma vez que o aumento da espessura do material prejudica consideravelmente o desempenho da reação fotoeletroquímica. De acordo com a literatura, o aumento da espessura do filme pode levar ao aumento do número de recombinações dos pares elétron buraco no filme, uma vez que os portadores de carga precisam ultrapassar uma barreira maior até chegar à superfície, tendo sua mobilidade reduzida em virtude de possíveis barreiras energéticas representadas pelos contornos de grão ou outros defeitos estruturais.<sup>150-151</sup> O aumento das espessuras com o aumento do tempo de deposição ocorreu como comprovado pelas imagens de secção transversal das imagens de MEV na secção 4.2.1. Ao aumentar o tempo de deposição para 12, 15, 20 e 30 minutos, foi possível observar a maior densificação dos filmes, assim como o aumento do tamanho médio de partícula e da compactação das suas superfícies. Vale ressaltar os filmes cujo aspecto foi descrito, embora homogêneos, exibem diferentes níveis de uniformidade de cobertura sobre o substrato de FTO, apresentando forte coalescência dos grãos a partir de 10 minutos de deposição, o que implica no menor desempenho fotoeletroquímico dos filmes depositados com 10 minutos ou mais, conforme averiguado na Figura 52.

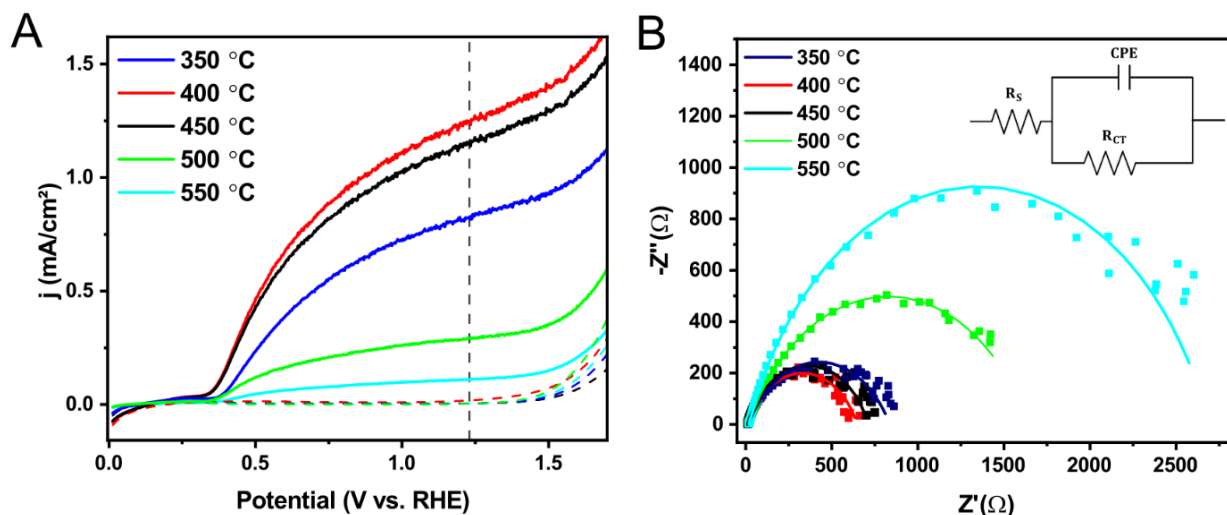
Tabela 3 - Densidades de fotocorrente em +1.23 V vs. RHE, potenciais de *onset* da oxidação da água e valores de  $R_{CT}$  dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados entre 3 e 30 minutos e tratados termicamente a 450°C por 1h.

<b>Tempo de deposição (minutos)</b>	<b><math>j \left( \frac{mA}{cm^2} \right)</math></b>	<b><math>V_{onset} (V)</math></b>	<b><math>R_{ct}(\Omega)</math></b>
<b>3</b>	0,36	0,36	$930 \pm 30$
<b>5</b>	0,67	0,35	$880 \pm 30$
<b>8</b>	1,15	0,35	$570 \pm 20$
<b>10</b>	1,06	0,35	$540 \pm 10$
<b>12</b>	1,04	0,37	$690 \pm 10$
<b>15</b>	0,99	0,38	$730 \pm 20$
<b>20</b>	0,66	0,40	$1010 \pm 20$
<b>30</b>	0,39	0,40	$2630 \pm 70$

**Fonte:** Elaborado pela autora.

Uma vez estabelecida a condição do tempo de deposição ideal (8 minutos), realizou-se a otimização da temperatura de tratamento térmico fixando os demais parâmetros e variando-a

entre 350°C e 550°C. De acordo com a Figura 53 e Tabela 4, o filme de BiVO<sub>4</sub> tratado a 400°C apresentou a maior atividade fotoeletroquímica, alcançando +1,24 mA/cm<sup>2</sup> em +1,23 V<sub>RHE</sub>, menor potencial de *onset* e menor resistência de transferência de cargas interfacial. Além disso, observa-se que os filmes tratados a temperaturas superiores a 400°C apresentam um declínio significativo da performance fotoeletroquímica, com redução da densidade de fotocorrente para 1,15 mA/cm<sup>2</sup>, 0,29 mA/cm<sup>2</sup> e 0,11 mA/cm<sup>2</sup> em +1,23 V<sub>RHE</sub> para as temperaturas de 450 °C, 500°C e 550 °C, respectivamente. Esse resultado sugere uma correlação da densidade de fotocorrente com a morfologia dos filmes, uma vez que foi observado um aumento da porosidade bem como da rugosidade dos filmes com aumento da temperatura de 350 °C a 500 °C, conforme apresentado na seção 4.2.2, além de uma cobertura uniforme do substrato de FTO pelo BiVO<sub>4</sub> depositado, sendo comprovada a uniformidade da deposição nas imagens de secção transversal. A partir de 500 °C, em particular, foi observada uma mudança expressiva na morfologia dos filmes, tornando-se mais planar em virtude da fusão do BiVO<sub>4</sub>, na qual pode-se observar de forma mais específica evidências do processo de coalescência das partículas. Esses resultados justificam a performance fotoeletroquímica inferior dos filmes tratados acima de 500 °C, uma vez que a superfície de contato para reação de quebra da molécula da água é significativamente afetada para esses casos, levando a um número menor de sítios ativos para as reações de oxirredução. Outrossim, esse resultado é condizente com o discutido anteriormente para os resultados de XPS com a variação de temperatura, uma vez que de acordo com a literatura, em temperaturas acima de 500 °C, a razão V/B é menor que o valor nominal da estrutura cristalina do BiVO<sub>4</sub>, levando ao decréscimo do tempo de vida das cargas e da fotocorrente.



**Figura 53** - Estudo da temperatura de tratamento térmico dos fotoanodos de produzidos por pulverização catódica  $\text{BiVO}_4$  (50 W, 450 ° C/1h): A) PEC dos filmes obtidos com temperaturas de 350 ° C, 400 ° C, 450 ° C, 500 ° C e 550 ° C. B) Impedância dos filmes obtidos com tratamentos térmicos nas temperaturas de 350 ° C, 400 ° C, 450 ° C, 500 ° C e 550 ° C. As medidas foram realizadas sob iluminação com potência de 100 mW/cm<sup>2</sup> e utilizando-se como eletrólito tampão 0,1 mol.L<sup>-1</sup> PBS com 0,25 mol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> como agente de sacrifício.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

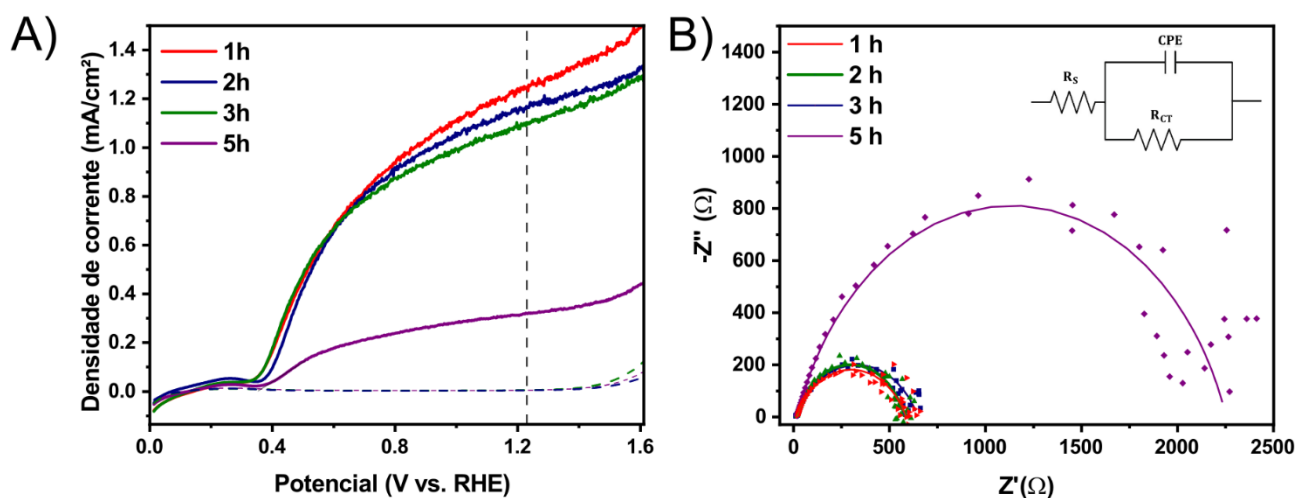
Tabela 4 - Densidades de fotocorrente em +1,23 V vs. RHE, potenciais de *onset* da oxidação da água e valores de  $R_{CT}$  dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados com 8 minutos e tratados termicamente com temperaturas entre 350 e 550°C por 1h.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	$j \left( \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right)$	$V_{onset} (V)$	$R_{ct} (\Omega)$
350	0,82	0,38	700 ± 20
400	1,24	0,36	570 ± 20
450	1,15	0,36	630 ± 30
500	0,29	0,38	1620 ± 60
550	0,11	0,38	2670 ± 80

**Fonte:** Elaborado pela autora.

O último parâmetro de otimização avaliado foi o tempo de tratamento térmico; nessa etapa do estudo fixou-se as condições ótimas discutidas acima: deposição de 8 minutos e tratamento térmico a 400°C, variando o tempo de deposição entre 1 e 5 horas. A Figura 54 e Tabela 5 apresenta os resultados de densidade de fotocorrente e impedância eletroquímica para os fotoanodos de  $\text{BiVO}_4$  depositados nessas condições. O tratamento térmico realizado durante 1 hora, em particular, apresentou a maior performance fotoeletroquímica, alcançando 1,24 mA/cm<sup>2</sup> em +1,23 V<sub>RHE</sub>, menor potencial de *onset* e menor resistência de transferência de cargas interfacial. O tratamento térmico de 5 horas, por outro lado, resulta em uma drástica

redução da densidade de corrente ( $\sim 74\%$ ) em comparação ao filme tratado por 1 hora. A similaridade das densidades de corrente entre os filmes de 1h a 3h é atribuída a semelhança entre as propriedades morfológicas e cristalinidade dos filmes, evidenciada na discussão dos resultados de MEV e DRX (veja a seção 4.2.3). Por conseguinte, embora a diferença entre os filmes de 1 h e 2 h seja de apenas 5% e entre os filmes de 1h e 3h, com diferença maior entre os 3 filmes, de 11%, o período de 1 hora é menor e viabiliza a reprodução dos fotoanodos produzidos pela metodologia apresentada neste trabalho.



**Figura 54** - Estudo da temperatura de tratamento térmico dos fotoanodos de produzidos por pulverização catódica  $\text{BiVO}_4$  (50 W,  $450^\circ\text{C}/1\text{h}$ ): A) PEC dos filmes obtidos com temperaturas de  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ . B) Impedância dos filmes obtidos com tratamentos térmicos nas temperaturas de  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ . As medidas foram realizadas sob iluminação com potência de  $100\text{ mW}/\text{cm}^2$  e utilizando-se como eletrólito tampão  $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  PBS com  $0,25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como agente de sacrifício.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Tabela 5 - Densidades de fotocorrente em  $+1,23\text{ V vs. RHE}$ , potenciais de *onset* da oxidação da água e valores de  $R_{CT}$  dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados com 8 minutos e tratados termicamente a  $400^\circ\text{C}$  durante 1,2,3 e 5 horas.

Tempo de tratamento térmico (horas)	$j \left( \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right)$	$V_{onset} \text{ (V)}$	$R_{ct} \text{ (}\Omega\text{)}$
1	1,24	0,36	$570 \pm 20$
2	1,17	0,36	$570 \pm 20$
3	1,10	0,36	$580 \pm 20$
5	0,32	0,37	$2230 \pm 60$

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Além disso, os resultados de MEV da seção 4.2.3 mostraram uma redução progressiva da porosidade dos filmes em decorrência da intensificação do processo de sinterização devido



ao aumento do tempo de tratamento térmico; por consequência, houve a redução da definição do formato das partículas, na qual se pode observar que as partículas se encontram compactas, apresentando uma regularidade de tamanho e forma. Desse modo, pode-se observar uma redução da área de superfície do eletrodo para reação de quebra da molécula da água, indicando que possivelmente o melhor tempo de tratamento térmico seria de 1 hora, em virtude das características morfológicas apresentadas pelo filme e comportamento do material sintetizado quando submetido a tempos maiores de tratamento. Observando-se ainda as imagens de secção transversal, pode-se concluir que para todos os tempos de tratamento térmico, o substrato de FTO apresentou-se homoganeamente recoberto, não havendo variação expressiva da espessura dos filmes obtidos. Esse resultado também pode ser correlacionado com a análise de XPS, donde foi verificado o decréscimo na razão V:Bi de 0,92 com 1h de tratamento térmico para 0,83 com 2 horas de tratamento.

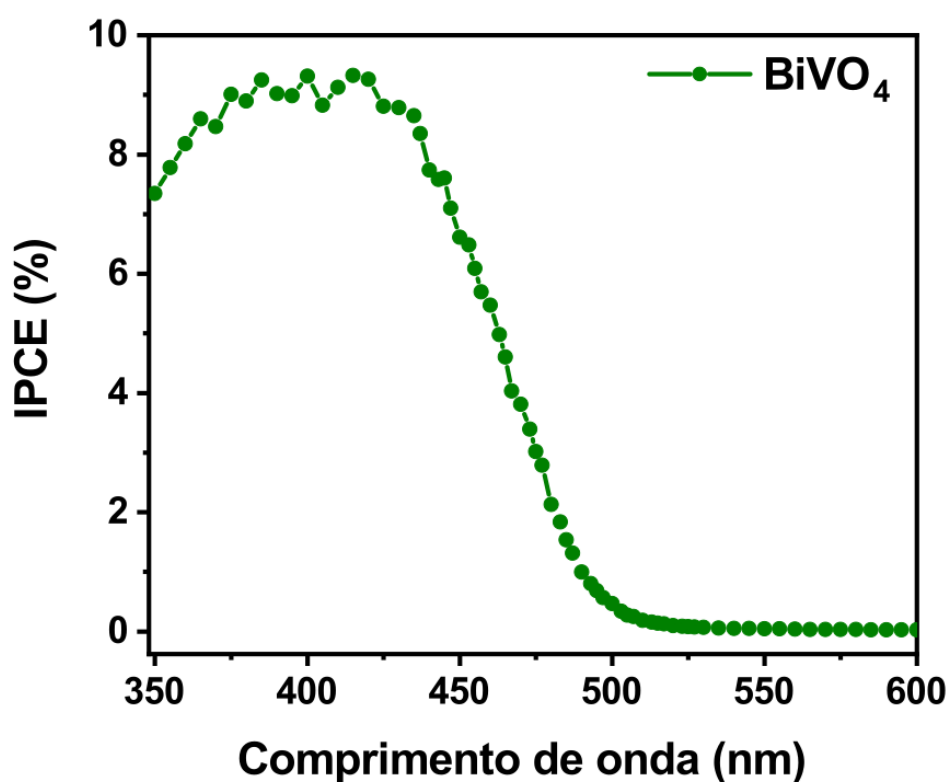
Em virtude dos resultados obtidos durante a otimização dos fotoanodos de  $\text{BiVO}_4$ , decidiu-se empregar as seguintes condições de síntese e tratamento térmico: 8 minutos de deposição, 400 °C de temperatura de calcinação e 1h de patamar de tratamento térmico. A próxima seção será dedicada ao estudo de propriedades (foto)eletroquímicas adicionais do fotoanodo de  $\text{BiVO}_4$  na condição otimizada.

#### 4.2.6.1 Caracterização (foto)eletroquímica dos filmes de $\text{BiVO}_4$ otimizados

Com o intuito de investigar detalhadamente a performance fotoeletroquímica dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  otimizados na reação de oxidação da água, foram realizadas medidas adicionais de IPCE, cálculo das eficiências catalítica e separação e a avaliação da estabilidade dos fotoanodos através de medidas de cronoamperometria; assim como nas situações anteriores, todas as análises foram realizadas com um sistema de três eletrodos.

Inicialmente, foi realizado o estudo acerca da influência da absorção de luz na atividade fotoeletroquímica através de medidas de IPCE em função do comprimento de onda para o filme de  $\text{BiVO}_4$  exposto a iluminação AM 1.5G e sob a aplicação do potencial  $+1,23 V_{\text{RHE}}$  (Figura 55). Desse resultado, percebe-se a existência de um limiar da absorção próximo a 495 nm, corroborando com as medidas de espectroscopia UV-Vis. Além disso, a conversão de fótons com comprimento de onda maior que  $\sim 495$  nm (isto é, energia menor que  $\sim 2.50$  eV  $\sim E_G$ ) em corrente elétrica é nula ( $\text{IPCE} \approx 0$ ), indicando que a cauda de absorção induzida por defeitos estruturais observada nas figuras da seção 4.2.5 não contribui para a geração de fotocorrente. Além disso, o valor de IPCE para o fotoanodo de  $\text{BiVO}_4$  em

400 nm é calculado em aproximadamente 8,5%, sendo considerado um valor relativamente baixo em comparação com os fotoanodos estado-da-arte.<sup>67,145,152</sup> Em particular, sabe-se que a densidade de fotocorrente teórica máxima do  $\text{BiVO}_4$  exposto a iluminação AM 1.5G, assumindo a conversão completa dos fótons em corrente elétrica (IPCE = 100%), é de aproximadamente 7,5 mA/cm<sup>2</sup> em 1,23  $V_{RHE}$ .<sup>153</sup> Por conseguinte, os baixos valores de IPCE calculados implicam que os fotoanodos de  $\text{BiVO}_4$  otimizados possuem limitações significativas na geração de portadores de cargas após a absorção de luz solar; os cálculos de eficiência catalítica e de separação serão avaliados em seguida para elucidar esses fatores limitantes na performance fotoeletroquímica dos filmes finos.

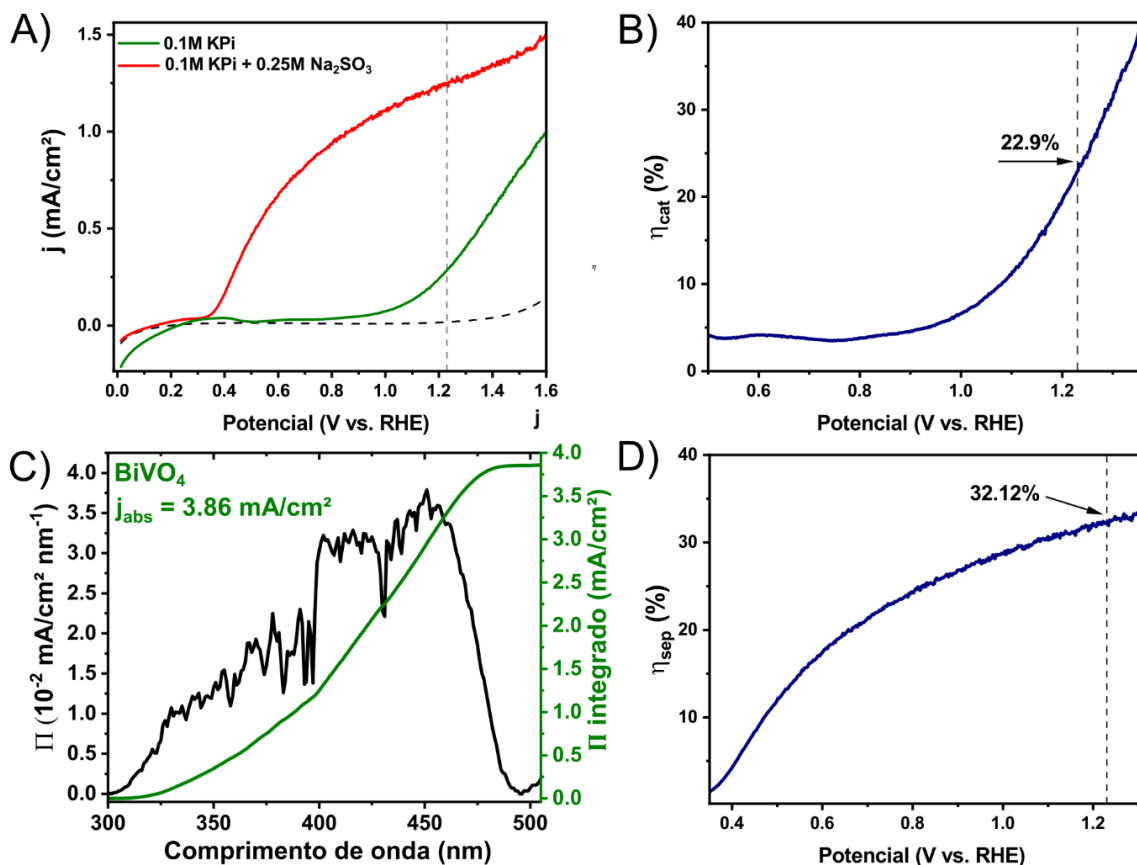


**Figura 55** – Curva de IPCE do filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado na condição ideal. As medidas foram realizadas sob iluminação com potência de 100 mW/cm<sup>2</sup> e utilizando-se como eletrólito tampão 0,1 mol.L<sup>-1</sup> PBS com 0,25 mol.L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como agente de sacrifício.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

A Figura 56A apresenta as curvas  $j - V$  para o filme de  $\text{BiVO}_4$  imerso no eletrólito 0,1 mol. L<sup>-1</sup> de PBS (com densidade de fotocorrente  $j_{H_2O}$ ) e 0,1 mol. L<sup>-1</sup> de PBS na presença do agente de sacrifício 0,25 mol.L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (com densidade de fotocorrente  $j_{Na_2SO_3}$ ). Assim como discutido na seção (3.4.3), a densidade de fotocorrente medida experimentalmente pode ser deconvoluída em três componentes:  $j = j_{abs} \times \eta_{cat} \times \eta_{sep}$ , onde  $\eta_{cat} = j_{H_2O}/j_{Na_2SO_3}$  e  $\eta_{sep} = j_{Na_2SO_3}/j_{abs}$ . Por conseguinte, a Figura 56B representa os valores da eficiência

