

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

LEANDRO IZÉ GUTIERRES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOELETRODOS À BASE DE RUTÊNIO E NÍQUEL  
DEPOSITADOS SOBRE  $B_1VO_4$**

Porto Alegre

2019

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOELETRODOS À BASE  
DE RUTÊNIO E NÍQUEL DEPOSITADOS SOBRE  $B_1VO_4$**

**LEANDRO IZE GUTIERRES**

BACHAREL EM FÍSICA MÉDICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Março, 2019**



# PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOELETRODOS À BASE DE RUTÊNIO E NÍQUEL DEPOSITADOS SOBRE $B_2VO_4$

**LEANDRO IZE GUTIERRES**

BACHAREL EM FÍSICA MÉDICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). ADRIANO FRIEDRICH FEIL

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Março, 2019**

## Ficha Catalográfica

G984p Gutierrez, Leandro Ize

Produção e caracterização de fotoeletrodos à base de rutênio e níquel depositados sobre BiVO<sub>4</sub> / Leandro Ize Gutierrez . – 2019.

115.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Friedrich Feil.

1. fotoeletroquímica. 2. fotoeletrodo. 3. magnetron sputtering DC. 4. cocatalisadores. 5. tratamento térmico e eletroquímico. I. Feil, Adriano Friedrich. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>5</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>14</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>15</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>17</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>18</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	24
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>26</b>
3.1. Célula fotoeletroquímica .....	26
3.1.1. Fotoanodos de óxidos metálicos .....	29
3.1.1.1. BiVO <sub>4</sub> monoclinico (m-BiVO <sub>4</sub> ).....	30
3.1.1.2. Heterojunção entre WO <sub>3</sub> e m-BiVO <sub>4</sub> .....	34
3.1.2. Fotoanodos com níquel .....	36
3.2. Técnicas de deposição de óxidos metálicos.....	38
3.2.1. <i>Spin-coating</i> .....	38
3.2.2. Magnetron <i>Sputtering</i> DC .....	39
3.3. Técnicas de caracterização de fotoeletrodos.....	41
3.3.1. Microscopia de varredura (MEV) .....	41
3.3.2. Microscopia de força atômica (AFM) .....	42
3.3.3. Voltametria.....	44
3.3.3.1. Voltametria Cíclica .....	44
3.3.4. Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	46
3.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	48
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>50</b>
4.1. Preparação de amostras.....	51
4.1.1. Limpeza do substrato de FTO .....	51

4.1.2. Deposições .....	52
4.1.2.1. Vanadato de bismuto .....	52
4.1.2.2. Óxido de estanho .....	53
4.1.2.3. Óxido de tungstênio .....	54
4.1.2.4. Rutênio.....	55
4.1.2.5. Níquel.....	55
4.1.3. Montagem dos fotoeletrodos .....	56
<b>4.2. Otimização das amostras .....</b>	<b>57</b>
4.2.1. Otimização dos filmes de m-BiVO <sub>4</sub> , SnO <sub>2</sub> e WO <sub>x</sub> .....	57
4.2.2. Otimização das deposições de rutênio e níquel .....	58
<b>4.3. Medidas eletroanalíticas de voltametria linear e cíclica .....</b>	<b>61</b>
<b>4.4. Caracterizações .....</b>	<b>63</b>
4.4.1. Difração de raios-X (DRX) .....	63
4.4.2. Espectroscopia UV-Vis .....	63
4.4.3. Microscopia de força atômica (AFM) .....	63
4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
4.4.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	64
4.4.6. Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	64
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>5.1. Caracterizações dos óxidos metálicos .....</b>	<b>67</b>
<b>5.2. Otimização de fotoeletrodos de óxidos metálicos .....</b>	<b>76</b>
<b>5.3. Tratamentos térmico e eletroquímico de amostras com Ru e Ni.....</b>	<b>85</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>102</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>104</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>105</b>
<b>9. ANEXOS .....</b>	<b>112</b>
<b>9.1. Voltametrias.....</b>	<b>112</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Célula fotoeletroquímica consistindo de um eletrodo de trabalho e um contraeletrodo, representados, respectivamente, pelo semicondutor e pelo metal, ambos imersos em um eletrólito. [3].....26
- Figura 3.2. Ilustração dos processos de irradiação com fótons, formação do par elétron-lacuna, transporte de carga, e reações de interface em uma celular PEC com semicondutor do tipo n. [32] .....28
- Figura 3.3. *Bandgaps* e limites das bandas de valência e da banda de condução de óxidos metálicos comumente usados como fotoeletrodos para WS PEC. [36] .....29
- Figura 3.4. Ilustrações de simulação computacional da (a) Estrutura cristalina do m-BiVO<sub>4</sub>, com os átomos de oxigênio (O), vanádio (V) e bismuto (Bi) identificados. A estrutura poliédrica correspondente é representada em (b) (VO<sub>4</sub> tetraédrico em azul, e BiO<sub>8</sub> dodecaédrico em roxo). Vista superior (c) e vista lateral (d) da estrutura também são dadas. (adaptado de [16]) .....31
- Figura 3.5. Estratégias usadas para modificar óxidos metálicos e melhorar suas eficiências de quebra da molécula da água por PEC. (adaptado de [42]) .....32
- Figura 3.6. Esquema representando o comportamento típico de um fotoanodo com catalisador bom e com um catalisador ruim com (linhas sólidas) e sem (linhas pontilhadas) iluminação. (adaptado de [46]) .....33
- Figura 3.7. (a) diagrama de alinhamento das bandas do SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> e BiVO<sub>4</sub> em escala vs RHE, e (b) representação de um filme de heterojunção tripla de SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> e BiVO<sub>4</sub>. (Adaptado de [49]) .....35
- Figura 3.8. Filme de BiVO<sub>4</sub> depositado (a) sobre FTO, com recombinação dos portadores minoritários h<sup>+</sup>, e (b) sobre uma camada grossa de SnO<sub>2</sub> bloqueando os sítios de recombinação. (adaptado de [50]) .....35
- Figura 3.9. Desempenho PEC de fotoanodos sob irradiação de 1 sol simulada, com filtro AM 1.5 G, de filmes de BiVO<sub>4</sub> puro (Bare BiVO<sub>4</sub>) e demais combinações descritas na legenda de cores. (adaptado de [55]) .....37
- Figura 3.10. Esquema da formação de camadas de NiO e Ni(OH)<sub>2</sub> após oxidação a 200°C e reação em solução aquosa sob irradiação solar, respectivamente. (Adaptado de [57]) .....37

- Figura 3.11. (a) Etapas para a deposição de um filme por *spin-coating*, e (b) exemplo de curva de deposição para diferentes velocidades de rotação, dada em rotações por minuto (RPM). Adaptados de [60]. ..... 39
- Figura 3.12. Esquema simplificado dos sistemas de *sputtering* (a) DC e (b) magnetron DC..... 40
- Figura 3.13. (a) esquema de funcionamento do AFM, e (b) curva de força em função da distância de separação ponta-amostra (Lennard-Jones). Aspecto de imagens de AFM de (c) topografia, com escala de cores no eixo z (-50 nm à 50 nm), e (d) a imagem da mesma amostra em perspectiva..... 43
- Figura 3.14. (a) Onda triangular do potencial aplicado no tempo para voltametria de varredura linear e para voltametria cíclica. (b) Voltametria cíclica típica pela convenção da IUPAC exibindo as posições do potencial ( $E_p$ ), e as altura ( $I_p$ ), dos picos de oxidação (ox) e de redução (red). (adaptado de [32]) 45
- Figura 3.15. (a) Voltametrias cíclicas típicas de transferência de elétrons reversível - R, quase-reversível - Q, e irreversível - I; e as respostas de voltametrias cíclicas reversível (b) e irreversível (c) a diferentes taxas de varredura. (adaptado de [32]) ..... 46
- Figura 3.16. Espectro de RBS exemplificando as energias de íons espalhados a partir de átomos de superfície (ou de um filme fino) e de átomos de um filme grosso para diferentes carbono (C), silício (Si) e ouro (Au). Adaptado de [70] ..... 48
- Figura 3.17. Espectro de XPS do Ti na região do orbital 2p..... 49
- Figura 4.1. Pipeta e Spinner usados nas deposições dos filmes de  $m\text{-BiVO}_4$  e  $\text{SnO}_2$ . 54
- Figura 4.2. Duas etapas (3 e 5) do preparo dos fotoeletrodos, exibindo (a) fotoeletrodos com os contatos elétricos secos e fixados no FTO, e (b) fotoeletrodo pronto, com destaque da região útil da amostra. .... 57
- Figura 4.3. Representação da sequência de deposições e tratamentos térmicos até obter um filme multicamada otimizado..... 58
- Figura 4.4. Reator eletroquímico com indicação das posições dos eletrodos de referência (REF), e de trabalho (WE), do contraeletrodo (CE) de Pt, e da janela de boro silicato..... 61
- Figura 4.5. Amostras de (a) 3, 6 e 9 camadas de  $\text{SnO}_2$ , (b) 5min (83nm), 15min (202nm) e 33 min (464 nm) de  $\text{WO}_x$ , e (c) 1, 5, 7, 10 e 13 camadas de  $\text{BiVO}_4$  fixadas no porta-amostras antes de serem introduzidas na (d) câmara (círculo tracejado), através de local indicado pela seta, destinada as medidas de RBS..... 65

- Figura 4.6. Exemplo de ajuste de dados de simulação para uma amostra rugosa. Curvas de simulação sem correção da rugosidade, amostra pouco rugosa (*smooth*), e com a correção para a rugosidade, amostra rugosa (*rough*). [75]..... 66
- Figura 5.1. Difractogramas, com identificação do número dos arquivos de difração PDF, de amostras de (a) FTO/10C BiVO<sub>4</sub>, de 10° a 80° em 2θ, evidenciando a presença das fases do óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) do substrato e do BiVO<sub>4</sub>, e de (b) uma amostra de FTO/3C SnO<sub>2</sub>/33nm WO<sub>x</sub>, de 20° a 40°, com a identificação das fases de óxido de tungstênio: WO<sub>3</sub> (triângulo azul), WO<sub>2.92</sub> (Seta rosa), WO<sub>2.90</sub> (círculo laranja e círculo vermelho vazado), e WO<sub>2.83</sub> (estrela verde)..... 68
- Figura 5.2. Espectros de absorbância UV-Vis para amostra (a) de 10 camadas (10c) de BiVO<sub>4</sub> sobre FTO, e de amostras (b) com filmes de W metálico ou de WO<sub>3</sub> depositados por 1 ou 2 minutos sobre FTO (não escrito na legenda) e sobre 3 camadas de SnO<sub>2</sub> (3CSnO<sub>2</sub>) também sobre FTO. . 69
- Figura 5.3. Curva experimental de RBS de amostra de FTO (SnO<sub>2</sub>:F) sobre vidro com valores de densidade de partículas (C) e de rugosidade (ΔC) da amostra usados nos ajustes por simulação computacional (a) com e sem uma parcela de flúor na composição da amostra, e (b) usando correções para espalhamentos simples (vermelho), duplos (azul) e múltiplos (verde)..... 70
- Figura 5.4. Curvas experimentais de RBS de amostras de (a) 3 camadas, (b) 6 camadas, e de (c) 9 camadas de SnO<sub>2</sub> sobre FTO, com simulação para interação simples (linha vermelha) e valores de densidade de partículas (C) e de rugosidade (ΔC) da amostra usados nos ajustes por simulação computacional. Identificadas as regiões do espectro correspondentes ao oxigênio (O), ao silício (Si) do vidro, ao estanho do FTO (Sn<sub>FTO</sub>) e ao Sn depositado (Sn<sub>dep</sub>), demarcado pelas linhas pontilhadas..... 71
- Figura 5.5. Curvas experimentais de RBS de amostras de WO<sub>3</sub> depositadas via *sputtering* sobre FTO por (a) 5 minutos, (b) 15 minutos, e de 33 minutos (c) com simulação para interação simples (linha vermelha) e (d) usando correções para espalhamentos simples distintos (vermelho e azul), duplos (verde) e múltiplos (cinza), com valores de densidade de partículas (C) e de rugosidade (ΔC) da amostra usados nos ajustes por simulação computacional. Identificadas as regiões do espectro correspondentes ao oxigênio (O), ao silício (Si) do vidro, ao estanho do FTO (Sn<sub>FTO</sub>) e ao tungstênio (W) depositado. .... 72
- Figura 5.6. Curvas experimentais de RBS de amostras de BiVO<sub>4</sub> depositadas sobre FTO em (a) 1 camada, (b) 5 camadas, (c) 7 camadas, (d) 10 camadas, e de (e) 13 camadas, com simulação para interação simples (linha vermelha), com valores de densidade de partículas (C) e de rugosidade (ΔC) da amostra usados nos ajustes por simulação computacional. Identificadas as regiões do espectro correspondentes ao oxigênio (O),

- ao silício (Si) do vidro, ao estanho do FTO ( $\text{Sn}_{\text{FTO}}$ ), também ao vanádio (V), e ao bismuto (Bi) depositados. .... 73
- Figura 5.7. Valores, obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de RBS, das espessuras, em nm, para as amostras de  $\text{SnO}_2$  (quadrado aberto) e  $\text{BiVO}_4$  (quadrado fechado), depositadas em diferentes números (#) de camadas, e de amostras de  $\text{WO}_x$  (círculo) depositadas por 5, 15 e 33 minutos. .... 74
- Figura 5.8. Curva  $j$  vs  $V_{\text{RHE}}$  das amostras do experimento LG003: 5, 10, 13, 15 e 18 camadas de  $\text{BiVO}_4$  depositadas sobre FTO sem tratamento térmico do FTO antes das deposições. .... 76
- Figura 5.9. Imagens de MEV de amostras de (a) FTO (substrato) e de (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 15 e (f) 18 camadas (C) de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) depositadas sobre o substrato de FTO. .... 78
- Figura 5.10. Curvas de voltametria  $j$  versus  $V_{\text{RHE}}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG007, com amostras de 5 e 10 camadas (C) de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) depositadas sobre FTO e sobre 3, 6 e 9 camadas de  $\text{SnO}_2$ . .... 79
- Figura 5.11. Curvas de voltametria  $j$  versus  $V_{\text{RHE}}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG007, com amostras de 5 e 10 camadas (C) de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) depositadas sobre FTO, de 5C de BVO sobre 83nm de  $\text{WO}_x$ , e de 10C  $\text{BiVO}_4$  sobre 202 nm e 464 nm de  $\text{WO}_x$ . .... 80
- Figura 5.12. Imagens de MEV de amostras de (a) 3 e (b) 6 camadas (C) de  $\text{SnO}_2$  depositadas sobre substrato de FTO, e de amostras com (c) 5C e (d) 10C de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) sobre 3C  $\text{SnO}_2$ . .... 81
- Figura 5.13. Curvas de voltametria  $j$  versus  $V_{\text{RHE}}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG008, com amostras de 5 e 10 camadas (C) de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) depositadas sobre 20nm e 33nm de  $\text{WO}_x$  e de 3C  $\text{SnO}_2$ . .... 82
- Figura 5.14. Imagens de MEV de amostras com (a, c, e) 20 e (b, d, f) 33 nm de  $\text{WO}_x$  sobre (a, b) 3C  $\text{SnO}_2$ , e de amostras com (c, d) 5 e (e, f) 10 C de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) sobre  $\text{WO}_3$ , em substrato de FTO. .... 83
- Figura 5.15. Fluxograma das principais amostras obtidas dos experimentos dos fotoeletrodos de óxidos metálicos e seus valores de densidade e corrente ( $j$ ) no potencial de quebra da molécula de água (1,23V) na escala RHE ( $V_{\text{RHE}}$ ). .... 84
- Figura 5.16. Curvas experimentais de RBS de amostras com Ru depositado por 3s sobre FTO, com simulação para interação simples (linha vermelha), com valores de densidade de partículas (C) e de rugosidade ( $\Delta C$ ) da

amostra usados nos ajustes por simulação computacional. Identificadas as regiões do espectro correspondentes ao oxigênio (O), ao silício (Si) do vidro que suporta o FTO, ao estanho do FTO ( $\text{Sn}_{\text{FTO}}$ ), e também ao rutênio (Ru) depositados. ....86

- Figura 5.17. Imagens de MEV de amostras oriundas da deposição de rutênio (Ru) sobre substrato de FTO, por *sputtering*, por (a, b) 3 e (c, d) 7 segundos, (a, c) sem (STT) e (b, d) com (CTT) tratamento térmico à 400°C por 6h.87
- Figura 5.18. Imagens de MEV de amostras oriundas da deposição por *sputtering* de rutênio (Ru) por (a) 3s sem térmico (STT) posterior, e de (b) 3, (c) 7 e (d) 15 segundos de rutênio (Ru) tratadas termicamente (CTT) depositadas sobre 10 C de BVO. ....88
- Figura 5.19. Curvas de voltametria *j versus*  $V_{\text{RHE}}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG012, de amostras de 5 e 10 camadas (C) de  $\text{BiVO}_4$  (BVO), de 3C  $\text{SnO}_2/20\text{nm WO}_x/5\text{C BVO}$  (HT) e de 3C  $\text{SnO}_2/33\text{nm WO}_x/5\text{C BVO}$  (HTO) sem e com a deposição de níquel por 50s, por magnetron *sputtering* DC, mais tratamento eletroquímico. 90
- Figura 5.20. Curva de ajuste (a) de uma amostra com Ni depositado por 100s sobre Si polido, e as (b) curvas de ajuste e as densidades de partículas de Ni apra deposições por 10 (verde), 50 (azul), 100 (vermelho), e 200 (preto) segundos de obtidas computacionais de curvas de RBS. Ainda, a (c) curva de ajuste linear dos valores de densidade de partículas de (b). ..91
- Figura 5.21. Imagens de MEV de amostras com heterojunção triplanar otimizada (HTO) de 3C $\text{SnO}_2$ , 33nm  $\text{WO}_x$  e 5C  $\text{BiVO}_4$  nas quais foi depositado Ni por (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 150 e (e) 200 segundos, além de uma amostra (f) de HTO na qual foi depositado Ru por 3 segundos. As densidades de partículas depositadas nas amostras estão indicadas pelos valores dados em  $\text{at}/\text{cm}^2$ . ....92
- Figura 5.22. Espectros de absorbância UV-Vis para amostras (a) com 3s de Ru e com 10, 50 e 100s de Ni depositados sobre FTO, e para amostras (b) de heterojunção triplanar otimizada (HTO) sem e com Ru depositado por 3s e com Ni depositado por 10, 50 e 100s, além de uma amostra de 33nm $\text{WO}_x/5\text{CBiVO}_4$ . ....93
- Figura 5.23. Voltametria linear com iluminação intermitente (*chopped*) em intervalos de cerca de 5s de amostras-chave do experimento LG013, em eletrólito de 0,5M de buffer de fosfato: amostras de HTO recobertas com Ni depositado por 10, 50 e 100s e com Ru depositado por 3s. ....94
- Figura 5.24. Imagens de MEV de amostras com HTO sobre as quais foi depositado Ni por 50s, (a) sem a aplicação de tratamento de voltametria (SEM CV), (b) depois de 15 ciclos, e (c) após a aplicação de 30 ciclos de voltametria cíclica (fim do tratamento eletroquímico). ....96

- Figura 5.25. Espectros de XPS, com as curvas de ajuste, de amostras de HTO/100s Ni exibindo os picos do (a-c) Bi 4f<sub>5/2</sub> e Bi 4f<sub>7/2</sub>, e os picos correspondendo ao (d-f) O1s e ao V 2p<sub>1/2</sub> e V 2p<sub>3/2</sub> em três etapas: (a-d) sem a aplicação de voltametria cíclica (SEM CV), (b-e) após 30, e (c-f) 60 CV. .... 99
- Figura 5.26. Espectros de XPS, com as curvas de ajuste, de amostras de HTO/100s Ni exibindo o pico do (a-c) Ni 2p<sub>3/2</sub>, com seu respectivo pico satélite, e o pico do (d-f) O1s em três etapas: (a-d) sem a aplicação de voltametria cíclica (SEM CV), (b-e) após 30 ciclos, e (c-f) após 60 ciclos de CV... 100
- Figura 5.27. Quantidade de Ni 2p em relação à quantidade de Bi4f (a) sem voltametrias cíclicas, (b) após 30 voltametrias, e (c) ao final de 60 ciclos de voltametria em uma amostra de HTO/100s Ni. .... 101
- Figura 9.1 Curva j versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito de 0,5M de buffer de fosfato do experimento LG003, com amostras de 5, 10, 13, 15 e 18 camadas de BiVO<sub>4</sub> (BVO) depositadas sobre substrato de FTO sem tratamento térmico pré-deposição. .... 112
- Figura 9.2. Curva j versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito tampão com 0,2M de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, do experimento LG007, com amostras de 83, 202 e 464 nm de WO<sub>x</sub> depositadas sobre 5 e 10C BiVO<sub>4</sub> (BVO) sobre substrato de FTO. .... 113
- Figura 9.3. Curva j versus  $V_{RHE}$  com iluminação intermitente (*chopped*), em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato do experimento LG010, de amostra de 10C BiVO<sub>4</sub> (BVO) com deposição de Ni por 7s. .... 113
- Figura 9.4. Curvas de voltametrias cíclicas com e sem iluminação, em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato do experimento LG010, de amostra de 10C BiVO<sub>4</sub> (BVO) com deposição de Ni por 7s. .... 114
- Figura 9.5. Curva j versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG011, com amostras de 10C BiVO<sub>4</sub> (BVO) nas quais foi depositado Ru por 3s e 7s, com (CTT) e sem (STT) tratamento térmico. 114
- Figura 9.6. Curvas de série de voltametrias cíclicas com iluminação realizadas em três partes (tomadas), em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato do experimento LG012, de amostra de HTO com deposição de Ni por 50s. 115
- Figura 9.7. Curvas de série de voltametrias cíclicas com iluminação realizadas em três partes (tomadas), em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato do experimento LG012, de amostra de 10C BiVO<sub>4</sub> com deposição de Ni por 50s. .... 116



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 5.1. Espessuras para as deposições de SnO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub> sobre FTO ou sobre silício polido e a técnica usada para cada valor obtido, para diferentes números (#) de camadas ou tempos de deposição. .... 75
- Tabela 5.2. Valores de rugosidade e de espessura obtidos por AFM para amostras de W metálico depositado por *sputtering* por diferentes tempos e de WO<sub>x</sub> crescido após TT do W metálico. .... 83

## LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Amostras produzidas para a otimização dos filmes de m-BiVO <sub>4</sub> (BVO), SnO <sub>2</sub> e WO <sub>x</sub> .....	59
Quadro 4.2. Amostras produzidas para a otimização de camadas de oxido e da deposição de Ni e Ru.....	60
Quadro 5.1 Valores de densidade de corrente <i>j</i> gerada em 1,23V das amostras do experimento LG013: 10 C de BVO, 3C SnO <sub>2</sub> /20nm WO <sub>x</sub> /5C BVO (HT) e 3C SnO <sub>2</sub> /20nm WO <sub>x</sub> /5C BVO 33 nm (HTO) recobertas com Ni depositado por 50s e submetidas a tratamento eletroquímico.....	89

## LISTA DE SÍMBOLOS

AFM	Microscopia de força atômica
BE	Energia de Ligação ( <i>Binding Energy</i> )
BVO	BiVO <sub>4</sub> monoclinico (m-BiVO <sub>4</sub> )
C	Camadas (depositadas por <i>spin-coating</i> )
CB	Banda de condução
CE	Contraeletrodo
CTT	Com tratamento térmico
CV	Voltametria cíclica
DC	Corrente contínua
DRX	Difração de raios X
E <sub>g</sub>	Largura da banda proibida ( <i>Band gap</i> )
HER	Reação de evolução do hidrogênio
HTO	Heterojunção triplanar otimizada (3CSnO <sub>2</sub> /33nmWO <sub>x</sub> /5CBiVO <sub>4</sub> )
<i>j</i>	Densidade de fotocorrente (mA/cm <sup>2</sup> )
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Óxido(s) metálico(s)
OER	Reação de evolução do oxigênio
PEC	Fotoeletroquímico(a)
RBS	Retroespalhamento Rutherford
REF	Eletrodo de referência
RHE	Escala reversível de hidrogênio
STT	Sem tratamento térmico
TT	Tratamento térmico
UV-Vis	Espectrofotometria de absorção UV-Vis
VB	Banda de valência
V <sub>Ag/AgCl</sub>	Tensão aplicada na escala do RE de Ag/AgCl
V <sub>RHE</sub>	Tensão aplicada na escala RHE
WE	Eletrodo de trabalho
WS	Quebra da molécula de água ( <i>Water splitting</i> )
WO <sub>x</sub>	Mistura das fases cristalinas WO <sub>2.83</sub> , WO <sub>2.90</sub> , WO <sub>2.92</sub> , e WO <sub>2.90</sub> e WO <sub>3</sub> obtida após TT do W metálico

XPS      Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## RESUMO

GUTIERRES, Leandro. **Produção e caracterização de fotoeletrodos à base de rutênio e níquel depositados sobre BiVO<sub>4</sub>**. Porto Alegre. 2019. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Fotoeletrodos de semicondutores de óxidos metálicos como o BiVO<sub>4</sub>, com propriedades adequadas para desencadear reações PEC sob iluminação solar, são bastante usados para testar abordagens de modificação e junção de materiais, melhorias em processos de fabricação, e na proposição de processos mais seguros, fáceis de executar e que melhorem seu desempenho fotoeletroquímico. As rotas normalmente usadas para a deposição de materiais cocatalisadores, como os óxidos de rutênio e de níquel, na superfície de fotoeletrodos são complexas, podendo inclusive envolver riscos ao operador. Neste trabalho, foram produzidos e caracterizados fotoeletrodos à base de rutênio e níquel depositados sobre filmes de BiVO<sub>4</sub> monoclinico e sobre m-BiVO<sub>4</sub> acoplado a camadas de óxido de tungstênio e óxido de estanho. A técnica usada para a deposição dos metais foi o magnetron *sputtering* DC, de fácil operação, baixo custo e boa reprodutibilidade. Os fotoeletrodos produzidos foram caracterizados por DRX, MEV, UV-Vis, RBS, XPS e medidas de voltametria. Avaliou-se, o desempenho fotoeletroquímico de amostras de óxidos metálicos com SnO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub> sem e com Ru e Ni submetidas a tratamento térmico em ar e a tratamento eletroquímico. Também foram estudadas as alterações morfológicas e químicas de uma amostra com Ni eletroquimicamente tratada por séries de voltametrias cíclicas (CV) em eletrólito de buffer de fosfato (pH 6,7). O efeito do tratamento eletroquímico nas amostras foi estudado por análises de XPS e imagens de MEV de amostras sem tratamento por CV, durante e ao final dos ciclos. As amostras com deposição de 3s Ru sobre BiVO<sub>4</sub> tratadas termicamente, e as amostras com Ni depositado por 50, 100 e 200 s tratadas eletroquimicamente mostraram de forma geral melhoria nos valores de densidade de corrente produzidos.

Palavras-Chaves: fotoeletrodo; magnetron *sputtering* DC; cocatalisadores; tratamento térmico e eletroquímico.

## ABSTRACT

GUTIERRES, Leandro. **Production and characterization of ruthenium- and nickel- based photoelectrodes onto BiVO<sub>4</sub>**. Porto Alegre. 2019. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Semiconducting metal oxide photoelectrodes such as the BiVO<sub>4</sub>, with suitable properties to trigger off PEC reactions under sunlight, are commonly applied for testing approaches for modifying materials towards better overall PEC performance, like the junctions of materials or the improvement of fabrication processes, by making them safer and easier to perform. The conventional deposition routes used for the deposition of cocatalysts, such as the ruthenium and nickel oxides, on the photoelectrode surface are complex, involving even occupational risk. In this work, photoelectrodes based on the deposition of ruthenium and nickel onto monoclinic BiVO<sub>4</sub> films and onto m-BiVO<sub>4</sub> coupled with tungsten oxide and tin oxide layers were fabricated. The technique used for the deposition of the metals was magnetron-sputtering DC, which is user friendly, has low operational cost and has good reproducibility. The photoelectrodes produced were characterized via XRD, SEM, UV-Vis, RBS, XPS and voltammetry techniques. It was studied the photoelectrochemical performance of samples containing SnO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub> and BiVO<sub>4</sub> with and without Ru and Ni under thermal treatment in air or electrochemically treated. The morphological and chemical modifications induced by an electrochemical treatment cyclic voltammetry (CV), in phosphate buffer solution (pH 6,7), in a sample with Ni were investigated. The effect of the electrochemical treatment was also studied by XPS analysis and SEM images of samples untreated, during the treatment, and by the end of the cycles. The samples with 3s of Ru deposited onto BiVO<sub>4</sub> thermally treated and those with Ni deposited for 50, 100 and 200s electrochemically treated have shown an overall improvement in the current density values produced.

Key-words: photoelectrode; magnetron sputtering DC; cocatalyst; thermal and electrochemical treatment.

## 1. INTRODUÇÃO

Os avanços mecânico-tecnológicos que desde as revoluções industriais viabilizam o padrão de vida moderna aumentam ano após ano a demanda por energia elétrica. A forma mais convencional de produção de energia elétrica, a partir da queima de combustíveis fósseis, como carvão, óleo e gás natural, tem como viés a liberação de gases nocivos à atmosfera terrestre, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O consumo de energia elétrica é responsável pela emissão de 60% dos gases causadores do efeito estufa, que aprisiona calor na atmosfera e contribui enormemente para as mudanças climáticas extremas que hoje acometem o globo terrestre [1]. A fim de reduzir as emissões desses gases a níveis muito menores que os atuais na tentativa de reverter o quadro descrito, e ainda manter o crescimento econômico buscando melhorias na qualidade de vida da população, discute-se em nível global acerca de fontes alternativas de energias que sejam renováveis e preferencialmente limpas (não emitam gases nocivos). Dados da Agência Internacional de Energia (IEA) apontam que em 2013 22% da energia elétrica consumida no planeta teve origem em fontes renováveis. O mesmo órgão estima ainda que, em 2020, a produção global de energia elétrica com origem em energias renováveis poderá ser maior que a demanda energética atual de China, Índia e Brasil juntos [2]. Dentre as possíveis alternativas para gerar energia elétrica, pode-se citar as nuclear, eólica, hídrica e solar, o uso da energia proveniente do sol apresenta o maior potencial para suprir a necessidade energética do planeta para as próximas décadas [3, 4]. Uma maneira de se utilizar a energia solar neste sentido é na produção de hidrogênio pela quebra da molécula de água (*water splitting*, ou WS), uma fonte abundante e conveniente de hidrogênio.

A quebra da molécula de água, em hidrogênio (H<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>) por reação fotoeletroquímica (PEC) usando a energia do sol, reação (1.1), em um único

dispositivo, provou-se viável a partir do trabalho seminal publicado em 1972 por Honda e Fujishima [5].



Para usar a energia solar como gatilho, a partir da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), cerca de 1,23 volts, e desencadear a produção dos gases, requisitos tem de ser satisfeitos concomitantemente dentro de uma série de processos complexos. O dispositivo fotoeletroquímico semicondutor imerso em eletrólito aquoso deve, por exemplo, gerar, quando irradiado, um mínimo de tensão, ter a largura da banda proibida (*band gap*, ou  $E_g$ ), suficientemente pequena/estreita para absorver uma porção significativa do espectro solar, possuir potenciais das bandas de valência (VB) e condução (CB) na superfície que separem os potenciais de oxirredução de hidrogênio e oxigênio, transferir fácil e eficientemente carga da superfície do semicondutor para a solução, afim de minimizar as perdas de energia provenientes de excessos de potencial cinéticos (*kinetic overpotentials*), e ser seletivo para a reação de evolução do hidrogênio (HER) e de evolução do oxigênio (OER).

Ao longo dos anos, diferentes semicondutores com características que atendem teoricamente as exigências listadas, ou ao menos a boa parte delas, têm sido usados, modificados e construídos a fim de tornar viável e sustentável a produção dos gases hidrogênio e oxigênio puros por rota PEC solar. Destacam-se, e têm sido foco de muitos estudos na área ao longo de décadas, alguns óxidos metálicos binários com propriedades adequadas, como o óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), e a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [6-10]. Todos esses óxidos metálicos de transição binários semicondutores apresentam, contudo, algum tipo de limitação fundamental à sua aplicação prática como material absorvedor em um fotoanodo em um sistema PEC. Pode-se citar, por exemplo, o *band gap* muito largo do  $\text{WO}_3$  e do  $\text{TiO}_2$  (~2,6 e ~3,2 eV, respectivamente), o que compromete a eficiência da absorção de fótons em comprimentos de ondas na faixa da luz visível, enquanto o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , apesar de estável em solução aquosa, capaz de absorver boa parte do espectro solar ( $E_g$  ~2,2 eV), e da taxa de conversão de energia solar em hidrogênio teórica de 15%, correspondendo a uma fotocorrente de  $12,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , se limita à  $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  na prática, devido ao curto comprimento de difusão dos buracos formados



(2 – 4 nm) e ao limite da banda de condução, em 0,55 V *versus* a escala reversível de hidrogênio (RHE), ou  $V_{RHE}$ , aliado ainda à alta taxa de recombinação na superfície acima de 1,2  $V_{RHE}$  [11-14]. Outros semicondutores emergentes, bastante estudados recentemente em função dessas limitações e dos resultados insatisfatórios dos óxidos binários, são os semicondutores ternários, e mais complexos, que abrem, portanto, novas possibilidades de usar e alterar propriedades desses compostos, sendo exemplos:  $CuWO_4$ ,  $LaFeO_3$  e  $BiVO_4$ . Este último, o vanadato de bismuto ( $BiVO_4$ ), com atividade fotocatalítica de interesse para OER e para a degradação de compostos orgânicos poluentes, especificamente em sua fase monoclinica ( $m-BiVO_4$ ), é um semicondutor tipo n, com  $E_g \sim 2,4$  eV, bem próximo de um valor ótimo para um fotoanodo ( $\sim 2,0$  eV), e  $V_B$  em  $\sim 2,4 V_{RHE}$ , disponibilizando, portanto, potencial suficiente para os buracos formados na reação fotooxidarem a água [15-17]. Apesar das características teoricamente favoráveis ao seu uso como fotoanodo em uma célula PEC para OER, o  $m-BiVO_4$  apresenta perdas importantes se aplicado sem modificações, uma vez que sofre com excesso de recombinação dos pares elétron-buraco formados, e propriedades ruins de transporte de carga e de cinética de oxidação da água [18]. Portanto, para superar as limitações listadas, intrínsecas dos materiais na sua forma pura, em busca de valores mais próximos das previsões de eficiência de conversão solar teóricas dos materiais, é imperativo desenvolver estratégias robustas e aplicáveis de melhorar seu desempenho até valores em acordo com as necessidades práticas para a produção viável e sustentável de gases pela rota PEC.

O  $m-BiVO_4$ , comumente apresentado como BVO, com fotocorrente teórica de  $7,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  quando iluminado por 1 sol AM 1.5G apresentou evolução notória nos resultados alcançados ao longo de mais de uma década de estudos e modificações, passando de  $\sim 1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  *versus*  $V_{RHE}$  em um filme não modificado, para mais recentemente  $6,56 \text{ mA.cm}^{-2}$ , atingindo, portanto, cerca de 90% do valor teórico previsto. A partir desses resultados, é seguro afirmar que o  $m-BiVO_4$  é um óxido metálico semicondutor muito adequado para ser objeto de estudos voltados à melhoria de métodos estabelecidos, à implementação, e também à proposta de novos métodos e mecanismos de pré ou pós processamento que aumentem a eficácia de fotoeletrodos na produção de oxigênio em células PEC. As abordagens propostas e há muito aplicadas para que as melhorias no  $m-BiVO_4$  citadas fossem

possíveis são diversas e vão desde a dopagem do vanadato de bismuto com metais e não-metais, comumente com W ou Mo; (hetero)junções com outros materiais semicondutores, como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , ou  $\text{CuWO}_4$ ; controle de dimensões e morfológico; decoração da superfície com cocatalisadores, como fosfato de cobalto -  $\text{CoPi}$ , óxido de rutênio -  $\text{RuO}_2$ , óxido de níquel amorfo -  $\text{NiO}_x$ , e  $\text{NiOOH}$ ; até tratamentos térmicos em atmosfera de  $\text{H}_2$  [19-22]. Muitas das rotas escolhidas para promover essas modificações nos materiais, como pirolise por spray, evaporação hidrotérmica, decomposição de precursores metalorgânicos (MOD), reação química a partir da fase vapor (CVD), podem envolver riscos ligados à exposição ocupacional a reagentes, solventes e resíduos químicos altamente tóxicos, portanto potencialmente nocivos. Apesar de técnicas complexas solucionarem problemáticas igualmente não-triviais, por vezes, as muitas etapas e fontes de erro diretamente associadas podem resultar tanto em tempos de preparo longos, quanto incorrer em baixa reprodutibilidade e custos elevados. Portanto, é importante buscar a aplicação de métodos confiáveis, diretos e seguros de deposição de materiais, uma vez que é crítico desenvolver fotoanodos eficientes que de forma prática e estável oxidem a água para  $\text{O}_2$  para a construção de células PEC de alto rendimento e comercialmente viáveis. Uma técnica de deposição física de materiais metálicos, há muito estabelecida e utilizada, por exemplo, para a fabricação de filmes, que permite depositar desde poucos átomos até filmes *bulk* com elevada precisão e reprodutibilidade, custo relativamente baixo, passível de aplicação em larga escala e de baixo risco ao operador é a pulverização catódica sob a ação de campo magnético com corrente contínua (magnetron *sputtering* DC). Na técnica de magnetron *sputtering* DC, átomos ou moléculas podem ser ejetados da superfície de um material sólido condutor de interesse por transferência de momento, através do bombardeamento mecânico de um alvo metálico com íons energéticos gerados por uma descarga elétrica em um gás inerte confinado em uma câmara à baixa pressão, de pelo menos cerca de 1,0 Pa. Os átomos ejetados do alvo percorrem o espaço existente entre o alvo e a amostra até atingirem, e condensarem sobre, a superfície do substrato, originando assim um filme metálico. Contudo, para se depositar, por exemplo, óxidos metálicos usando esta técnica é necessário, além do alvo ultrapuro do metal de interesse, também uma atmosfera reativa na câmara, onde argônio e oxigênio gasosos tem de ser injetados em proporção controlada,

previamente otimizada através de séries de testes, enquanto mantendo-se a pressão de trabalho baixa, da ordem de 1 Pa, ainda contando com uma fonte de radiofrequência (RF) e em alguns casos com porta amostras com estágio térmico [23, 24]. Enquanto isso, para a deposição de metais por magnetron *sputtering* DC, basta a câmara estar em atmosfera de argônio sob baixa pressão, sem a necessidade de injeção de outro gás senão argônio, para se depositar metais como tungstênio (W), rutênio (Ru) ou níquel (Ni). Para oxidar esses metais pode-se optar por rotas químicas ou físicas [25]. Os óxidos de zinco, rutênio e de níquel, por exemplo, que normalmente são usados como cocatalisadores, devido a sua capacidade de acúmulo de cargas, passivando a superfície do semicondutor, são depositados normalmente por MOD, ALD (deposição por camadas de átomos), CVD ou por magnetron *sputtering* reativo, sem a necessidade de processos de oxidação adicionais [26, 27]. Além dessas técnicas, o tratamento térmico (TT) em ar é um método simples, assim como o tratamento eletroquímico, para oxidar, por exemplo, rutênio e níquel metálicos [25, 28-30].

Exposto esse cenário, a presente tese tece acerca da produção e caracterização de fotoeletrodos à base de rutênio e de níquel metálicos depositados por magnetron *sputtering* DC sobre filmes de BiVO<sub>4</sub> monoclinico, e sua resposta fotoeletroquímica. Foram testadas combinações de óxido de tungstênio e SnO<sub>2</sub> com os filmes de m-BiVO<sub>4</sub>, e também o efeito de tratamentos térmico e eletroquímico na resposta fotoeletroquímica das amostras com Ru e Ni. As amostras produzidas foram estudadas a partir da variação do tempo de deposição dos metais, individualmente, sendo as caracterizações, para posterior análise, realizadas com as técnicas de espectroscopia de absorção na faixa espectral do ultravioleta e do visível (UV-Vis), microscopias de força atômica (AFM), e eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), retroespalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e medidas eletroanalíticas de voltametria.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo desta tese é produzir e caracterizar fotoeletrodos à base de rutênio e níquel depositados sobre filmes de  $\text{BiVO}_4$  monoclinico ( $m\text{-BiVO}_4$ ) e sobre  $m\text{-BiVO}_4$  acoplado a camadas de óxido de tungstênio e óxido de estanho, afim de avaliar os efeitos catalíticos da adição desses metais, em diferentes quantidades, na oxidação fotoeletroquímica da água.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Otimizar o processo de deposição por *spin-coating* de filmes de  $m\text{-BiVO}_4$  sobre um substrato condutor transparente de vidro recoberto com óxido de estanho enriquecido com flúor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ , ou FTO); e encontrar o número de camadas ótima para a OER por rota PEC;

- Identificar o número ótimo de camadas de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), que depositadas por *spin-coating* sobre FTO, antes da deposição do filme de  $m\text{-BiVO}_4$ , ( $\text{FTO/SnO}_2/m\text{-BiVO}_4$ ), produzirão maior fotocorrente;

- Avaliar o uso da técnica de magnetron *sputtering* DC seguida de tratamento térmico em ar para a deposição de uma camada intermediária de trióxido de estanho -  $\text{WO}_3$  ( $\text{FTO/WO}_3/m\text{-BiVO}_4$  e  $\text{FTO/SnO}_2/\text{WO}_3/m\text{-BiVO}_4$ ), a partir da deposição de W metálico, com diferentes tempos de deposição, usando a resposta fotoeletroquímica das amostras para definir a melhor configuração de heterojunção das camadas de óxidos metálicos;

- Produzir fotoeletrodos à base de rutênio depositados por magnetron *sputtering* DC sobre os melhores filmes de  $\text{FTO/SnO}_2/\text{WO}_x/m\text{-BiVO}_4$ , por diferentes tempos de deposição, para avaliar suas respostas fotoeletroquímicas para posterior caracterização em caso de melhoria de desempenho em relação as amostras sem o metal;

- Produzir fotoeletrodos à base de níquel depositados por magnetron *sputtering* DC sobre os melhores filmes de FTO/m-BiVO<sub>4</sub>, de FTO/WO<sub>x</sub>/m-BiVO<sub>4</sub> e de FTO/SnO<sub>2</sub>/WO<sub>x</sub>/m-BiVO<sub>4</sub>, por diferentes tempos de deposição, para avaliar suas respostas fotoeletroquímicas para posterior caracterização em caso de melhoria de desempenho em relação as amostras sem o metal;

- Investigar o efeito do tratamento térmico em forno mufla, e de sucessivas voltametrias cíclicas (CV) na resposta eletroquímica e fotoeletroquímica de amostras de FTO/SnO<sub>2</sub>/WO<sub>x</sub>/m-BiVO<sub>4</sub> decoradas com rutênio e com níquel;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Célula fotoeletroquímica

Uma célula para o processo de *water splitting* PEC pode ser representada de forma simplificada como na Figura 3.1.

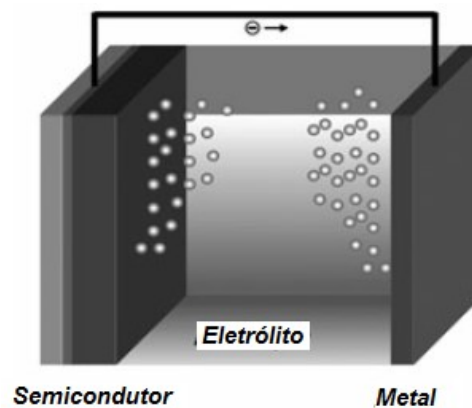


Figura 3.1. Célula fotoeletroquímica consistindo de um eletrodo de trabalho e um contraeletrodo, representados, respectivamente, pelo semicondutor e pelo metal, ambos imersos em um eletrólito. [3]

Como a água não pode ser diretamente decomposta pela luz, já que é transparente a luz visível, para a eletrólise eletroquímica da água, a célula deve ser configurada de tal forma que a tensão mínima necessária para quebrar a molécula da água seja de alguma forma coletada [31]. Este potencial de 1,23 V é equivalente a uma energia de comprimento de onda de  $\sim 1100$  nm, na região do infravermelho do espectro de radiação solar. Portanto, para que a reação de quebra da molécula da água (*water splitting*, ou WS) ocorra com o *input* de energia do sol, o sistema deve ter um componente que absorva energia na faixa espectral de emissão do sol. Normalmente, a irradiação é feita a partir de um simulador solar calibrado para entregar a irradiação com intensidade correspondendo a um sol,  $100 \text{ mW/cm}^2$ . O

eletrodo de trabalho (WE), composto de um material semicondutor, faz o papel de coletar a energia dos fótons que incidem no sistema, devendo absorver na faixa de energia para a reação de interesse (pelo menos  $\Delta E^0 = 1,23$  eV a 298 K). Por absorver a energia dos fótons emitidos pela irradiação solar, é comum referir-se ao mesmo como fotoeletrodo. Havendo energia suficiente, um par elétron-lacuna (e-h), ou elétron-buraco, será gerado no semicondutor. As cargas excitadas migram separadamente, negativas (elétrons) e positivas (lacunas), para cada um dos eletrodos e desencadearão, nas suas superfícies, as reações de evolução de hidrogênio (HER) e de oxigênio (OER), que produzirão os respectivos gases. A eficiência do processo de WS, está diretamente associada ao potencial dos portadores de carga e à cinética das reações, uma vez que recombinações dos pares podem ocorrer dentro e/ou na superfície dos eletrodos [32]. É importante mencionar que além do potencial para quebrar a molécula da água, para que os elétrons sejam transportados até o contraeletrodo (CE) é necessário a aplicação de um potencial adicional [33].

Materiais intrinsecamente semicondutores são característicos por apresentarem uma brecha da banda de energia ( $E_g$ ), ou *energy band gap*, também chamada de região proibida, que tem um valor de energia mínimo relacionado necessário para que elétrons passem da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), para que se tenha corrente elétrica. Os semicondutores extrínsecos são possíveis pela extrema sensibilidade a diminutas concentrações de átomos de impurezas, os quais podem alterar o *band gap* e, portanto, as características elétricas do material. Estes podem ser de tipo n ou do tipo p, apresentando, respectivamente, excesso de elétrons ou de lacunas [34]. Quando se associa ao material impureza(s) que confere(m) ao composto um excesso de elétrons, diz-se ter um semicondutor tipo n. Se há excesso de lacunas, o semicondutor é do tipo p. Numa célula PEC, se o fotoeletrodo é do tipo n, este é chamado de fotoanodo, e quando é tipo p de fotocátodo. Para que os elétrons, ou lacunas, coletados possam ir de um eletrodo ao outro, existe na parte de trás do eletrodo de trabalho uma camada coletora de carga (contato ôhmico). A Figura 3.2 ilustra, em uma célula PEC, os vários processos de irradiação com fótons ( $h\nu$ ), formação do par elétron-lacuna ( $h^+$  e  $e^-$ , respectivamente, sendo  $n_{e-/h+}$  a eficiência de separação das cargas),

transporte de cargas ( $\eta_{\text{transport}}$  sendo a eficiência do transporte), e reações de interface de formação de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ .