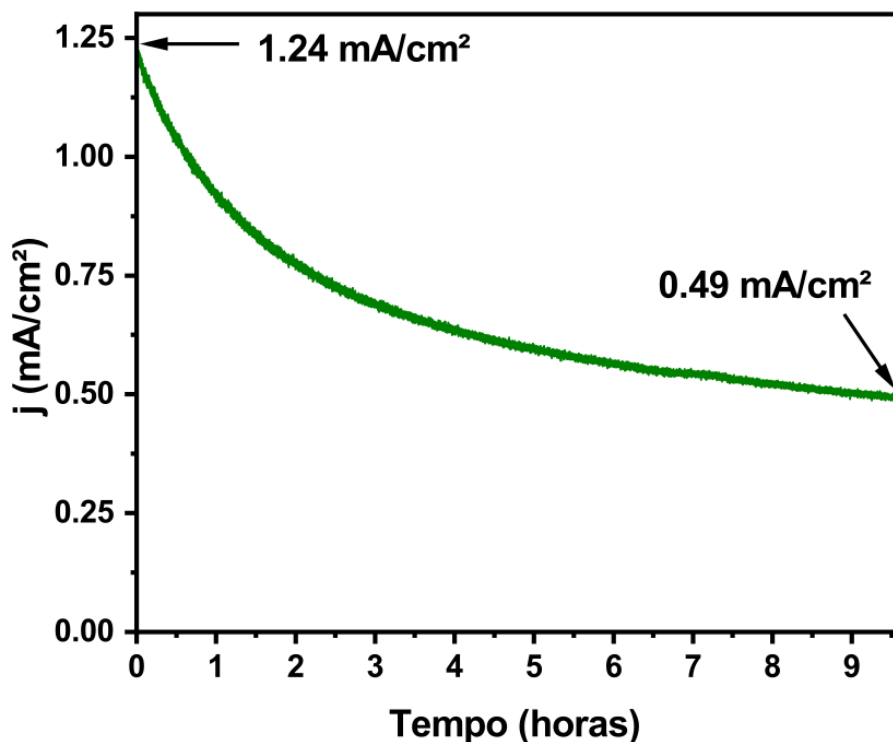
catalítica ( $\eta_{cat}$ ) em função do potencial aplicado, indicando que  $\eta_{cat}$  aumenta consideravelmente a partir de  $\sim 0,9 V_{RHE}$ , alcançando cerca de 22,9% em  $+1,23 V_{RHE}$ . O cálculo da eficiência de separação, por sua vez, exige o cálculo da densidade de corrente máxima de absorção, conforme introduzida na seção 3.4.3; a Figura 56C apresenta a função  $\Pi$ , definida como o integrando da Equação 27, assim como o seu valor integrado sobre os comprimentos de onda, resultando em  $j_{abs} = 3,86 mA/cm^2$ . Utilizando a definição de  $\eta_{sep}$ , observa-se da Figura 56D que a eficiência de separação possui um crescimento significativo a partir do potencial de *onset*, atingindo aproximadamente 32,12% em  $+1,23 V_{RHE}$ . Assim como os valores de IPCE, as eficiências catalíticas e de separação do filme otimizado de  $BiVO_4$  são muito menores que aqueles reportados para os fotoanodos estado-da-arte.<sup>67,145,152</sup> Sobretudo, em decorrência dos valores próximos e relativamente baixos de  $\eta_{cat}$  e  $\eta_{sep}$ , obtém-se que o filme de  $BiVO_4$  possui limitações drásticas tanto na separação das cargas fotogeradas no bulk do material, quanto na injeção dos buracos fotogerados da superfície do eletrodo para o eletrólito, impactando negativamente a performance fotoeletroquímica do material. Nesse contexto, torna-se fundamental realizar modificações superficiais nos filmes de  $BiVO_4$ , motivando a formação de heterojunções *p-n* e deposição de cocatalisadores adequados. Essas estratégias foram utilizadas nesse trabalho e serão discutidas nas próximas seções.



**Figura 56** – (A) Densidade de fotocorrente do filme de BiVO<sub>4</sub> otimizado no eletrólito 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de PBS e 0,1 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de PBS na presença do agente de sacrifício 0,25M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, ambas soluções mantidas em pH 7, (B) curva da eficiência catalítica em função do potencial aplicado, (C) determinação da fotocorrente máxima de absorção dos filmes de BiVO<sub>4</sub> submetidos a iluminação AM 1.5G e (D) curva da eficiência de separação em função do potencial aplicado para os filmes de BiVO<sub>4</sub>.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Além do estudo das propriedades fotoeletroquímicas e suas limitações decorrentes, a análise da estabilidade dos fotoanodos de BiVO<sub>4</sub> é de extrema importância para investigar a viabilidade da aplicação desses materiais em dispositivos de produção combustíveis químicos. De acordo com a Figura 57, A curva de cronoamperometria ( $j - t$ ,  $t$  designa tempo), obtida com iluminação AM 1.5G e aplicação de 1,23  $V_{RHE}$ , indica que o filme de BiVO<sub>4</sub> possui forte instabilidade na solução 0.1 mol.L<sup>-1</sup> PBS + 0.25 mol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> em pH 7, sofrendo um decréscimo da densidade de fotocorrente de aproximadamente 60% do seu valor inicial durante um período de 10 horas. A instabilidade química de fotoanodos de BiVO<sub>4</sub> na presença do tampão PBS em pH 7 tem sido atribuída a significativa fotocorrosão da camada de BiVO<sub>4</sub> nesse ambiente químico, justificando a ausência de uma densidade de fotocorrente estacionária durante toda a análise.<sup>154-156</sup> Por conseguinte, torna-se fundamental realizar a deposição de camadas resistentes a fotocorrosão sobre o filme de BiVO<sub>4</sub>, motivando (novamente) a formação de heterojunções e deposições de cocatalisadores nesses materiais.



**Figura 57** – Resposta cronoamperométrica sob a aplicação de +1,23 V vs. RHE dos filmes de BiVO<sub>4</sub> otimizados. As medidas foram realizadas sob iluminação com potência de 100 mW/cm<sup>2</sup> e utilizando-se como eletrólito tampão 0,1 mol.L<sup>-1</sup> PBS com 0,25 mol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> como agente de sacrifício.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

### 4.3 Deposição dos filmes de FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Mn, Ni) puros via pulverização catódica

Em virtude das limitações do filme de BiVO<sub>4</sub> puro na reação de oxidação da água, conforme elucidado na seção 4.2, foram realizadas modificações superficiais dos fotoanodos através da deposição de óxidos bimetálicos FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn). A deposição desses semicondutores do tipo *p* sobre a superfície do BiVO<sub>4</sub> possui dupla finalidade, dadas por (i) formação de heterojunções *n – p* locais e (ii) efeito cocatalisador. Em particular, a formação de heterojunções *n – p* é caracterizado pela indução de um campo elétrico interfacial que pode ser explorado para aumentar a performance fotoeletroquímica dos fotoanodos (seção 3.5.1). A modificação superficial com cocatalisadores, por sua vez, é de extrema importância para acelerar a cinética de oxidação da água e suprimir a recombinação de cargas na interface fotoanodo/eletrólito.<sup>157</sup> Ambas estratégias supracitadas tornam-se fundamentais para aumentar a estabilidade do fotoanodo de BiVO<sub>4</sub>, uma vez que as camadas adicionais podem atuar como camadas protetoras, resistentes a fotocorrosão.

A obtenção das heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> segue discutida detalhadamente na seção 4.4. Entretanto, com o intuito de investigar a habilidade dos óxidos bimetálicos nas reações de

oxidação de água, assim como elucidar o alinhamento de bandas interfacial e as propriedades de transporte de cargas através das heterojunções, torna-se essencial realizar deposições dos óxidos bimetálicos  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) sobre substratos de FTO. Essas deposições, em particular, propiciam a obtenção de parâmetros cinéticos eletroquímicos – cruciais para a caracterização dos cocatalisadores na reação de oxidação de água – e fornecem o diagrama de bandas dos semicondutores  $\text{FeMO}_x$  isolados e das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  após o equilíbrio (seção 4.5). Assim sendo, as propriedades morfológicas, estruturais, ópticas, eletrônicas e eletroquímicas de filmes de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) (depositados sobre substratos de FTO a partir da pulverização catódica) serão discutidas nessa presente seção.

#### 4.3.1 Caracterização estrutural, óptica e eletrônica dos filmes $\text{FeMO}_x$ ( $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ )

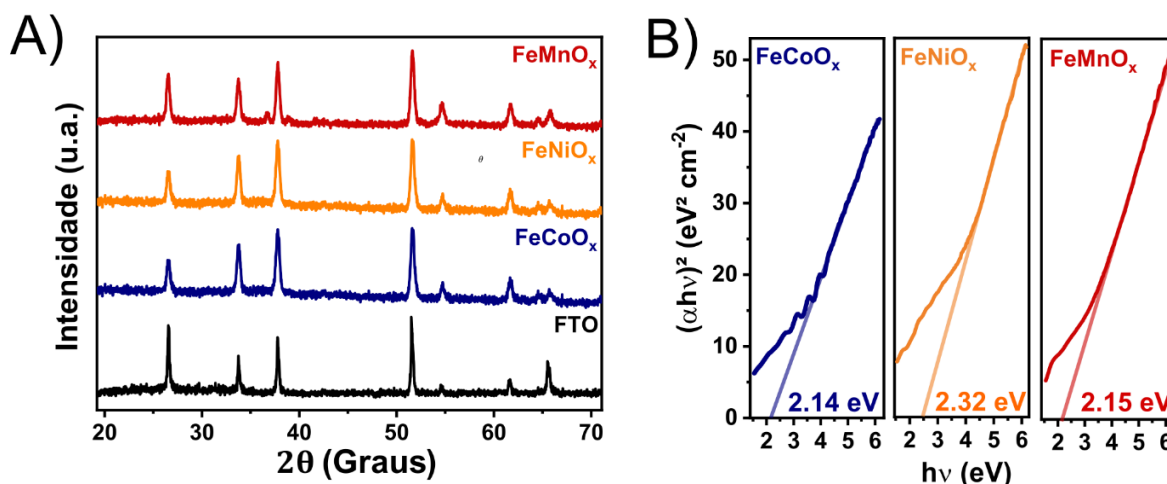
Os filmes de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) puros foram depositados com longos períodos de tempo ( $> 10$  horas), indicados na Tabela 6 com as espessuras correspondentes. Vale ressaltar que essas deposições foram realizadas para auxiliar na caracterização dos óxidos bimetálicos, uma vez que os tempos de deposições otimizados do  $\text{FeMO}_x$  sobre o  $\text{BiVO}_4$  são extremamente curtos (menores que 1 minuto, veja a seção 4.4.1), e, conseqüentemente, de difícil caracterização. A partir das medidas do tempo de deposição e espessura, estima-se uma taxa de deposição de 0,15, 1,13 e 0,33 nm por minutos para as camadas de  $\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{FeNiO}_x$  e  $\text{FeMnO}_x$ , respectivamente. Além disso, intuindo obter óxidos bimetálicos de natureza amorfa, cuja atividade na reação de oxidação da água tem se mostrado superior as correspondentes fases cristalinas<sup>158,159</sup>, os filmes recém depositados não foram submetidos a tratamento térmico.

Tabela 6 - Tempos de deposição e espessura dos filmes de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) depositados sobre substrato e FTO através da pulverização catódica. As espessuras foram calculadas via profilometria (equipamento Dektak 150 Veeco),

Filme	Tempo de deposição (horas)	Espessura (nm)
$\text{FeCoO}_x$	12	$110 \pm 30$
$\text{FeNiO}_x$	13	$880 \pm 60$
$\text{FeMnO}_x$	11	$220 \pm 10$

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 58A apresenta os padrões de DRX para filmes de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) recém-depositados no substrato de FTO com as condições da Tabela 6. Em todos os casos, os picos de difração observados correspondem somente ao substrato de FTO, confirmando a natureza amorfa (isto é, sem ordem de longo alcance) dos filmes dos óxidos bimetálicos; esse resultado é consistente com os princípios de pulverização catódica RF-magnetron, onde a formação da fase cristalina somente é obtida a partir de tratamentos térmicos em altas temperaturas. A Figura 58B, por sua vez, representa a análise de Tauc dos filmes de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) puros; assumindo transições ópticas de natureza direta, isto é, satisfazendo a equação  $(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_G)$ , calculam-se *band gaps* ópticos de 2,14, 2,32 e 2,15 eV, respectivamente, para os filmes de  $\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{FeNiO}_x$  e  $\text{FeMnO}_x$ . Tais valores de  $E_G$  são condizentes com os valores reportados na literatura.<sup>145,160</sup>



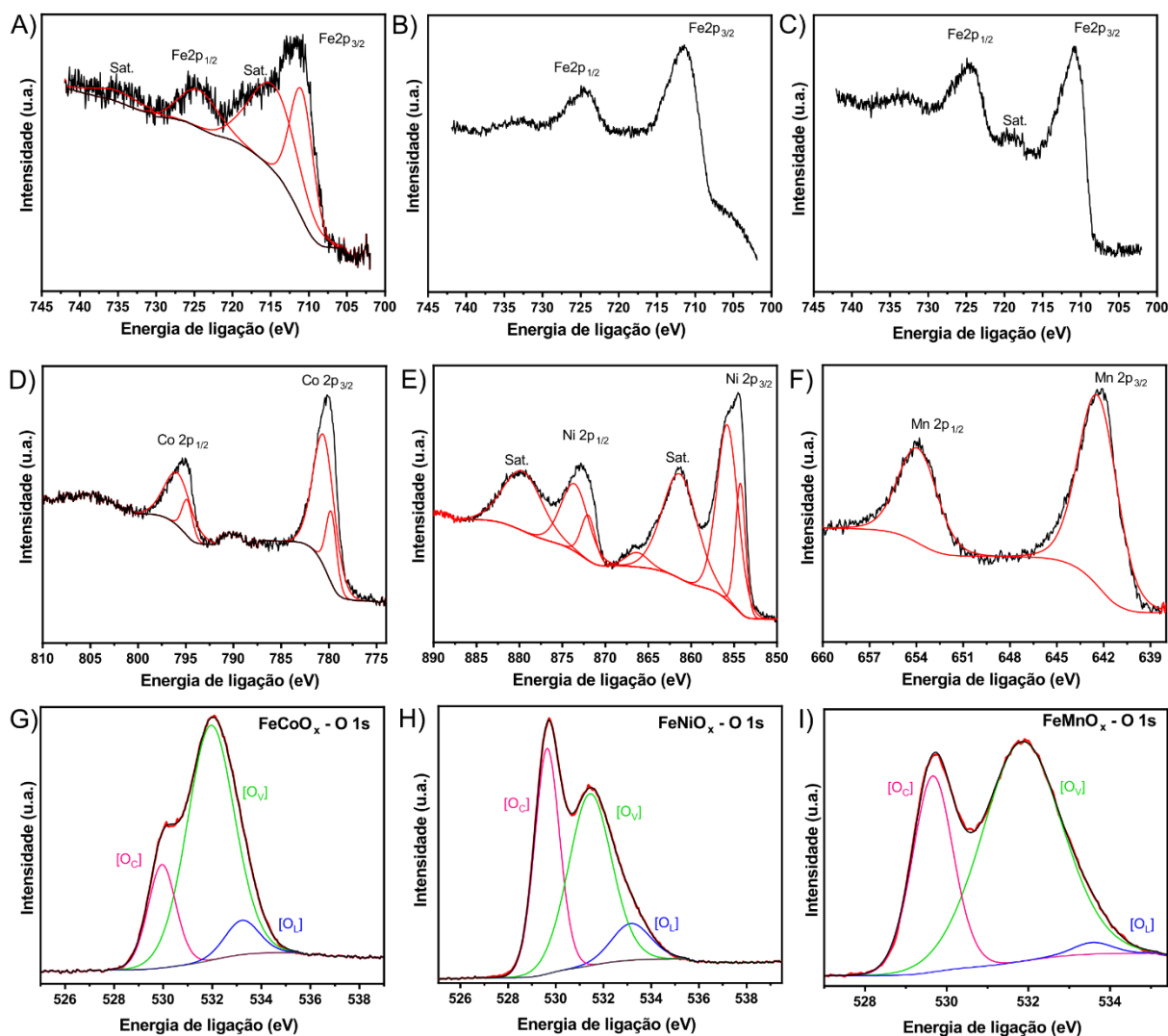
**Figura 58** – (A) Difratomogramas de raios X e (B) curvas de Tauc dos filmes de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) obtidos por pulverização catódica. Todas as deposições foram realizadas com potência de 50 W, com tempos de deposição indicado na Tabela 6 e sem tratamento térmico. As medidas de Mottschottky, que resultaram nas curvas de Tauc apresentadas na Figura B foram realizadas sob iluminação com potência de  $100 \text{ mW/cm}^2$  e utilizando-se como eletrólito tampão  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  PBS com  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como agente de sacrifício.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Além disso, análises de XPS foram realizadas com o intuito de caracterizar a estrutura eletrônica e composição química da superfície dos filmes de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$  e  $\text{Mn}$ ) puros. O espectro de alta resolução Fe 2p dos filmes de  $\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{FeNiO}_x$ , e  $\text{FeMnO}_x$  seguem indicados na Figura 59A,B,C. Para o espectro Fe 2p do filme de  $\text{FeCoO}_x$ , Figura 59A, observa-se um duplete proveniente do acoplamento spin-órbita com picos localizados em 711,2 eV (associado ao  $\text{Fe}2p_{3/2}$ ) e 724,3 eV (associado ao  $\text{Fe}2p_{1/2}$ ), correspondendo ao estado de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura  $\text{FeCoO}_x$ ; além disso, o pico satélite localizado em 714,6 eV provê evidência adicional para a existência dos estados trivalentes de ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) na estrutura

do  $\text{FeCoO}_x$ .<sup>161-163</sup> A Figura 59B, similarmente, apresenta dois picos (emanando de um dubleto spin-órbita) localizados em 711,4 eV ( $\text{Fe}2p_{3/2}$ ) e 724,7 eV ( $\text{Fe}2p_{1/2}$ ), que por sua vez, correspondem a presença de ambos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura eletrônica do  $\text{FeNiO}_x$ , que é confirmado pela ausência de um pico satélite entre os orbitais  $2p_{3/2}$  e  $2p_{5/2}$ . Outrossim, o espectro XPS do Fe 2p para o filme de  $\text{FeMnO}_x$  exibe dois picos do dubleto spin-órbita localizados em 710,7 eV ( $\text{Fe}2p_{3/2}$ ) e 724,7 eV ( $\text{Fe}2p_{1/2}$ ), que correspondem ao estado de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura eletrônica do  $\text{FeMnO}_x$ . O espectro de alta resolução do Co 2p (Figura 59E) foi utilizado para determinar o estado de valência das espécies de cobalto no filme de  $\text{FeCoO}_x$ . O espectro XPS do Co 2p deconvoluído revela dois picos para o  $\text{Co}2p_{3/2}$  em 779,7 e 780,5 eV, correspondentes aos estados de oxidação  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  na estrutura eletrônica do  $\text{FeCoO}_x$ , respectivamente.<sup>164</sup> O espectro XPS para o Ni  $2p_{3/2}$  mostra dois picos característicos em 855,8 e 854,3 eV, que são associados as espécies  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{NiO}$ , respectivamente.<sup>165</sup> Além disso, a presença de picos satélites em torno de 861,3 e 866,3 eV também evidenciam a presença de  $\text{Ni}^{2+}$  na estrutura de  $\text{FeNiO}_x$ . Por fim, para o espectro Mn 2p do filme de  $\text{FeMnO}_x$ , observam-se as energias de ligação do  $\text{Mn}2p_{3/2}$  e  $\text{Mn}2p_{1/2}$  localizadas em 642,4 e 653,9 eV, respectivamente, estando associados com o estado de oxidação  $\text{Mn}^{2+}$ .<sup>162</sup>





**Figura 59** - Espectros XPS dos filmes de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) puros: a) Fe2p ( $\text{FeCoO}_x$ ), b) Fe2p ( $\text{FeNiO}_x$ ), c) Fe2p ( $\text{FeMnO}_x$ ), d) Co2p ( $\text{FeCoO}_x$ ), e) Ni2p ( $\text{FeNiO}_x$ ), f) Mn2p ( $\text{FeMnO}_x$ ), g) O1s ( $\text{FeCoO}_x$ ), h) O1s ( $\text{FeNiO}_x$ ) e i) O 1s ( $\text{FeMnO}_x$ ).

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Conforme será mostrado na seção 4.4.3, a deposição dos óxidos bimetálicos confere maior estabilidade para os fotoanodos de  $\text{BiVO}_4$  durante as reações fotoeletroquímicas. Essa resistência a fotocorrosão, em particular, têm sido atribuída as abundantes vacâncias de oxigênios quando íons de ferro são combinados com cocatalisadores a base de cobalto e outros metais de transição.<sup>145</sup> Por conseguinte, com o intuito de investigar a formação das vacâncias de oxigênio nos compostos  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), realizaram-se medidas do espectro de alta resolução do O 1s para esses filmes puros, conforme apresentado nas Figuras 59G,H,I e Tabela 7. Em todos os casos, o espectro XPS do O 1s pode ser deconvoluído em três picos localizados em torno das posições médias 529,75, 531,74 e 533,31 eV (Tabela 7), associados respectivamente, com os átomos de oxigênio ligados a rede cristalina (pico [ $O_L$ ]), a quantidade de vacâncias de oxigênio (pico [ $O_V$ ]) e aos átomos de oxigênio ligados a espécies

de carbono grupos C-O (pico  $[O_C]$ ).<sup>144,145</sup> A presença das altas concentrações atômicas do O 1s correspondente a espécies deficientes de oxigênio  $[O_V]$  em todos os filmes dos óxidos bimetálicos, conforme mostrado na Tabela 7 e seção 4.4.3, é um dos principais fatores responsáveis pelo aprimoramento da performance fotoeletroquímica das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ). Precisamente, sabe-se que as vacâncias de oxigênio induzem o aprisionamento dos buracos foto gerados na camada de  $\text{BiVO}_4$ , transportando-os eficientemente para o eletrólito; por conseguinte, as vacâncias de oxigênio propiciam mais sítios ativos para as reações fotoeletroquímicas, resultando em maiores densidades de fotocorrente e durabilidade.<sup>145,166-167</sup>

Tabela 7 - Concentrações atômicas e respectivas posições dos picos referentes aos átomos de oxigênio ligados a rede cristalina ( $O_L$ ), as vacâncias de oxigênio ( $O_V$ ) e aos grupos C-O ( $O_C$ ) dos filmes de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) puros.