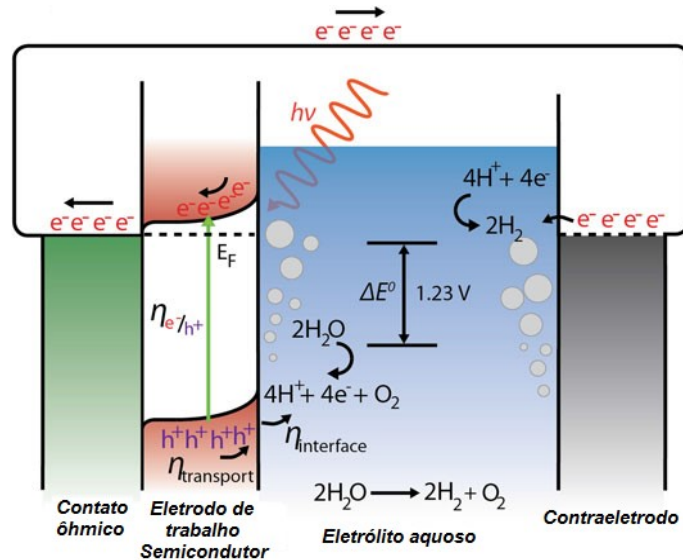


Figura 3.2. Ilustração dos processos de irradiação com fótons, formação do par elétron-lacuna, transporte de carga, e reações de interface em uma celular PEC com semicondutor do tipo n. [32]

A etapa mais importante para o *water splitting* PEC é a escolha do material do fotoeletrodo. O fotoanodo, ou fotocátodo, ideal para uma OER, ou HER, eficiente, deve ser um material semicondutor que possua as seguintes características:

1)  $E_g$  e posições das VB e CB adequados, ou seja,  $E_g$  entre 1,9 eV e 3,2 eV, sendo 2,0 eV um valor idealizado para a melhor utilização do espectro solar, e o bandas próximas de 0 V vs NHE, para o potencial de redução ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ), e de 1,23 V vs. NHE para o potencial de oxidação ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) a pH = 0, da água;

2) Separar e transportar eficientemente portadores de carga no semicondutor, já que um dos principais fatores de redução da eficiência de conversão de energia solar em hidrogênio (STH) é a rápida recombinação de cargas;

3) Elevadas atividade catalítica e estabilidade são altamente desejáveis, a primeira para evitar o acúmulo de cargas na superfície, que resultaria na recombinação de pares e-h, e a segunda, pois muitos semicondutores são decompostos pelos pares e-h fotogerados ao invés de desencadear a oxirredução da água.



### 3.1.1. Fotoanodos de óxidos metálicos

Muitos trabalhos foram desenvolvidos ao longo de décadas de estudos, onde diferentes materiais semicondutores com características adequadas foram aplicados a fotoeletrodos em células PEC. Destaca-se, neste campo, uma classe de materiais: a dos óxidos metálicos. Uma das formas mais estáveis de compostos metálicos na natureza, os óxidos metálicos são fáceis de sintetizar, tem excelente estabilidade química, baixo custo e um leque bastante abrangente de posições de VB e CB, bem como de *bandgaps*, conforme mostrado na Figura 3.3 [35]. Por essa razão, desde o trabalho seminal em WS PEC, de 1972, desenvolvido por Honda e Fujishima, por exemplo, o fotoanodo usado foi de  $\text{TiO}_2$ , citando ainda propriedades similares do  $\text{ZnO}$  [5].

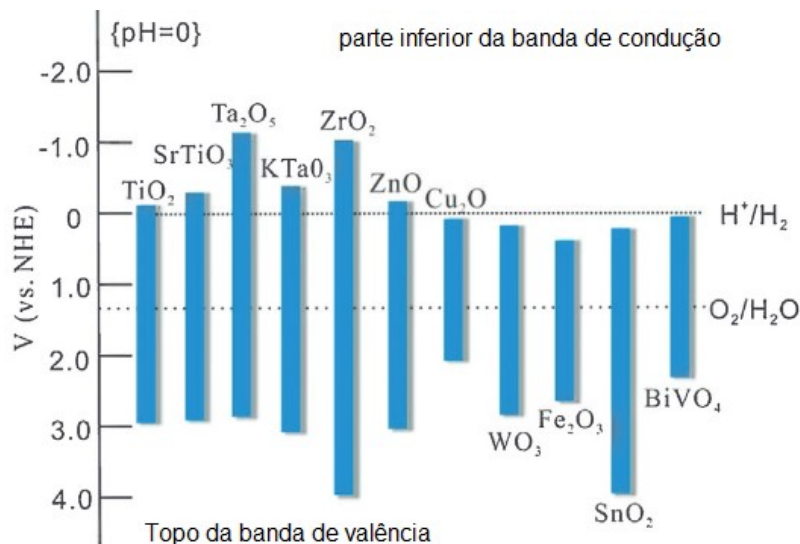


Figura 3.3. *Bandgaps* e limites das bandas de valência e da banda de condução de óxidos metálicos comumente usados como fotoeletrodos para WS PEC. [36]

Óxidos metálicos como o óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ganharam destaque devido à algumas de suas propriedades atrativas ao processo PEC de oxidação da água [6-10]. Todos esses óxidos metálicos de transição binários semicondutores apresentam, contudo, algum tipo de limitação fundamental à sua aplicação prática como fotoanodo. O  $\text{TiO}_2$ , por exemplo, tem um  $E_g$  muito largo (3,2 eV para a fase anatase e 3,0 eV para a fase rutila), o que permite ao óxido de titânio absorver

somente 5% do espectro solar (predominantemente na faixa do UV), resultando em um baixo valor teórico de eficiência ( $\eta$ ) de conversão da energia solar em hidrogênio, STH - do inglês, *solar to hydrogen* ( $\eta = 1,3\%$  para anatase e  $2,2\%$  para rutila). Outro óxido metálico binário bastante promissor é a hematita, que tem *bandgap* que permite absorver na faixa do visível ( $E_g \sim 1,9$  a  $2,32$  eV), apresenta, por outro lado, como contrapartidas um tempo de vida curto dos portadores de carga dentro do material (*bulk*) em razão da propriedade de fácil recombinação, baixa mobilidade do portadores minoritários de carga (buracos), e baixo coeficiente de absorção, fazendo-se necessário produzir filmes de pelo menos 400 a 500 nm de espessura [37].

Esforços têm sido concentrados em abordagens que possibilitem modificar diferentes óxidos metálicos, afim de sobrepor as deficiências destes e alcançar reações de HER e OER PEC mais eficientes [35, 36]. Dentre os óxidos metálicos promissores, o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) é um semicondutor do tipo n que se destaca, principalmente pelos resultados práticos alcançados, muito próximo das previsões teóricas [21]. Dessa forma, o m- $\text{BiVO}_4$  se habilita, dentre tantos possíveis candidatos, como um óxido metálico semicondutor muito adequado e atraente para ser a base para de estudos voltados à melhoria de métodos, à implementação, e à proposta de novas metodologias de deposição e processamento que aumentem a eficácia dos fotoanodos na produção de oxigênio em células PEC.

#### 3.1.1.1. $\text{BiVO}_4$ monoclinico (m- $\text{BiVO}_4$ )

O vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) tem atraído cada vez mais atenção da comunidade científica, não somente por ser um pigmento amarelo não-tóxico usado na indústria de pigmentação, mas por suas propriedades de ferroelasticidade, efeito fotocromico, condutividade iônica e poder de degradação fotocatalítica de poluentes. A estrutura do  $\text{BiVO}_4$  pode ser ortorrômbica, tetragonal ou monoclinica (Figura 3.4), mas é esta última que lhe confere suas propriedades fotocatalíticas mais interessantes para aplicação PEC [38-40]. Na forma monoclinica (m- $\text{BiVO}_4$ ), o vanadato de bismuto apresenta propriedades ótimas para sua aplicação como fotoanodo, como *bandgap* de 2,3 eV, com o limite da CB, vide Figura 3.4, próximo de 0 V vs RHE devido a sobreposição dos orbitais Bi 6p com estados anti-ligantes V

3d-0 2p [36]. Apesar do m-BiVO<sub>4</sub> não mostrar atividade de HER, pelo baixo nível de condução de elétrons, a banda de valência formada com orbitais Bi 6s tem potencial para OER PEC da água acompanhado de 4 elétrons [41].

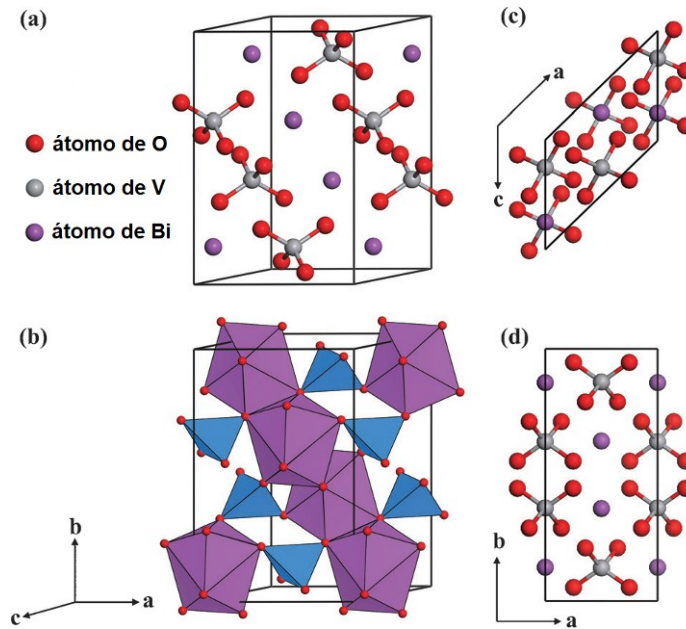


Figura 3.4. Ilustrações de simulação computacional da (a) Estrutura cristalina do m-BiVO<sub>4</sub>, com os átomos de oxigênio (O), vanádio (V) e bismuto (Bi) identificados. A estrutura poliédrica correspondente é representada em (b) (VO<sub>4</sub> tetraédrico em azul, e BiO<sub>8</sub> dodecaédrico em roxo). Vista superior (c) e vista lateral (d) da estrutura também são dadas. (adaptado de [16])

Quando aplicado como um óxido metálico homogêneo, infelizmente, o m-BiVO<sub>4</sub> não consegue alcançar os valores teóricos esperados, de densidade de corrente de 7,5 mA.cm<sup>-2</sup>. Ao invés disso, o m-BiVO<sub>4</sub> apresenta perdas importantes se aplicado sem modificações, sofrendo com excesso de recombinação dos pares e-h fotogerados, e com propriedades ruins de transporte de carga e de cinética de oxidação da água. Em verdade, para conduzir reações de evolução de oxigênio PEC eficientes, o BiVO<sub>4</sub> deve necessariamente sofrer modificações, para que suas propriedades se altere, visto que a eficiência da separação e transporte das cargas fotogeradas de propriedades intrínsecas (mobilidade de elétrons e buracos) e extrínsecas (cristalinidade, nanoestrutura) do material do fotoeletrodo. Prova disto, após modificações morfológica, estrutural, e a deposição de cocatalisadores, o um fotoeletrodo de m-BiVO<sub>4</sub> aproximou-se bastante do valor teórico previsto de 7,5 mA.cm<sup>-2</sup>, chegando a 6,56 mA.cm<sup>-2</sup>, ou seja, 90% [21, 33]. A Figura 3.5 mostra

diferentes abordagens usadas na tentativa de produzir fotoeletrodos de óxidos metálicos mais eficientes para o WS PEC, como, por exemplo, controle de tamanho e morfologia, dopagem, sensibilização com pontos quânticos (QD), acoplamento com cocatalisadores, e heterojunção com outros óxidos metálicos (MO).

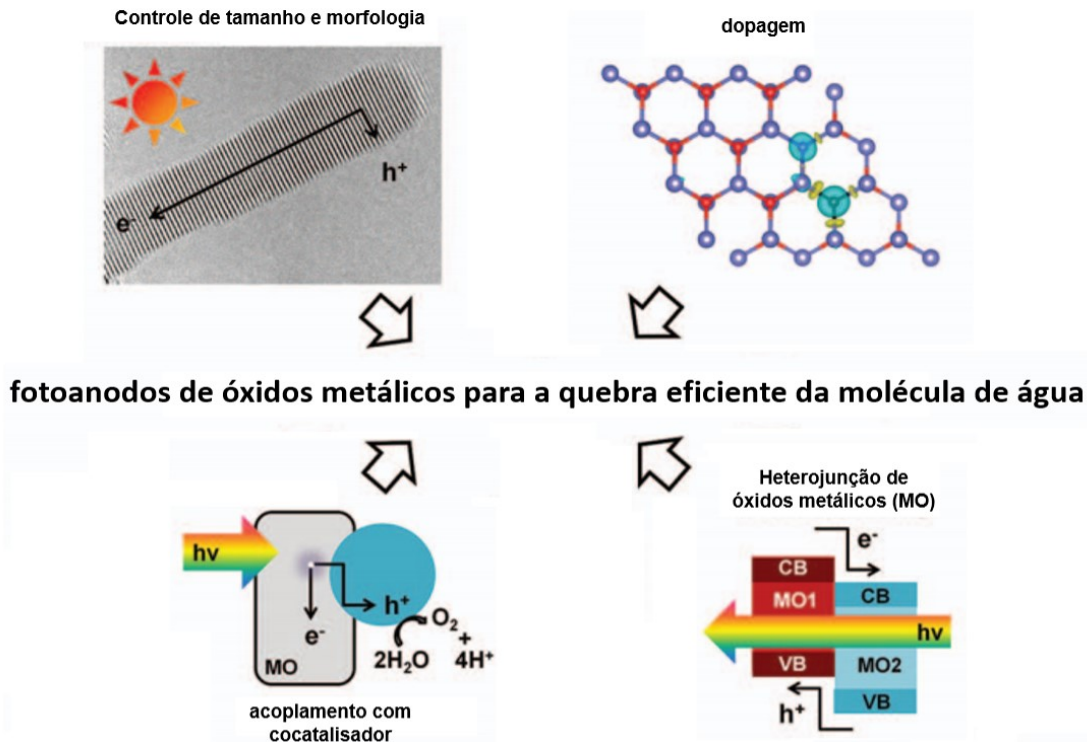


Figura 3.5. Estratégias usadas para modificar óxidos metálicos e melhorar suas eficiências de quebra da molécula da água por PEC. (adaptado de [42])

Uma estratégia interessante de modificação usa uma propriedade normalmente indesejada do  $m\text{-BiVO}_4$ , a corrosão em meio básico. Thalluri e colaboradores, em 2015, submeteram fotoanodos de  $m\text{-BiVO}_4$  a um simples banho em solução de 1M KOH, alterando, assim, a porosidade dos filmes de  $m\text{-BiVO}_4$  depositados por sputtering reativo. Assim, obteve-se um ganho de sítios disponíveis na superfície para a formação das cargas, o que por consequência melhorou a densidade de fotocorrente ( $j$ ) de  $0,01 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  para  $1,19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em  $1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$  [43].

A dopagem do  $m\text{-BiVO}_4$  com W ou molibdênio (Mo) é uma abordagem que trouxe resultados também melhores, como no trabalho de Chen e colaboradores, que além da dopagem filmes vanadato de bismuto com 3% de Mo, ainda eletrodepositaram uma camada de 1 nm de oxidróxido de ferro ( $\text{FeOOH}$ ) como cocatalisador, alcançando  $j = 3,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em  $1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$  (em solução 1M de buffer,

pH 6,8, mais 0,1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Porém, no melhor valor de  $j$  publicado para o vanadato de bismuto,  $j = 6,56 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , os autores nanoestruturaram a nanobastões uma camada de  $\text{WO}_3$ , para depois formar uma heterojunção com  $\text{m-BiVO}_4$ , e decorar com um cocatalisador muito estabelecido, o fosfato de cobalto (Co-Pi), essa última etapa para melhorar a cinética das reações na superfície [21].

Estudos recentes explicitaram as principais limitações da aplicação mais eficiente do  $\text{m-BiVO}_4$  como material semiconductor para OER PEC. Ma e colaboradores sugeriram o uso de catalisadores de superfície para o aumento da taxa de oxidação em filmes de  $\text{m-BiVO}_4$ , enquanto Zachäus e colaboradores analisaram amostras de  $\text{m-BiVO}_4$  cocatalisadas com  $\text{RuO}_x$  e CoPi, e usando espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada (IMPS) para investigar a dinâmica dos portadores na superfície, concluíram que o papel do CoPi é passivar a superfície do  $\text{BiVO}_4$  e afirmam que a fotocorrente do  $\text{BiVO}_4$  é limitada pelas recombinações na superfície, e não pelo transporte, como era até então assumido [44, 45].

Cabe salientar que a escolha de um material que aplicado a superfície do semiconductor catalise as reações de superfície, ou cocatalisador, apropriado é crucial para melhorias significativas na eficiência da OER PEC. A Figura 3.6 mostra um esquema exemplificando qualitativamente o comportamento típico das curvas  $j$  vs  $V_{\text{RHE}}$  de um fotoeletrodo com um (co)catalisador bom e com um ruim, tanto iluminado (linhas cheias), quanto sem iluminação (escuro – linhas pontilhadas).

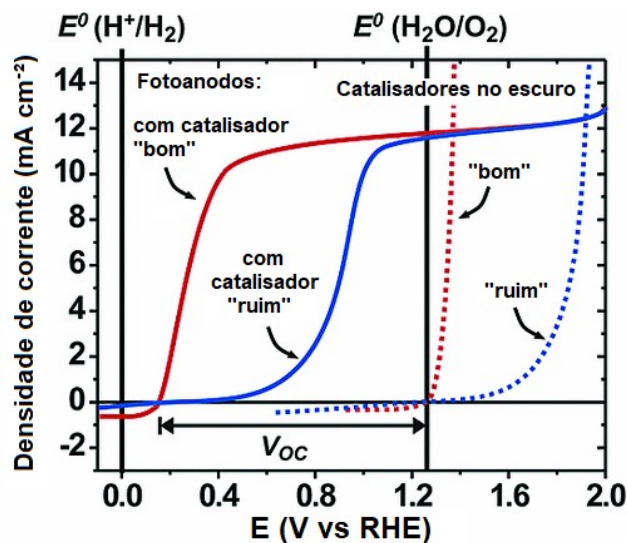


Figura 3.6. Esquema representando o comportamento típico de um fotoanodo com catalisador bom e com um catalisador ruim com (linhas sólidas) e sem (linhas pontilhadas) iluminação. (adaptado de [46])

### 3.1.1.2. Heterojunção entre $\text{WO}_3$ e $\text{m-BiVO}_4$

Em *water splitting* PEC, um fotoeletrodo de Heterojunção consiste em dois ou mais semicondutores de diferentes materiais que oferecem mais vantagens se comparados a fotoeletródos feitos de somente um semicondutor. Tanto o  $\text{WO}_3$ , quanto o  $\text{BiVO}_4$  são óxidos metálicos promissores, mas que como descrito previamente, apresentam eficiência individual incompatível com as expectativas teóricas, sofrendo com baixa separação de portadores de carga fotogerados no material (*bulk*). Portanto, a junção entre  $\text{WO}_3$  e  $\text{m-BiVO}_4$  tem mostrado auxiliar na separação das cargas se comparado com os óxidos aplicados individualmente. O primeiro trabalho que demonstrou com sucesso a heterojunção entre  $\text{WO}_3$  e  $\text{m-BiVO}_4$  foi publicado em 2009, por Chatchai e colaboradores [47], que deu continuidade ao trabalho depositando nanopartículas de ouro (Au) sobre o FTO antes de depositar o  $\text{WO}_3$  e o  $\text{m-BiVO}_4$ , obtendo resultados ainda melhores que os anteriores [48]. Desde então, pesquisadores tem trabalhado em torno dessa junção variando potenciais, ordem e tamanho de camadas, e aliando outras modificações, como novas camadas (heterojunção triplanar), novos materiais cocatalisadores, e usando células perovskita no lado oposto ao do filme para viabilizar WS PEC sem a aplicação de potencial externo nenhum (*bias-free*). Um material usado para melhorar o contato entre o substrato de FTO, de rugosidade alta (RMS ~ 0,45 nm), e a camada de  $\text{WO}_3$  intermediária, é o  $\text{SnO}_2$ . A Figura 3.7a exibe um diagrama de alinhamento das bandas do  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{BiVO}_4$  em escala  $V_{\text{RHE}}$ . A Figura 3.7b mostra uma representação de um filme de heterojunção tripla composta de  $\text{FTO/SnO}_2/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ , onde a camada mais inferior é na verdade composta por  $\text{WO}_3/(\text{WO}_3+\text{SnO}_2)$ , devido a interdifusão do  $\text{WO}_3$  no  $\text{SnO}_2$  durante os processos de deposição aplicados, entregando contato íntimo entre os materiais, baixa resistência de interface, e eficiente separação e transporte de carga.

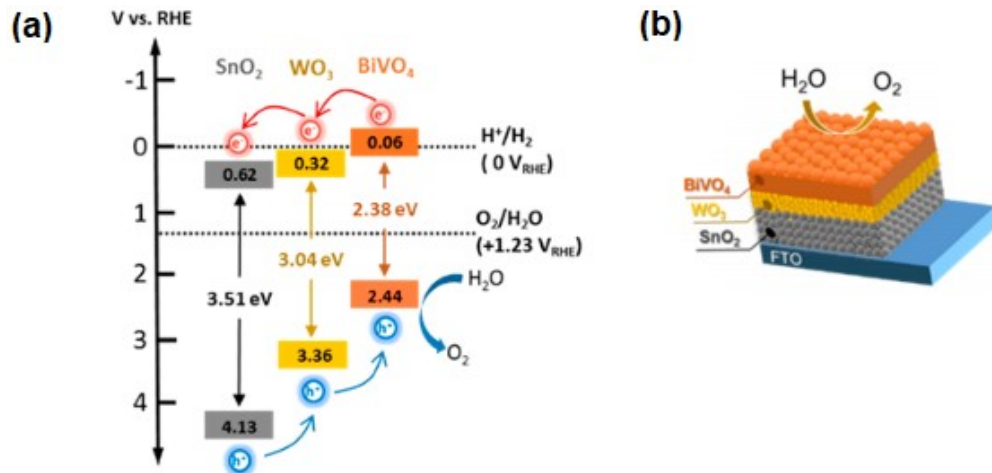


Figura 3.7. (a) diagrama de alinhamento das bandas do  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{BiVO}_4$  em escala vs RHE, e (b) representação de um filme de heterojunção tripla de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{BiVO}_4$ . (Adaptado de [49])

A deposição do óxido de estanho, antes mesmo de depositar um filme homogêneo simples de  $m\text{-BiVO}_4$ , mostra-se útil, uma vez que bloqueia espaços físicos deixados entre o filme e o substrato, formando uma “*hole blocking layer*”, representado pela cor rosa na Figura 3.8. Com o preenchimento desses espaços, há o aumento da eficiência do transporte dos portadores minoritários, que antes sofriam recombinação nesses espaços, o que impedia o melhor aproveitamento das cargas fotogeradas [50].

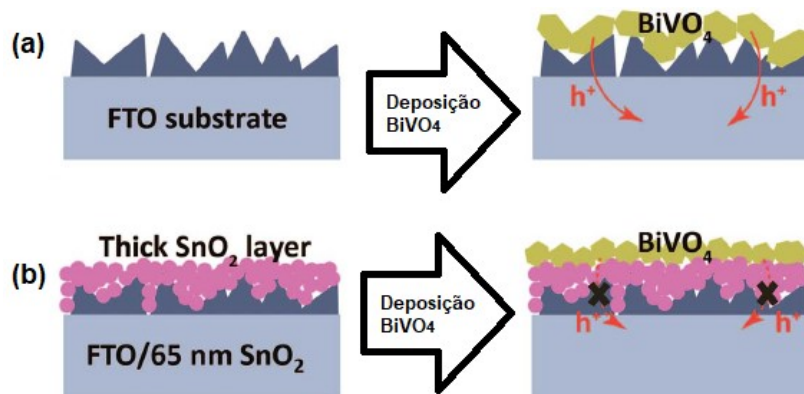


Figura 3.8. Filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado (a) sobre FTO, com recombinação dos portadores minoritários  $h^+$ , e (b) sobre uma camada grossa de  $\text{SnO}_2$  bloqueando os sítios de recombinação. (adaptado de [50])

O alinhamento das bandas do  $\text{SnO}_2$  com o  $\text{BiVO}_4$  promovida na heterojunção, que pode ser inferido e visualizado a partir da Figura 3.7a, melhora também a eficiência de separação das cargas, devido a posição favorável da VB [51]. Do alto do conhecimento e capacidade de pesquisa do autor, nenhum das técnicas de



deposição usadas para a deposição da camada de  $\text{WO}_3$  nos eletrodos com heterojunção triplanar usou magnetron *sputtering* DC de tungstênio metálico seguido de tratamento térmico para tal, sendo usuais as técnicas de *spin-coating*, feixe de elétrons (*e-beam*) e decomposição de organometálicos (MOD) [17, 49, 51].

### 3.1.2. Fotoanodos com níquel

O níquel e o óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), normalmente apresentado na literatura após tratamento como  $\text{NiO}_x$ , têm sido aplicados há décadas como cocatalisadores de fotoeletrodos de diferentes materiais semicondutores para HER e OER por WS PEC [41, 52, 53]. Filmes de  $\text{NiO}_x$  proporcionam uma cobertura transparente, anti-reflexiva, condutora, e quimicamente estável que provê ainda alta atividade eletrocatalítica para OER PEC. Sun e colaboradores investigaram, por exemplo, a deposição por magnetron sputtering reativo de  $\text{NiO}_x$  e de Ni sobre substrato de silício tipo p, constatando a capacidade protetiva contra corrosão e oxidação anódica deste óxido no substrato testado, em eletrólito 1M KOH, sob iluminação simulada de 1 sol, com tempos de operação de mais de 100 horas [30]. Assim, a cobertura de semicondutores com  $\text{NiO}_x$  mostra-se uma abordagem promissora para o aumento da estabilidade de longo prazo de fotoeletrodos para aplicações PEC. Keeney e colaboradores, por sua vez, investigaram o desempenho de eletrodos com camadas de 2 a 20 nm de Ni depositadas, usando evaporação por feixe de elétrons, sobre substrato de silício tipo n (n-Si), em soluções de hidróxido de potássio (KOH, pH = 14) e buffer de boreto (pH = 9,5). Foi avaliada também a estabilidade química de filmes de  $\text{NiO}_x/\text{Ni}/\text{n-Si}$ , que após 24 horas nas soluções de 1M de boreto de potássio e de 1M de KOH apresentaram diminuição na corrosão nos filmes com Ni e  $\text{NiO}_x$ , sendo o último o mais estável [54].

Mais recentemente, Zhong e colaboradores modificaram a superfície de fotoanodos de filmes de  $\text{BiVO}_4$  dopados com óxido de cobalto ( $\text{CoO}_x$ ), com uma camada ultrafina de  $\text{NiO}$  depositada por ALD, que formou uma junção p/n, que melhorou a separação de cargas, e conferiu proteção contra a dissolução do  $\text{CoO}_x$  na solução de 0,1M de fosfato de potássio (buffer de KPi) com pH 7, além de um bias aplicado relativamente baixo de 0,8  $V_{\text{RHE}}$ . Durante as medidas PEC, houve a formação *in-situ* de uma fina camada do ion hidroxila  $\text{NiOOH}$ , que melhorou ainda mais o desempenho do fotoanodo (Figura 3.9) [55].



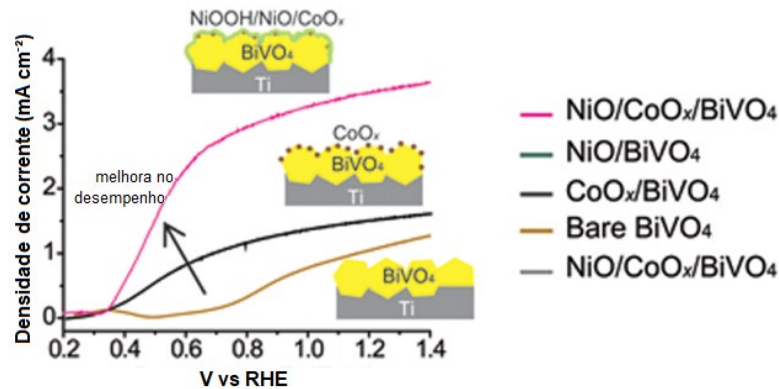


Figura 3.9. Desempenho PEC de fotoanodos sob irradiação de 1 sol simulada, com filtro AM 1.5 G, de filmes de  $\text{BiVO}_4$  puro (Bare  $\text{BiVO}_4$ ) e demais combinações descritas na legenda de cores. (adaptado de [55])

A aplicação, ou deposição, do óxido de níquel se dá normalmente por rota química, a partir de um nitrato, por deposição de camadas atômicas (ALD), ou, como no estudo citado nesta seção, por sputtering reativo, em atmosfera de oxigênio e argônio. O uso de abordagens mais simples para a oxidação do níquel metálico em NiO para seu uso em fotoanodos para a OER PEC é escasso. O tratamento térmico do níquel metálico em ar é um exemplo. No trabalho de Valladares e colaboradores, de 2014, foi identificada a presença da fase NiO (111) em filmes de níquel tratados termicamente em ar a partir de  $350^\circ\text{C}$ , com a oxidação completa ocorrendo a  $700^\circ\text{C}$  [56]. Há também registro da oxidação de níquel metálico depositado por sputtering com tratamento térmico em ar a  $500^\circ\text{C}$  por 120 minutos, a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , neste caso com a finalidade de decorar nanotubos de óxido de tântalo [29]. O trabalho de Domen, Kudo e Onishi fez uso de tratamento térmico de partículas de níquel depositadas sobre titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) em pó para a formação de uma camada de NiO, seguido de reação eletroquímica em solução aquosa sob irradiação solar para então gerar  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , como mostra o esquema da Figura 3.10 [57].

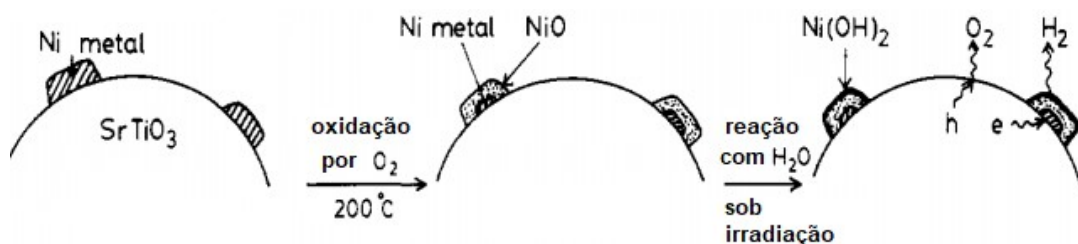


Figura 3.10. Esquema da formação de camadas de NiO e  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  após oxidação a  $200^\circ\text{C}$  e reação em solução aquosa sob irradiação solar, respectivamente. (Adaptado de [57])

Um outro caminho para o uso de NiO na OER PEC, e talvez de outras espécies como Ni(OH)<sub>2</sub> e NiOOH, na catálise ou passivação de superfície de óxidos metálicos semicondutores, é o tratamento eletroquímico do níquel metálico. Já em 1974, MacDougall e Cohen publicaram estudo, onde usaram diferentes tempos de aplicação de potenciais em eletrodos de níquel, a partir de chapas eletropolidas, em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 8,4), para produzir uma fina camada de óxido de níquel (NiO<sub>x</sub>) [58]. Outro trabalho relevante demonstrou o crescimento de Ni(OH)<sub>2</sub>, formado por repetitivos processos de oxidação e redução, em eletrodos de níquel polido submetidos a voltametrias cíclicas sucessivas em solução de 0,1M KOH [59].

### **3.2. Técnicas de deposição de óxidos metálicos**

#### **3.2.1. *Spin-coating***

No processo de deposição por *spin-coating* de um filme fino (de poucos nm até poucos micrômetros de espessura) uniforme através de uma superfície de um substrato, este deve ser recoberto com uma solução do material de interesse dissolvido em um solvente apropriado, e submetido a rotação, para que transcorra a seguinte sequência de eventos (conforme exibe a Figura 3.11a): 1) com o substrato limpo e preso à uma base pelo uso de uma bomba da vácuo mecânica, recobrir a superfície do substrato com a solução contendo moléculas do material de interesse; 2) acionar a rotação, com alta velocidade angular ( $\omega$ ), liberando a maior parte do solvente para os lados; 3) o fluxo de ar durante a rotação (cerca de 30s é suficiente para grande parte dos solventes) remove mais uma parte importante do solvente, deixando um filme “plastificado” sobre o substrato; 4) filme é seco, normalmente sobre chapa quente, ou em forno, restando um filme homogêneo do material de interesse. Para a deposição de filmes com mais de uma camada, repete-se os 4 passos descritos. A espessura do filme depositado é geralmente inversamente proporcional ao quadrado da velocidade de rotação, resultando em uma curva como a exemplificada na Figura 3.11b, de espessura em função da velocidade de rotação, para uma solução [60].

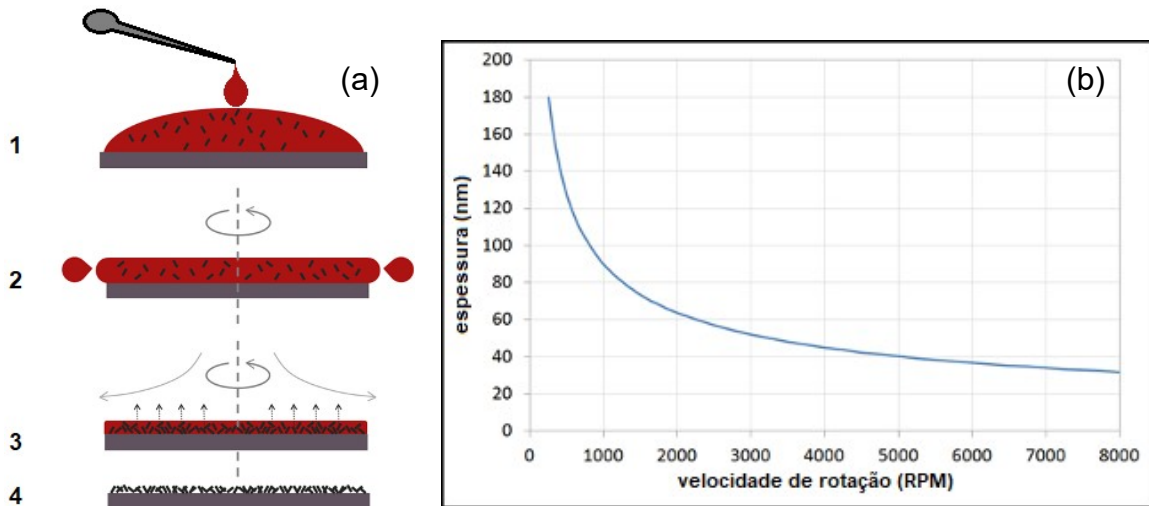


Figura 3.11. (a) Etapas para a deposição de um filme por *spin-coating*, e (b) exemplo de curva de deposição para diferentes velocidades de rotação, dada em rotações por minuto (RPM). Adaptados de [60].

### 3.2.2. Magnetron Sputtering DC

A técnica de *sputtering*, uma técnica de recobrimento pela deposição por vapor físico (do inglês *Physical Vapor Deposition*, ou PVD) que se destaca dentre os muitos processos de deposição de filmes finos em razão das características dos filmes fabricados, como boa aderência, possibilidade de controle de parâmetros de crescimento do filme, deposição de filmes compostos, entre outras. Essa técnica consiste, na sua forma mais básica, na retirada de átomos de um alvo, como resultado de transferência de momento, e a subsequente deposição destes átomos sobre um substrato posicionado dentro de câmaras com gás(es) inerte(s) sob baixa pressão. O aumento da distância de colisões entre duas partículas, o livre caminho médio, permite que a maioria dos átomos ejetados do alvo seja depositada sobre o substrato, fazendo da evacuação (de água, ar, hidrogênio) da câmara, antes da injeção do gás de trabalho, um parâmetro importante. Para que esse processo ocorra, uma elevada diferença de potencial é aplicada entre o alvo (cátodo), no caso de corrente contínua, e o substrato (ânodo), formando entre eles uma descarga elétrica luminosa, uma região eletricamente neutra composta por íons do gás de trabalho (normalmente argônio de alta pureza) e por elétrons, denominada plasma. Elétrons livres presentes na câmara seguem na direção do substrato, ionizando átomos de argônio quando da ocorrência de eventuais colisões, carregando estes

positivamente. O choque entre os íons acelerados e o alvo ejeta átomos no plasma. Esses átomos vaporizados são então condensados e se depositam individualmente no substrato a ser recoberto, podendo formar, sob tempo adequado de evaporação, um filme fino [61]. O processo básico de *sputtering* descrito até aqui, e representado na Figura 3.12, é conhecido há muitos anos, com muitos materiais diferentes depositados com sucesso, através desta técnica de aplicação de corrente contínua (DC), um dos tipos mais básicos e baratos de *sputtering* para deposição de materiais por PVD [62].

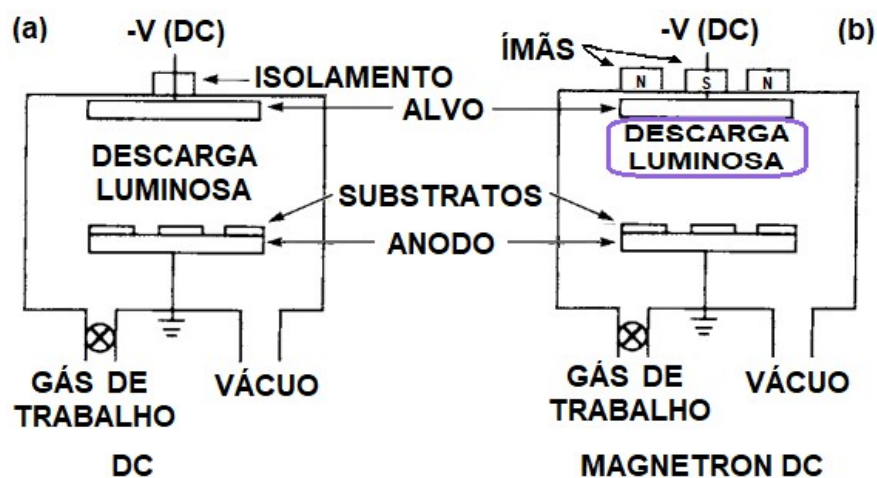


Figura 3.12. Esquema simplificado dos sistemas de *sputtering* (a) DC e (b) magnetron DC.

Para melhorar alguns pontos do processo, como as baixas taxa de deposição e de eficiência de ionização no plasma, além do aquecimento do substrato, desenvolveu-se o magnetron *sputtering*. Magnetrons usam o fato de um campo magnético configurado paralelamente a superfície do alvo pode aprisionar o movimento de elétrons secundários nas proximidades do alvo. Ímãs são posicionados de forma que um polo fica no eixo central do alvo e o outro polo é formado por um anel de ímãs circundando a região mais externa do alvo. Utiliza-se um sistema de resfriamento sobre o alvo com água fria circulante. O aprisionamento dos elétrons através deste artifício aumenta substancialmente a probabilidade de uma colisão elétron-átomo ionizante acontecer, resultando em um plasma mais denso na região do alvo, aumentando as taxas de deposição de material sobre o substrato alcançáveis. Em um sistema convencional de magnetron sputtering DC, onde o plasma é fortemente confinado a região do alvo, com maior densidade e

distâncias de até cerca de 60 mm do alvo, submete os filmes formados nessa região a um bombardeamento iônico concorrente, que pode influenciar na estrutura e nas propriedades desse filme. Por esta e outras razões, o magnetron *sputtering* é também usado com corrente alternada (AC) e acoplado a sistemas com fontes de radiofrequência (RF), mais complexos, mas que trazem consigo melhorias de eficiência dos processos descritos [61, 63].

Um parâmetro importante de um sistema de *sputtering* é o rendimento (*sputtering yield*),  $S$ , ou a eficiência com que os átomos do alvo são arrancados do alvo, dada pela razão entre o número de átomos evaporados do alvo e o número de partículas incidentes. Portanto, o rendimento depende diretamente da energia de ligação e da massa dos átomos do material do alvo, do gás de trabalho utilizado e ainda da temperatura e pressão, que determinam as taxas de deposição dos materiais no processo [61].

### **3.3. Técnicas de caracterização de fotoeletrodos**

#### **3.3.1. Microscopia de varredura (MEV)**

A Microscopia de varredura (MEV) é um dos instrumentos mais comuns e mais usados para a análise de microestruturas e portanto importante para qualquer investigação relacionada ao processamento, propriedades e comportamento de materiais que envolva sua microestrutura. O MEV fornece informações valiosas de características topológicas, morfológicas, e de diferença de composição, entre outras. O MEV é também capaz de determinar a composição elementar de microvolumes com a adição de um espectrômetro de raios x ou de elétrons (EDS). O maior potencial da técnica de MEV reside na versatilidade, pelos múltiplos sinais gerados, simples processo de formação de imagem, ótimo alcance e intervalo de magnificação, e excelente profundidade de campo.

O processo de varredura da MEV tem origem em um feixe de elétrons que é usado como uma sonda focada de elétrons acelerados, a energias moderadas a altas, posicionada na amostra pela deflexão de campos eletromagnéticos (ou eletrostáticos). A formação da imagem em MEV se dá pelo mapeamento da intensidade do sinal detectado de elétrons secundários, de baixa energia (2 a 5 eV), e de elétrons retroespalhados, oriundos de interações elásticas dos elétrons

incidentes com a amostra, e a transferência dessas informações para uma tela. Ocorre a transferência ponto-a-ponto dessas informações de intensidade, já que o gerador da varredura do MEV conduz simultaneamente um feixe de elétrons através da superfície da amostra e um feixe de elétrons no dispositivo de detecção. Os dados de intensidade do detector são transferidos para uma escala de cinza, conferindo maior brilho, na imagem gerada, aos sinais mais intensos. Portanto, a imagem é uma matriz de pixels, cada pixel definido por uma coordenada espacial  $x$  e  $y$ , com um valor de tom de cinza proporcional a intensidade do sinal detectado. Magnificações típicas de um sistema de MEV vão de 10x a 100000x [64].

Uma técnica bastante útil que é comumente usada em sistemas de MEV é a espectrometria de raios x de energia dispersiva (EDS), que mede a intensidade de raios x emitidos em função da energia de fótons de raios x. A intensidade dos raios x medidos pode ser relacionada à concentração de cada elemento, em massa ou fração atômica, presente na amostra pela correlação com modificações dos raios x gerados.

### **3.3.2. Microscopia de força atômica (AFM)**

A microscopia de força atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy* (AFM), consiste em uma classe de microscopia de varredura por sonda (SPM). No AFM, os componentes fundamentais são uma ponta, ou sonda, que faz a varredura na superfície da amostra, detectando mudanças no relevo desta, o cantilever, um feixe laser e um fotodiodo detector que é dividido em quatro quadrantes, conforme Figura 3.13a. O princípio fundamental do AFM está na interação entre os átomos que compõem a ponta e os átomos da amostra analisada, e dependendo da distância ponta-amostra, essas interações podem ser atrativas ou repulsivas. A Figura 3.13b mostra a curva teórica da energia potencial do sistema ponta-amostra, a partir do potencial de Lennard-Jones. A atração ponta-amostra pode ser resultado de diferentes forças que se somam, como: eletrostática, Van der Waals, química e capilar.

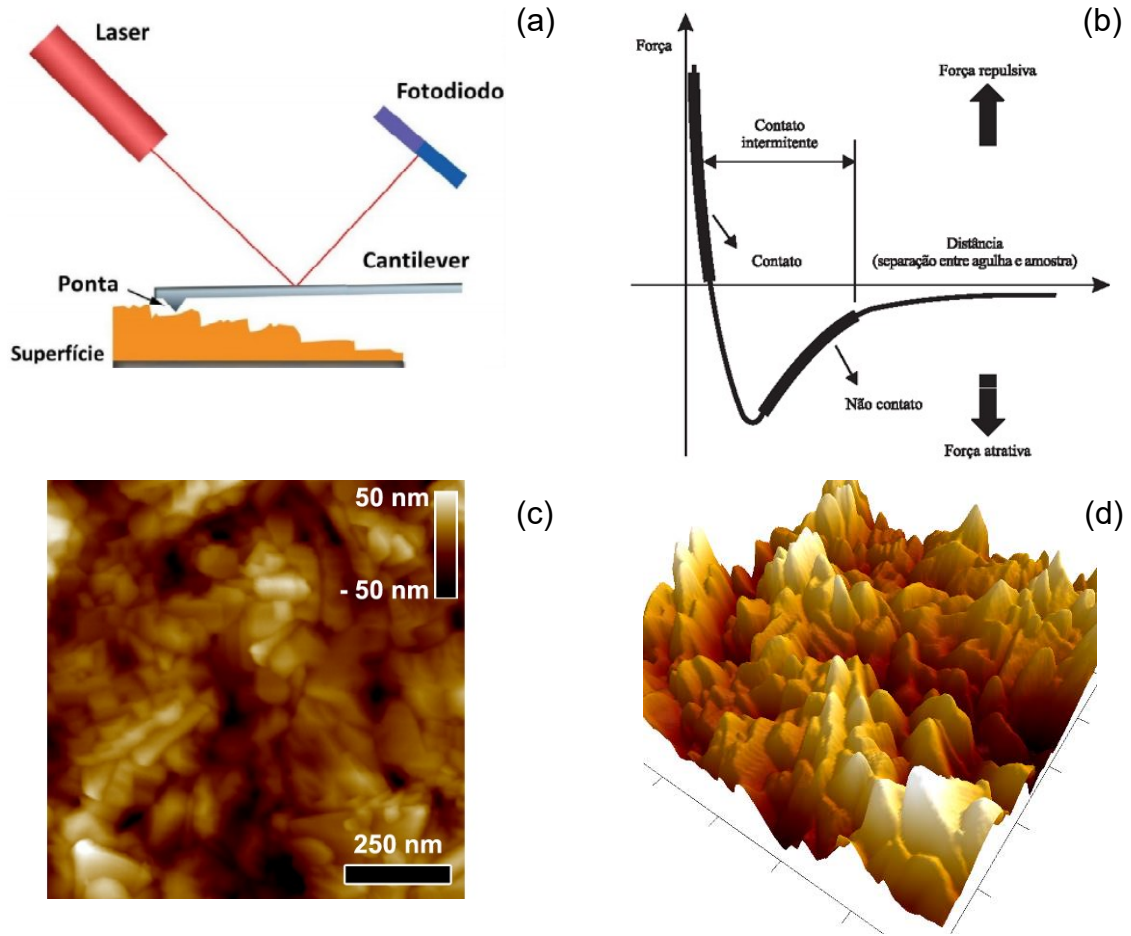


Figura 3.13. (a) esquema de funcionamento do AFM, e (b) curva de força em função da distância de separação ponta-amostra (Lennard-Jones). Aspecto de imagens de AFM de (c) topografia, com escala de cores no eixo z (-50 nm à 50 nm), e (d) a imagem da mesma amostra em perspectiva.