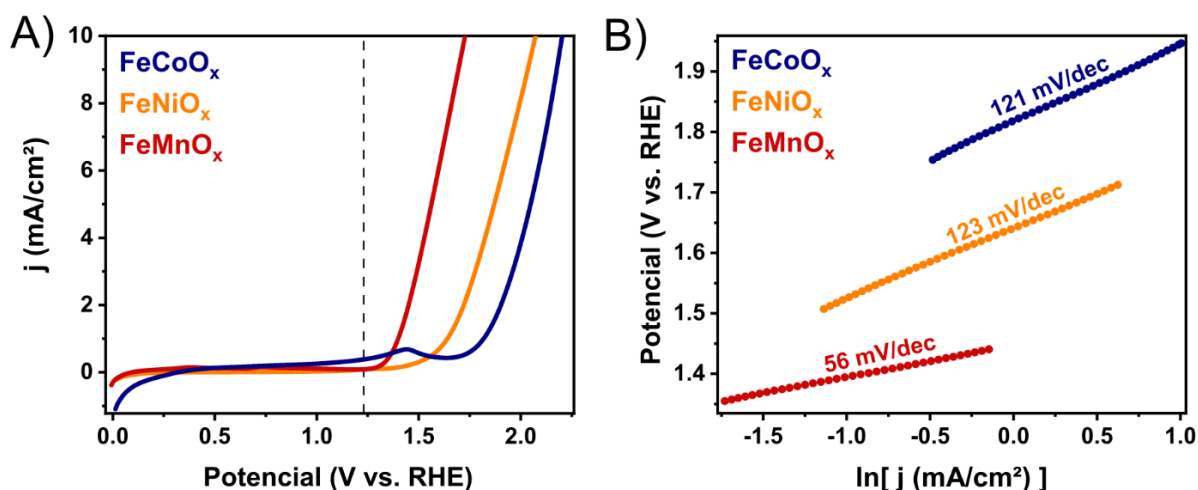
Filme	$[O_C]$ (atm%)	$[O_V]$ (atm%)	$[O_L]$ (atm%)	$O_C$ (eV)	$O_V$ (eV)	$O_L$ (eV)
<b>FeCoO<sub>x</sub></b>	19,05	73,21	7,73	529,95	531,94	533,21
<b>FeNiO<sub>x</sub></b>	38,85	51,12	10,03	529,63	531,43	533,15
<b>FeMnO<sub>x</sub></b>	30,72	67,52	1,76	529,66	531,84	533,57

Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.3.2 Caracterização eletroquímica dos filmes de $\text{FeMO}_x$ ( $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ) puros

As performances catalíticas dos filmes de óxidos bimetálicos (nas reações de oxidação da água) são tipicamente investigadas a partir de parâmetros cinéticos electrocatalíticos, incluindo o sobrepotencial ( $\eta$ ) e o coeficiente de Tafel ( $\beta$ ).<sup>158-160</sup> O sobrepotencial, em particular, é tipicamente definido como o potencial aplicado ( $V_{ap}$ ) necessário para obter a densidade de corrente de **10 mA/cm<sup>2</sup>** (representando a conversão aproximada de 10% da eficiência luz solar-combustível químico) a partir do potencial de oxidação da água (**+1,23 V vs. RHE**), ou seja, sobrepotencial pode ser definido como a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio para a reação. Portanto, fotoanodos com menores valores de sobrepotencial apresentam performance catalítica superior para a evolução de oxigênio. Similarmente, o coeficiente de Tafel é um parâmetro cinético electrocatalítico essencial que fornece a taxa de aumento da densidade de corrente em função do sobrepotencial. Pode-se mostrar que sob condições de altos valores de  $\eta$ , a densidade de corrente ( $j$ ) é expressa em termos da equação de Tafel<sup>168</sup>:  $\ln(j) \approx \ln(j_0) + \eta/\beta$ , onde  $j_0$  é

definida como a densidade de corrente de troca; portanto, menores valores de  $\beta$  implicam que a densidade de corrente cresce rapidamente com mudanças pequenas dos sobrepotenciais. Além disso, sabe-se que o coeficiente de Tafel provê informação sobre o mecanismo da reação química, indicando a etapa limitante do processo: em uma reação consecutiva de vários elétrons, tal como a evolução de oxigênio, um menor valor de  $\beta$  sugere que a etapa limitante se localiza na parte final da reação de transferência de múltiplos elétrons, o que implica em maior performance catalítica e eficiência na oxidação da água.<sup>169</sup>



**Figura 60** –(A) Densidade de corrente em função do potencial aplicado e (B) curvas de Tafel para os filmes de FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) preparados com as condições da Tabela 6. As medidas foram realizadas em solução tampão de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de PBS com 0,25 mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, sem iluminação.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Nesse contexto, a Figura 60A apresenta as curvas de densidade de corrente em função do potencial aplicado para os filmes de FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) na situação de escuro, isto é, sem iluminação aplicada. O filme de FeMnO<sub>x</sub>, em particular, exibe um baixo sobrepotencial para alcançar 10 mA/cm<sup>2</sup> ( $\eta = 497 \text{ mV}$ ) em relação aos filmes de FeCoO<sub>x</sub> e FeNiO<sub>x</sub> ( $\eta = 845$  and  $997 \text{ mV}$ , respectivamente). Esse resultado sugere que a combinação dos sítios Fe-Mn na estrutura do cocatalisador FeMnO<sub>x</sub> apresenta uma maior atividade catalítica em comparação com as combinações Fe-Co e Fe-Ni. Além disso, os valores de  $\eta$  relativamente próximos para os filmes de FeCoO<sub>x</sub> e FeNiO<sub>x</sub> têm sido observados em trabalhos prévios e são atribuídos aos efeitos comparáveis dos íons de Fe e Co para inibir a recombinação dos pares elétrons-buraco e acelerar processos químicos.<sup>159,170</sup> Vale ressaltar o semicondutor FeMnO<sub>x</sub> tem sido muito pouco utilizado como cocatalisador para reações de quebra da molécula da água em relação aos correspondentes FeCoO<sub>x</sub> e FeNiO<sub>x</sub>; portanto, esse resultado demonstra a viabilidade do emprego de camadas do FeMnO<sub>x</sub> como um cocatalisador eficiente para a evolução de oxigênio.

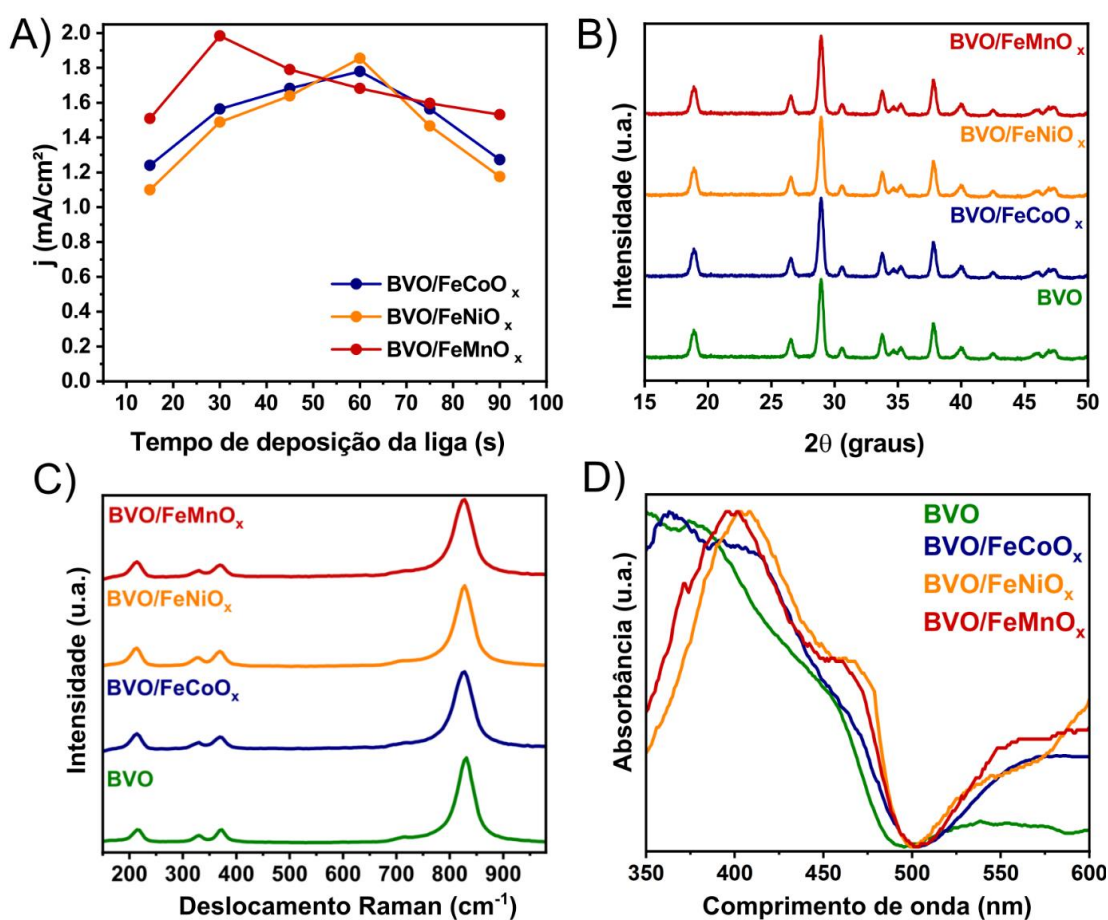
Complementarmente, a Figura 60B mostra as curvas de Tafel (isto é,  $\ln(j)$  contra  $V$ ) para os filmes de óxidos bimetálicos, que por sua vez, exibem uma tendência linear após um potencial limiar  $E_{cat}$  de **1,36, 1,51** e **1,78 V** para o  $\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{FeNiO}_x$  e  $\text{FeMnO}_x$ , respectivamente. A emergência da tendência linear valida a equação de Tafel sob condições anódicas de altos sobrepotenciais, donde, do coeficiente angular extrai-se  $\beta = 55, 123$  e **127**  $\text{mV dec}^{-1}$ , respectivamente, para os filmes de  $\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{FeNiO}_x$  e  $\text{FeMnO}_x$ . Em geral, valores aproximados de  $\beta = 120$  e  $60 = 120$  e  $60 \text{ mV dec}^{-1}$  indicam que a etapa limitante no sistema é controlada pelo processo de transferência de um e dois elétrons, respectivamente.<sup>171</sup> Portanto, sabendo-se que a oxidação da água ocorre em um processo de quatro elétrons, decorre que o valor  $\beta \sim 120 \text{ mV}$  observado para os filmes  $\text{FeCoO}_x$  e  $\text{FeNiO}_x \text{ dec}^{-1}$  é desfavorável, pois produz limitações nos processos iniciais de transferência de elétrons, enquanto  $\beta = 55 \text{ mV dec}^{-1}$  obtido para o  $\text{FeMnO}_x$  implica limitações em uma etapa posterior, aumentando a eficiência e desempenho catalítico do cocatalisador. Vale ressaltar que valores mais baixos do coeficiente de Tafel (isto é, em torno de  $30 \text{ mV dec}^{-1}$  ou menores), são ideais para a evolução de oxigênio, pois resulta em limitações somente nos estágios finais do processo de oxidação da água. Em suma, através da análise de sobrepotencial e curvas de Tafel, infere-se que o cocatalisador  $\text{FeMnO}_x$  apresenta atividade (foto)eletroquímica superior comparado com os correspondentes  $\text{FeCoO}_x$  e  $\text{FeNiO}_x$ .

#### 4.4 Otimização das heterojunções $\text{BVO}/\text{FeMO}_x$ ( $M = \text{Co, Mn, Ni}$ ) depositadas via pulverização catódica

Uma vez obtida a condição otimizada de deposição do filme de  $\text{BiVO}_4$  puro (*i.e.*, **8** minutos de deposição e tratamento térmico de **400°C** por **1** hora), realizaram-se a deposição de camadas de óxidos bimetálicos  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co, Ni, Mn}$ ) sobre as superfícies do filme de  $\text{BiVO}_4$ , através da técnica de pulverização catódica. Além do efeito cocatalisador, as camadas amorfas de  $\text{FeMO}_x$  induzem heterojunções  $p - n$  locais com a superfície do  $\text{BiVO}_4$ , originando um campo elétrico interfacial que auxilia na separação e transporte das cargas fotogeradas. Nessa seção, em particular, serão apresentadas as caracterizações estruturais, ópticas, eletrônicas e fotoeletroquímicas das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co, Ni, Mn}$ ).

#### 4.4.1 Caracterização estrutural e óptica das heterojunções BVO/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Mn, Ni)

A Figura 61A apresenta os resultados de otimização das heterojunções BVO/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Mn, Ni), indicando que o tempo de deposição otimizado das ligas bimetálicas sob a superfície do BiVO<sub>4</sub> foram de 30, 60 e 60 segundos, respectivamente, para as composições Fe-Mn, Fe-Co e Fe-Ni. O decréscimo da densidade de fotocorrente para maiores tempos de deposição, observado para todas as heterojunções, é atribuído a formação de centros de recombinação na interface BVO/FeMO<sub>x</sub> e ao aumento considerável da resistividade dos correspondentes filmes. Vale ressaltar que, de acordo com as taxas de deposição das ligas bimetálicas (Tabela 6), estimam-se espessuras de aproximadamente **0,15, 1,13 e 0,33 nm** para as camadas de FeCoO<sub>x</sub>, FeNiO<sub>x</sub> e FeMnO<sub>x</sub>, respectivamente. Por conseguinte, a caracterização desses materiais se torna extremamente desafiadora, cuja prevalência na superfície dos filmes de BiVO<sub>4</sub> somente foi detectada a partir da técnica de XPS (seção 4.4.2).



**Figura 61** – (A) Performance fotoeletroquímica das heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> em função do tempo de deposição das ligas bimetálicas Fe-M (M = Co, Ni, Mn), (B) padrões de raios-X, (C) espectros Raman e (D) espectros de absorvância UV-Vis (obtidos no modo de transmitância) para o filme de BiVO<sub>4</sub> puro e as heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub>.

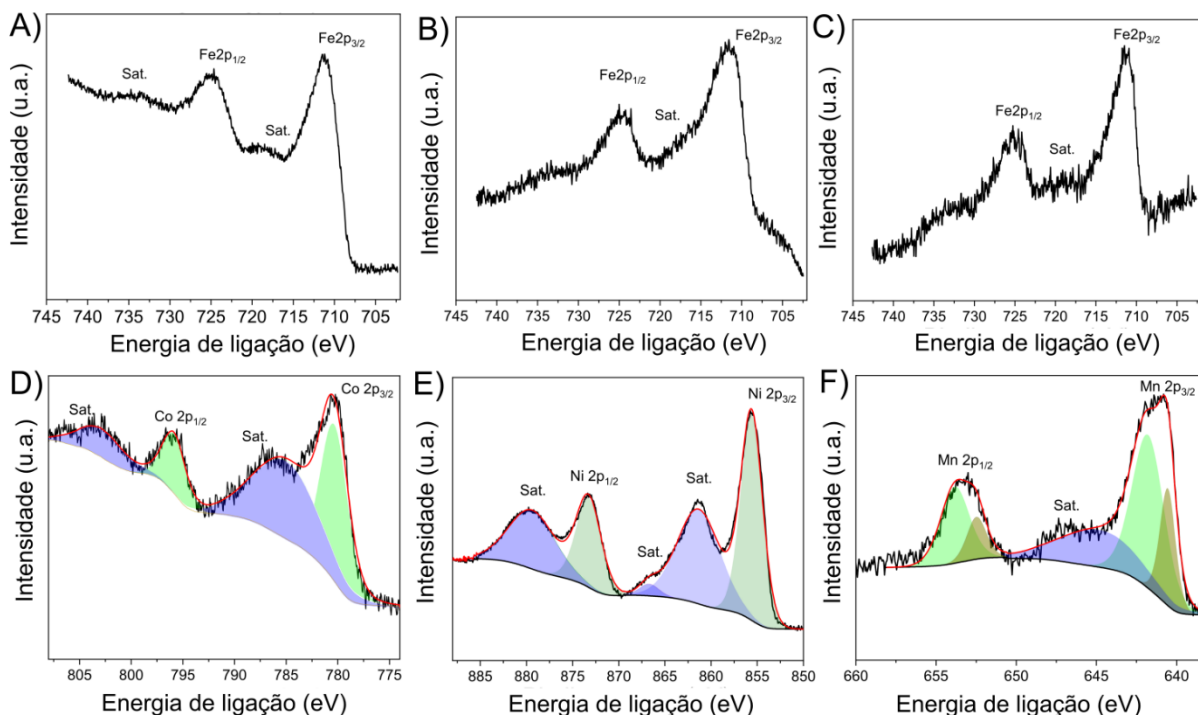
**Fonte:** Elaborada pela autora.

Com o intuito de caracterizar as propriedades estruturais das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), realizaram-se medidas de DRX e espectroscopia Raman, representadas na Figura 61B e 61C. Os padrões de raios-X de todos os filmes heteroestruturados apresentam somente os picos de difração provenientes  $\text{BiVO}_4$ . Esse resultado é corroborado com a Figura 58A, onde foi demonstrado o caráter amorfo das ligas bimetálicas (não há picos de difração correspondentes) mesmo depositadas com longos períodos de deposição. Conclusivamente, os espectros Raman representados na Figura 61C evidenciam que os modos de vibração observados pertencem totalmente a camada de  $\text{BiVO}_4$ , sem qualquer deslocamento ou modificação das bandas Raman devido a modificação superficial com os óxidos bimetálicos. Em suma, devido ao seu caráter amorfo e espessura ultrafina, as camadas cocatalisadoras de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) não alteram as propriedades estruturais da camada inferior de  $\text{BiVO}_4$ .

A caracterização das propriedades ópticas das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), por sua vez, foi realizada a partir de medidas de absorvância contra o comprimento de onda, indicadas na Figura 61D. Todos os filmes heteroestruturados apresentaram limiar das bandas de absorção em um comprimento de onda similar e deslocado para o vermelho em comparação com o filme de  $\text{BiVO}_4$  puro, indicando que um número maior de fótons pode ser eficientemente convertido em corrente elétrica; isto é, as energias de *band gap* são reduzidas. Esses deslocamentos para o vermelho dos limiares de absorção podem ser atribuídos ao movimento das bandas de energias dos semicondutores imediatamente após o contato (seção 4.5), necessário para o alinhamento da energia de Fermi através de toda a heterojunção. Além disso, a emergência de caudas de absorção mais intensas após o comprimento de onda limiar tem relação direta com o aumento do número de defeitos estruturais, provenientes das vacâncias de oxigênio, emanando dos óxidos bimetálicos  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) durante a formação das heterojunções (veja a Tabela 7).

#### 4.4.2 Caracterização eletrônica das heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ ( $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ )

A estrutura eletrônica e composição química na superfície das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) foram detalhadamente investigadas a partir de análises de XPS. Conforme mencionado anteriormente, somente essa técnica (extremamente poderosa para análises de superfícies) foi conclusiva na detecção das camadas amorfas e ultrafinas dos óxidos bimetálicos depositados sobre o filme de  $\text{BiVO}_4$ .



**Figura 62-** Espectros XPS das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ): a)  $\text{Fe}2p$  ( $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ ), b)  $\text{Fe}2p$  ( $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ ), c)  $\text{Fe}2p$  ( $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ ), d)  $\text{Co}2p$  ( $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ ), e)  $\text{Ni}2p$  ( $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ ) e f)  $\text{Mn}2p$  ( $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ ).