Quando a ponta do AFM se aproxima da amostra (poucos angstroms), os primeiros átomos da ponta interagem com os átomos da superfície da amostra. Ao longo da varredura, a haste do cantilever sofre deflexões por causa da interação atômica, desviando o laser que incide sobre ele, como ilustra o esquema de funcionamento do AFM da Figura 3.13a. O laser é detectado por um fotodiodo que envia essas informações para o controle de realimentação e um computador constrói a topografia digitalizada da superfície da amostra, podendo-se escolher entre os modos de contato, *tapping* (TM) e não-contato. Pela técnica de AFM podem ser obtidas muitas informações de uma amostra, como topologia (Figura 3.13c), rugosidade, dimensões de particulados, nuances de topologia (Figura 3.13d) e densidade, e espessura de filmes ultrafinos [65].

### 3.3.3. Voltametria

Historicamente, o ramo da eletroquímica hoje chamado voltametria se desenvolveu a partir da descoberta do polígrafo, em 1922, pelo químico checo Jaroslav Heyrovsky, que acabou por receber um prêmio Nobel em 1959 por este trabalho. Voltametria se refere a medidas de corrente resultantes da aplicação de um potencial, realizadas em uma célula eletroquímica com uma configuração de três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (REF) e contraeletrodo (CE). As aplicações da técnica são variadas, sendo as informações obtidas de análises por voltametria chave para a caracterização de fotoeletrodos de células PEC [32, 66].

#### 3.3.3.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (CV) é a técnica mais usada para a aquisição de dados de reações eletroquímicas, comumente aplicada na investigação dos processos de oxidação e redução de espécies moleculares. A CV consiste na varredura linear do potencial do eletrodo de trabalho usando uma forma de onda potencial triangular, como na Figura 3.14a, onde o potencial é alternado de  $E_1$  para  $E_2$  e de  $E_2$  continuamente de volta para  $E_1$ , e a taxa de varredura, em volts por segundo (V/s), é determinada pelo gradiente dessa onda triangular. Se o potencial partir de  $E_1$  e para  $E_2$  parar de ser aplicado em  $E_2$ , tem-se uma varredura chamada de linear. A Figura 3.14b mostra uma curva de CV típica de um simples processo de oxirredução envolvendo a transferência de um elétron entre um eletrodo e uma espécie A em solução para formar um produto B em solução, onde a taxa de transferência de elétrons é mais rápida que a taxa de transporte de massa, ou seja, um processo redox eletroquímica e quimicamente reversível. Ainda na Figura 3.14b, estão identificadas as porções onde ocorrem os processos de oxidação (ox) e de redução (red) da reação reversível, bem como as posições do potencial ( $E_p$ ), e as altura ( $I_p$ ), dos picos de oxidação (ox) e de redução (red) [66, 67]. A varredura da porção relacionada a oxidação, do potencial  $E_1$  para  $E_2$ , é dita anódica, enquanto a porção relacionada a redução, do potencial  $E_2$  para  $E_1$ , é dita catódica na convenção da IUPAC, enquanto a convenção norte-americana inverte o eixo do potencial e as porções anódica e catódica da curva de CV.



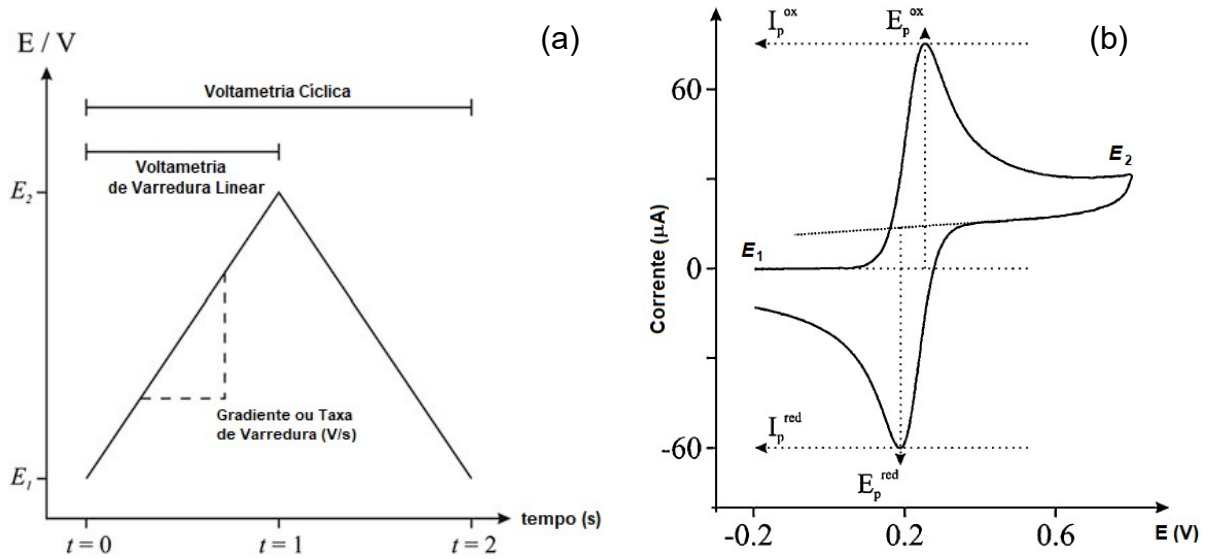


Figura 3.14. (a) Onda triangular do potencial aplicado no tempo para voltametria de varredura linear e para voltametria cíclica. (b) Voltametria cíclica típica pela convenção da IUPAC exibindo as posições do potencial ( $E_p$ ), e as altura ( $I_p$ ), dos picos de oxidação (ox) e de redução (red). (adaptado de [32])

Processos eletroquímicos podem não ser reversíveis como mostrado na Figura 3.14b, e apresentarem taxas de transferência de elétrons heterogêneas, ou seja, processos quase-reversível e irreversível, cada uma com uma curva de CV própria, como mostradas na Figura 3.15a. A taxa de varredura, ou velocidade de varredura ( $v$ ), em V/s, é um parâmetro importante na interpretação de CV, por exemplo, em caso de dúvida quanto a reversibilidade da reação estudada. Taxas de varredura muito baixas, de cerca de 0,1 V/s, tendem a se aproximarem cada vez mais do estado estacionário do sistema, enquanto, com o aumento da velocidade de varredura ocorre o aparecimento de um pico de corrente ( $I_p$ ), que é cada vez mais intenso a medida em que se aumenta a velocidade de varredura, onde  $I_p$  é proporcional a raiz quadrada de  $v$ . Em sistemas reversíveis, a posição do potencial ( $E_p$ ) não se altera com mudanças na velocidade de varredura, ou seja,  $E_p$  é independente de  $v$ . Em sistemas irreversíveis, por outro lado, onde a transferência de elétrons é lenta e insuficiente para manter o equilíbrio na interface, ao passo em que se aumenta a velocidade de varredura, o pico de corrente se desloca para valores maiores de potencial aplicado, ou seja, aumenta o  $E_p$ . A Figura 3.15b e a Figura 3.15c, trazem, respectivamente, exemplos genéricos de curvas de processos reversíveis, e de processos irreversíveis, com diferentes velocidades de varredura. Cabe salientar, que em velocidades de varredura baixas, a curva da CV de sistemas

irreversíveis pode se assemelhar a de um sistema reversível, sendo a variação de  $v$  um parâmetro importante no diagnóstico de reversibilidade.

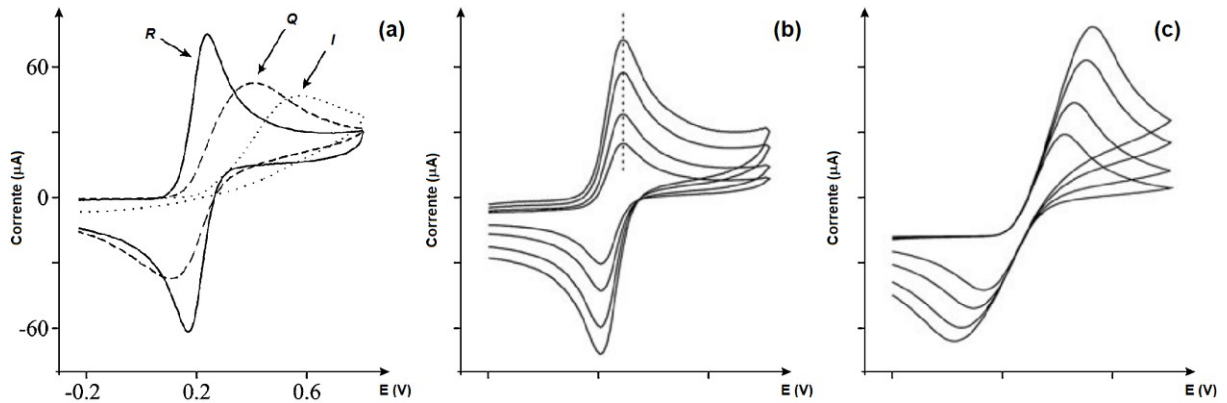


Figura 3.15. (a) Voltamtrias cíclicas típicas de transferência de elétrons reversível - R, quase-reversível - Q, e irreversível - I; e as respostas de voltamtrias cíclicas reversível (b) e irreversível (c) a diferentes taxas de varredura. (adaptado de [32])

A variação da velocidade de varredura pode ainda trazer informações quanto ao caráter quase-reversível de um sistema, uma vez que o aumento de  $v$  pode produzir a mudança do sistema de reversível para irreversível. Essa mudança pode ocorrer pois os três casos, reversível, irreversível e quase-reversível, estão relacionados com a taxa de transporte de massa, existindo, eletroquimicamente, uma competição constante entre a cinética do eletrodo e o transporte de massa. Em sistemas quase-reversíveis, velocidades de varredura maiores encorajam uma mudança para a irreversibilidade química, uma vez que a velocidade de transferência de elétrons se torna maior que a transferência de massa [32].

### 3.3.4. Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A caracterização de materiais por retroespalhamento Rutherford (RBS) consiste num método nuclear-espectroscópico, ou método de análise por feixe iônico (IBA – Ion Beam Analysis). No RBS, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, são retroespalhadas e detectadas por um detector que mede energia. Na colisão, energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário, e a taxa de redução dessa energia, da partícula espalhada, depende da razão entre as massas da partícula incidente e do átomo do

alvo, permitindo a identificação da identidade do átomo alvo. Identificando-se, ou conhecendo posteriormente, o átomo alvo, sua densidade em átomos/cm<sup>2</sup> pode ser determinada pela probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, pela medida do número total de partículas detectadas,  $A$ , para um certo número,  $Q$ , de partículas incidentes. A seção de choque de espalhamento permite relacionar os valores de  $A$  e  $Q$ . A distância do local onde ocorreu a colisão até a superfície pode ser obtida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso dentro da amostra, quando perde energia na sua trajetória devido a interações com elétrons da amostra. Assumindo a perda de energia diretamente proporcional ao comprimento da trajetória que a partícula percorreu dentro da amostra, pode-se criar uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local onde aconteceu a colisão [68].

Um espectro de RBS é um histograma que exibe intensidade (contagens) em função da energia das partículas detectadas, dividido em 512 ou 1024 canais, onde cada canal corresponde a um intervalo de energia. Como as colisões detectadas, em um ângulo de espalhamento predeterminado, são descritas por um espalhamento clássico em campo de forças central entre duas massas puntiformes de carga positiva, a cinemática das colisões não depende de ligações eletrônicas, sendo, portanto, o RBS insensível ao estado químico da amostra. Contudo, numa colisão elástica, a conservação de energia e do momento linear permitem calcular a razão entre a energia da partícula espalhada ( $E_e$ ) e sua energia inicial ( $E_0$ ), denominada fator cinemático ( $K_f$ ). Teoricamente, a transferência de energia é máxima quando o ângulo  $\theta$  entre o feixe incidente e o detector é  $180^\circ$ , sendo usado tipicamente na prática  $\theta$  máximo de cerca de  $170^\circ$ . Assim, pode-se encontrar valores de espessura, composição e estudar interfaces de filmes finos e multicamadas. A Figura 3.16 mostra um exemplo de espectro de energia de íons espalhados a partir de átomos de superfície e de átomos de um filme grosso, sendo a intensidade dos picos relacionada a probabilidade de ocorrência das interações e de detecção das espécies retroespalhadas [69, 70].

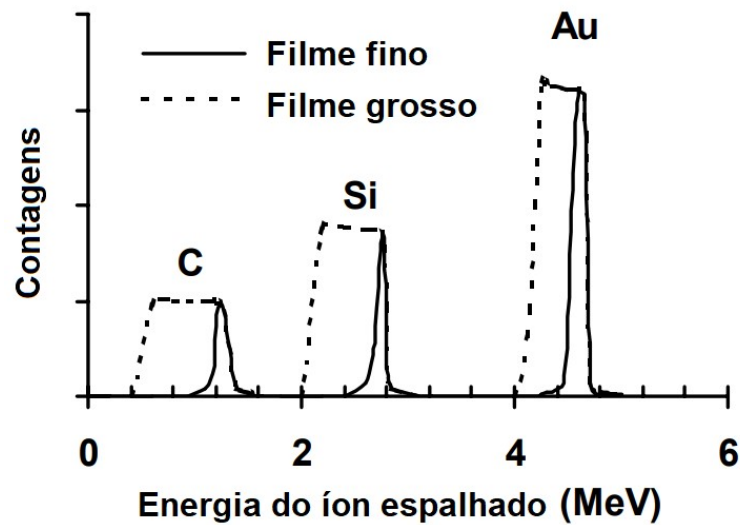


Figura 3.16. Espectro de RBS exemplificando as energias de íons espalhados a partir de átomos de superfície (ou de um filme fino) e de átomos de um filme grosso para diferentes carbono (C), silício (Si) e ouro (Au). Adaptado de [70]

### 3.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), desenvolvida na década de 60 na Universidade de Uppsala, Suécia, é uma técnica de estudo de superfícies que envolve a irradiação de um sólido, em vácuo, com raios X monoenergéticos de baixa energia e a análise os fotoelétrons emitidos em energia. O espectro obtido representa os elétrons detectados por intervalo de energia em função de sua energia cinética. Cada elemento tem um espectro único, sendo o espectro de um composto a soma dos picos de seus constituintes individuais. Uma vez que o livre caminho médio de elétrons em sólidos é muito pequeno, os elétrons detectados são originados em camadas muito superficiais do material analisado, fazendo do XPS uma técnica sensível de análise química de superfícies. Algumas características dos picos do espectro de XPS, como posições e separações entre picos, permitem identificar estados químicos. Uma fonte de raios X convencional para uso em análises de XPS é o Mg  $K\alpha$  (1253,6 eV), com penetração em sólidos limitada a cerca de até uma dezena de micrômetros. A energia cinética dos elétrons emitidos da amostra é calculada a partir da diferença da energia dos fótons emitidos para a energia de ligação (do inglês, *Binding Energy* - BE) do nível orbital atômico de onde o elétron foi originado, mais a função trabalho do espectrômetro (~5 eV)

[71]. A energia de ligação pode ser tomada como a diferença de energia entre os estados inicial e final depois que o fotoelétron sai do átomo. Uma vez que existem vários estados finais possíveis dos íons de cada átomo, existe uma variedade correspondente de energias cinéticas dos elétrons emitidos, com uma probabilidade diferente para cada estado final. Estados com maior probabilidade, ou seção de choque, serão mais facilmente detectadas para a formação do espectro. Os níveis orbitais  $p$ ,  $d$  e  $f$  se dividem sob irradiação, levando a vacâncias em  $p_{1/2}$ ,  $p_{3/2}$ ,  $d_{3/2}$ ,  $d_{5/2}$ ,  $f_{5/2}$  e  $f_{7/2}$ , como pode ser observado no exemplo da Figura 3.17, que mostra o espectro de XPS na região do orbital 2p para o titânio (Ti), de número atômico 22, irradiado com feixe monocromático de Al  $K\alpha$  (1486,6 eV) [72, 73]. Dos espectros de XPS é possível obter, por exemplo, a quantificação relativa de picos de diferentes componentes individuais em um material composto de vários elementos, afim de inferir a formação ou a perda de espécies de interesse.

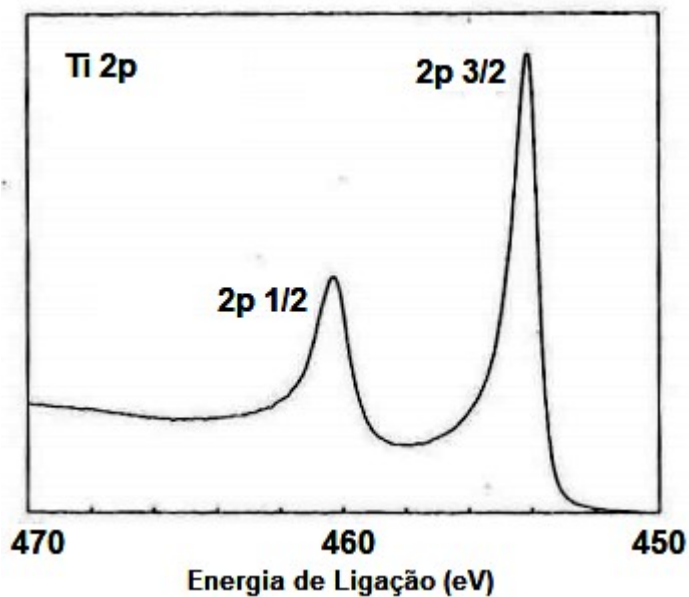


Figura 3.17. Espectro de XPS do Ti na região do orbital 2p.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo proposto neste trabalho, fotoeletrodos compostos de vanadato de bismuto, e/ou óxido de estanho, e/ou óxido de tungstênio, e/ou níquel metálico, e/ou rutênio metálico foram confeccionados, sempre usando vidro recoberto por FTO (óxido de estanho dopado com flúor) como substrato, através de duas técnicas de deposição: *spin-coating* ou magnetron sputtering DC. As melhores amostras de cada batelada foram selecionadas a partir de medidas de voltametrias linear e cíclica, e caracterizadas, seletivamente, por AFM, MEV, UV-Vis, DRX, RBS e XPS. As quatro principais etapas, que serão detalhadas a seguir, foram: 1) otimização do processo de deposição de filmes de m-BiVO<sub>4</sub> sobre FTO por *spin-coating* (m-BiVO<sub>4</sub>), e investigação do um número de ciclos, ou de camadas, ótimo, variando de 1 até 13 camadas de m-BiVO<sub>4</sub>; 2) otimização do número de camadas de filmes de óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) sobre FTO depositadas por *spin-coating*, antes da deposição do filme de m-BiVO<sub>4</sub> (SnO<sub>2</sub>/m-BiVO<sub>4</sub>); 3) avaliação da deposição de uma camada intermediária, de acoplamento, de óxido de tungstênio (WO<sub>x</sub>) a partir do da deposição de W metálico por magnetron *sputtering* DC seguida de tratamento térmico em forno mufla (WO<sub>x</sub>/m-BiVO<sub>4</sub> e SnO<sub>2</sub>/WO<sub>x</sub>/m-BiVO<sub>4</sub>); 4) deposição de níquel e rutênio por magnetron *sputtering* DC, individualmente, e por diferentes tempos de deposição, sobre os filmes de m-BiVO<sub>4</sub>, e de SnO<sub>2</sub>/WO<sub>x</sub>/m-BiVO<sub>4</sub> testando o efeito de tratamento térmico em forno mufla e de sucessivas voltametrias cíclicas nas suas respostas fotoeletroquímicas dessa amostras.

## 4.1. Preparação de amostras

### 4.1.1. Limpeza do substrato de FTO

O substrato condutor transparente usado é composto de vidro (TEC glass™) recoberto por óxido de estanho dopado com flúor (FTO), comercialmente adquirido da fabricante Sigma-Aldrich® em placas de 300x300 mm com espessura de 2 mm e resistência de folha nominal de  $\sim 7 \Omega/\square$ . O vidro de suporte para a camada condutora de FTO tem propriedades que lhe permite passar por tratamentos térmicos, ideal à aplicação desta tese. Das placas descritas, eram retiradas/cortadas partes iguais de 1x1 polegadas, ou cerca de 2,5x2,5 centímetros, que eram em seguida submetidas ao processo de limpeza conforme listado nas etapas a seguir:

- 1) Inicialmente, foram limpos gentilmente por esfregação com uma esponja macia embebida em Triton X100 5% diluído em água MiliQ, sendo em seguida essas amostras colocadas no fundo de um becker, com a face condutora voltada para cima, cobertas com a solução de Triton X100, volume suficiente para cobrir a superfície das amostras, o becker colocado em banho de ultrassom por 10 minutos;
- 2) As amostras foram retiradas do becker com Triton X100, enxaguadas com água MiliQ, secas com soprador térmico a 90°C, e inseridas em um novo Becker, agora contendo Etanol, e este recipiente colocado em ultrassom por 10 minutos;
- 3) O mesmo procedimento de enxague e secagem da etapa 2 foi repetido, e as amostras limpas em ultrassom, dentro de um novo becker, agora em Acetona por 10 minutos;
- 4) Repetiu-se as etapas 2 e 3;
- 5) As amostras foram retiradas do Becker com Acetona, enxaguadas e secas conforme na etapa 1, e agora em solução de 1M KOH mais uma vez limpas em ultrassom por 10 minutos;
- 6) As duas últimas etapas consistiram, por duas vezes consecutivas, em colocar as amostras em um becker com água MiliQ em banho de ultrassom por 20 minutos;

- 7) Ao final da etapa 6 as amostras foram secas com soprador térmico a 90°C e acondicionadas em recipientes com tampa.

#### 4.1.2. Deposições

##### 4.1.2.1. Vanadato de bismuto

Para a deposição dos filmes de vanadato de bismuto monoclinico ( $m\text{-BiVO}_4$ ) foi utilizada a técnica de *spin-coating*, depositando-se de 1 (uma) até 18 (dezoito) camadas, ou 18 ciclos de deposição. O *spinner* (modelo Spin150, marca APT GmbH) e a chapa quente (fabricada sob encomenda pela empresa Sanchis Fornos) foram usados sempre dentro de uma capela de exaustão. A solução precursora foi preparada em 3 etapas, sempre dentro de uma capela de exaustão:

- 1) dissolução de 0,1989 g de acetilacetonato de vanádio Sigma-Aldrich®, ou  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , em 25,0 ml de acetilacetona Aldrich® ( $\geq 99\%$ ), usando agitação magnética por cerca de 2h até a homogeneização da solução;
- 2) dissolução de 0,3631 g de nitrato de bismuto (III) Sigma-Aldrich®, ou  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , em 3,75 ml de ácido acético glacial Merck®, usando agitação magnética por cerca de 2h até a homogeneização da solução;
- 3) misturada a solução 2 na solução 1, com agitação magnética por 1h;

Antes da deposição dos filmes de  $m\text{-BiVO}_4$ , protegeu-se uma região de 0,5 cm das amostras com fita adesiva transparente, que era trocada antes da deposição de cada nova camada, para posteriormente, ao final da deposição do número desejado de camadas, serem feitos, nessa região protegida, os contatos elétricos dos fotoeletrodos. Para pipetar a solução precursora, de cor verde escuro, de um recipiente de acondicionamento de vidro âmbar, foi usada uma micropipeta monocanal variável, calibrada, com capacidade de 1000  $\mu\text{l}$ . O substrato estacionário, sem rotação, era coberto com a solução e o *spinner* era, então, imediatamente acionado.