**Fonte:** Elaborada pela autora.

O espectro de alta resolução do  $\text{Fe} 2p$  e  $M 2p$  para as três heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) seguem representadas na Figura 62. O espectro XPS do  $\text{Fe} 2p$  para a heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ , Figura 62A, exibe a formação de um dubleto proveniente do acoplamento spin-órbita com picos localizados em 711,2 eV e 724 eV, correspondendo a uma degenerescência do orbital 2p em orbitais  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ , respectivamente, dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura  $\text{FeCoO}_x$ ; além disso, o pico satélite em 718,6 eV provê evidência adicional acerca da presença dos estados trivalentes do ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) na estrutura  $\text{FeCoO}_x$ .<sup>161</sup> O espectro XPS deconvoluído do  $\text{Co} 2p$  para a heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$  (taxa gaussiana-lorentziana 60:40), Figura 62D, revela dois picos principais associados ao  $\text{Co}2p_{1/2}$  e  $\text{Co}2p_{3/2}$  em 796,1 eV e 780,3 eV, respectivamente, que são atribuídos aos estados de oxidação  $\text{Co}^{2+}$  na estrutura eletrônica do  $\text{FeCoO}_x$ ;<sup>161</sup> além disso, os picos satélites característicos em 785 eV e 802 eV consolidam a presença das espécies  $\text{Co}^{2+}$  na amostra.<sup>164</sup> Similarmente, o espectro XPS do  $\text{Fe} 2p$  para a heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ , Figura 62B, apresenta um dubleto spin-órbita com picos localizados em 711,5 eV ( $\text{Fe}2p_{3/2}$ ) e 724,8 eV ( $\text{Fe}2p_{1/2}$ ), correspondendo a presença de ambos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura eletrônica do  $\text{FeNiO}_x$ . Além disso, a ausência do pico satélite no espectro  $\text{Fe} 2p$  para o  $\text{FeNiO}_x$  provê evidência adicional da presença majoritária de íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .<sup>163,172</sup> O espectro

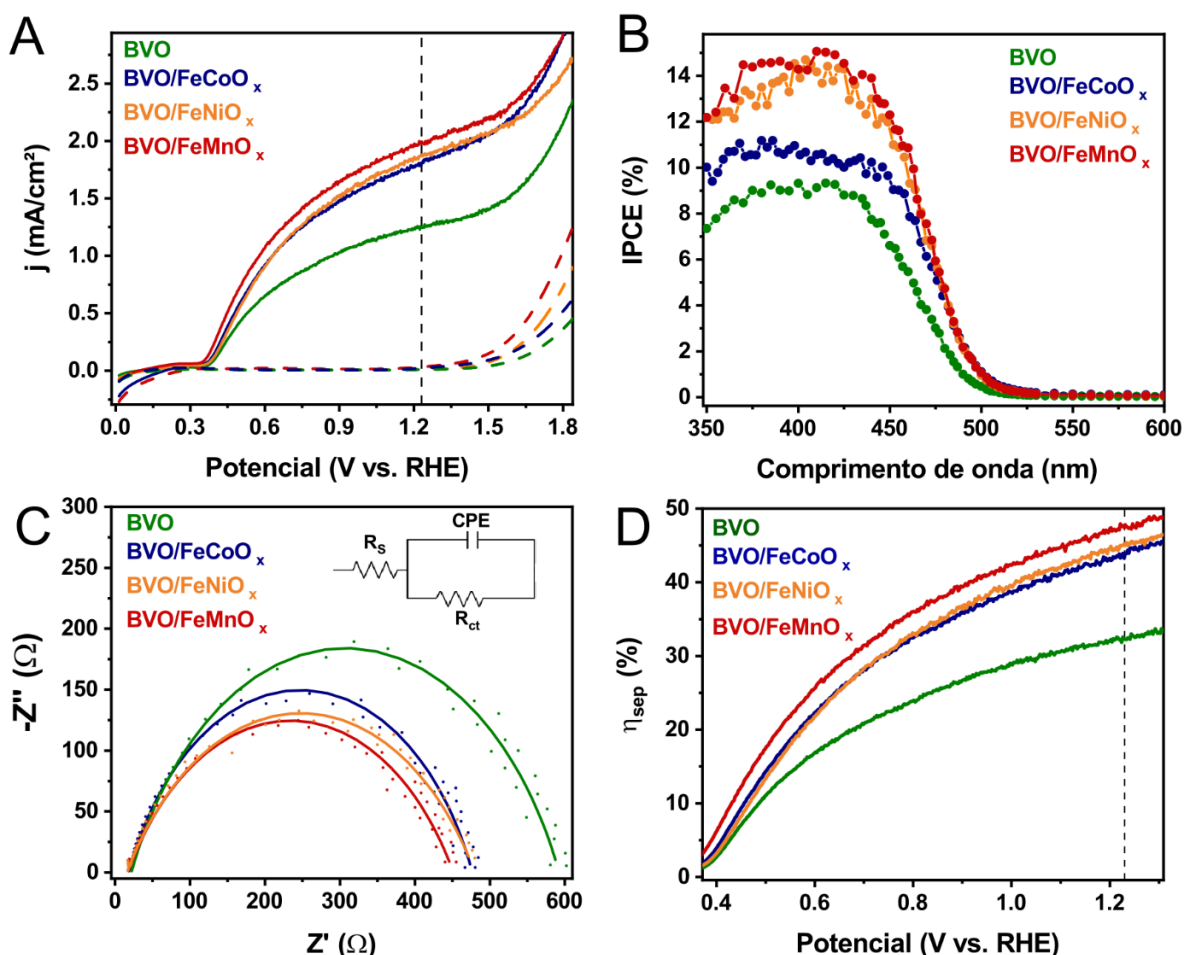
XPS do Ni 2p para a heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub>, Figura 62E, mostram dois picos característicos em 855,6 e 873,2 eV, correspondentes ao estado de oxidação do Ni<sup>2+</sup>. Além disso, a presença de dois picos satélites em torno de 861,3 e 879,3 eV também indicam a presença de Ni<sup>2+</sup> na estrutura eletrônica do FeNiO<sub>x</sub>.<sup>163</sup> Por fim, o espectro Fe 2p para a heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub>, Figura 62C, apresenta um dubleto spin-órbita com picos localizados em 710,7 eV (Fe2p<sub>3/2</sub>) e 724,7 eV (Fe2p<sub>1/2</sub>), correspondendo ao estado de oxidação Fe<sup>3+</sup> na estrutura eletrônica do FeMnO<sub>x</sub>.<sup>162</sup> O espectro Mn 2p da heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> (Figura 62F), por sua vez, pode ser deconvoluído em quatro picos utilizando uma função Gaussiana-Lorentziana assimétrica, com uma taxa G:L (60:40). Os picos em 653,8 e 641,8 eV podem ser atribuídos às espécies Mn<sup>3+</sup>, enquanto os outros dois picos em 652,4 e 640,5 eV correspondem às energias de ligação das espécies Mn<sup>2+</sup>. Além disso, observa-se que a separação dos picos do dubleto de ambas as espécies Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup> para o Mn 2p é de 12,1 eV, um valor ligeiramente maior que aquele do óxido de manganês (bulk) reportado na literatura, cuja separação dos picos se localiza entre 11,0 e 12,0 eV.<sup>162</sup> Como resultado da espessura ultrafina do cocatalisador FeMnO<sub>x</sub> depositado na superfície do BiVO<sub>4</sub>, é possível que haja uma forte interação entre os átomos de Mn-Fe-O e a camada de BiVO<sub>4</sub>, justificando o pequeno deslocamento observado. Em suma, esses resultados mostram a presença inequívoca das camadas de FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) depositadas sobre a superfície do BiVO<sub>4</sub> a partir da técnica de pulverização catódica.

#### 4.4.3 Caracterização fotoeletroquímica das heterojunções BVO/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Mn, Ni)

As medidas fotoeletroquímicas das heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) foram realizadas com o eletrólito 0,25 M tampão potássio de fosfato (KPi) na presença do agente de sacrifício 0,25M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (pH 7). A Figura 63A fornece as curvas de densidade de corrente versus potencial aplicado (j-V) sob iluminação AM 1,5G constante de 100 mW cm<sup>-2</sup>. O filme de BiVO<sub>4</sub> puro, conforme avaliado na seção 4.2.6.1, exibe um potencial de *onset* em ~0,36 V vs. RHE e uma densidade de fotocorrente de 1,24 mA/cm<sup>2</sup> no potencial de oxidação da água (+1,23 V vs. RHE). De forma encorajadora, conforme representada na Tabela 8, após a formação das heterojunções *p-n* com óxidos bimetálicos, observa-se (*i*) um leve deslocamento do potencial de *onset* para todos os filmes heteroestruturados, sugerindo uma melhor capacidade de separar cargas fotoinduzidas na faixa de baixos potenciais (os leves desvios são atribuídos ao uso do agente de sacrifício, que por sua vez, acelera o consumo dos buracos fotogerados e tende a aproximar o potencial de *onset* do filme de BiVO<sub>4</sub> puro com as



heterojunções) e (ii) maiores valores da densidade de corrente para todos os potenciais aplicados. Notavelmente, as heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  têm propriedades fotoeletroquímicas semelhantes, com potenciais de *onset* em  $\sim 0.35 \text{ V}$  e densidade de fotocorrente de 1,79 e 1,84  $\text{mA}/\text{cm}^2$  no potencial de oxidação da água, respectivamente. A heterojunção  $\text{FeMnO}_x$ , por outro lado, exibe propriedades fotoeletroquímicas superiores, produzindo um potencial de *onset* de 0,33 V vs. RHE e uma densidade de fotocorrente de 1,99  $\text{mA}/\text{cm}^2$  em +1,23 V vs. RHE. Vale ressaltar que esses resultados são consistentes com os obtidos a partir de análises eletroquímicas realizadas em filmes de  $\text{FeMO}_x$  puros ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), seção 4.3.2, demonstrando a capacidade dos parâmetros cinéticos (sobrepotencial e inclinação de Tafel) em prever a atividade (foto)eletroquímica de heterojunções à base de óxidos bimetálicos.



**Figura 63** – (A) Densidade de fotocorrente em função do potencial aplicado, (B) curva de IPCE, (C) curvas de Nyquist sob aplicação do potencial de circuito aberto e (D) curva da eficiência de separação em função do potencial aplicado para os filmes de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ . As medidas foram realizadas sob iluminação com potência de  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  e utilizando-se como eletrólito tampão  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  PBS com  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como agente de sacrifício.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Tabela 8 - Densidades de corrente em +1.23 V vs. RHE, potenciais de *onset* e resistência da transferência de cargas para os filmes de BiVO<sub>4</sub>, BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub>, BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub>.

Fotoanodo	$j \left( \frac{mA}{cm^2} \right)$	$V_{onset} (V)$	$R_{ct} (\Omega)$
<b>BiVO<sub>4</sub></b>	1,24	0,36	570 ± 20
<b>BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub></b>	1,79	0,35	490 ± 20
<b>BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub></b>	1,87	0,35	460 ± 20
<b>BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub></b>	1,99	0,33	430 ± 20

Fonte: Elaborado pela autora.

Para investigar a influência da absorção de luz na atividade fotoeletroquímica das heterojunções baseadas em BiVO<sub>4</sub>, realizaram-se medidas de IPCE dos filmes BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) sob iluminação monocromática de vários comprimentos de onda e potencial aplicado de +1,23 V vs. RHE. Conforme mostrado na Fig. 64B, as heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> apresentam maiores valores de IPCE para todos os comprimentos de onda medidos, evidenciando as propriedades ópticas aprimoradas após a deposição de cocatalisadores de óxido bimetálico na superfície do BiVO<sub>4</sub>. O filme de BiVO<sub>4</sub> puro, conforme analisado na seção 4.2.6.1, exibe um potencial de limiar de absorção próximo a 495 eV, o que é consistente com a espectroscopia UV-vis. Além disso, todas as heterojunções BVO/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) apresentam limiares das bandas absorção em comprimentos de onda similares com um desvio para o vermelho em comparação com o BiVO<sub>4</sub> puro; esse resultado corrobora com as análises da seção 4.4.1 e indicam que um número maior de fótons pode ser convertido eficientemente em corrente elétrica nos filmes heteroestruturados. Os valores de IPCE em 400 nm, por exemplo, aumentam para 10%, 12% e 13% para FeCoO<sub>x</sub>, FeNiO<sub>x</sub> e FeMnO<sub>x</sub>, respectivamente, em comparação com 8,5% para filme de BiVO<sub>4</sub> puro. Similarmente a discussão da seção 4.2.6.1, a conversão de fótons com energia inferior a 2,5 eV (> 495 nm) em corrente elétrica é nula (IPCE ≈ 0) para todos os fotoanodos da Figura 63B, indicando que o aumento aparente da faixa de absorção, emanando das caudas de absorção após o comprimento de onda limiar, não contribuem diretamente para a geração de cargas fotogeradas.

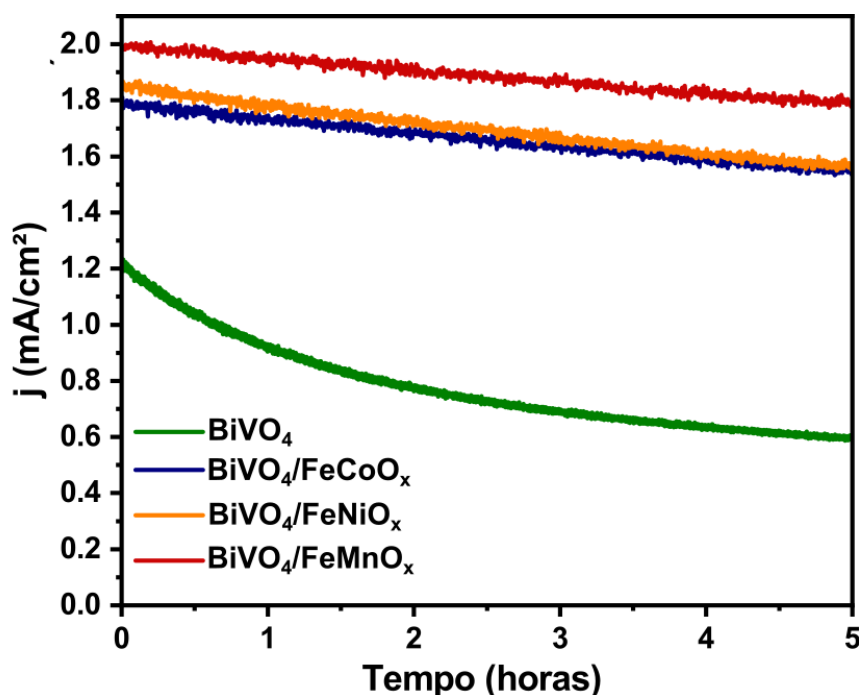
Além disso, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas para investigar a cinética de transferência de carga interfacial nas interfaces dos filmes heteroestruturados/eletrólito. De acordo com a Figura 63C, as curvas de Nyquist das heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) exibem apenas um único semicírculo, que

pode ser simulado a partir do circuito de Randles equivalente (mostrado no inset da Figura 63C), caracterizado por uma resistência de série ( $R_s$ ) através do material, uma resistência de transferência de carga ( $R_{CT}$ ) na interface fotoânodo/eletrólito e um elemento de fase constante (CPE) para descrever a capacitância de dupla camada através da superfície não homogênea do eletrodo.<sup>119</sup> Os diâmetros dos semicírculos de Nyquist são diretamente associados com o valor de  $R_{CT}$ , fornecendo assim uma comparação direta entre a cinética de transferência de elétrons na interface fotoanodo/eletrólito para os diferentes filmes. De acordo com a Tabela 8, os valores de  $R_{CT}$  calculados para as heteroestruturas BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) são significativamente menores que o BiVO<sub>4</sub> puro, indicando que a sinergia da formação das heterojunções *p-n* e o efeito cocatalisador auxiliam na transferência das cargas fotogeradas na superfície do fotoanodo para o eletrólito, resultando em uma melhora do seu desempenho fotoeletroquímico. Além disso, os valores de  $R_{CT}$  para heterojunções de FeMO<sub>x</sub> seguem a mesma tendência das densidades de fotocorrente da Figura 63A, sugerindo que a transferência de cargas na interface FeMnO<sub>x</sub>/eletrólito é mais eficiente do que nas interfaces BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> correspondentes. Conforme será elucidado na seção 4.5, o semicírculo de diâmetro menor para a heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> decorre da formação de um campo elétrico interfacial mais intenso desenvolvido na interface dessa heterojunção *p-n* em comparação com as outras combinações BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub>.

Com o intuito de investigar mais profundamente a separação de cargas nas heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub>, foi realizado o desacoplamento das densidades de fotocorrentes ( $j$ ) mostradas na Figura 63A em três componentes distintas:  $j = j_{abs} \times \eta_{cat} \times \eta_{sep}$  (consulte a seção 3.4.3 para maiores detalhes). Em particular, o a presença do agente de sacrifício (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) acelera significativamente a injeção de cargas do fotoanodo para o eletrólito, de tal forma que  $\eta_{cat} = 1$  e a eficiência de separação de cargas ( $\eta_{sep}$ ), indicando a eficiência com que os buracos fotogerados alcançam a interface fotoanodo/eletrólito, é simplificada para  $\eta_{sep} = j/j_{abs}$ . Os valores de  $j_{abs}$  para as heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub>, BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> foram obtidos de forma análoga a Figura 56C (utilizando as absorvâncias da Figura 61D e a Equação 27) e resultaram em 4,12, 4,15 e 4,17 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Conforme mostrado na Figura 63D, a eficiência de separação de cargas em função do potencial aplicado é drasticamente aumentada para 43,4, 45,0 e 47,7% para as heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub>, BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub>, respectivamente, em comparação com 32,1% do filme de BiVO<sub>4</sub> puro (Figura 56D) no potencial de oxidação da água. Novamente,

em comparação com os óxidos bimetálicos  $\text{FeCoO}_x$  e  $\text{FeNiO}_x$ , a deposição do cocatalisador  $\text{FeMnO}_x$  na superfície do  $\text{BiVO}_4$  resulta em uma separação de carga mais eficiente no bulk da heteroestrutura (maior  $\eta_{sep}$ ) e na interface fotoanodo/eletrólito (menor  $R_{CT}$ , Tabela 8), devido a um campo elétrico interfacial mais intenso que favorece a separação e transferência de carga na interface de heterojunção  $n\text{-BiVO}/p\text{-FeMnO}_x$  (seção 4.5).

Por fim, a estabilidade fotoeletroquímica das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) foi avaliada através de medidas de cronoamperometria (curvas  $j - t$ ). Vale ressaltar que o desenvolvimento de fotoanodos estáveis em soluções aquosas se trata de um grande desafio atual, sendo imprescindível superá-lo para a obtenção de dispositivos Tandem eficientes e estáveis para a produção de hidrogênio verde em larga escala. Nesse contexto, a Figura 64 apresenta as curvas de cronoamperometria para os fotoanodos baseados no  $\text{BiVO}_4$  submetidos ao potencial de **+1,23V** vs. RHE e iluminação AM 1.5G constante durante 5 horas. Desse resultado, percebe-se que os filmes heteroestruturados exibem estabilidade fotoeletroquímica superior ao filme de  $\text{BiVO}_4$  puro; precisamente, o decréscimo percentual da densidade de fotocorrente inicial em 5 horas foi de **~ 51,5%, 14,12%, 16,9% e 10,3%**, respectivamente, para os filmes de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ . Dois fatores principais, em particular, podem ser atribuídos a estabilidade fotoeletroquímica dos fotoanodos baseados em óxidos metálicos, incluindo (*i*) a maior densidade de fotocorrente e menor resistência de transferência de cargas, implicando o eficiente consumo dos buracos fotogerados nas reações de oxidação (isto é, uma parcela menor de buracos corrói o próprio fotoanodo) e (*ii*) abundância de vacâncias de oxigênio. Por conseguinte, o menor decréscimo percentual da densidade de corrente da heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$  é esperado devido a performance fotoeletroquímica superior e alta concentração de espécies deficientes de oxigênio correspondentes ao  $\text{FeMnO}_x$  (veja a Tabela 7). A heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ , embora apresentando maior densidade de corrente e menor  $R_{CT}$  em comparação com o filme  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ , exibe uma pior estabilidade fotoeletroquímica em virtude da baixa (relativa) concentração de vacâncias de oxigênios provenientes da camada de  $\text{FeNiO}_x$  (Tabela 7). Em suma, esses resultados mostram que as camadas dos óxidos bimetálicos  $\text{FeMO}_x$ , com destaque para o composto  $\text{FeMnO}_x$ , apresentam excelente proteção contra a fotocorrosão, emergindo, portanto, como cocatalisadores promissores para a modificação superficial de fotoanodos eficientes nas reações de oxidação da água em células Tandem.



**Figura 64** – (A) Densidade de fotocorrente em função tempo sob aplicação constante de +1,23V vs. RHE e iluminação AM 1.5G para os filmes de BiVO<sub>4</sub>, BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub>, BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub>. As medidas foram realizadas sob iluminação com potência de 100 mW/cm<sup>2</sup> e utilizando-se como eletrólito tampão 0,1 mol.L<sup>-1</sup> PBS com 0,25 mol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> como agente de sacrifício.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

## 4.5 Estudo do alinhamento de bandas interfacial e transporte de cargas

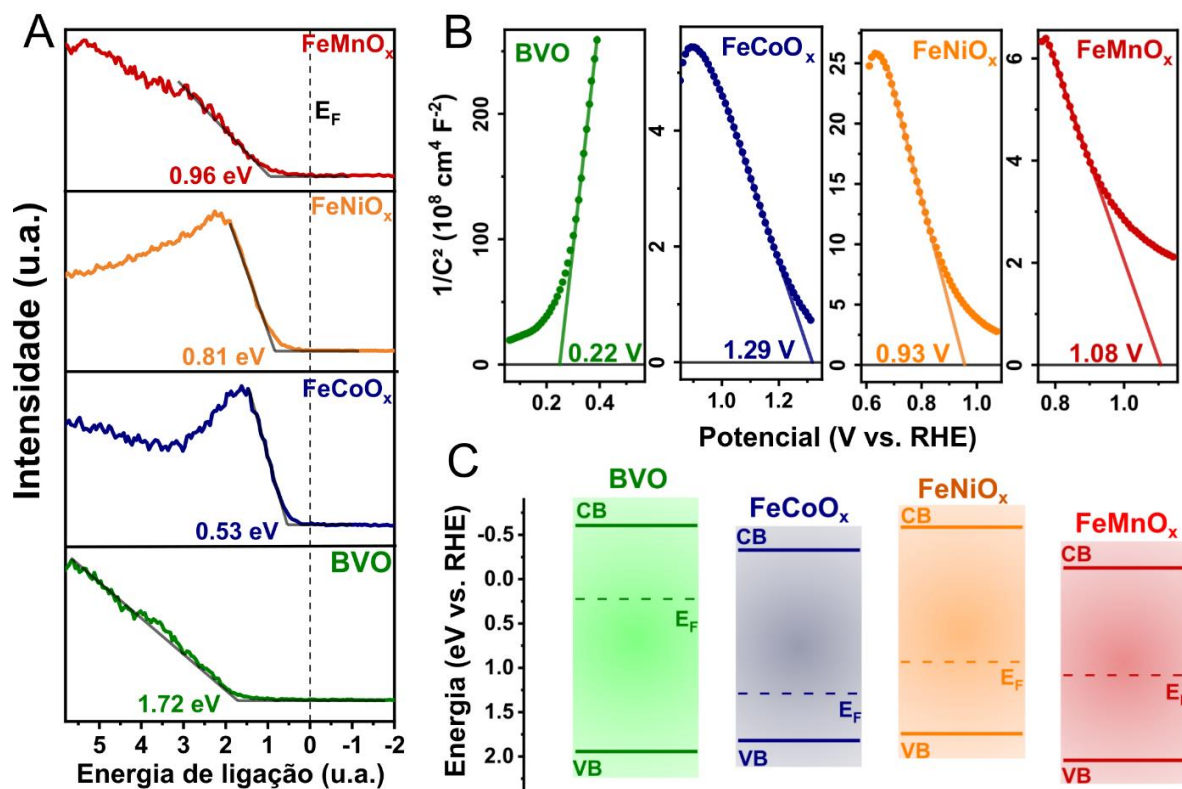
### 4.5.1 Diagramas de bandas antes do equilíbrio

Com o intuito de compreender a atividade fotoeletroquímica dos semicondutores e investigar os processos de transferência de cargas após a formação das heterojunções, foram inicialmente construídos os diagramas de bandas dos semicondutores isolados a partir de uma combinação de espectroscopia UV-Vis, espectros XPS das bandas de valências e análise de Mott-Schottky. Vale ressaltar que essa construção totalmente experimental tem a virtude de capturar as bandas de energia dos semicondutores da forma mais realística possível, evitando a introdução de aproximações e valores da literatura, que podem facilmente desviar das propriedades reais da amostra.<sup>104,120</sup>

O espectro XPS das bandas de valência para os filmes puros de BiVO<sub>4</sub> e FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) seguem mostrados na Figura 65A. A partir desses espectros, define-se a distância entre a energia de Fermi ( $E_F$ ) e o máximo da banda de valência ( $E_V$ ) como o valor de interseção entre as curvas da linha de base de intensidade e extrapolação linear do pico principal da banda de valência.<sup>104,173-174</sup> O BiVO<sub>4</sub> puro, em particular, exibe o máximo da

banda de valência localizado em **1,72 eV** abaixo da energia de Fermi; a combinação desse resultado com a energia de *band gap* de **~2,55 eV** (seção 4.2.5), indica que  $E_F$  está mais próximo do mínimo da banda de condução  $E_C$ , uma vez que  $E_C - E_F = E_G + (E_V - E_F) = \mathbf{0,83 eV}$ , caracterizando-o como um semicondutor do tipo ***n***. Os óxidos bimetálicos, por outro lado, apresentam a distância  $E_F - E_V$  com valores de 0,53, 0,81 e 0,96 eV, respectivamente, para os filmes de FeCoO<sub>x</sub>, FeNiO<sub>x</sub> e FeMnO<sub>x</sub>; combinado com as energias de *band gap* desses compostos (Figura 58B), encontra-se que  $|E_F - E_V| < |E_F - E_C|$ , caracterizando-os como semicondutores do tipo ***p***.