As condições de deposição para cada camada de m-BiVO<sub>4</sub> foram:

- Volume de solução: 200 µl
- Rotação do *spinner*: 1000 rpm
- Aceleração: 800 rpm/s
- Tempo de rotação: 24 s
- Atmosfera: sem atmosfera controlada
- Tempo de recozimento entre camadas: 10 minutos
- Temperatura de recozimento entre camadas: 350°C
- Tempo de tratamento térmico ao final das deposições: 10 h
- Temperatura do tratamento térmico ao final das deposições: 450°C

Todos os tratamentos térmicos foram realizados sem a aplicação de uma taxa de aquecimento ou de resfriamento controladas, deixando-se o forno e a chapa quente aquecerem à plena potência, com temperaturas escolhidas a partir de valores já otimizados [74].

#### 4.1.2.2. Óxido de estanho

Para a deposição dos filmes de óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) foi utilizada a técnica de *spin-coating*, depositando-se de 1 (uma) até 9 (nove) camadas, ou ciclos de deposição no *spinner*, Figura 4.1. A solução precursora foi preparada dissolvendo, por 1h em agitação magnética, 0,45 g de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich®, ou 0,2M, em 10,0 ml de álcool isopropílico 99% PA (Merck® ou Química Analítica®). Para pipetar a solução precursora do recipiente âmbar de acondicionamento foi a mesma usada na preparação dos filmes de vanadato de bismuto, Figura 4.1, calibrada, com capacidade de 1000 µl.

As condições de deposição para cada camada de SnO<sub>2</sub> foram:

- Volume de solução: 200 µl
- Rotação: 2000 rpm
- Tempo de rotação: 25 segundos
- Atmosfera: sem atmosfera controlada; purga com ar comprimido
- Tempo de recozimento entre camadas: 10 minutos

- Temperatura de recozimento entre camadas: 350 °C
- Tempo de tratamento térmico ao final das deposições: 1 hora
- Temperatura do tratamento térmico ao final das deposições: 500 °C



Figura 4.1. Pipeta e Spinner usados nas deposições dos filmes de m-BiVO<sub>4</sub> e SnO<sub>2</sub>.

#### 4.1.2.3. Óxido de tungstênio

Todos os filmes de óxido de tungstênio (WO<sub>x</sub>) usados neste trabalho foram produzidos a partir da deposição de tungstênio metálico (W) por magnetron *sputtering* DC seguido de tratamento térmico, fora da câmara de *sputtering*, à 550°C por 6 horas em forno mufla, sem atmosfera controlada (em ar). As condições de deposição do W, que variaram em tempo de deposição de 1 a 33 minutos, foram as seguintes, sempre com 2 minutos de pré-*sputtering* (*shutter* fechado) para limpeza do alvo:

- Alvo: tungstênio (pureza: 99,95%)
- Distância alvo-amostra: 12 cm
- Potencia: 30 W
- Tensão aplicada: 320 V
- Corrente aplicada: 89 mA
- Pressão de base: 3,0 x 10<sup>-3</sup> Pa
- Pressão de trabalho: 1,0 Pa
- Atmosfera: argônio (bip)

#### 4.1.2.4. Rutênio

As deposições de rutênio (Ru) foram realizadas por magnetron *sputtering* DC. As condições de deposição do Ru, que variaram em tempo de deposição de 3 a 15 segundos, foram as seguintes, sempre com 2 minutos de pré-*sputtering* (*shutter* fechado) para limpeza do alvo:

- Alvo: rutênio (pureza: 99,95%)
- Distância alvo-amostra: 12 cm
- Potencia: 30 W
- Tensão aplicada: 320 V
- Corrente aplicada: 85 mA
- Pressão de base:  $5,4 \times 10^{-3}$  Pa
- Pressão de trabalho: 1,0 Pa
- Atmosfera: argônio (bip)

#### 4.1.2.5. Níquel

As deposições de níquel (Ni) foram realizadas por magnetron *sputtering* DC. As condições de deposição do Ni, que variaram em tempo de deposição de 10 a 200 segundos, foram as seguintes:

- Alvo: níquel (pureza de 99,98%, usinado para ter reduzida espessura)
- Distância alvo-amostra: 12 cm
- Potencia: 30 W
- Tensão aplicada: 320 V
- Corrente aplicada: 85 mA
- Pressão de base:  $4,0 \times 10^{-3}$  Pa
- Pressão de trabalho: 1,0 Pa
- Atmosfera: argônio (bip)

### 4.1.3. Montagem dos fotoeletrodos

Todo o processo de montagem dos eletrodos seguiu recomendações e padrões estabelecidos internacionalmente [32]. Abaixo seguem os passos para a montagem dos eletrodos:

1) A primeira etapa consiste em cortar a amostra quadrada, de 2,5x2,5 centímetros, sobre a qual foram depositados os óxidos metálicos, em dois pedaços iguais de 2,5 x 1,25 cm, da melhor forma possível, cortando-se sempre pelo lado não-condutor e protegendo a face de interesse com panos para tarefas delicadas (Kimtech Science Kimwipes®);

2) Em seguida, para fixar o contato elétrico no FTO usa-se um fio de cobre esmaltado, com bitola 0,455 mm e cerca de 20 cm de comprimento, preparado da seguinte forma: uma extremidade do fio é decapada, com o uso de um estilete, para retirar o esmalte protetor que envolve o fio de cobre, e essa região é enrolada na forma de uma pequena espiral, que é a seguir recoberta, usando-se um ferro de solda convencional de bancada, com estanho metálico comercial (que contém traços de chumbo), para ser então aplainada com o uso de um martelo, para que essa área plana seja então lixada manualmente com uma lixa d'água fina. Com cola prata (Pelco® Colloidal Silver - TED PELLA Inc.), cola-se a região lixada do fio de cobre à região condutora do substrato de FTO, que fora previamente protegido com fita transparente nessa área destinada ao contato elétrico, aguardando-se a cola secar;

3) Uma vez seca a cola prata, cobre-se a região do contato elétrico com resina epóxi adesiva Loctite® EA 9462™ HYSOL®, aguardando que esta também seque. A Figura 4.2a exibe o aspecto das amostras ao final desta etapa;

4) Com resina epóxi Loctite Durepoxi, de cor cinza escuro, a amostra é fixada sobre uma pipeta Pasteur de vidro de 2 ml (Uniglas®), que já deve conter na parte interna a identificação da amostra (como na Figura 4.2), passando-se o fio de cobre por dentro da pipeta, e tomando cuidado para posicionar a amostra bem alinhada, paralela, à pipeta de forma que possa ser irradiada perpendicularmente ao feixe durante os testes no simulador solar;

5) Após a secagem da Durepoxi é realizado o mascaramento da região útil usando um palito de madeira com ponta fina, sendo delimitada no lado em que está

depositado o filme de interesse, mesmo lado do contato elétrico, uma região útil (Figura 4.2b) do fotoeletrodo, sem defeitos de deposição visualmente identificáveis. A face não condutora da amostra é completamente tapada, ficando somente a parte frontal de interesse exposta. As amostras são deixadas secar, fixadas verticalmente com auxílio de uma chapa de isopor, por cerca de 24h até a resina epóxi HYSOL® secar por completo. A Figura 4.2b exibe o aspecto de um fotoeletrodo ao final de sua montagem.

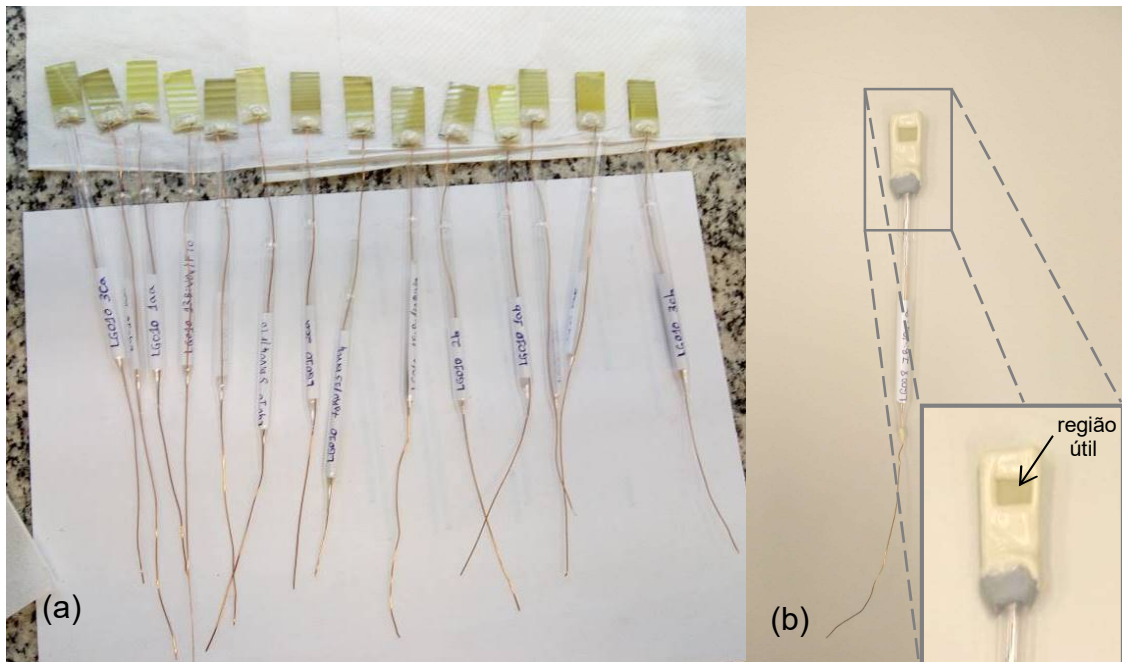


Figura 4.2. Duas etapas (3 e 5) do preparo dos fotoeletrodos, exibindo (a) fotoeletrodos com os contatos elétricos secos e fixados no FTO, e (b) fotoeletrodo pronto, com destaque da região útil da amostra.

## 4.2. Otimização das amostras

### 4.2.1. Otimização dos filmes de $m\text{-BiVO}_4$ , $\text{SnO}_2$ e $\text{WO}_x$

Detalhados os métodos e técnicas de deposição e montagem dos filmes e eletrodos usados no trabalho, as otimizações sistemáticas pela variação das espessuras dos filmes de  $m\text{-BiVO}_4$  (BVO),  $\text{SnO}_2$  e  $\text{WO}_x$ , bem como as combinações experimentadas desses filmes, estão descritas no Quadro 4.1, que também identifica, na coluna dos códigos das amostras, os eletrólitos usados nas medidas

de voltametria dos experimentos com os números 1 (sobrescrito) para 0,1M fosfato de potássio com sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), e número 2 (sobrescrito) para 0,5M buffer de fosfato. A preparação dos eletrólitos está descrita na seção voltada aos detalhes das medidas eletroanalíticas.

A Figura 4.3 traz as etapas, técnicas e tratamentos empregados para a obtenção de um filme multicamada de heterojunção triplanar de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_x$ , e  $\text{BiVO}_4$  otimizado (HTO).

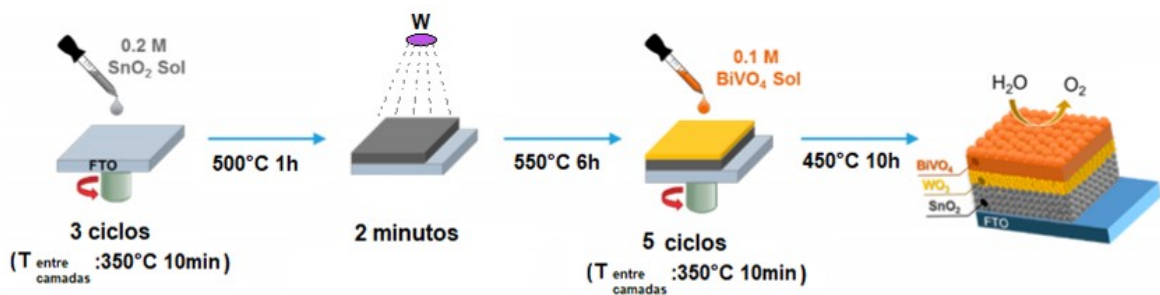


Figura 4.3. Representação da sequência de deposições e tratamentos térmicos até obter um filme multicamada otimizado.

Foram criada uma codificação afim de facilitar a leitura e interpretação dos dados das caracterizações, sendo: m- $\text{BiVO}_4$  = BVO, STT = sem tratamento térmico, CTT = com tratamento térmico, C = camada(s), HD = heterojunção dupla,  $\text{WO}_x$  = W tratado termicamente a  $550^\circ\text{C}$  por 6h.

Os valores das espessuras associadas aos tempos de deposição de 1, 2, 5, 15 e 33 minutos via *sputtering* de W metálico exibidos tanto nesta seção de otimização das amostras foram aferidos por medidas de AFM e de RBS (vide seção de resultados).

#### 4.2.2. Otimização das deposições de rutênio e níquel

Uma vez otimizadas as camadas de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_x$  e m- $\text{BiVO}_4$  (BVO), foram depositados rutênio (Ru) e níquel (Ni) por tempos variados sobre amostras de com variedade de camadas de óxidos, conforme descrito no Quadro 4.2, que identifica, assim como no Quadro 4.1, os eletrólitos usados nas medidas de voltametria, com legenda (número 3 sobrescrito) para o eletrólito 0,1M NaOH.

Quadro 4.1. Amostras produzidas para a otimização dos filmes de m-BiVO<sub>4</sub> (BVO), SnO<sub>2</sub> e WO<sub>x</sub>.

Código do experimento (eletrólito)	Descrição do experimento	Amostras
LG003 <sup>1,2</sup>	TT do FTO à 550°C por 2h antes da deposição de n camadas de BVO	STT: 5, 10, 13, 15 e 18C BVO CTT: 5, 13 e 15C BVO
LG004 <sup>1</sup>	TT do FTO à 500°C por 30, 60 e 120 s antes da deposição de 13C de BVO	STT 30s 60s 120s
LG006 <sup>1,2</sup>	Deposição de 1C de SnO <sub>2</sub> , 5 minutos de WO <sub>x</sub> (83nm), e 7 e 8 C de BVO	7C BVO 1C SnO <sub>2</sub> / 7C BVO 1C SnO <sub>2</sub> / 8C BVO 83nm WO <sub>x</sub> / 7C BVO 83nm WO <sub>x</sub> / 8C BVO 1C SnO <sub>2</sub> / 83nm WO <sub>x</sub> / 7C BVO 1C SnO <sub>2</sub> / 83nm WO <sub>x</sub> / 8C BVO
LG007 <sup>1</sup>	Deposição de 3, 6 e 9 C de SnO <sub>2</sub> ; e de 5, 15 e 33 minutos de WO <sub>x</sub> (83, 202 e 464 nm) sobre 5 e 10 C de BVO	3C SnO <sub>2</sub> / 5C BVO 6C SnO <sub>2</sub> / 5C BVO 9C SnO <sub>2</sub> / 5C BVO 3C SnO <sub>2</sub> / 10C BVO 6C SnO <sub>2</sub> / 10C BVO 9C SnO <sub>2</sub> / 10C BVO 83nm WO <sub>x</sub> / 5C BVO 202nm WO <sub>x</sub> / 5C BVO 464nm WO <sub>x</sub> / 5C BVO 83nm WO <sub>x</sub> / 10C BVO 202nm WO <sub>x</sub> / 10C BVO 464nm WO <sub>x</sub> / 10C BVO
LG008 <sup>2</sup>	Deposição de 1 e 2 minutos de WO <sub>x</sub> (20 e 33 nm) sobre 3 C de SnO <sub>2</sub> (HD SnO <sub>2</sub> e WO <sub>x</sub> ), sem e com recobrimento de 5 e 10 C de BVO	20nm WO <sub>x</sub> 33nm WO <sub>x</sub> 3C SnO <sub>2</sub> / 20nm WO <sub>x</sub> 3C SnO <sub>2</sub> / 33nm WO <sub>x</sub> 3C SnO <sub>2</sub> /20nm WO <sub>x</sub> / 10C BVO 3C SnO <sub>2</sub> /33nm WO <sub>x</sub> / 10C BVO 3CSnO <sub>2</sub> /33nmWO <sub>x</sub> /5C BVO (HTO)

Quadro 4.2. Amostras produzidas para a otimização de camadas de oxido e da deposição de Ni e Ru.

Código do experimento <sup>(eletrólito)</sup>	Descrição do experimento	Amostras (todas sobre FTO)
LG010 <sup>2</sup>	Deposição de 7 e 15 s de Ru sobre 10 C BVO mais TT de 400°C por 6h <sup>[25]</sup>	10C BVO/ 7s Ru 10C BVO / 15s Ru 13C BVO / 7s Ru 13C BVO / 15s Ru
LG011 <sup>2,3</sup>	Deposição de 3 e 7 s de Ru, e de 25 e 50 s de Ni sobre 10 C de BVO CTT e STT de 400°C por 6h <sup>[25]</sup> , e de 500 °C por 3h (aquecendo à 10°C/min) <sup>[29]</sup>	10C BVO/ 3s Ru STT 10C BVO/ 7s Ru STT 10C BVO/ 25s Ni STT 10C BVO/ 50s Ni STT 10C BVO/ 3s Ru CTT 10C BVO/ 7s Ru CTT 10C BVO/ 25s Ni CTT 10C BVO/ 50s Ni CTT
LG012 <sup>2</sup>	Deposição de 50 s de Ni sobre 5C e 10 C de BVO, e sobre 5 C de BVO recoberto com HD de SnO <sub>2</sub> e WO <sub>x</sub> de 20 e 33nm	5C BVO/ 50s Ni 10C BVO/ 50s Ni 3C SnO <sub>2</sub> / 20nm WO <sub>x</sub> / 5C BVO 3C SnO <sub>2</sub> / 20nm WO <sub>x</sub> / 5C BVO/ 50s Ni 3C SnO <sub>2</sub> / 33nm WO <sub>x</sub> / 5C BVO 3C SnO <sub>2</sub> / 33nm WO <sub>x</sub> / 5C BVO/ 50s Ni
LG013 <sup>2</sup>	Deposição de 3 s de Ru e de 10, 50 e 100 s de Ni sobre FTO e sobre HTO	FTO/ 3s Ru FTO/ 10s Ni FTO/ 50s Ni FTO/ 100s Ni HTO/ 3s Ru HTO/ 10s Ni HTO/ 50s Ni HTO/ 100s Ni
LG015 <sup>2</sup>	Deposição de 50, 100, 150 e 200 s de Ni sobre 10 C de BVO e sobre HTO	10C BVO/50s Ni 10C BVO/100s Ni 10C BVO/200s Ni HTO/50sNi HTO/100sNi HTO/150sNi HTO/200sNi 33nm WO <sub>x</sub> /5C BiVO <sub>4</sub> 33nm WO <sub>x</sub> /5C BiVO <sub>4</sub> /100s Ni



### 4.3. Medidas eletroanalíticas de voltametria linear e cíclica

Para as medidas de voltametria linear e cíclica realizadas foi usado um potenciostato, marca Gamry, modelo Interface 1000, e um sistema de três eletrodos, compostos de um eletrodo de referência Ag/AgCl (REF), um contraeletrodo (CE) de platina (Pt) - fio em espiral, e o (foto)eletrodo de trabalho (WE). Os três eletrodos eram inseridos e testados em um reator de vidro com janela plana de boro silicato (Figura 4.4), que era preenchido com a solução (eletrólito) de interesse e colocado dentro de uma câmara escura, com a janela de boro silicato, e a região útil da amostra, voltadas para a para lâmpada, de Xenônio de 100 W, do simulador solar.



Figura 4.4. Reator eletroquímico com indicação das posições dos eletrodos de referência (REF), e de trabalho (WE), do contraeletrodo (CE) de Pt, e da janela de boro silicato.

Antes ou depois as medidas voltamétricas, foram escaneadas as amostras, em um *scanner* de mesa convencional, para se medir com o programa de edição de imagem a área efetiva útil de cada amostra.

Para as medidas de voltametria dos experimentos de código LG003, LG004, LG006 e LG007 foi usado eletrólito de solução tampão 0,1M de fosfato de potássio (pH 7,0), dissolvendo-se, com auxílio de agitador magnético, em 500 ml de água MiliQ® 6,6188g de  $K_2HPO_4$  e 8,437g de  $KH_2PO_4$ , para serem seguida avolumado em

balão volumétrico até 1 litro de solução, para então em 500 ml da solução tampão preparada adicionar, sob agitação magnética, 6,30215g (0,2M) de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Os experimentos de código LG003, LG007, LG008, L010, LG011, LG012, LG013 e LG015 foram submetidos a voltametrias em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, ou PBS (pH 6,7) preparado como a solução tampão anterior, mas com 37,074g de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  anidro PA e 27,114g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , também a anidro PA, ambos da marca Nuclear, sem a adição do sulfito de sódio neste caso.

Foram realizadas voltametrias cíclicas, com pelo menos 3 ciclos, nas amostras como principal parâmetro de avaliação da eficiência fotoeletroquímica dos fotoeletrodos. Os parâmetros de aquisição foram  $E_{\text{inicial}} = -0,1 \text{ V vs } E_{\text{oc}}$ ,  $\text{Scan Limit 1} = 1 \text{ V vs } E_{\text{ref}}$ ,  $\text{Scan Limit 2} = -0,1 \text{ V vs } E_{\text{oc}}$ ,  $E_{\text{final}} = -0,1 \text{ V vs } E_{\text{oc}}$ , com taxa de varredura (scan rate) de  $100 \text{ mV/s}$ , tamanho do passo (step size) de  $5 \text{ mV}$  máxima corrente =  $200 \text{ mA}$ . Essas medidas foram feitas sem as amostras estarem iluminadas (escuro), e sob iluminação frontal do espectro total de uma lâmpada de Xenônio, de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ . A distância da fonte à amostra era ajustada usando-se uma célula solar padrão calibrada, de forma a entregar na amostra a energia correspondente à um (01) sol.

Para algumas das amostras, foram realizadas medidas com iluminação intermitente (*chopped*), abrindo e fechando-se manualmente uma janela existente entre a amostra e a fonte emissora, em intervalos de cerca de 5 segundos, afim de verificar, principalmente, a resposta da amostra à absorção da energia emitida pela lâmpada.

Os dados das voltametrias cíclicas foram organizados em planilhas gráficas em um computador e a potência aplicada, experimentalmente em  $\text{V vs Ag/AgCl}$  foi convertida para a escala RHE, uma vez que o pH do eletrólito altera a posição dos limites das bandas de valência e condução. A conversão da escala  $\text{Ag/AgCl}$  para RHE é dada pela relação da equação (1.1),

$$V(\text{RHE}) = V_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059 \text{ pH} + V_{\text{OAg/AgCl}} \quad (1.1)$$

onde  $V_{\text{OAg/AgCl}} = 0,1976 \text{ V}$  a  $25^\circ\text{C}$  e  $V_{\text{Ag/AgCl}}$  é o potencial aplicado.

## 4.4. Caracterizações

### 4.4.1. Difração de raios-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas das amostras analisadas por difração de raios X (DRX) foram realizadas em dois difratômetros de configuração Bragg-Brentano: Shimadzu 7000 e Bruker D8 advanced, ambos localizados no Parque Tecnológico (Tecnopuc) da PUCRS, o primeiro no Laboratório de Materiais e Nanociências – LMN (prédio 96A), e o segundo no IPR, sempre operando com 40 kV de tensão e 30 mA de corrente aplicadas, à temperatura ambiente, com varredura contínua em  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$  (variando conforme o objeto interesse na análise), incremento de  $0,02^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ , com radiação X emitida por um filamento de cobre ( $\text{Cu-K}\alpha$ ), com comprimento de onda de  $1,5418 \times 10^{-10}$  m.