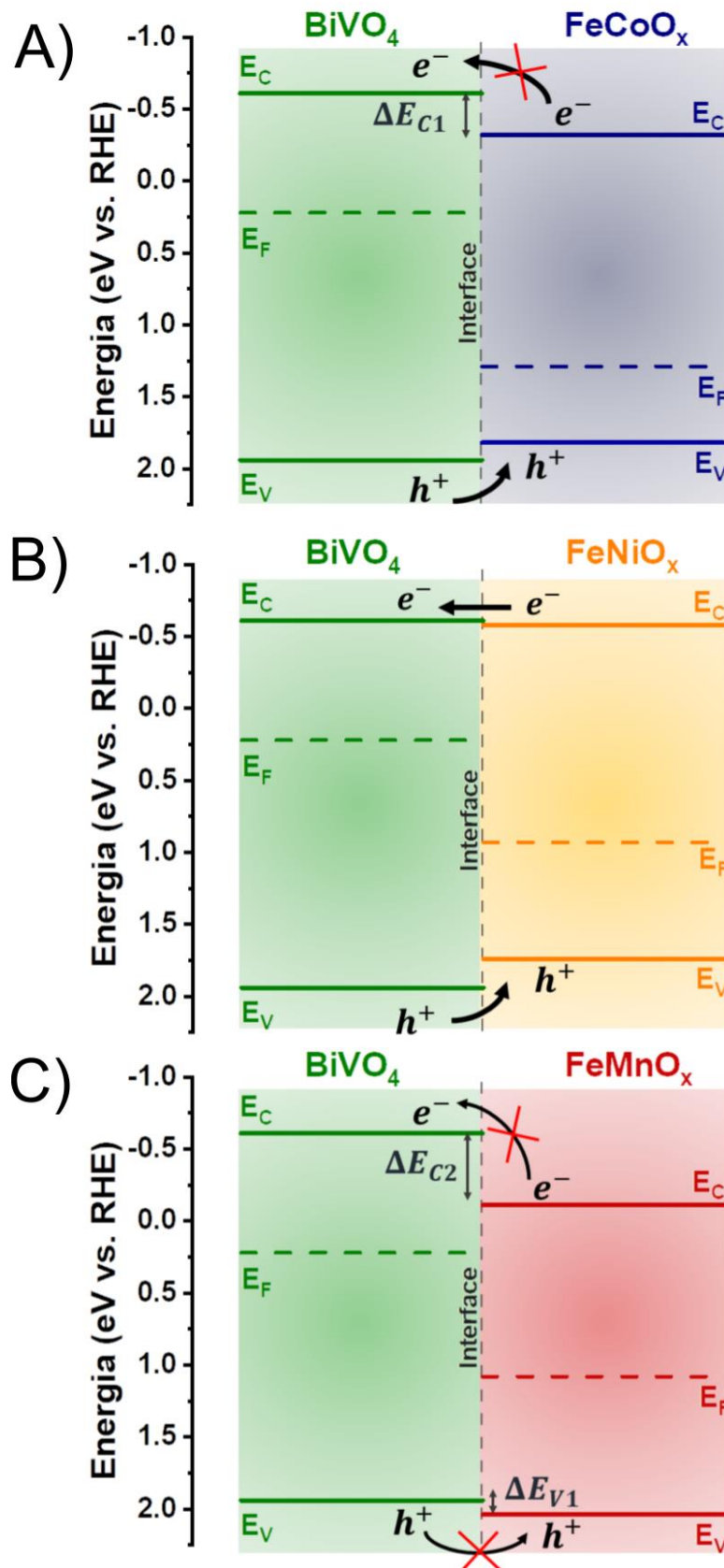
Além disso, com o intuito de estimar a posição da energia de Fermi e as concentrações de dopantes nos filmes puros de BiVO<sub>4</sub> e FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn), foram realizadas medidas de Mott-Schottky (MS) na condição de escuro e com frequência aplicada de 1 kHz, Figura 65B. A curva MS para o filme de BiVO<sub>4</sub> puro, em particular, apresenta uma reta com inclinação positiva, característica dos semicondutores do tipo ***n*** (Equação 31), resultando em um potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ) de 0,22 V vs. RHE e uma concentração de elétrons ( $N_D$ ) de aproximadamente  $\mathbf{1,12 \times 10^{19} cm^{-3}}$ . Por outro lado, todas curvas MS para os óxidos bimetálicos apresentam uma linha reta com inclinação negativa, confirmando a natureza do tipo ***p*** desses compostos e resultando em potenciais de banda plana de 1,29, 0,93 e 1,08 V vs. RHE e concentração de buracos ( $N_A$ ) de  $\mathbf{4,9 \times 10^{19}}$ ,  $\mathbf{1,2 \times 10^{21}}$  e  $\mathbf{3,7 \times 10^{21}}$  para os filmes de FeCoO<sub>x</sub>, FeNiO<sub>x</sub> e FeMnO<sub>x</sub>, respectivamente.



**Figura 65** – (A) Espectros XPS da banda de valência, (B) curvas de Mott-Schottky, (C) diagramas das bandas de energia dos semicondutores individuais para os filmes de BiVO<sub>4</sub>, FeCoO<sub>x</sub>, FeNiO<sub>x</sub> e FeMnO<sub>x</sub>.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Assim sendo, os diagramas de banda representados na Figura 65C são construídos assumindo que  $E_{FB} \approx E_F$  (excelente aproximação ao considerar semicondutores isolados) e combinando os resultados dos espectros XPS das bandas de valência medidos e energias de *band gap* obtidas a partir da espectroscopia UV-vis. Baseando-se em uma análise simplista do alinhamento dos diagramas de bandas individuais antes do contato, conforme mostrado na Figura 66, observa-se que as heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> aparentemente prejudicam a performance fotoeletroquímica, uma vez que produzem barreiras de potenciais  $\Delta E_{C1} = 29 \text{ meV}$  e  $\Delta E_{C2} = 50 \text{ meV}$  que limitam a transferência de elétrons do óxido bimetálico para a camada de BiVO<sub>4</sub> (note que a energia térmica é de  $\sim 26 \text{ meV}$ ); além disso, há uma menor barreira de potencial  $\Delta E_V = 10 \text{ meV}$  para os buracos do FeMnO<sub>x</sub> para o BiVO<sub>4</sub>. Embora o mesmo argumento não se aplique diretamente para a heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub>, não há um mecanismo de transporte óbvio para acelerar os elétrons foto gerados do FeNiO<sub>x</sub> para o BiVO<sub>4</sub> devido à proximidade de ambas as bandas de condução (fenômeno conhecido como *staggered conduction band*).<sup>175</sup> Em outras palavras, a ausência de uma heterojunção tipo II nesta análise (considerando alinhamentos estáticos de banda plana) implica heterojunções com atividade fotoeletroquímica limitada.



**Figura 66** – Alinhamento das bandas de energia das heterojunções (A)  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ , (B)  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  e (C)  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$  utilizando os diagramas de bandas antes do contato; essa estratégia é rotineiramente empregada na literatura e pode levar a interpretações enganosas.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

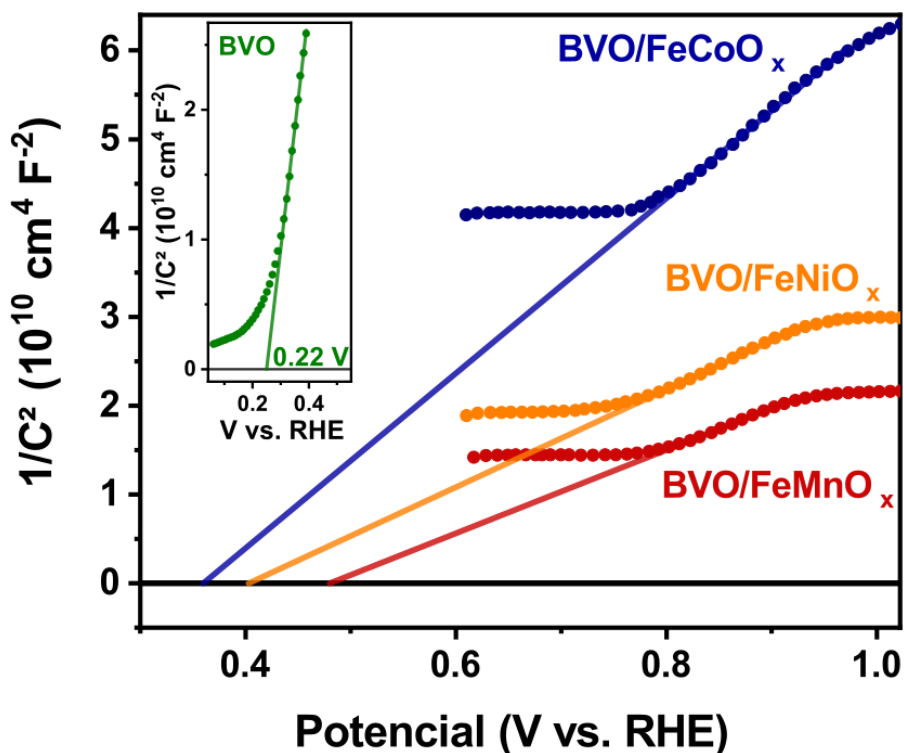


Entretanto, conforme apontado recentemente em várias publicações, os diagramas de banda das heterojunções, construídos a partir das bandas de energias dos semicondutores isolados, podem levar a interpretações enganosas, pois omitem os efeitos físicos que ocorrem na interface entre os semicondutores após o contato.<sup>104,121,175</sup> De acordo com a teoria clássica das bandas de energia, em particular, imediatamente após o contato dos semicondutores há um fluxo preferencial de elétrons da camada  $\text{FeMO}_x$  (semicondutor com  $E_F$  maior) para o  $\text{BiVO}_4$  (semicondutor com  $E_F$  menor) de tal forma a alinhar a energia de Fermi em todo o material (esse resultado implica uma densidade de corrente líquida nula na heterojunção, uma vez que a equação de corrente difusão-deriva é proporcional a  $dE_F/dx$ , onde  $x$  representa a posição).<sup>44</sup> Por conseguinte, existem duas consequências significativas após o contato entre o  $\text{BiVO}_4$  e um dos óxidos bimetálicos para a formação das heterojunções **p – n: (i)** as bandas de valência e condução do  $\text{FeMO}_x$  tendem a diminuir em energia junto com a energia de Fermi, enquanto as bandas de valência e de condução  $\text{BiVO}_4$  tendem a aumentar seguindo a respectiva energia de Fermi, e **(ii)** há o fenômeno de dobramento de bandas na interface entre os semicondutores, originando um campo elétrico interfacial que pode mediar a transferência de cargas fotoinduzidas, aumentando a separação e reduzindo a recombinação dos pares elétron-buracos. Esses argumentos exemplificam que a análise baseada em diagramas de bandas antes do contato pode levar a conclusões equivocadas e mostra a importância do desenvolvimento de ferramentas confiáveis que capturem os efeitos da interface sobre a atividade fotoeletroquímica das heterojunções. Assim sendo, os diagramas de bandas após o contato serão simulados na próxima seção, intuindo, sobretudo, justificar o desempenho fotoeletroquímico aprimorado nas reações de oxidação após a formação das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ).

#### 4.5.2 Diagramas de bandas após o equilíbrio

Os efeitos interfaciais que surgem após o contato entre diferentes semicondutores, conforme mencionado na seção 4.5.1, possuem papel fundamental no mecanismo de transporte das cargas fotoinduzidas ao longo das heterojunções. Além disso, o conhecimento da dinâmica das cargas fotoinduzidas nos fotoanodos é de crucial importância para elucidar as suas limitações, uma vez que no caso ideal os elétrons devem fluir em direção ao substrato de FTO e buracos em direção ao eletrólito para realizar as reações químicas de redução e oxidação, respectivamente. Assim sendo, com o intuito de demonstrar a formação das

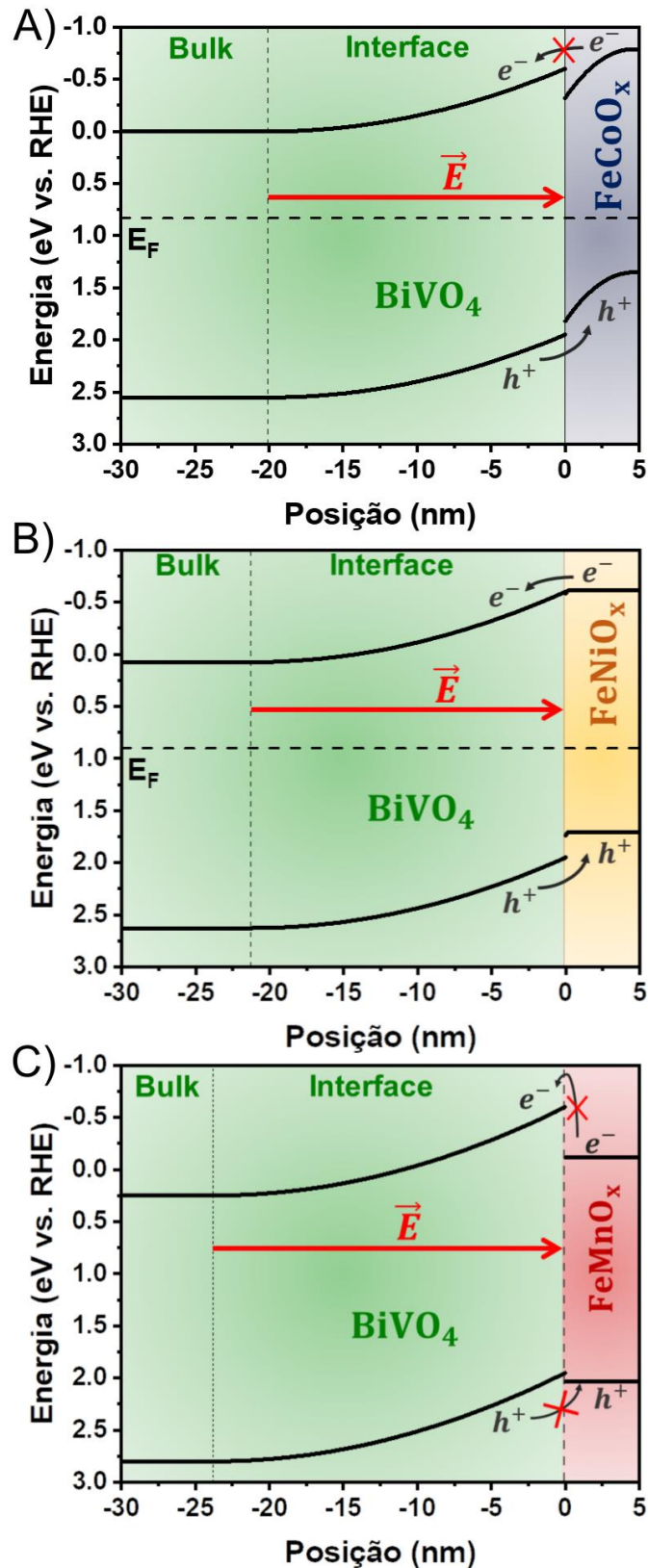
heterojunções  $p - n$  após a deposição dos óxidos bimetálicos sobre a superfície do filme de  $\text{BiVO}_4$ , realizaram-se medidas de Mott-Schottky das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ). De acordo com a Figura 67, todas as heterojunções exibem um deslocamento positivo do potencial de banda plana comparada com o  $E_{FB}$  do filme puro de  $\text{BiVO}_4$ , evidenciando que a energia de Fermi é deslocada após o contato com as camadas de  $\text{FeMO}_x$ , o que demonstra a formação inequívoca das heterojunções  $p - n$  nos filmes  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ .<sup>104,145</sup> A heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ , em particular, exibe um menor deslocamento de  $E_{FB}$  em relação ao  $\text{BiVO}_4$  puro, resultando em um potencial de banda plana de 0,33 V vs. RHE, o que é consistente com a Figura 65C, uma vez que a distância entre as energias de Fermi do  $\text{FeCoO}_x$  e  $\text{BiVO}_4$  puros é menor do que as outras combinações  $p - n$ . Além disso, a menor concentração de portadores de carga majoritários ( $N_A$ ) do  $\text{FeCoO}_x$  em relação a outros óxidos bimetálicos (duas ordens de magnitude a menos) é diretamente responsável pelos maiores valores de  $1/C^2$  observados na Figura 67. Analogamente, as heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$  seguem a mesma tendência, com valores de banda plana de 0,37 eV e 0,45 V vs. RHE, representando os maiores deslocamentos da energia de Fermi para atingir o equilíbrio em todo o material devido a distâncias mais significativas entre as energias de Fermi individuais. Notavelmente, as concentrações de elétrons ( $N_D$ ) nas heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  - determinadas a partir das inclinações das retas mostradas na Figura 67 - estão em torno de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  para todos os filmes, indicando que não há aumento aparente em  $N_D$  do filme de  $\text{BiVO}_4$  puro após a formação das heterojunções  $p - n$ , o que provavelmente se deve à espessura ultrafina das camadas de óxido bimetálico depositadas na superfície do filme de  $\text{BiVO}_4$ . Vale ressaltar que os potenciais de banda plana das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  deixam de ser uma boa aproximação da energia de Fermi desses compostos, uma vez que há diversas simplificações na equação de Mott-Schottky que não descrevem corretamente as propriedades dos filmes heteroestruturados.<sup>176</sup>



**Figura 67** – Curvas de Mott-Schottky para as heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn), evidenciando que os potenciais de banda planam são deslocados para energias mais positivas em decorrência da formação das heterojunções *p* – *n*.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Por conseguinte, de acordo com a teoria clássica das bandas de energia, a formação de heterojunções *p* – *n* promove a origem do dobramento das bandas de energia e um consequente campo elétrico interfacial, que pode ser explorado para melhorar a performance fotoeletroquímica dos fotoanodos. Nesse contexto, a Figura 68 representa o alinhamento dos diagramas de bandas após o contato dos semicondutores BiVO<sub>4</sub> e FeMO<sub>x</sub>, utilizando o modelo clássico de *band bending* apresentado na seção 3.5.1; o fenômeno de dobramento de bandas, comum a todos os filmes heteroestruturados, provém da solução da equação de Poisson unidimensional das heterojunções abruptas, com as condições de contorno adequadas (incluindo a hipótese que as bandas de valência e condução são fixadas na interface) e assumindo que os valores de  $\Delta E_C$  e  $\Delta E_V$  são invariantes após o contato (isto é, as afinidades eletrônicas e valores de *band gaps* são constantes no presente modelo). Desse resultado, observa-se claramente (i) a formação de um campo elétrico interfacial e (ii) o deslocamento das bandas de energia dos semicondutores, resultando no alinhamento da energia de Fermi em todo o material. A Tabela 9 mostra os valores das quedas de energia, comprimentos de depleção e posições da energia de Fermi no equilíbrio (calculadas a partir de  $E_{F,eq} = E_{F1} + V_1 = E_{F2} - V_2$ , conforme as definições da seção 3.5.1).



**Figura 68** – Diagramas das bandas de energia das heterojunções (A) BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub>, (B) BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> e (C) BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> obtidos na condição de equilíbrio através do modelo clássico da teoria de bandas. Note que as bandas de energia do BiVO<sub>4</sub> sofrem um dobramento de bandas após o contato com os óxidos bimetálicos, puxando-as para energias mais positivas; além disso, o dobramento de bandas é caracterizado por um campo elétrico interfacial que aponta do BiVO<sub>4</sub> para o FeMO<sub>x</sub>. As setas destacadas em vermelho representam processos desfavoráveis termodinamicamente.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Tabela 9 - Valores das quedas de energia suportadas na camada  $n$  ( $\Psi_1 = qV_1$ ) e  $p$  ( $\Psi_2 = qV_2$ ), respectivos comprimentos de depleção ( $W_1$  e  $W_2$ ) e energias de Fermi das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co, Ni, Mn}$ ) representadas na Figura 68.

Heterojunção	$\Psi_1$ (eV)	$\Psi_2$ (eV)	$W_1$ (nm)	$W_2$ (nm)	$E_F$ (eV)
$\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$	0,60	0,47	20,12	4,60	0,83
$\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$	0,68	0,03	21,30	0,20	0,90
$\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$	0,85	0,01	23,91	0,06	1,07

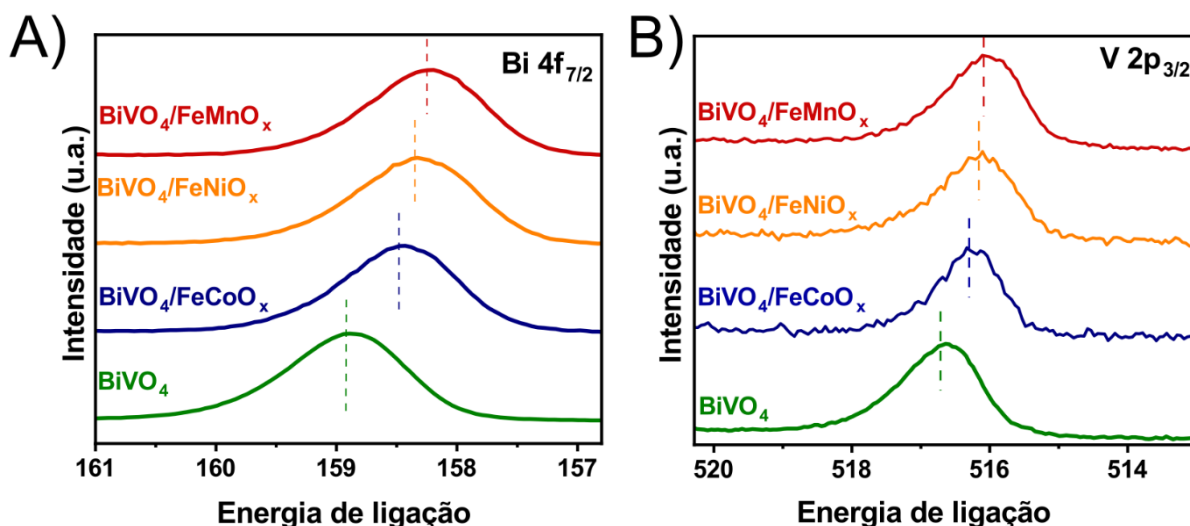
Fonte: Elaborada pela autora.

É essencial notar que os diagramas de bandas da Figura 68 foram construídos sob a condição de equilíbrio (ou seja, sem luz ou potencial aplicado externo), implicando que nenhuma corrente flui através das heterojunções. Contudo, quando o fotoanodo é imerso em uma solução aquosa e submetido à iluminação AM 1,5G, o nível de Fermi da heterojunção é convenientemente dividido em quase-níveis de Fermi<sup>116</sup>, cujo campo elétrico interfacial acelera prontamente as cargas fotogeradas para participar de reações químicas. De acordo com a Tabela 9, as quedas de energia e comprimentos de depleção da camada de  $\text{BiVO}_4$  para as heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  são muito próximas, indicando que a formação dessas heteroestruturas  $p - n$  melhoram o desempenho fotoeletroquímico de forma similar, devido a origem de um campo elétrico interfacial de intensidade semelhante (Equação 38) e apontando na direção ideal para acelerar as cargas fotogeradas, o que é consistente com os resultados fotoeletroquímicos apresentados na seção 4.4.3. Por outro lado, a heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$  apresenta valores de comprimento de depleção e queda de energia da camada de  $\text{BiVO}_4$  significativamente maiores, mostrando a formação de um campo elétrico interfacial mais intenso que pode efetivamente diminuir o potencial de *onset* e aumentar a densidade de fotocorrente nas medidas fotoeletroquímicas, corroborando também com os resultados da seção 4.4.3.

Todavia, devido a fixação das energias do mínimo de condução e máximo de valência na interface da heterojunção, observa-se que as barreiras de potencial para os portadores de cargas (presente na análise da Figura 66) prevalecem no modelo clássico de *band bending*, isto é, as descontinuidades  $\Delta E_V$  e  $\Delta E_C$  são invariantes no modelo e impossibilitam confirmar a performance fotoeletroquímica superior das heterojunções (note a presença de setas representando processos termodinamicamente desfavoráveis na Figura 68). Vale ressaltar que os fotoanodos sofrem o efeito de *band flattening* sob potencial aplicado e iluminação AM 1.5G, diminuindo consideravelmente o dobramento das bandas<sup>104,175</sup>; nesse caso os diagramas da Figura 68 recaem naqueles apresentados na Figura 66 para alto valor do potencial aplicado, indicando que as barreiras de potencial interfaciais impossibilitam a transferência dos elétrons

do  $\text{FeMnO}_x$  para o  $\text{BiVO}_4$ , contradizendo a performance fotoeletroquímica desse fotoanodo particular (conclusões similares valem para os outros fotoanodos). Esse resultado, portanto, sugere que o modelo clássico de *band bending* não descreve corretamente os efeitos interfaciais que ocorrem na interface da heterojunção, motivando o uso do método de Kraut para determinação direta do alinhamento de bandas interfacial das heterojunções, conforme discutido abaixo.

O método de Kraut, abordado na seção 3.5.2, consiste na determinação do deslocamento relativo das energias de ligação dos níveis de núcleo (e dos valores do máximo da banda de valência) entre os filmes semicondutores individuais e as correspondentes heterojunções. A Figura 69A, em particular, exhibe os espectros de alta resolução do  $\text{Bi } 4f_{7/2}$  para o filme de  $\text{BiVO}_4$  e para as heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ . Por conseguinte, esse resultado mostra que a deposição dos óxidos bimetálicos provoca um decréscimo relativo da energia de ligação dos níveis de núcleo do  $\text{BiVO}_4$ , o que é uma assinatura característica do efeito de dobramento das bandas (*upward band bending*).<sup>125,177</sup> A Tabela 10 exhibe todos os valores das energias de ligação dos níveis de núcleo dos filmes analisados, mostrando que as energias de ligação do  $\text{Bi } 4f_{3/2}$  sofrem um decréscimo de 0,44, 0,57 e 0,67 eV, respectivamente, comparando o filme puro de  $\text{BiVO}_4$  e as heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ . Uma vez que os desvios relativos para o  $\text{V } 2p_{3/2}$ , representados na Figura 69B, produzem resultados muito semelhantes, esses valores podem ser interpretados como a queda de potencial  $qV_1$  suportada na camada do  $\text{BiVO}_4$  durante a formação dessas heterojunções *p – n*.<sup>177</sup>



**Figura 69** – Espectros de alta resolução (A) Bi 4f<sub>7/2</sub> e (B) V 2p<sub>3/2</sub> para os filmes de BiVO<sub>4</sub>, BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub>, BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub>.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Tabela 10 - Energias de ligação dos níveis de núcleo Co 2p<sub>3/2</sub>, Ni 2p<sub>3/2</sub>, Bi 4f<sub>7/2</sub> e V 2p<sub>3/2</sub> para os filmes de BiVO<sub>4</sub>, FeMO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) e valores do máximo da banda de valência correspondente. Todas as energias são dadas em eV.

Filme	E(Co2p)	E(Ni2p)	E(Mn2p)	E(Bi 4f)	E(V2p)	E <sub>V</sub>
BiVO <sub>4</sub>				158.92	516.72	1.72
FeCoO <sub>x</sub>	780.53					0.53
FeNiO <sub>x</sub>		855.78				0.81
FeMnO <sub>x</sub>			642.37			0.96
BVO/FeCoO <sub>x</sub>	780.34			158.48	516.30	
BVO/FeNiO <sub>x</sub>		855.60		158.35	516.16	
BVO/FeMnO <sub>x</sub>			641.78	158.25	516.09	

**Fonte:** Elaborada pela autora.

A obtenção do potencial interfacial suportado nas camadas semicondutoras através da técnica e XPS é de extrema utilidade e importância, uma vez que o modelo clássico de *band bending* realiza esses cálculos através dos valores de constante dielétrica (tipicamente emprestadas da literatura) e das concentrações de portadores majoritários (obtidos a partir de Mott-Schottky, equação 31); contudo, as curvas de MS tipicamente dependem da frequência aplicada, fornecendo precisamente apenas a ordem de grandeza de  $N_D$  e  $N_A$ ). A partir dos diagramas de bandas dos semicondutores individuais e do valor de  $V_1$ , pode-se obter a queda de potencial suportada na camada *p* diretamente, através a equação:  $qV_{bi} = \Delta E_F = q(V_1 + V_2)$ . Além disso, os comprimentos da camada de depleção podem ser estimados a partir da

Equação 40. A Tabela 11 sumariza esses resultados mais precisos dos valores das quedas de energia e comprimentos de depleção das heterojunções baseadas em  $\text{BiVO}_4$ . A comparação entre as Tabelas 9 e 11 sugere que o modelo clássico de *band bending* fornece uma boa aproximação das intensidades dos campos elétricos interfaciais; nós atribuímos esse resultado ao emprego da técnica de pulverização catódica, apta a depositar camadas ultrafinas com excelente contato interfacial com o  $\text{BiVO}_4$ , satisfazendo as condições de uma heterojunção  $n - p$  abrupta, utilizada no modelo supracitado.

Tabela 11 - Valores das quedas de energia suportadas na camada  $n$  ( $\Psi_1 = qV_1$ ) e  $p$  ( $\Psi_2 = qV_2$ ) e respectivos comprimentos de depleção ( $W_1$  e  $W_2$ ), calculados mais precisamente a partir da técnica de XPS (e com aproximações do modelo clássico de *band bending*), das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co, Ni, Mn}$ ).

Heterojunção	$\Psi_1$ (eV)	$\Psi_2$ (eV)	$W_1$ (nm)	$W_2$ (nm)
$\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$	0,44	0,63	17,18	5,33
$\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$	0,57	0,14	19,55	0,41
$\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$	0,67	0,19	21,20	0,32

Fonte: Elaborada pela autora.

Retornando ao modelo de Kraut, a Figura 70 mostra os espectros XPS de alta resolução para o Co  $2p_{3/2}$ , Ni  $2p_{3/2}$  e Mn  $2p_{3/2}$  referente aos filmes de  $\text{FeMO}_x$  puros e as subsequentes heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ . A escolha por esses níveis de núcleo se deve a análise de XPS realizada nas seções 4.3.1 e 4.4.2, onde as componentes de cada um desses picos foram adequadamente deconvoluídas (além disso, vale ressaltar a dificuldade de deconvoluir o espectro XPS do Fe  $2p$ , devido a presença do efeito Koster-Kronig). Assim sendo, a sondagem do desvio relativo entre as energias de ligação dos níveis de núcleo correspondente foi realizada a partir do deslocamento da componente mais intensa de cada pico XPS apresentado nas Figuras 59D,E,F e 62D,E,F (conforme indicado na Figura 70), resultando nos valores mostrados na Tabela 10. Aplicando a equação de Kraut (Equação 44) para as heterojunções, obtém-se:

(i) Heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ :

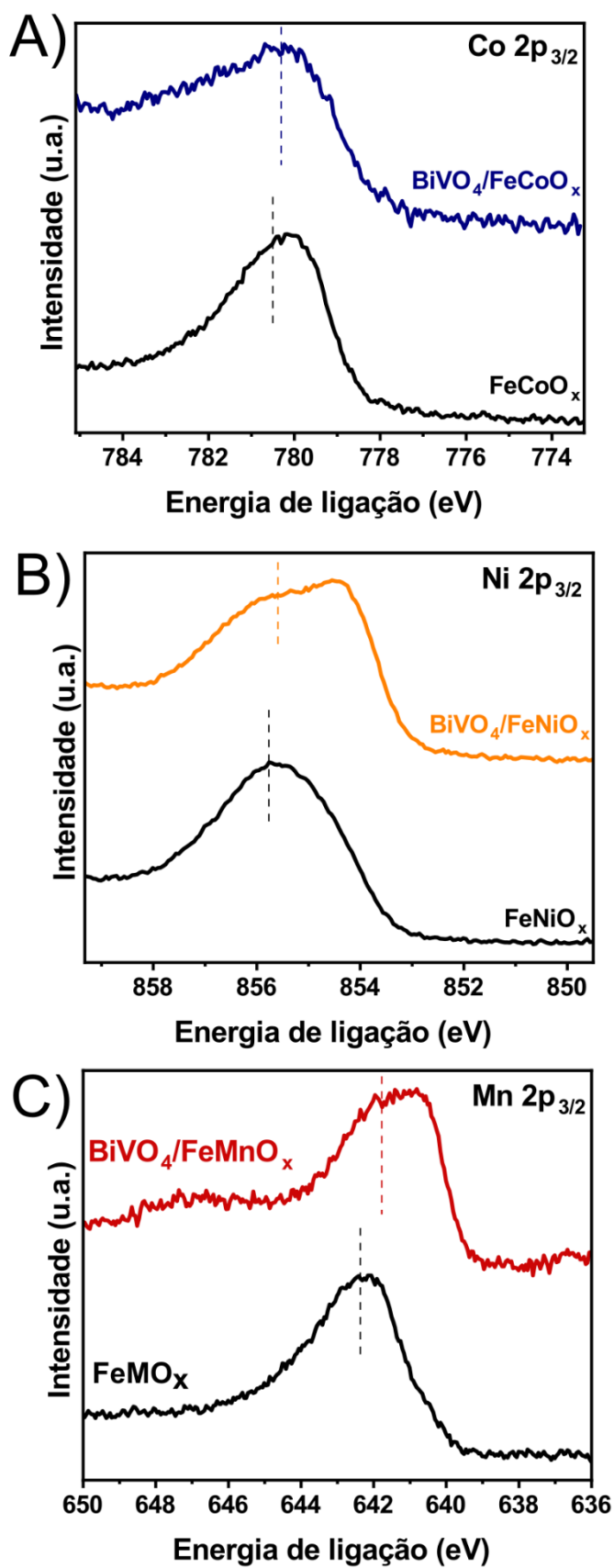
$$\Delta E_V = \left( E_{\text{Co}2p_{3/2}} - E_V \right)_{\text{FeCoO}_x} - \left( E_{\text{Bi}4f_{7/2}} - E_V \right)_{\text{BiVO}_4} + \left( E_{\text{Bi}4f_{7/2}} - E_{\text{Co}2p_{3/2}} \right)_{\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x} =$$

$$= (780,53 - 0,53) - (158,92 - 1,72) + (158,48 - 780,34) = 0,94 \text{ eV}$$

$$\Delta E_C = \Delta E_V + \left( E_G^{\text{FeCoO}_x} - E_G^{\text{BiVO}_4} \right) = 0,94 + (2,14 - 2,55) = 0,53$$

(ii) Heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ :





**Figura 70** - Espectros XPS de alta resolução (A) Co 2p<sub>3/2</sub>, (B) Ni 2p<sub>3/2</sub> e (B) Mn 2p<sub>3/2</sub> para os filmes de FeMO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) correspondentes.

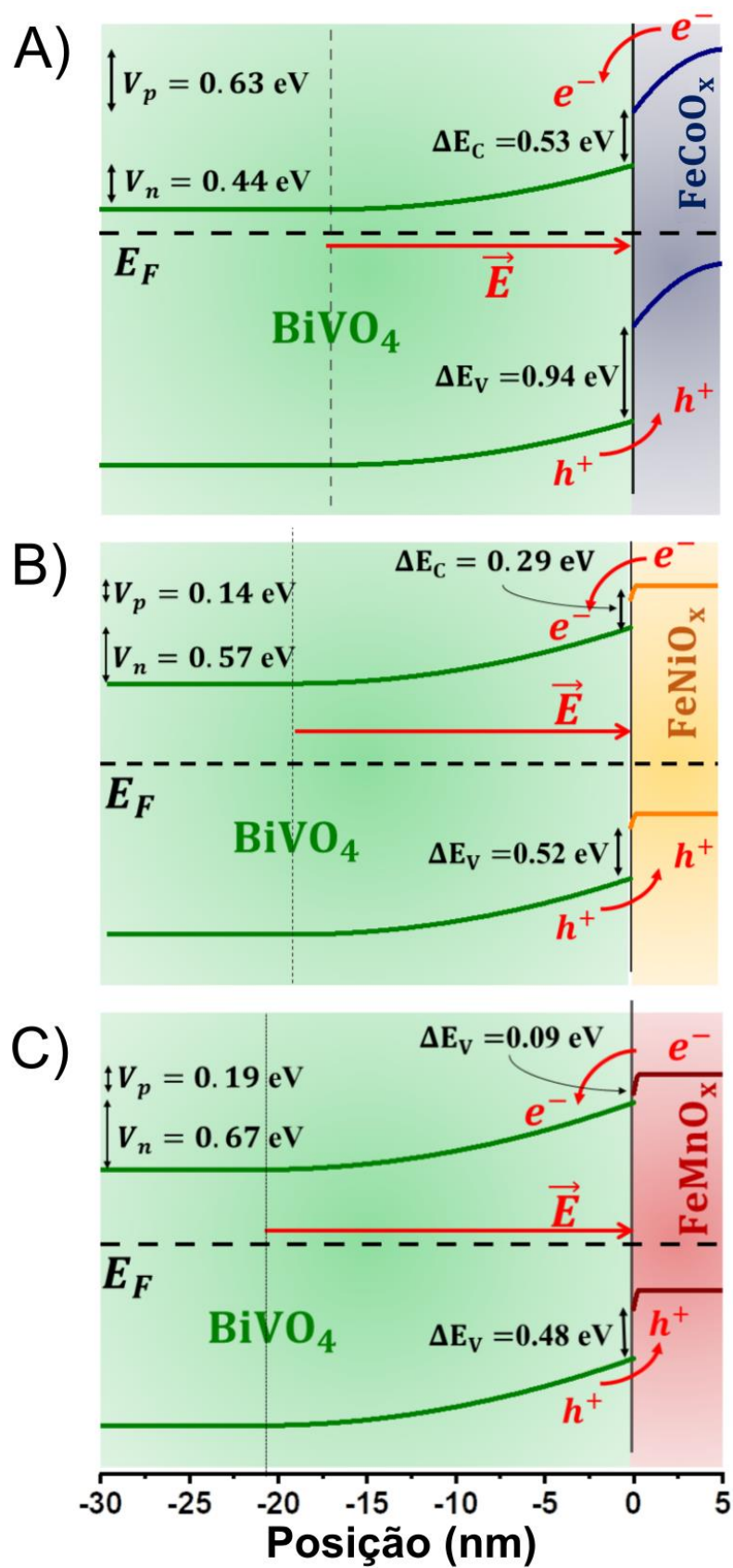
**Fonte:** Elaborada pela autora.

$$\begin{aligned}\Delta E_V &= \left( E_{Ni2p_{3/2}} - E_V \right)_{FeNiO_x} - \left( E_{Bi4f_{7/2}} - E_V \right)_{BiVO_4} + \left( E_{Bi4f_{7/2}} - E_{Ni2p_{3/2}} \right)_{BiVO_4/FeNiO_x} = \\ &= (855,78 - 0,81) - (158,92 - 1,72) + (158,35 - 855,60) = 0,52 \text{ eV} \\ \Delta E_C &= \Delta E_V + (E_G^{FeCo} - E_G^{BVO}) = 0,52 + (2,32 - 2,55) = 0,29\end{aligned}$$

**(ii) Heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub>:**

$$\begin{aligned}\Delta E_V &= \left( E_{Mn2p_{3/2}} - E_V \right)_{FeMn} - \left( E_{Bi4f_{7/2}} - E_V \right)_{BVO} + \left( E_{Bi4f_{7/2}} - E_{Mn2p_{3/2}} \right)_J \\ &= (642,17 - 0,96) - (158,92 - 1,72) + (158,25 - 641,78) = 0,48 \\ \Delta E_C &= \Delta E_V + (E_G^{FeCo} - E_G^{BVO}) = 0,48 + (2,15 - 2,55) = 0,09\end{aligned}$$

Por conseguinte, a Figura 71 representa o alinhamento interfacial das bandas de energias das heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn), contemplando as diferenças  $\Delta E_C$  e  $\Delta E_V$  calculadas pelo método de Kraut e as quedas de potenciais  $V_1$  e  $V_2$ , determinadas a partir da combinação de XPS e modelo clássico de *band bending*. Uma vez que os valores de  $\Delta E_V$  e  $\Delta E_C$  são todos positivos, observam-se a formação de heterojunções do tipo *II* nas interfaces BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn). Conforme apresentado na introdução, essa configuração é ideal para aumentar a performance fotoeletroquímica dos fotoanodos, uma vez que os buracos fotogerados na camada de BiVO<sub>4</sub> são prontamente transportados para a camada de FeMO<sub>x</sub> e os elétrons correspondentes fazem o caminho inverso. Além disso, a formação da heterojunção *p-n* induz um campo elétrico interfacial, que auxilia no transporte e separação das cargas fotogeradas no fotoanodo; precisamente, a heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> apresenta um campo elétrico interfacial mais intenso (averiguado tanto pelo modelo de *band bending* quanto pela combinação XPS – *modelo de band bending*) que as outras heterojunções, resultando em uma performance fotoeletroquímica superior. Além disso, vale ressaltar que o método de Kraut fornece um diagrama de bandas relativo a partir dos valores de  $\Delta E_C$  e  $\Delta E_V$ , sem menção direta a uma escala de energia; por consequência, os valores da energia de Fermi representados na Figura 71 são apenas ilustrativos (muito embora, devido a maior concentração de portadores majoritários nos óxidos bimetálicos Fe-Ni e Fe-Mn em comparação com o BiVO<sub>4</sub>, isto é,  $N_A \gg N_D$ , o nível de Fermi da heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> deve ser muito próximo da energia de Fermi dos filmes FeNiO<sub>x</sub> e FeMnO<sub>x</sub> correspondentes).



**Figura 71** - Alinhamento interfacial das bandas de energia das heterojunções (A) BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub>, (B) BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> e (C) BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> obtidos através do método de Kraut combinado com o modelo de *band bending* clássico.

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Em suma, os diagramas de bandas dos semicondutores após o equilíbrio (sem potencial aplicado e sem iluminação externa) mostram que a deposição de camadas ultrafinas de  $\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) podem induzir dobramentos significativamente das bandas do  $\text{BiVO}_4$ , indicando que além de atuarem como cocatalisadores eficientes - reduzindo o sobrepotencial para as reações químicas de interesse (isto é, produzindo menores potenciais de *onset* e maiores densidades de fotocorrente) - eles também promovem maior separação e transporte de cargas espaciais devido à formação de um das heterojunções  $p - n$  uma vez depositadas na superfície do  $\text{BiVO}_4$ . Além disso, nessa tese foi demonstrado que o alinhamento dos diagramas de bandas dos semicondutores antes do equilíbrio produz resultados enganosos, contradizendo a performance fotoeletroquímica avaliada dos fotoanodos. Outrossim, o método clássico de *band bending* (embora provendo corretamente a intensidade do campo elétrico interfacial) sugere a formação de barreiras de potenciais para o transporte de elétrons e buracos nas heterojunções, contrariando as medidas de densidade de corrente. A combinação do método de Kraut (provendo os valores de  $\Delta E_C$  na interface das heterojunções) combinado com o modelo clássico de *band bending* e XPS, por outro lado, demonstra a formação de heterojunções do tipo II na interface  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  e a presença de um campo elétrico interfacial que acelera as cargas fotogeradas na direção ideal para as aplicações fotoeletroquímicas; esse modelo, portanto, justifica as maiores densidades de corrente e estabilidade obtidas para os filmes heteroestruturados, sugerindo o emprego do  $\text{FeMnO}_x$  como um cocatalisador promissor para aplicações em dispositivos de conversão luz solar – combustível químico.

## 5 CONCLUSÕES

O trabalho realizado nessa tese de doutorado compreendeu o desenvolvimento e investigação das propriedades fotoeletroquímicas, eletrônicas e alinhamento interfacial de bandas das heterojunções baseadas em óxidos multinários n-BiVO<sub>4</sub>/p-FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn). Muitos dos esforços atuais na área de fotoeletroquímica, conforme discutido na seção 2.3, têm sido direcionados no desenvolvimento de fotoanodos eficientes na reação de oxidação da água; a busca por esses materiais é motivada para aplicações em células Tandem, objetivando a conversão direta da luz solar em H<sub>2</sub> verde sem a aplicação de potenciais externos. Nesse contexto, a técnica de pulverização catódica emerge como uma rota de deposição física de filmes finos muito promissora para o desenvolvimento de fotoanodos em larga escala. Por conseguinte, desenvolveu-se nessa tese uma metodologia de deposição de fotoanodos heteroestruturados a partir da técnica de pulverização catódica, empregando alvos cerâmicos preparados via reação do estado sólido. O BiVO<sub>4</sub>, em particular, é um dos fotoanodos mais promissores para a oxidação da água, possuindo alta eficiência e estabilidade; contudo, devido a lenta cinética de oxidação água e alta recombinação interfacial dos portadores de carga, torna-se fundamental realizar a modificação superficial desse composto. Recentemente, óxidos amorfos bimetálicos (compostos por metais de transição abundantes na crosta terrestre) têm sido amplamente empregados para suprimir a recombinação interfacial de cargas e acelerar a cinética de oxidação da água em fotoanodos. Assim sendo, nessa tese foi realizada a modificação superficial dos fotoanodos de BiVO<sub>4</sub> com os óxidos bimetálicos amorfos FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni e Mn), que além de propiciarem o efeito cocatalisador, também promovem a formação de heterojunções *p* – *n* locais com a superfície do BiVO<sub>4</sub>. A seguir serão apresentadas as conclusões finais referentes as três etapas principais em que a tese foi organizada, incluindo a (i) deposição dos filmes de BiVO<sub>4</sub>, o (ii) desenvolvimento das heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> e (iii) a investigação do alinhamento interfacial e propriedades de transporte de cargas das heterojunções correspondentes.