### 4.4.2. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção para a caracterização das amostras estudadas foram adquiridos em um espectrofotômetro com lâmpadas de emissão ultravioleta e visível (UV-Vis), fabricante Perkin Elmer, Modelo Lambda 35, instalado no prédio 96A da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), em Porto Alegre/RS. Os parâmetros de aquisição dos espectros foram: modo de absorbância; faixa de análise de 300 a 1000 nm; *Slit* 0,5 nm; taxa de aquisição de 240 nm/min; intervalo de 1 nm.

### 4.4.3. Microscopia de força atômica (AFM)

A caracterização das amostras por AFM foi realizada em um equipamento Dimension Icon (Bruker), no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PURCS, utilizando-se o modo de contato intermitente (*Tapping Mode TM*), *Peak Force* e modo de fase. As imagens foram obtidas com varreduras de 256 e 512 linhas, com frequência de 1 Hz, em regiões de  $1 \mu\text{m}^2$ .

#### **4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e espectros de raios X de energia dispersa (EDS), foram adquiridos no LabCEMM da PURCS. Foram feitas imagens de topografia de amostras dos experimentos LG003, LG004, LG007, LG008, LG010, LG011 e LG015, com feixe de 10 ou 20 kV de energia, com magnificações variadas e ajuste dos parâmetros de qualidade da imagem a critério do técnico operador do equipamento.

#### **4.4.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)**

As análises espectroscópicas por fotoelétrons emitidos por raios X (XPS) foram feitas na estação de análise de superfícies Omicron equipada com um analisador eletrostático de energia de elétrons modelo SPHERA, do Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies (LAMAS). Os dados de aquisição foram: Pass energy: 50, Magn.: 5, W.F.: 4.6, Energy Step: 1,000 eV para a aquisição global, de 0 a 1100 eV, e Energy Step: 0,100 eV para as análises de 800 a 894 eV (Ni 2p), de 279 a 293 (C 1s), de 510 a 540 eV (O 1s e V 2p), e de 153 a 170 eV (Bi 4f), com tempos de aquisição variando de acordo com os parâmetros citados, e fonte de Mg (225W).

#### **4.4.6. Retroespalhamento Rutherford (RBS)**

A caracterização por RBS foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em Porto Alegre, Brasil. As medidas, com feixe de hélio de 2 MeV de energia, em ângulo de incidência normal ao plano da amostra, tiveram como finalidade aferir as espessura das camadas de SnO<sub>2</sub>, e de WO<sub>x</sub> das amostras do código LG007, descritas no Quadro 4.1, de amostras de 1, 5, 7, 10, e 13 camadas de BVO, todas depositadas sobre FTO (SnO<sub>2</sub>:F), e de amostras multicamadas com 3s de rutênio (HTO/3s Ru), além da concentração de partículas de níquel depositadas por 10, 50, 100 e 200 segundos sobre silício polido. A Figura 4.5 exhibe a disposição das amostras de SnO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub> e BVO no porta amostras antes de serem colocadas na câmara (Figura

4.5d), posicionada em uma das linhas do acelerador de partículas, onde ficaram submetida a atmosfera de baixa pressão para a realização da irradiação e subsequente detecção do feixe retroespalhado. Os parâmetros de aquisição foram:

- ângulo do porta amostras:  $90^\circ$  (normal ao feixe);
- Calibração com  $1 \times 10^5$  contagens no pico principal, visualizando no software;
- Au calibrado em 0.8, 1.2, 1.6 e 2.0 MeV (arquivos salvos com extensão .chn e .asc);
- Medidas parametrizadas com  $2 \times 10^5$  contagens (contador analógico).

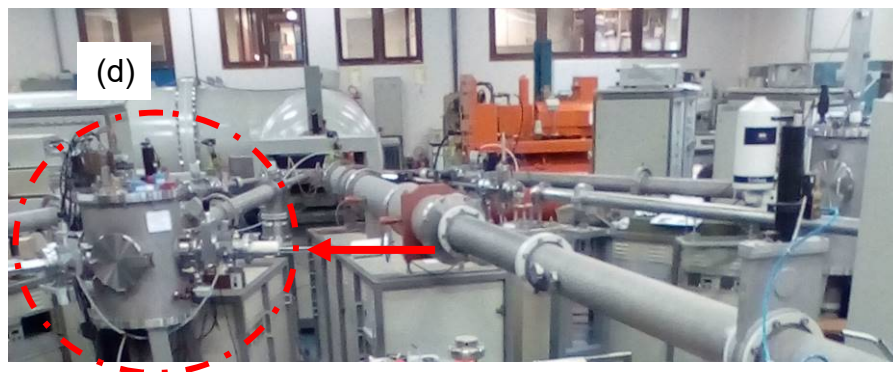
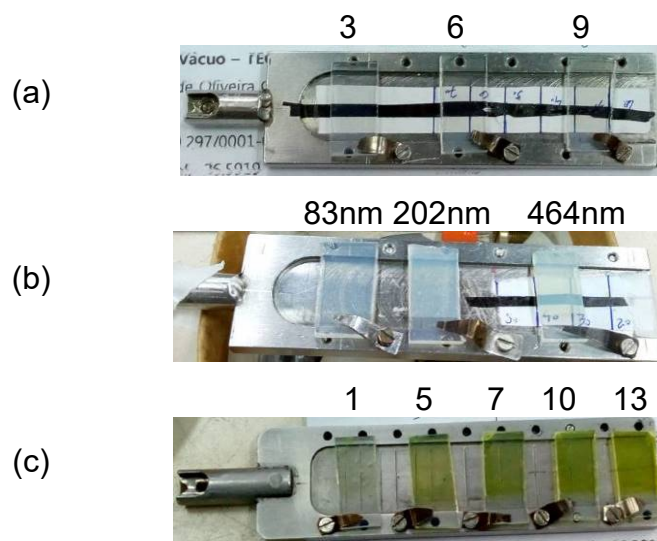


Figura 4.5. Amostras de (a) 3, 6 e 9 camadas de  $\text{SnO}_2$ , (b) 5min (83nm), 15min (202nm) e 33 min (464 nm) de  $\text{WO}_x$ , e (c) 1, 5, 7, 10 e 13 camadas de  $\text{BiVO}_4$  fixadas no porta-amstras antes de serem introduzidas na (d) câmara (círculo tracejado), através de local indicado pela seta, destinada as medidas de RBS.

Os ajustes dos dados de RBS foram feitos com o programa de simulação computacional de SIMRA, em plataforma Windows, com valores calibrados em energia a partir dos dados da amostra de Au com diferentes energias. Os ajustes das curvas para as amostras analisadas levaram em consideração parâmetros de espessura das camadas de cada elemento e composto, bem como a rugosidade das amostras, como exemplificado pela Figura 4.6, que mostra os ajustes, a dados experimentais de uma amostra com rugosidade elevada, de simulações em considerando a superfície da amostra pouco rugosa (*smooth*) e bastante rugosa (*rough*).

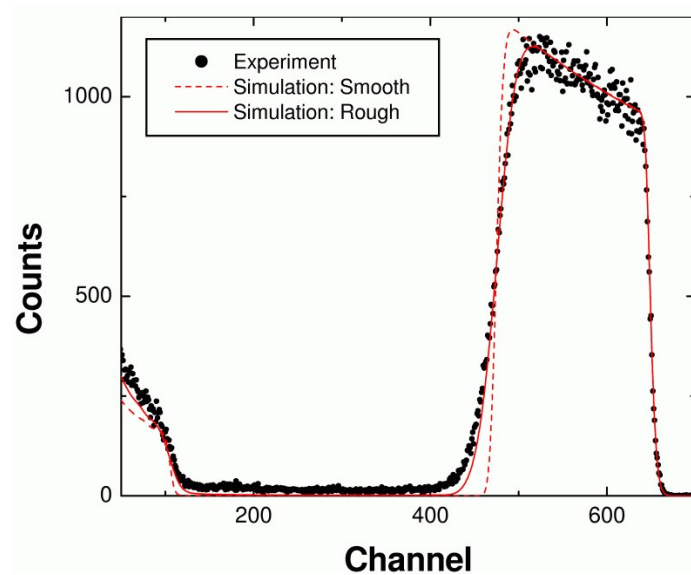


Figura 4.6. Exemplo de ajuste de dados de simulação para uma amostra rugosa. Curvas de simulação sem correção da rugosidade, amostra pouco rugosa (*smooth*), e com a correção para a rugosidade, amostra rugosa (*rough*). [75]

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção está organizada em subseções: 5.1) caracterizações das fases cristalinas, absorvância e espessuras de amostras do Quadro 4.1, respectivamente através das técnicas de difração de raios X – DRX, de espectroscopia UV-Vis, e de AFM e RBS; 5.2) resultados das voltametrias, com imagens de MEV (com ampliação de 100000 vezes) correspondentes, das amostras de óxidos metálicos de múltiplos números de camadas e tempos de deposição, para a otimização de cada junção de óxido testada; 5.3) por fim, os efeitos do tratamento térmico em ar e da aplicação de sucessivas voltametrias cíclicas (CV), no desempenho fotoeletroquímico - por medidas de voltametria, na morfologia - através de imagens de MEV, e na composição química – com análise de XPS, de amostras recobertas, ou decoradas, com rutênio e níquel depositados por diferentes tempos (Quadro 4.2).

### 5.1. Caracterizações dos óxidos metálicos

A identificação das fases cristalinas formadas das deposições da solução precursora do  $\text{BiVO}_4$  por *spin-coating* e do  $\text{W}$  metálico por magnetron *sputtering* DC seguido de tratamento térmico, formando um óxido de tungstênio ( $\text{WO}_x$ ), sobre substrato condutor de FTO foi possível a partir de medidas de difração de raios X. A Figura 5.1a e a Figura 5.1b exibem os difratogramas, em  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , de uma amostra de FTO/10C BVO e, de  $20^\circ$  a  $40^\circ$ , de uma amostra de FTO/2min W, que fora submetida a TT a  $550^\circ\text{C}$  por 6 horas, a fim de formar o óxido de tungstênio (FTO/2min  $\text{WO}_x$  ou FTO/33nm  $\text{WO}_x$ ). Em ambos difratogramas, como esperado, foi identificado o óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) do substrato composto de FTO. Na Figura 5.1a é clara a presença da fase cristalina do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico, enquanto na Figura 5.1b puderam ser identificadas a presença, combinada, das fases de óxido de tungstênio  $\text{WO}_{2.83}$ ,  $\text{WO}_{2.90}$ ,  $\text{WO}_{2.92}$ , e  $\text{WO}_{2.90}$  e  $\text{WO}_3$ , após a aplicação do tratamento térmico descrito. Não foram identificados picos de difração remetendo a fases

crystalinas do tungstênio metálico. A obtenção da fase do trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), monoclinica, pura através de tratamento térmico em ar usando forno mufla, sem atmosfera controlada, a partir de tungstênio metálico é documentada como completa usando temperatura de  $600^\circ\text{C}$  durante 48h de TT. Contudo, ao final do tratamento térmico a essa temperatura, a adesão do material formado ao substrato se altera, e formam-se flocos de trióxido de tungstênio, que deslizam uns sobre os outros sob o menor movimento [76].

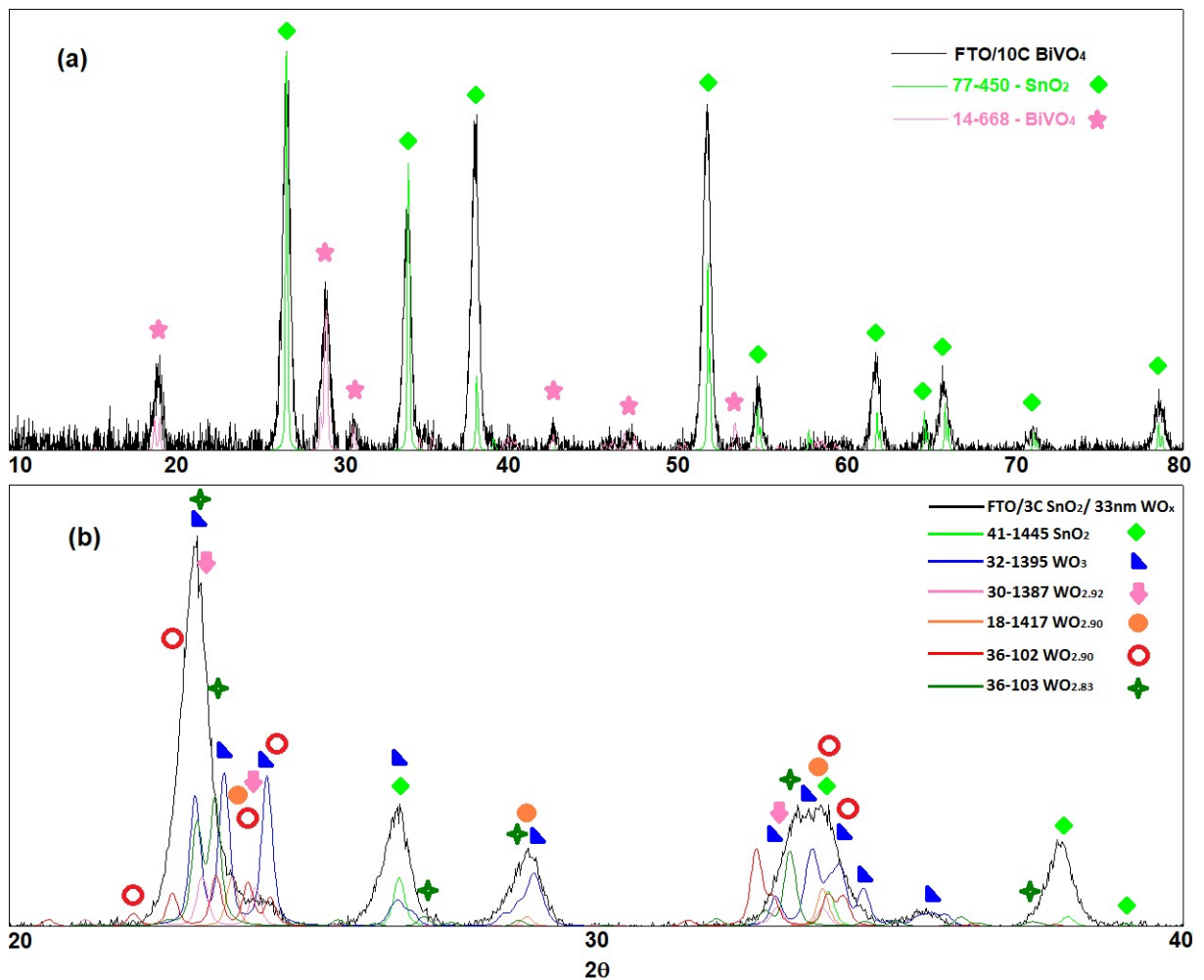


Figura 5.1. Difratomogramas, com identificação do número dos arquivos de difração PDF, de amostras de (a) FTO/10C  $\text{BiVO}_4$ , de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  em  $2\theta$ , evidenciando a presença das fases do óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) do substrato e do  $\text{BiVO}_4$ , e de (b) uma amostra de FTO/3C  $\text{SnO}_2$ /33nm  $\text{WO}_x$ , de  $20^\circ$  a  $40^\circ$ , com a identificação das fases de óxido de tungstênio:  $\text{WO}_3$  (triângulo azul),  $\text{WO}_{2.92}$  (seta rosa),  $\text{WO}_{2.90}$  (círculo laranja e círculo vermelho vazado), e  $\text{WO}_{2.83}$  (estrela verde).

A Figura 5.2a exibe os espectros de absorvância UV-Vis de uma amostra de 10 camadas de  $\text{BiVO}_4$  (10c  $\text{BiVO}_4$ ) depositada sobre FTO e a Figura 5.2b o mesmo



tipo de espectro, mas de amostras com filmes de W metálico ou de  $WO_x$  (óxido crescido após TT) depositados por 1 e 2 minutos via *sputtering* sobre FTO e sobre 3 camadas (3C) de  $SnO_2$  depositadas sobre FTO. As amostras de 2min W metálico depositada sobre FTO e de 2 min  $WO_3$  sobre 3 camadas de  $SnO_2$  foram as com valores de absorbância mais elevados, coferindo-lhes o caráter de bons candidatos para compôr uma junção heterogênea com o  $BiVO_4$ , por exemplo.

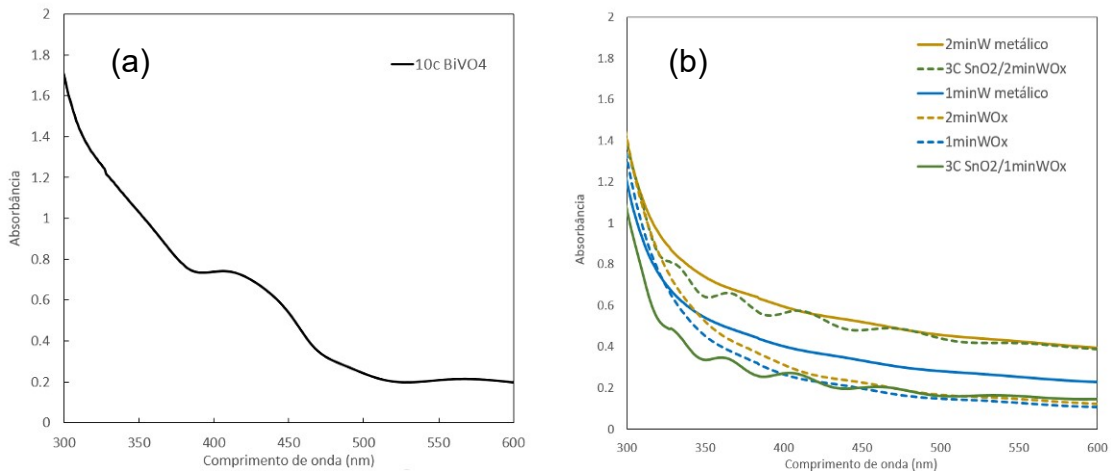


Figura 5.2. Espectros de absorbância UV-Vis para amostra (a) de 10 camadas (10c) de  $BiVO_4$  sobre FTO, e de amostras (b) com filmes de W metálico ou de  $WO_3$  depositados por 1 ou 2 minutos sobre FTO (não escrito na legenda) e sobre 3 camadas de  $SnO_2$  (3C  $SnO_2$ ) também sobre FTO.

Análises por retroespalhamento Rutherford (RBS) das espessuras dos filmes de múltiplas camadas de  $SnO_2$  (3, 6 e 9 camadas), de filmes de  $WO_x$  depositados por 5, 15 e 33 minutos via *sputtering* e de amostras com 1, 5, 7, 10 e 13 camadas de  $BiVO_4$ , todas amostras depositadas sobre FTO.

O primeiro passo para analisar as curvas de RBS foi adequar os parâmetros de ajuste para a curva do FTO, como mostrado na Figura 5.3a e na Figura 5.3b, que exibem, respectivamente, ajustes de simulação computacional aos dados experimentais sem considerar uma porção de flúor (F) na composição da amostra e outra considerando uma dopagem de 6,4% de flúor, e ajustes levando em conta espalhamentos duplos e múltiplos provenientes de imperfeições na superfície da amostra, sem flúor, causados pela rugosidade da mesma, com valores dados nos gráficos pelo símbolo  $\Delta C$ , em  $at/cm^2$ . Não foi observada melhoria significativa nos ajustes com o uso das ferramentas de espalhamento duplo e múltiplo, que

demandam bastante tempo de processamento, não sendo os demais ajustes realizados usando nenhum desses parâmetros.

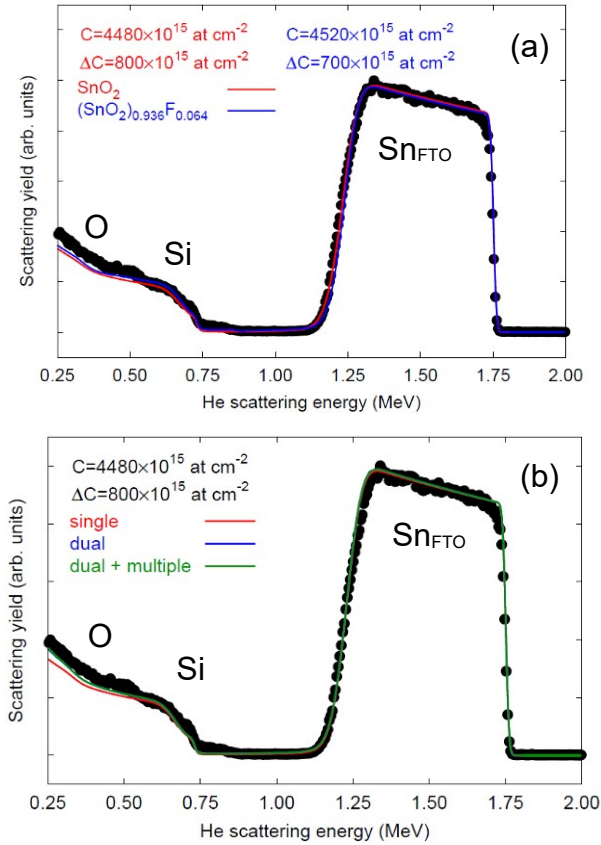


Figura 5.3. Curva experimental de RBS de amostra de FTO ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) sobre vidro com valores de densidade de partículas ( $C$ ) e de rugosidade ( $\Delta C$ ) da amostra usados nos ajustes por simulação computacional (a) com e sem uma parcela de flúor na composição da amostra, e (b) usando correções para espalhamentos simples (vermelho), duplos (azul) e múltiplos (verde).

Após ajustada curva de RBS do substrato de FTO comercial (depositado sobre vidro), foram refinados os parâmetros das simulações computacionais para as amostras de 3, 6 e 9 camadas de  $\text{SnO}_2$  sobre FTO (Figura 5.4). A região delimitada e identificada na Figura 5.4 corresponde ao estanho ( $\text{Sn}_{\text{dep}}$ ) do óxido de estanho depositado sobre o substrato ( $\text{Sn}_{\text{FTO}}$ ).

A Figura 5.5 exibe as curvas de RBS experimentais e os ajustes para as amostras de 5, 15 e 33 minutos de deposição de  $\text{WO}_x$  sobre substrato de FTO, sendo os dados da amostra de maior tempo de deposição ajustados usando-se espalhamentos duplos e múltiplos, e também bibliotecas de seção de choque simples diferentes (Bohr e Chu & Yang).