### • Deposição dos filmes de BiVO<sub>4</sub>

Uma vez obtido os alvos cerâmicos de BiVO<sub>4</sub>, preparados a partir da reação do estado sólido (seção 3.1), foram realizadas as deposições dos filmes de BiVO<sub>4</sub> sobre o substrato de FTO através da técnica de pulverização catódica. Esses fotoanodos foram otimizados avaliando-se a performance fotoeletroquímica resultante em função do tempo de deposição,

temperatura e tempo de tratamento térmico. O filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado com 8 minutos e tratado termicamente a  $400^\circ\text{C}/1\text{h}$  alcançou a maior densidade de fotocorrente ( $+1,24\text{ mA}/\text{cm}^2$  em  $+1,23 V_{RHE}$ ) e menor valor da resistência de transferência de cargas no estudo de otimização. Esse filme particular apresenta uma espessura de  $\sim 80\text{ nm}$  e morfologia constituída por partículas uniformes de tamanho médio entre 30 e 50 nm, cobrindo densamente o substrato de FTO; além disso, a fase cristalina monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  foi confirmada a partir de difração de raios-X e espectroscopia Raman. Outrossim, a espectroscopia XPS revelou a presença dos estados de oxidação  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{V}^{5+}$  presentes na estrutura do filme de  $\text{BiVO}_4$ , confirmando a sua formação estequiométrica, e evidencia a presença de defeitos estruturais, representados pela defasagem  $\text{V}/\text{Bi} < 1$  e alta concentração relativa de espécies deficientes de oxigênio. Complementarmente, a espectroscopia UV-vis revela um *band gap* óptico de  $\sim 2,55\text{ eV}$  para o filme de  $\text{BiVO}_4$  otimizado e fornece mais evidências a respeito da formação de defeitos estruturais na região da banda proibida, correspondendo a uma cauda de absorção observada após o comprimento de onda do limiar de absorção.

Por fim, as caracterizações fotoeletroquímicas adicionais mostram que o fotoanodo de  $\text{BiVO}_4$  otimizado possui baixos valores de IPCE (8,5% em 400 nm) e de eficiência da separação e injeção de cargas ( $\sim 22,9$  e  $32,1\%$  em  $+1,23 V_{RHE}$  respectivamente). Além disso, esse fotoanodo apresenta uma forte instabilidade química no eletrólito  $0,1\text{M mol. L}^{-1}$  PBS +  $0,25\text{ mol. L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , cuja densidade de fotocorrente sofre um decréscimo de 60% após um período de 10 horas sob potencial aplicado de  $1,23 V_{RHE}$ .

- **Desenvolvimento das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$**

As deposições das ligas bimetálicas Fe-Co (20:80 wt%), Fe-Ni (50:50 wt%) e Fe-Mn (50:50 wt%) sobre a superfície do filme de  $\text{BiVO}_4$  foram realizadas a partir da técnica de pulverização catódica, resultando na formação das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ). Esses fotoanodos foram otimizados calculando-se as densidades de fotocorrente resultantes em frente ao tempo de deposição das ligas bimetálicas. As heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$  otimizadas foram obtidas após 30, 30 e 60 segundos, respectivamente. A espectroscopia de XPS foi utilizada para confirmar a presença das camadas amorfas e ultrafinas dos óxidos bimetálicos sobre a superfície do  $\text{BiVO}_4$ . Em particular, essa técnica mostra a presença dos estados de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  para o

BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Ni<sup>2+</sup> para o BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> e Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Mn<sup>3+</sup> para o BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub>, indicando a presença inequívoca dos óxidos bimetálicos depositados. As heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> apresentam propriedades fotoeletroquímicas semelhantes, produzindo potenciais de *onset* em ~0,35 V e densidade de fotocorrente de 1,79 e 1,84 mA/cm<sup>2</sup> no potencial de oxidação da água, respectivamente. A heterojunção FeMnO<sub>x</sub>, por outro lado, exibe propriedades fotoeletroquímicas superiores, produzindo um potencial de *onset* de 0,33 V *V<sub>RHE</sub>* e uma densidade de fotocorrente de 1,99 mA/cm<sup>2</sup> em +1,23 *V<sub>RHE</sub>*. Além disso, as análises de UV-vis e IPCE mostram que a formação das heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> conferem propriedades ópticas superiores ao filme de BiVO<sub>4</sub> puro, resultando em valores de IPCE maiores para todos os comprimentos de onda (embora muito menores que aqueles reportados para fotoanodos estados-da-arte de BiVO<sub>4</sub>) e um desvio para o vermelho do limiar da banda de absorção. Outrossim, a combinação dos cálculos da eficiência de separação ( $\eta_{sep}$ ) e da resistência de transferência de cargas ( $R_{CT}$ ) revelam que a heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> apresenta a maior habilidade de separação e transporte de buracos fotogerados da superfície do semicondutor para o eletrólito, o que sugere a existência de um campo elétrico interfacial mais intenso (para esse filme) que justifica os menores valores de  $R_{CT}$  (~430  $\Omega$ ) e maiores valores de  $\eta_{sep}$  (~47,7 %). Por fim, as medidas de cronoamperometria revelam que as heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn) exibem estabilidade fotoeletroquímica muito superior em relação ao filme de BiVO<sub>4</sub> puro, cujo decréscimo percentual da densidade de fotocorrente inicial em 5 horas foi de ~ 51,5%, 14,12%, 16,9% e 10,3%, para os filmes de BiVO<sub>4</sub>, BiVO<sub>4</sub>/FeCoO<sub>x</sub>, BiVO<sub>4</sub>/FeNiO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub>, respectivamente. Esse último resultado demonstra que os óxidos bimetálicos FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn), com destaque para o FeMnO<sub>x</sub>, são muito promissores para amenizar a fotocorrosão dos fotoanodos multinários tipicamente empregados em células fotoeletroquímicas.

- **Investigação do alinhamento interfacial e propriedades de transporte de cargas das heterojunções BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub>**

O alinhamento interfacial das bandas de energia da heterojunção BiVO<sub>4</sub>/FeMO<sub>x</sub> (M = Co, Ni, Mn), sob condição de equilíbrio, foi investigada a partir de três métodos: (i) alinhamento das bandas de energia dos semicondutores individuais, (ii) aplicação do modelo

de *band bending* utilizando informação dos filmes individuais e (iii) combinação dos modelos de *band bending*, método de Kraut e determinação de  $qV_1$  via XPS, utilizando informação dos filmes heteroestruturados.

Em relação ao primeiro método, empregou-se uma abordagem totalmente experimental para construir os diagramas de bandas dos semicondutores individuais. Combinando as análises de XPS, Mott-Mchottky e UV-vis, resulta que  $E_C = -0,61 \text{ eV}$  e  $E_V = 1,94 \text{ eV}$  para o  $\text{BiVO}_4$ ,  $E_C = -0,32 \text{ eV}$  e  $E_V = 1,82 \text{ eV}$  para o  $\text{FeCoO}_x$ ,  $E_C = -0,58 \text{ eV}$  e  $E_V = 1,74 \text{ eV}$  para o  $\text{FeNiO}_x$  e  $E_C = -0,11 \text{ eV}$  e  $E_V = 2,04 \text{ eV}$  para o  $\text{FeMnO}_x$  (todas as energias referenciadas em eV vs. RHE). O alinhamento direto desses diagramas de energia, conforme rotineiramente empregado na literatura, mostra a presença de barreiras de potencial significativas para o transporte de elétrons fotogerados do  $\text{FeCoO}_x$  e  $\text{FeMnO}_x$  para o  $\text{BiVO}_4$ , teoricamente limitando a performance fotoeletroquímica desses fotoanodos. A heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$ , embora não apresentando barreiras interfaciais, carece de um mecanismo de aceleração para os portadores de carga devido a proximidade das bandas de condução dos semicondutores individuais. Vale ressaltar que esse modelo não considera o alinhamento da energia de Fermi após o contato, contrariando uma consequência direta da neutralidade de cargas na heterojunção em equilíbrio e ignora os efeitos de interface que ocorrem durante a formação da heterojunção. Assim sendo, o alinhamento dos diagramas de energia individuais apenas representa a situação inicial do transporte de cargas, não podendo ser utilizado para justificar o desempenho fotoeletroquímico dos fotoanodos  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ).

Portanto, o modelo clássico de *band bending* foi empregado para capturar os efeitos de interface nas heterojunções *n-p*  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$ , utilizando somente informações dos filmes individuais. Os resultados mostram o alinhamento da energia de Fermi e a formação da camada de depleção (caracterizado por um campo elétrico interfacial que aponta do  $\text{BiVO}_4$  para o  $\text{FeMO}_x$ ) para todas as heterojunções. A heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ , em particular, exibe o campo elétrico interfacial de maior intensidade e prolongação espacial, o que sugere uma performance fotoeletroquímica superior comparada as outras heterojunções. Contudo, o modelo clássico de *band bending* emprega a hipótese que as afinidades eletrônicas (e, portanto,  $\Delta E_C$  e  $\Delta E_V$ ) são constantes após a formação das heterojunções; ademais, é assumido que as bandas de energia são fixas na interface. Por conseguinte, os diagramas de bandas das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  calculados a partir do modelo de *band bending* também sugerem a formação de barreiras de potencial que prejudicam a performance fotoeletroquímica das heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ . Esses resultados



mostram que somente as informações dos filmes individuais não são aptas a capturar os efeitos de interface nessas heterojunções.

Em face a essas dificuldades, desenvolveu-se uma metodologia baseada no método de Kraut, determinação de  $qV_1$  por XPS e modelo clássico de *band bending*. O método de Kraut, em particular, foi utilizado para a determinação direta de  $\Delta E_V$  através da análise dos desvios relativos de níveis de núcleo e banda de valência para os filmes individuais e heteroestruturados; dessa análise, encontrou-se que  $\Delta E_V = 0,94 \text{ eV}, 0,52 \text{ eV}$  e  $0,48 \text{ eV}$ , respectivamente, para os filmes  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ . A determinação de  $qV_1$  foi realizada a partir da análise dos níveis de núcleo Bi 4f e V 2p do  $\text{BiVO}_4$  antes e após a deposição dos óxidos bimetálicos. Em virtude dos deslocamentos semelhantes de ambos níveis de núcleo para energia menores, conclui-se que os desvios são causados por um dobramento das bandas, induzido por uma queda de potencial suportada na camada do  $\text{BiVO}_4$  devido a formação da heterojunção *p-n*; assumindo que os deslocamentos de energia forneçam  $qV_1$ , resulta que  $qV_1 = 0,44 \text{ eV}, 0,57 \text{ eV}, 0,67 \text{ eV}$ , respectivamente, para os filmes  $\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{FeNiO}_x$  e  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ . Os demais parâmetros,  $qV_2$ ,  $W_1$  e  $W_2$  são obtidos a partir das aproximações do modelo de *band bending*, envolvendo as determinações diretas de  $N_D$ ,  $N_A$  e  $\Delta E_F$ . Assim sendo, o modelo do alinhamento interfacial de bandas consiste utilizar em alinhar os semicondutores individuais, de acordo com as equações de *band bending* corrigidas por valores do XPS, de tal forma a satisfazer as condições de  $\Delta E_C$  e  $\Delta E_V$ . Os resultados obtidos demonstram a formação de heterojunções do tipo II na interface  $\text{BiVO}_4/\text{FeMO}_x$  para todos os óxidos bimetálicos; sabe-se que essa configuração é caracterizada por um transporte de cargas favorável, onde os elétrons foto gerados no  $\text{FeMO}_x$  fluem prontamente para o  $\text{BiVO}_4$  (que se acrescentam aos elétrons foto gerados do  $\text{BiVO}_4$  e fluem para o substrato de FTO) e os buracos foto gerados seguem o caminho inverso, rumo ao eletrólito. Além disso, os maiores valores de  $qV_1$  e  $W_1$  para o  $\text{BiVO}_4/\text{FeMnO}_x$ , em comparação com as outras heterojunções, mostram que o campo elétrico interfacial induzido nessa interface possui maior intensidade para acelerar as cargas que virão a ser foto geradas, produzindo maiores eficiências de separação, densidades de fotocorrente e estabilidade química, corroborando com as caracterizações fotoeletroquímicas prévias.



## REFERÊNCIAS

- 1 BRITISH PETROLEUM COMPANY (BP GLOBAL). *Statistical review of world energy*. United Kingdom, 1996-2018. Disponível em: <http://www.bp.cpm/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. Acesso em: 17 jun. 2019.
- 2 EDWARDS, P. P.; KUZNETSOV, V. L.; DAVID, W. I. F. Hydrogen energy. *Philosophical Transactions of The Royal Society A: mathematical physical and engineering sciences*, v. 365, p. 1043–1056, 2007.
- 3 GRIMES, C. A.; VARGHESE O. K.; RANJA. S. *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. New York: Springer, 2008. DOI:10.1007/978-0-387-68238-9.
- 4 PINAUD, B. A. *et al.* Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. *Energy of Environmental Science*, v. 6, n. 7, p. 1983–2002, 2013.
- 5 YUAN, Y.-P. *et al.* Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion. *Energy of Environmental Science*, v. 7, n. 12, p. 3934–3951, 2014.
- 6 OSTERLOH, F. E. Boosting the efficiency of suspended photocatalysts for overall water splitting. *Journal of Physical Chemistry Letters*. v. 5, n. 15, p. 2510–2511, 2014.
- 7 WANG, Q. *et al.* Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. *Nature Materials*, v. 15, n.6, p. 611–615, 2016.
- 8 GONÇALVES, R. V.; WENDER, H.; KHAN, S.; MELO, M. A. Photocatalytic water splitting by suspended semiconductor particles. *In: SOUZA, F.; Leite, E. (ed.). Nanoenergy*. Cham: Springer, 2018. DOI:10.1007/978-3-319-62800-4\_3.
- 9 BRITISH PETROLEUM COMPANY (BP GLOBAL). *Statistical review of world energy*. United Kingdom, c1996-2018. Disponível em: <http://www.bp.cpm/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. Acesso em: 10 dez. 2021.
- 10 HASHIMOTO, H.; URAGAMI, C. Artificial photosynthesis producing solar fuels: natural tactics of photosynthesis. *In: ROZHKOVA, E.; ARIGA, K. (ed.). From molecules to materials*. New York: Springer, 2015.
- 11 ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY. *Hydrogen production: natural gas reforming*. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>. Acesso em: 16 set. 2019.
- 12 BUTLER, M. A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, v. 48, n. 5, p. 1914–1920, 1977.
- 13 ZHOU, K.; FERREIRA, J. A.; DE HAAN, S. W. H. Optimal energy management strategy and system sizing method for stand-alone photovoltaic-hydrogen systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 2, p. 477–489, 2008.

14 MCDOWALL, W.; EAMES, M. Forecasts, scenarios, visions, backcasts and roadmaps to the hydrogen economy: a review of the hydrogen futures literature. *Energy Policy* 34, n. 11, p. 1236–1250, 2006.

15 P V LIGHTHOUSE. *The global standard spectrum (AM1.5g)*. 2022. Disponível em: [https://www2.pvlighthouse.com.au/resources/courses/altermatt/The%20Solar%20Spectrum/The%20global%20standard%20spectrum%20\(AM1-5g\).aspx](https://www2.pvlighthouse.com.au/resources/courses/altermatt/The%20Solar%20Spectrum/The%20global%20standard%20spectrum%20(AM1-5g).aspx). Acesso em: 23 jan. 2022.

16 BOCKRIS, J. O. Hydrogen economy in the future fn2. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 24, n. 1, p. 1–15, 1999.

17 MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T. N. Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 6, n. 1-2, p. 141–179, 2002.

18 GANDÍA, L. M. *et al.* Renewable hydrogen production: performance of an alkaline water electrolyzer working under emulated wind conditions. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 3, p. 1699–1706, 2007.

19 GROSSMAN, A. R.; MACKKEY, K. R. M.; BAILEY, S. A perspective on photosynthesis in the oligotrophic oceans: hypotheses concerning alternate routes of electron flow. *Journal of Phycology*, v. 46, n. 4, p. 629–634, 2010.

20 RAVEN, H.; FRANKLIN, E.R.; EICHHORN, S.E. *Biology of plants*. 7th ed. New York: W.H. Freeman, 2005.

21 XU, Y. *et al.* Strategies for efficient charge separation and transfer in artificial photosynthesis of solar fuels. *ChemSusChem*, v. 10, n. 22, p. 4277–4305, 2017.

22 ZHOU, P.; YU, J.; JARONIEC, M. All-solid-state Z-Scheme photocatalytic systems. *Advanced Matererials*, v. 26, n. 29, p. 4920–4935, 2014.

23 PÉREZ-HERRANZ, V.; PÉREZ-PAGE, M.; BENEITO, R. Monitoring and control of a hydrogen production and storage system consisting of water electrolysis and metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 3, p. 912–919, 2010.

24 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

25 KUDO, A.; KATO, H.; TSUJI, I. Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting. *Chemistry Letters*, v. 33, n. 12, p. 1534–1539, 2004.

26 KAY, A.; CESAR, I.; GRÄTZEL, M. New benchmark for water photooxidation by nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Journal of the American Chemical Society*, v.128, n. 49, p. 15714–15721, 2006.

27 CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6503–6570, 2010.

28 HONG, S. J.; LEE, S.; JANG, J. S.; LEE, J. S. Heterojunction BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 5, p. 1781–1787, 2011.

29 LING, Y. *et al.* Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *Nano Letters*, v. 11, n. 5, p. 2119–2125, 2011.

30 KATZ, M. J. *et al.* Toward solar fuels: water splitting with sunlight and rust? *Coordination Chemistry Reviews*, v. 256, n. 21-22, p. 2521–2529, 2012.

31 YOUNG, K. M. H.; KLAHR, B. M.; ZANDI, O.; HAMANN, T. W. Photocatalytic water oxidation with hematite electrodes. *Catalysis Science & Technology*, v. 3, n. 7, p. 1660–1671,

2013.

32 ALEXANDER, B. D. *et al.* Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production. *Journal of Materials Chemistry*. v. 18, n. 20, p. 2298–2303, 2008.

33 GUO, L. *et al.* Tunnel barrier photoelectrodes for solar water splitting. *Applied Physics Letters*. v. 97, n. 6, p. 063111, 2010.

34 KREUTER, W.; HOFMANN, H. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 23, n. 8, p. 661–666, 1998.

35 RIEGER, P. H. *Electrochemistry*. New Jersey: Prentice-Hall, 1994.

36 TAKANABE, K. Photocatalytic water splitting: quantitative approaches toward photocatalyst by design. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 11, p. 8006–8022, 2017.

37 XU, Y.; SCHOONEN, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, v. 85, n. 3-4, p. 543–556, 2000.

38 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi B*, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.

39 KRAUT, E. A.; GRANT, R. W.; WALDROP, J. R.; KOWALCZYK, S. P. Precise determination of the valence-band Edge in X-ray photoemission spectra: application to measurement of semiconductor interface potentials. *Physical Review Letters*, v. 44, n. 24, p. 1620, 1980.

40 ROSE, A. Recombination processes in insulators and semiconductors. *Physical Review*, v. 97, n. 2, p. 322–333, 1955.

41 TAN, T.; CHEN, Y. Review of study on solid particle solar receivers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 265–276, 2010.

42 KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Review*. v. 38, n. 1, 253–278, 2009.

43 ASHCROFT, N. W. *et al.* *Solid state physics*. New York: Holt-Saunders, 1976.

44 SZE, S. M.; NG, K. K. *Physics of semiconductor devices*. Hoboken: Wiley, 2006. DOI: 10:1002/0470068329.

45 SZE, S. M.; LI, Y.; NG, K. K. *Physics of semiconductor devices*. Hoboken: John Wiley, 2021.

46 SWART, J. W. *Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações*. Campinas: Editora Unicamp, 2008.

47 SLEIGHT, A. W. *et al.* Crystal growth and structure of BiVO<sub>4</sub>. *Materials Research Bulletin*, v. 14, n. 12, 1571–1581, 1979.

48 LI, H.; TU, W.; ZHOU, Y.; ZOU, Z. Z-Scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: recent progress and future challenges. *Advanced Science*. v.3, n. 11, p. 1500389, 2016.

49 MAEDA, K. Z-Scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *Acs Catalysis*. v. 3, n. 7, p.1486–1503, 2013.

50 GONÇALVES, R. V. *et al.* Photochemical hydrogen production of ta<sub>2</sub>o<sub>5</sub> nanotubes decorated with nio nanoparticles by modified sputtering deposition. *Journal of Physical*

*Chemistry C*, v. 121, n. 11, p. 5855–5863, 2017.

51 REZA GHOLIPOUR, M.; DINH, C.-T.; BÉLAND, F.; DO, T.-O. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. *Nanoscale*. v. 7, n. 18, p. 8187–8208, 2015.

52 COX, N.; PANTAZIS, D. A.; NEESE, F.; LUBITZ, W. Artificial photosynthesis: understanding water splitting in nature. *Interface Focus*, v. 5, n. 3, p. 20150009, 2015.

53 WALTER, M. G. *et al.* Solar water splitting cells. *Chemical Reviews*. v. 110, n. 11, p. 6446–6473, 2010.

54 KRONAWITTER, C. X. *et al.* A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures. *Energy & Environmental Science*. v. 4, n. 10, p. 3889–3899, 2011.

55 ZHANG, B.; WANG, L.; ZHANG, Y.; DING, Y.; BI, Y. Ultrathin FeOOH nanolayers with abundant oxygen vacancies on BiVO<sub>4</sub> photoanodes for efficient water oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*. v. 57, n. 8, p. 2248–2252, 2018.

56 LIANG, Y.; TSUBOTA, T.; MOOIJ, L. P. A.; VAN DE KROL, R. Highly improved quantum efficiencies for thin film BiVO<sub>4</sub> photoanodes. *Journal of Physical Chemistry C*. v. 115, n. 35, p. 17594–17598, 2011.

57 WANG, S. *et al.* Vacancy defect engineering of BiVO<sub>4</sub> photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Nanoscale*. v.13, 17989–18009, 2021.

58 TOKUNAGA, S.; KATO, H.; KUDO, A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO<sub>4</sub> with scheelite structure and their photocatalytic properties. *Chemistry of Materials*. v. 13, n. 12, p. 4624–4628, 2001.

59 KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO<sub>4</sub> powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *Journal of the American Chemical Society*. v. 121, n. 49, p. 11459–11467, 1999.

60 COOPER, J. K. *et al.* Electronic structure of monoclinic BiVO<sub>4</sub>. *Chemistry of Materials*. v. 26, n. 18, p. 5365–5373, 2014.

61 WALSH, A.; YAN, Y.; HUDA, M. N.; AL-JASSIM, M. M.; WEI, S.-H. Band Edge electronic structure of BiVO<sub>4</sub>: elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. *Chemistry of Materials*. v. 21, n. 3, p. 547–551, 2009.

62 CHATCHAI, P.; MURAKAMI, Y.; KISHIOKA, S. -Y.; NOSAKA, A. Y.; NOSAKA, Y. FTO/SnO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite photoelectrode for water oxidation under visible light irradiation. *Electrochemical and Solid-State Letters*. v. 11, n. 6, p. H160, 2008.

63 BERGLUND, S. P.; FLAHERTY, D. W.; HAHN, N. T.; BARD, A. J.; MULLINS, C. B. Photoelectrochemical oxidation of water using nanostructured BiVO<sub>4</sub> films. *Journal of Physical Chemistry C*. v. 115, n. 9, p. 3794–3802, 2011.

64 DALL'ANTONIA, L. H. *et al.* Electrosynthesis of bismuth vanadate photoelectrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*. v. 13, n. 5, p. D29, 2010.

65 LI, M.; ZHAO, L.; GUO, L. Preparation and photoelectrochemical study of BiVO<sub>4</sub> thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 35, n. 13, p. 7127–7133, 2010.

66 YE, H.; PARK, H. S.; BARD, A. J. Screening of electrocatalysts for photoelectrochemical water oxidation on w-doped BiVO<sub>4</sub> photocatalysts by scanning electrochemical microscopy.

*Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 25, p. 12464–12470, 2011.

67 ZHONG, D. K.; CHOI, S.; GAMELIN, D. R. Near-complete suppression of surface recombination in solar photoelectrolysis by “Co-Pi” catalyst-modified W:BiVO<sub>4</sub>. *Journal of American Chemical Society*. v. 133, n. 45, p. 18370–18377, 2011.

68 KIM, K. J.; PARK, Y. R. Optical investigation of charge-transfer transitions in spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Solid State Communications*. v. 127, n. 1, 25–28 (2003).

69 KANAN, M.W.; NOCERA, D.G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co<sup>2+</sup>. *Science*. v. 321, n. 5892, p.1072–1075, 2008.

70 WOO, K. T.; KYOUNG-SHIN, C. Nanoporous BiVO<sub>4</sub> photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. *Science*. v. 343, n. 6174, p. 990–994, 2014.

71 ABDI, F. F.; FIRET, N.; VAN DE KROL, R. Efficient BiVO<sub>4</sub> thin film photoanodes modified with cobalt phosphate catalyst and W-doping. *ChemCatChem*. v. 5, n. 2, p. 490–496, 2013.

72 ABDI, F. F. *et al.* Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. *Nature Communications*. v. 4, n. 1, p. 2195, 2013.

73 RAJESHWAR, K. Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry. In: BARD, A. J. (ed.). *Encyclopedia of electrochemistry*. 2007 DOI: 10.1002/9783527610426.bard060001.

74 KENNEDY, J.H; FRESE, K. Flatband potentials and donor densities of polycrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determined from Mott-Schottky plots. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 125, n. 5, p. 723, 1978.

75 NIVEDITHA, C. V. *et al.* Showcasing electrode-electrolyte interfacial potential as a vital parameter in the hydrogen generation by metal oxides electrodes. *Material Research Express*. v. 5, n.3, p. 35504, 2018.

76 BOTT, A. W. Electrochemistry of semiconductors. *Current Separations*. v. 17, p. 87–92, 1998.

77 ARCHER, M.D.; NOZIK, A. *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion*. London: Imperial College Press, 2008.

78 LIMA, B. H. R. D. *Análise estrutural de filmes finos de hematita produzidos por spin coating para geração de hidrogênio*. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

79 SAVATEEV, A.; ANTONIETTI, M. Heterogeneous organocatalysis for photoredox chemistry. *ACS Catalysis*. v. 8, n. 10, p. 9790–9808, 2018.

80 WANG, Y. *et al.* Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale*. v. 5, n. 18, p. 8326–8339, 2013.

81 HARRISON, S.; HAYNE, M. Photoelectrolysis using type-II semiconductor heterojunctions. *Scientific Reports*. v. 7, n. 1, p. 1-11, 2017.

82 WANG, W. *et al.* Nonuniform effect of carrier separation efficiency and light absorption in type-II Perovskite nanowire solar cells. *Nanoscale Research Letters*. v. 12, n. 1, p. 160, 2017.

83 AFROZ, K.; MONIRUDDIN, M.; BAKRANOV, N.; KUDAIBERGENOV, S.; NURAJE,

N. A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials. *Journal of Material Chemistry A* v. 6, n. 44, p. 21696–21718, 2018.

84 BARBOSA, J. C. P. *Análise por meio de espectroscopia de emissão ótica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica*. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

85 HSU, W-P. *et al.* Fabrication of direct Z-scheme Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>-WO<sub>2,72</sub> film heterojunction photocatalyst for enhanced hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: environmental*. v. 201, p. 511–517, 2017.

86 LEE, J. M. *et al.* A Zn:BiVO<sub>4</sub>/Mo:BiVO<sub>4</sub> homojunction as an efficient photoanode for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Material Chemistry A*. v. 7, n. 15, p. 9019–9024, 2019.

87 BAEK, J. H. *et al.* BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> double-heterojunction photoanode with enhanced charge separation and visible-transparency for bias-free solar water-splitting with a perovskite solar cell. *ACS Applied Materials & Interfaces*. v. 9, n. 2, p. 1479–1487, 2017.

88 GAO, Y. *et al.* Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> as an efficient Co-catalyst to improve the photoelectrochemical water splitting performance of BiVO<sub>4</sub>. *ACS Applied Material Interfaces*. v. 10, n. 46, p. 39713–39722, 2018.

89 THALLURI, S.R.M., *et al.* Insights from crystal size and band gap on the catalytic activity of monoclinic BiVO<sub>4</sub>. *International Journal of Chemical Engineering and Application*. v. 4, n. 5, p. 305, 2013.

90 YU, J.; KUDO, A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO<sub>4</sub>. *Advanced Functional Materials*. v. 16, n. 16, p. 2163–2169, 2006.

91 SIGMUND, P. Theory of sputtering. I. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *Physical Review*. v. 184, n. 2, p. 383–416, 1969.

92 FAGER, H. *Growth and characterization of amorphous multicomponent nitride thin films*. 2014. Thesis (Doctor) - The Institute of Technology, Linköping University, Linköping, Sweden, 2014. DOI:10.3384/diss.diva-106576.

93 SIMON, A. H. *Handbook of the film deposition*. Amsterdam: Elsevier, 2018.

94 SARAQUINOS, K.; MARTINU, L. High power impulse magnetron sputtering. In: LUNDIN, D.; MINER, T.; GUDMUNDSSON, J. T. (ed.). *High power impulse magnetron sputtering*. Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 333-374.

95 SCHEIDT, G. *Caracterização óptica de filmes finos de NbOx obtidos por sputtering reativo*. 2014. 73 f. Dissertação. (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2014.

96 FONTANA, L. C. *Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering*. 1997. Tese (Doutorado) - Instituto Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

97 BARBOSA, J. C. P. *Análise por meio de espectroscopia de emissão ótica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica*. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

98 RABELO, W. H. *Fonte de potência para síntese de filmes finos por pulverização catódica na faixa de khz*. 2018. 137f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciência e Tecnologia,



Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2018.

99 WASA, K. Sputtering systems. *In*: WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. (ed.). *Handbook of sputter deposition technology*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2012. p.77-139.

100 KELLY, P. J. ; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. v. 56, n. 3, p. 159–172, 2000.

101 MAHAN, J. E. ; VANTOMME, A. A simplified collisional model of sputtering in the linear cascade regime. *Journal of Vacuum Science & Technology A: vacuum surfaces, and films*. v. 15, n. 4, p. 1976–1989, 1997.

102 BOHDANSKY, J. Important sputtering yield data for tokamaks: A comparison of measurements and estimates. *Journal of Nuclear Materials*. v. 93, p. 44–60, 1980.

103 WEST, A. *Solid state chemistry and its applications*. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2014. 584 p.

104 ROSA, W. S. *et al.* Ternary oxide  $\text{CuWO}_4/\text{BiVO}_4/\text{FeCoO}_x$  films for photoelectrochemical water oxidation: insights into the electronic structure and interfacial band alignment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022. DOI: 10.1021/acsami.1c21001.

105 REED, J. S. *Principles of ceramics processing*. 2nd ed. New York: John Wiley, 1995.

106 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid state physics*. New York: Holt-Winston, 1976.

107 SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. 2nd ed. New York: John Wiley, 2019.

108 KRISHNAN, R. S.; SHANKAR, R. K. Raman effect: history of the discovery. *Journal Raman Spectroscopy*, v. 10, n.1, p. 1–8, 1981.

109 LUO, Y. *et al.* Amorphous bimetallic oxides Fe-V-O with tunable compositions toward rechargeable Zn-ion batteries with excellent low-temperature performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*. v. 12, n. 10, p. 11753–11760, 2020.

110 WATTS, J. F.; CROWBOROUGH, J. W. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2020. DOI:10.1002/9781119417651.

111 PERKAMPUS, H.H. *UV-VIS spectroscopy and its applications*. Amsterdam: Springer Science & Business Media, 2013.

112 CHEN, Z.; DINH, H. N.; MILLER, E. *Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols*. New York: Springer, 2013.

113 KIM, J. H. ; LEE, J. S. Elaborately Modified  $\text{BiVO}_4$  Photoanodes for Solar Water Splitting. *Advanced Materials*. v. 31, n. 20, p.1–35, 2019.

114 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. *Journal American Chemical Society*. v. 134, n. 4, p. 2186–2192, 2012.

115 DOTAN, H.; SIVULA, K.; GRÄTZEL, M.; ROTHSCILD, A.; WARREN, S. C. Probing the photoelectrochemical properties of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) electrodes using hydrogen peroxide as a hole scavenger. *Energy & Environmental Science*. v. 4, n. 3, p. 958–964, 2011.

116 KROL, R.V.; GRATZEL, M. (ed). *Photoelectrochemical hydrogen production*. New York: Springer, 2012.

117 YE, W. *et al.*  $\text{CuWO}_4$  nanoflake array-based single-junction and heterojunction photoanodes for photoelectrochemical water oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*,

v. 8, n. 14, p. 9211–9217, 2016.

118 LIANG, X. *et al.* Bias-Free Solar Water Splitting by Tetragonal Zircon BiVO<sub>4</sub> Nanocrystal Photocathode and Monoclinic Scheelite BiVO<sub>4</sub> Nanoporous Photoanode. *Advanced Functional Materials*. v. 31, n. 8, p. 2008656, 2021.

119 ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken: John Wiley, 2008.

120 LI, H.; YU, H.; QUAN, X.; CHEN, S.; ZHANG, Y. Uncovering the key role of the Fermi level of the electron mediator in a Z-Scheme photocatalyst by detecting the charge transfer process of WO<sub>3</sub>-metal-gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Metal = Cu, Ag, Au). *ACS Applied Materials & Interfaces*. v. 8, n.3, p. 2111–2119, 2016.

121 BELLÉS, C. R. I. *et al.* Beyond band bending in the WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction: insight from DFT and experiment. *Sustainable Energy & Fuels*. v. 3, n.1, p. 264–271, 2019.

122 ANDERSON, R. L. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions. *Solid State Electronics*, v. 5, n. 5, 341–351, 1962.

123 ZHANG, K. H. L. *et al.* Electronic structure and band alignment at the NiO and SrTiO<sub>3</sub> p–n heterojunctions. *ACS Applied Materials Interfaces*. v. 9, n. 31, p. 26549–26555, 2017.

124 KASPAR, T. C. *et al.* Electronic structure and band alignment of LaMnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> polar/nonpolar heterojunctions. *Advanced Materials Interfaces*. v. 6, n.1, 1801428, 2019.

125 ZHANG, J. *et al.* Fabrication and interfacial electronic structure of wide bandgap NiO and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> p–n heterojunction. *ACS Applied Electronic Materials*. v. 2, n. 2, p. 456–463, 2020.

126 SHIEL, H. *et al.* Natural band alignments and band offsets of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> solar cells. *ACS Applied Energia Materials*. v. 3, n. 12, p. 11617–11626, 2020.

127 FROST, R. L.; HENRY, D. A.; WEIER, M. L.; MARTENS, W. Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO<sub>4</sub>: clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to (VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 37, n. 7, p. 722–732, 2006.

128 DAVID, W. I. F.; GLAZER, A. M.; HEWAT, A. W. The structure and ferroelastic phase transition of BiVO<sub>4</sub>. *Phase transitions*, v.1, n. 2, p. 155–169, 2006.

129 NIKAM, S.; JOSHI, S. Irreversible phase transition in BiVO<sub>4</sub> nanostructures synthesized by a polyol method and enhancement in photo degradation of methylene blue. *RSC Advances*, v. 6, 107463–107474, 2016. DOI: 10.1039/C6RA14700C

130 KHO, Y. K. *et al.* Flame preparation of visible-light-responsive BiVO<sub>4</sub> oxygen evolution photocatalysts with subsequent activation via aqueous route. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 3, n. 6, p. 1997–2004, 2011.

131 KE, D. *et al.* Photocatalytic water splitting for O<sub>2</sub> production under visible-light irradiation on BiVO<sub>4</sub> nanoparticles in different sacrificial reagent solutions. *Applied Catalysis A: general*, v. 350, n. 1, p. 111–117, 2008.

132 THALLURI, S. R. M. *et al.* Insights from crystal size and band gap on the catalytic activity of monoclinic BiVO<sub>4</sub>. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 4, n. 5, p. 305–309, 2013. DOI: 10.7763/IJCEA.2013.V4.315.

133 JIA, Q.; IWASHINA, K.; KUDO, A. Facile fabrication of an efficient BiVO<sub>4</sub> thin film electrode for water splitting under visible light irradiation. *Proceedings of the National*

*Academy of Sciences*, v. 109, n. 29, p. 11564–11569, 2012.

134 SCHUHL, Y. *et al.* Study of mixed-oxide catalysts containing bismuth, vanadium and antimony. preparation, phase composition, spectroscopic characterization and catalytic oxidation of propene. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, v. 79, n. 9, p. 2055–2069, 1983.

135 COSTER, D. L.; KRONIG, R. New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum. *Physica*, v. 2, n. 1-12. p. 13–24, 1935.

136 NYHOLM, R. *et al.* Auger and Coster-Kronig broadening effects in the 2p and 3p photoelectron spectra from the metals 22Ti-30Zn. *Journal of Physics F: metal physics*, v. 11, n. 8, p. 1727, 1981.

137 JIANG, Z. *et al.* Enhancing the photocatalytic activity of BiVO<sub>4</sub> for oxygen evolution by Ce doping: Ce<sup>3+</sup> Ions as hole traps. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 4, p. 2058–2063, 2016.

138 BIELINSKI, A. R. *et al.* Atomic layer deposition of bismuth vanadate core-shell nanowire photoanodes. *Chemistry of Materials*, v. 31, n. 9, p. 3221–3227, 2019.

139 BYUN, S. *et al.* Compositional engineering of solution-processed BiVO<sub>4</sub> photoanodes toward highly efficient photoelectrochemical water oxidation. *Nano Energy*, v. 43, p. 244–252, 2018. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.11.034.

140 LAMERS, M. *et al.* Formation and suppression of defects during heat treatment of BiVO<sub>4</sub> photoanodes for solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 38, p. 18694–18700, 2018.

141 YOUSIF, A. *et al.* Ultra-broadband luminescent from a Bi doped CaO matrix. *RSC Advances*, v. 5, n. 67, p. 54115–54122, 2015.

142 VILA, M. *et al.* Structural and luminescence properties of Eu and Er implanted Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires for optoelectronic applications. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 47, p. 7920–7929, 2013.

143 WANG, M. *et al.* Effective visible light-active nitrogen and samarium co-doped BiVO<sub>4</sub> for the degradation of organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds C*, v. 648, p. 1109–1115, 2015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.115.

144 JAIN, S. *et al.* Significance of interface barrier at electrode of hematite hydroelectric cell for generating ecopower by water splitting. *International Journal Energy Research*, v. 43, n. 9, p. 4743–4755, 2019.

145 WANG, S. *et al.* New iron-cobalt oxide catalysts promoting BiVO<sub>4</sub> films for photoelectrochemical water splitting. *Advanced Functional Materials*, v. 28, n. 34, p. 1802685, 2018.

146 JU, S. *et al.* Structured BiVO<sub>4</sub> photoanode fabricated via sputtering for large areas and enhanced photoelectrochemical performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 49, p. 17923–17932, 2020.

147 GHASEMI VARNAMKHASTI, M. Influence of Ag thickness on electrical, optical and structural properties of nanocrystalline MoO<sub>3</sub>/Ag/ITO multilayer for optoelectronic applications. *Vacuum*, v. 86, n. 9, p. 1318–1322, 2012.

148 RABEH, M. B. *et al.* The effect of thickness on optical band gap and N-type conductivity of CuInS<sub>2</sub> thin films annealed in air atmosphere. *Energy Procedia*, v. 44, p. 52–60, 2014. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.12.009.

- 149 SÖNMEZOLU, S. *et al.* The effects of film thickness on the optical properties of TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> compound thin films. *Physica Scripta*, v. 84, n. 6, p. 065602, 2011.
- 150 YAO, X. *et al.* Scale-Up of B BiVO<sub>4</sub> photoanode for water splitting in a photoelectrochemical cell: issues and challenges. *Energy Technology*, v. 6, n. 1, p. 100–109, 2018.
- 151 NAIR, V.; PERKINS, C. L.; LIN, Q.; LAW, M. Textured nanoporous Mo: BiVO<sub>4</sub> photoanodes with high charge transport and charge transfer quantum efficiencies for oxygen evolution. *Energy & Environmental Science*, v. 9, n. 4, p. 1412–1429, 2016.
- 152 ZHANG, J. *et al.* Enhanced BiVO<sub>4</sub> photoanode photoelectrochemical performance via borate treatment and a NiFeO<sub>x</sub> cocatalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 9, n. 24, p. 8306–8314, 2021.
- 153 HU, S. *et al.* An analysis of the optimal band gaps of light absorbers in integrated tandem photoelectrochemical water-splitting systems. *Energy & Environmental Science*, v. 6, n. 10, p. 2984–2993, 2013.
- 154 GAO, B. *et al.* Boosting the stability and photoelectrochemical activity of a BiVO<sub>4</sub> photoanode through a bifunctional polymer coating. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 9, n. 6, p. 3309–3313, 2021.
- 155 MCDOWELL, M. T. *et al.* Improved stability of polycrystalline bismuth vanadate photoanodes by use of dual-layer Thin TiO<sub>2</sub> /Ni coatings. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 34, p. 19618, 2014.
- 156 TOMA, F. M. *et al.* Mechanistic insights into chemical and photochemical transformations of bismuth vanadate photoanodes. *Nature Communications*, v. 7, p. 12012, 2016. DOI: 10.1038/ncomms12012.
- 157 YANG, J.; WANG, D.; HAN, H.; LI, C. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 8, p. 1900–1909, 2013.
- 158 CAI, W. *et al.* Amorphous versus crystalline in water oxidation catalysis: a case study of NiFe alloy. *Nano Letters*, v. 20, n. 6, p. 4278–4285, 2020.
- 159 SMITH, R. D. L. *et al.* Photochemical route for accessing amorphous metal oxide materials for water oxidation catalysis. *Science*, v. 340, n. 6128, p. 60–63, 2013.
- 160 YANG, F. *et al.* Evaluation of sputtered nickel oxide, cobalt oxide and nickel–cobalt oxide on n-type silicon photoanodes for solar-driven O<sub>2</sub>(g) evolution from water. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 28, p. 13955–13963, 2020.
- 161 ZHOU, Z. *et al.* Electronic structure studies of the spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 21, p. 6972–6975, 2008.
- 162 WANG, H. *et al.* Hydrothermal synthesis of nanooctahedra MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> onto the wood surface with soft magnetism, fire resistance and electromagnetic wave absorption. *Nanomaterials*, v. 7, n. 6, p. 118, 2017.
- 163 ALI-LÖYTTY, H. *et al.* Ambient-pressure XPS study of a Ni-Fe electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 4, p. 2247–2253, 2016.
- 164 VASUNDHARA, K. *et al.* Size dependent magnetic and dielectric properties of nano CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by a salt assisted gel-combustion method. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 19, p. 194101, 2013.

165 GONÇALVES, R. V. *et al.* Photochemical hydrogen production of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanotubes decorated with NiO nanoparticles by modified sputtering deposition. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 11, p. 5855–5863, 2017.

166 BAO, J. *et al.* Ultrathin spinel-structured nanosheets rich in oxygen deficiencies for enhanced electrocatalytic water oxidation. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 54, n. 25, p. 7399–7404, 2015.

167 ZHANG, B. *et al.* Ultrathin FeOOH nanolayers with abundant oxygen vacancies on BiVO<sub>4</sub> photoanodes for efficient water oxidation. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 57, n. 8, p. 2248–2252, 2018.

168 TAFEL, J. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 50U, p. 641–712, 1905. DOI:10.1515/zpch-1905-5043.

169 SUEN, N. T. *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 2, p. 337–365, 2017.

170 FAN, J.; CHEN, Z.; SHI, H.; ZHAO, G. In situ grown, self-supported iron–cobalt–nickel alloy amorphous oxide nanosheets with low overpotential toward water oxidation. *Chemical Communication*, v. 52, n. 23, p. 4290–4293, 2016.

171 SUEN, N.-T. *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 2, p. 337–365, 2017.

172 SMITH, R. D. L. *et al.* Water oxidation catalysis: electrocatalytic response to metal stoichiometry in amorphous metal oxide films containing iron, cobalt, and nickel. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 31, p. 11580, 2013.

173 ZHANG, K. H. L. *et al.* Electronic structure and band alignment at the NiO and SrTiO<sub>3</sub> p–n heterojunctions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, n. 31, p. 26549–26555, 2017.

174 TIAN, C. M. *et al.* Elucidating the electronic structure of CuWO<sub>4</sub> thin films for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 19, p. 11895–11907, 2019.

175 IQBAL, A. *et al.* Charge transport phenomena in heterojunction photocatalysts: the WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> system as an archetypical model. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, n. 8, p. 9781–9793, 2021.

176 HANKIN, A. *et al.* Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 45, 26162–26176, 2019.

177 HERMANS, Y. *et al.* Energy-band alignment of BiVO<sub>4</sub> from photoelectron spectroscopy of solid-state interfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 36, p. 20861–20870, 2018.