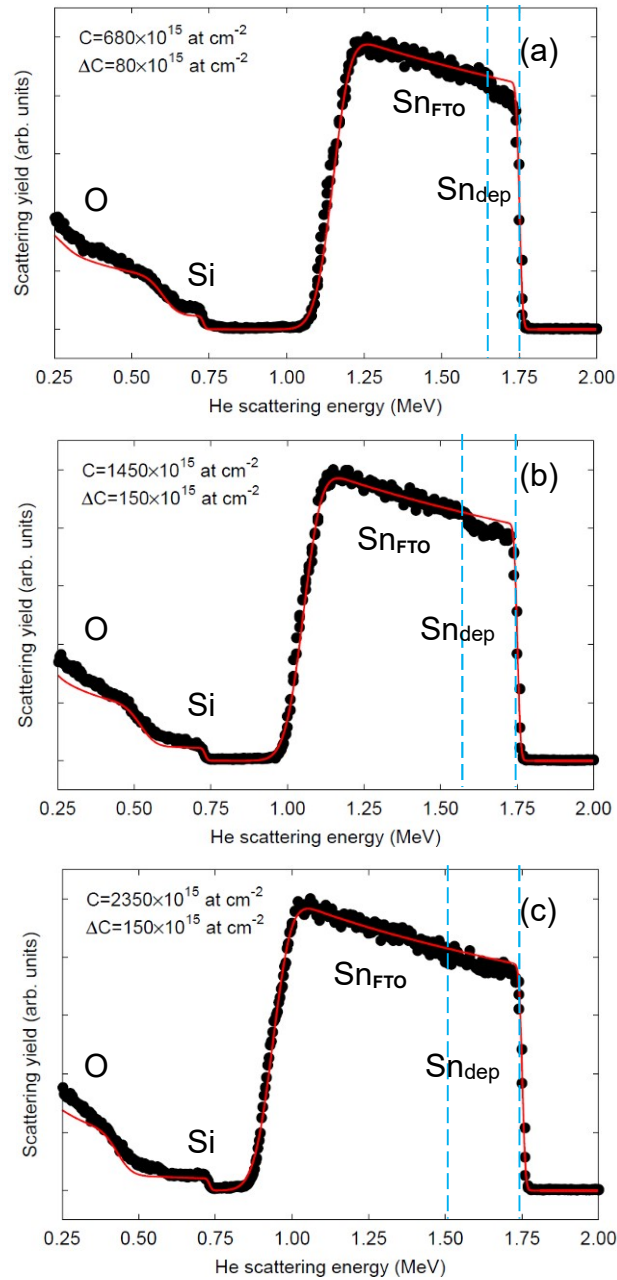


Figura 5.4. Curvas experimentais de RBS de amostras de (a) 3 camadas, (b) 6 camadas, e de (c) 9 camadas de SnO<sub>2</sub> sobre FTO, com simulação para interação simples (linha vermelha) e valores de densidade de partículas (C) e de rugosidade ( $\Delta C$ ) da amostra usados nos ajustes por simulação computacional. Identificadas as regiões do espectro correspondentes ao oxigênio (O), ao silício (Si) do vidro, ao estanho do FTO (Sn<sub>FTO</sub>) e ao Sn depositado (Sn<sub>dep</sub>), demarcado pelas linhas pontilhadas.

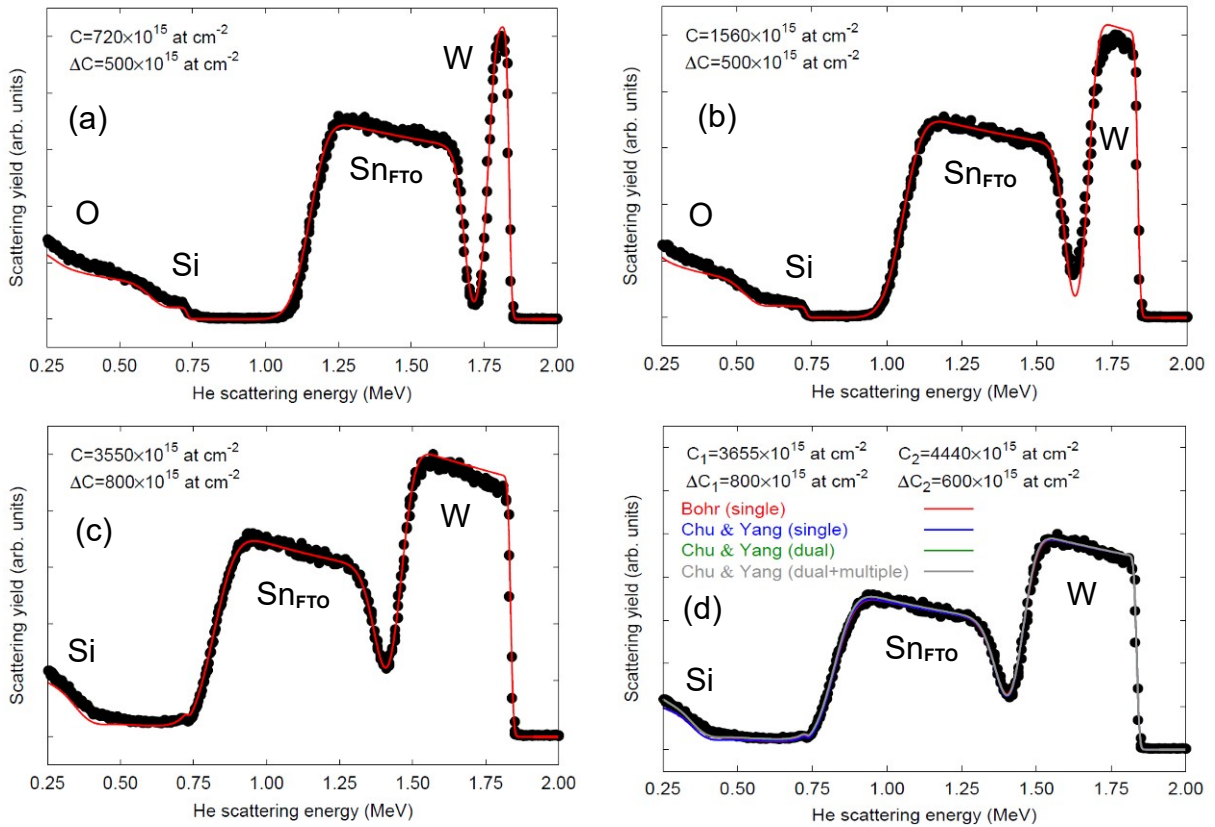


Figura 5.5. Curvas experimentais de RBS de amostras de  $\text{WO}_3$  depositadas via *sputtering* sobre FTO por (a) 5 minutos, (b) 15 minutos, e de 33 minutos (c) com simulação para interação simples (linha vermelha) e (d) usando correções para espalhamentos simples distintos (vermelho e azul), duplos (verde) e múltiplos (cinza), com valores de densidade de partículas (C) e de rugosidade ( $\Delta C$ ) da amostra usados nos ajustes por simulação computacional. Identificadas as regiões do espectro correspondentes ao oxigênio (O), ao silício (Si) do vidro, ao estanho do FTO ( $\text{Sn}_{\text{FTO}}$ ) e ao tungstênio (W) depositado.

Os ajustes dos dados experimentais da curva de RBS para as amostras de  $\text{BiVO}_4$  depositadas sobre FTO em diferentes números de camadas, via *spin-coating*, estão dispostos na Figura 5.6.

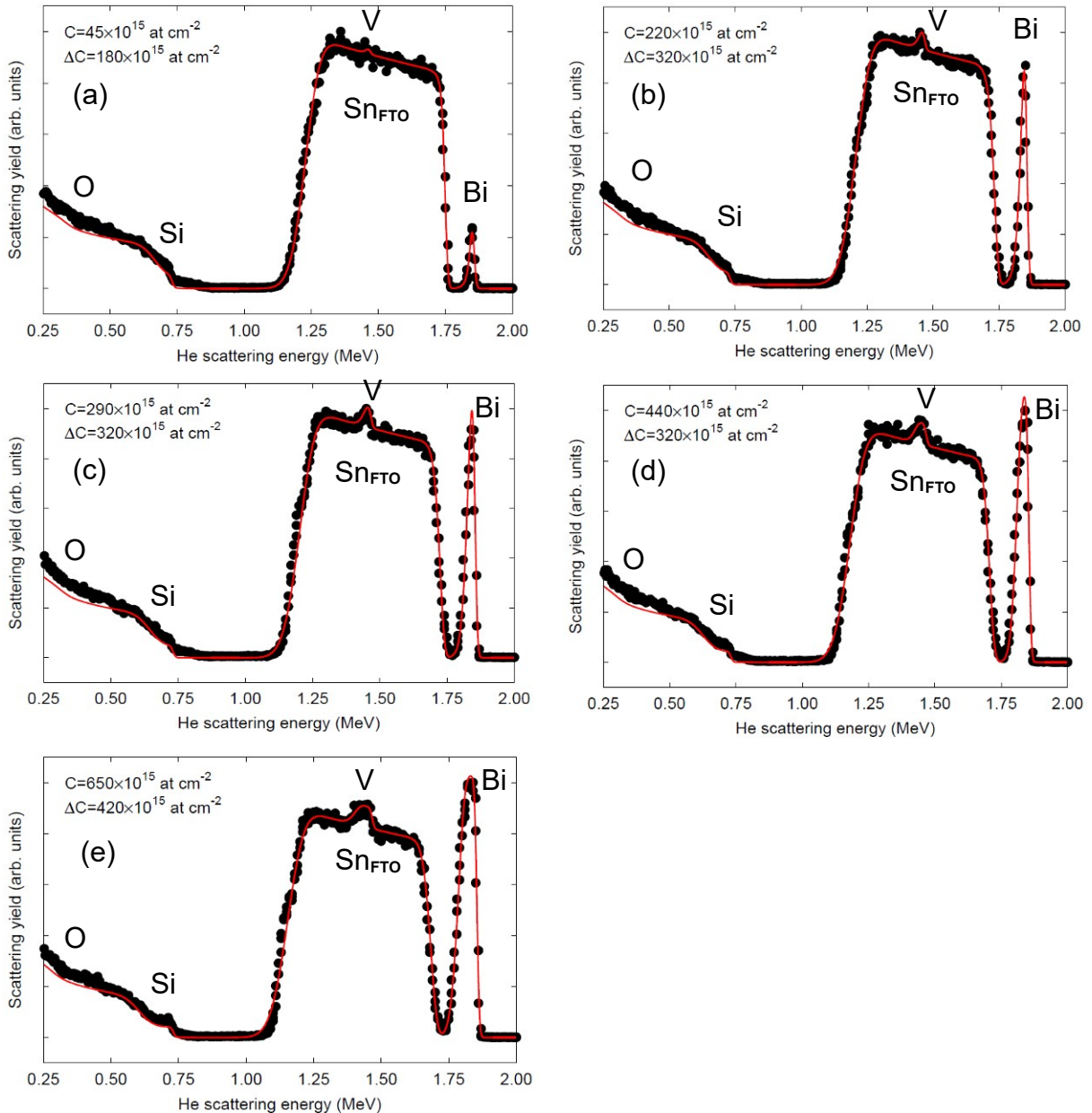


Figura 5.6. Curvas experimentais de RBS de amostras de BiVO<sub>4</sub> depositadas sobre FTO em (a) 1 camada, (b) 5 camadas, (c) 7 camadas, (d) 10 camadas, e de (e) 13 camadas, com simulação para interação simples (linha vermelha), com valores de densidade de partículas (C) e de rugosidade ( $\Delta C$ ) da amostra usados nos ajustes por simulação computacional. Identificadas as regiões do espectro correspondentes ao oxigênio (O), ao silício (Si) do vidro, ao estanho do FTO (Sn<sub>FTO</sub>), também ao vanádio (V), e ao bismuto (Bi) depositados.

A Figura 5.7 exibe gráfico com os valores das espessuras resultantes dos ajustes dos dados experimentais de RBS, apresentados nesta seção, das amostras de SnO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub>.

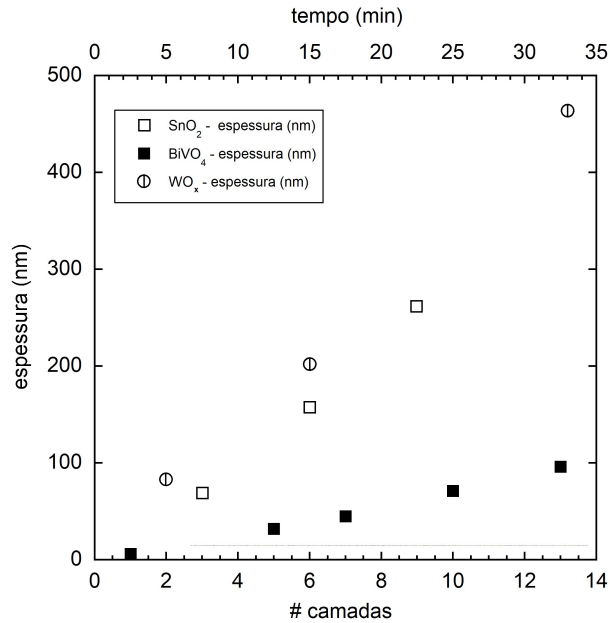


Figura 5.7. Valores, obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de RBS, das espessuras, em nm, para as amostras de SnO<sub>2</sub> (quadrado aberto) e BiVO<sub>4</sub> (quadrado fechado), depositadas em diferentes números (#) de camadas, e de amostras de WO<sub>x</sub> (círculo) depositadas por 5, 15 e 33 minutos.

Tentou-se medir a espessura das amostras de SnO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub> depositadas sobre substrato de FTO fazendo-se um risco na superfície das amostras, para criar um degrau, usando um objeto afiado de ponta fina, como uma agulha, método empregado para este propósito em polímeros depositados sobre silício polido. Contudo, os valores de espessura encontrados durante as medidas não foram consistentes com o aumento do número de camadas, como esperado e documentado nas referências da área, com as amostras com maior número de camadas com valores de espessura menores que o de amostras com menos camadas. Especula-se que o substrato de FTO, composto de óxido de estanho dopado com flúor, pode estar sendo riscado junto do BVO durante o processo, sendo assim a fonte das inconsistências encontradas. Nas deposições por *spin-coating*, usada para depositar as camadas de SnO<sub>2</sub> e de BiVO<sub>4</sub>, a rugosidade do substrato tem efeito direto na dinâmica de distribuição e no crescimento dos filmes. Por outro lado, a camada de W foi depositada pelo método de evaporação catódica (*sputtering*) de corrente contínua (DC). Dessa forma, pôde-se depositar o tungstênio sobre silício polido, por 2 e 5 minutos, com e sem tratamento térmico, para repetir o mesmo procedimento de riscar a amostra para produzir um degrau e medir a espessura dos filmes formados, de W metálico ( $W_{\text{metal}}$ ) e de WO<sub>x</sub>, como

previamente tentado sem sucesso com as amostras de SnO<sub>2</sub> e BiVO<sub>4</sub> sobre FTO. Seguindo a mesma nomenclatura, os valores de espessura (h) encontrados por imagens do perfil do degrau formado pelos riscos feitos nos filmes foram de:  $h_{2\text{minWmetal}}=25,64\pm 1,22$  nm e  $h_{2\text{minWO}_x}=32,35\pm 2,49$  nm; e  $h_{5\text{minWmetal}}=35,64\pm 0,99$  nm e  $h_{5\text{minWO}_x}=79,37\pm 2,70$  nm.

Os valores das espessuras de SnO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub> depositados sobre FTO, medidas por RBS e por AFM estão condensados na Tabela 5.1, e foram usados para identificar as espessuras das camadas de WO<sub>x</sub> das amostras, como apresentadas no Quadro 4.1 e no Quadro 4.2.

Tabela 5.1. Espessuras para as deposições de SnO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub> e BiVO<sub>4</sub> sobre FTO ou sobre silício polido e a técnica usada para cada valor obtido, para diferentes números (#) de camadas ou tempos de deposição.

<b>Amostra</b>	<b># camadas ou tempo de deposição</b>	<b>espessura (nm)</b>	<b>técnica de medida da espessura</b>
<b>FTO/SnO<sub>2</sub></b>	3 camadas	70,0 ± 12,0	RBS
	6 camadas	158,0 ± 12,0	
	9 camadas	263,0 ± 12,0	
<b>FTO/BiVO<sub>4</sub></b>	1 camada	6,0 ± 1,0	RBS
	5 camadas	32,0 ± 2,0	
	7 camadas	45,0 ± 3,0	
	10 camadas	71,0 ± 3,0	
	13 camadas	96,0 ± 4,0	
<b>Si/WO<sub>x</sub></b>	2 minutos	32,4 ± 2,5	AFM
	5 minutos	79,4 ± 2,7	
<b>FTO/WO<sub>x</sub></b>	1 minuto	≈ 20 nm	RBS*
	5 minutos	83,0 ± 3,0	RBS
	15 minutos	202,0 ± 5,0	
	33 minutos	464,0 ± 8,0	

\* espessura da amostra obtida pela extrapolação do ajuste linear da curva de RBS para os tempos de 5, 15 e 33 minutos de deposição.



## 5.2. Otimização de fotoeletrodos de óxidos metálicos

Como apresentado na seção de materiais e métodos, no Quadro 4.1, primeiramente encontrou-se o número de camadas de  $\text{BiVO}_4$  com valor de densidade de corrente e comportamento fotoeletroquímico mais apropriado para conduzir a sequência de experimentos seguintes, com outros óxidos e com a deposição posterior de metais na superfície do fotoeletrodo. A Figura 5.8 mostra a curva de densidade de corrente ( $j$ ) em função do potencial  $V_{\text{RHE}}$  em eletrólito de solução tampão 0,1M de fosfato de potássio (pH 7,0) com 0,2M de com sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) como agente de sacrifício, catalisador dos processos de oxidação, do experimento de código LG003, no qual foram depositadas 5, 10, 13, 15 e 18 camadas de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) sobre substrato de FTO sem tratamento térmico (STT) antes das deposições. As barras de erro foram incluídas para exemplificar a instabilidade intrínseca, e bastante documentada, dos fotoeletrodos de BVO puro, que diminui com o aumento do número de camadas depositadas. Na maioria dos resultados das voltametrias apresentadas nessa seção a escala do potencial aplicado está com valor máximo limitado ao potencial de quebra da molécula da água (1,23 V).

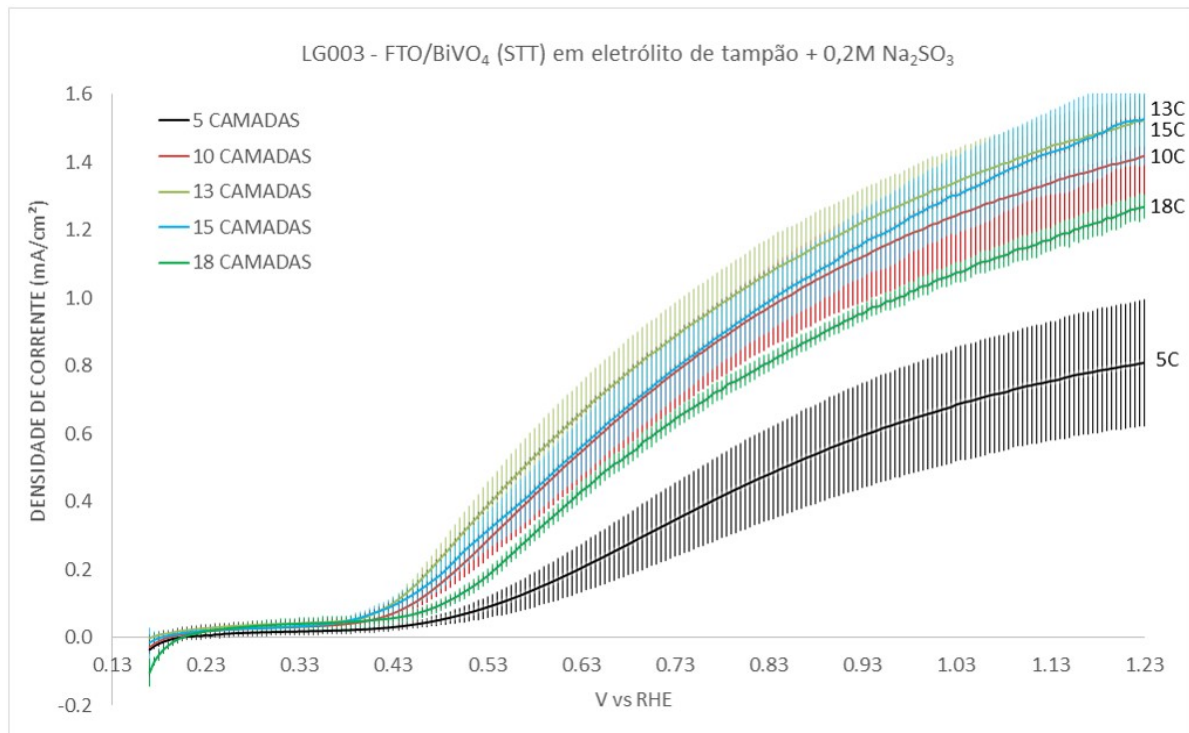


Figura 5.8. Curva  $j$  vs  $V_{\text{RHE}}$  das amostras do experimento LG003: 5, 10, 13, 15 e 18 camadas de  $\text{BiVO}_4$  depositadas sobre FTO sem tratamento térmico do FTO antes das deposições.



As imagens de MEV da Figura 5.9, que exibe a topografia da morfologia do substrato de FTO e de amostras de 1, 5, 10, 15 e 18 camadas de BiVO<sub>4</sub> (BVO) depositado sobre FTO, evidenciam a aparente densificação do filme de BVO a partir da deposição de 15 camadas. As amostras de 5 e 10 camadas de BVO tem maior porosidade, com estruturas de aspecto lamelar, a última com estruturas menores, que pode ser razão para os resultados melhores dos eletrodos de 10C se comparados aos de 5 camadas no experimento LG003. Medidas de AFM da rugosidade ( $R_q$ ) das superfícies dos filmes do experimento LG003 de 5, 10 e 15 C de BVO sobre FTO foram de, respectivamente, a partir de 3 medidas em imagens de  $1\mu\text{m}^2$ :  $R_{q5C}=19,50\pm 1,15$  nm,  $R_{q10C}=11,63\pm 0,49$  nm, e  $R_{q15C}=9,40\pm 0,21$ . Os valores mostrados evidenciam a redução progressiva da rugosidade da superfície das amostras de BVO sobre FTO com o aumento do número de camadas depositadas.

Pelos resultados da resposta fotoeletroquímica das amostras do experimento LG003, a amostra de 10 camadas (10C) de BVO, com  $j = 1,42\pm 0,17$  mA/cm<sup>2</sup> em eletrólito tampão com Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, e  $j = 0,19\pm 0,10$  mA/cm<sup>2</sup> em 0,5M buffer de fosfato, passou a ser usada como padrão, uma vez que, levando-se em consideração os erros, mostrados na Figura 5.8, de cada medida, para os diferentes números de camadas o ganho em resposta fotoeletroquímica de um filme de 10 para um de 15 ou de 13 camadas de BVO é muito pequeno. O tratamento térmico (TT) do substrato, a 550°C por 2 horas, além de fragilizar o substrato, de vidro recoberto por FTO, que quebrava diante de variações térmicas ínfimas, não produziu resultados melhores que os exibidos na Figura 5.8. Ainda, o TT do substrato a 500°C por 30, 60 e 90 minutos não surtiu efeito positivo nas amostras do experimento LG004, sendo o processo de deposição de BVO sem nenhuma etapa prévia ao *spin-coating* da solução precursora dos filmes de BVO, senão a limpeza descrita na seção de materiais e métodos.

O mesmo padrão de valores de densidade de corrente ao longo da curva  $j$  versus  $V_{\text{RHE}}$  obtido com o eletrólito tampão com sulfito de sódio foi obtido quando realizadas voltametrias em eletrólito de 0,5M de buffer de fosfato, sem a adição de nenhum agente de sacrifício que facilitasse a OER na superfície do fotoeletrodo semiconductor (Figura 9.1 dos ANEXOS). Contudo, usando o eletrólito de 0,5M de buffer de fosfato, as densidades de corrente, de forma geral, exibiram valores cerca de 8 vezes menores que quando utilizado o sulfito de sódio, agente de sacrifício.

Ainda, a curva  $j$  versus  $V_{RHE}$  obtida sem o uso do sulfito de sódio apresenta fator de forma pior, com uma subida da corrente mais lenta.

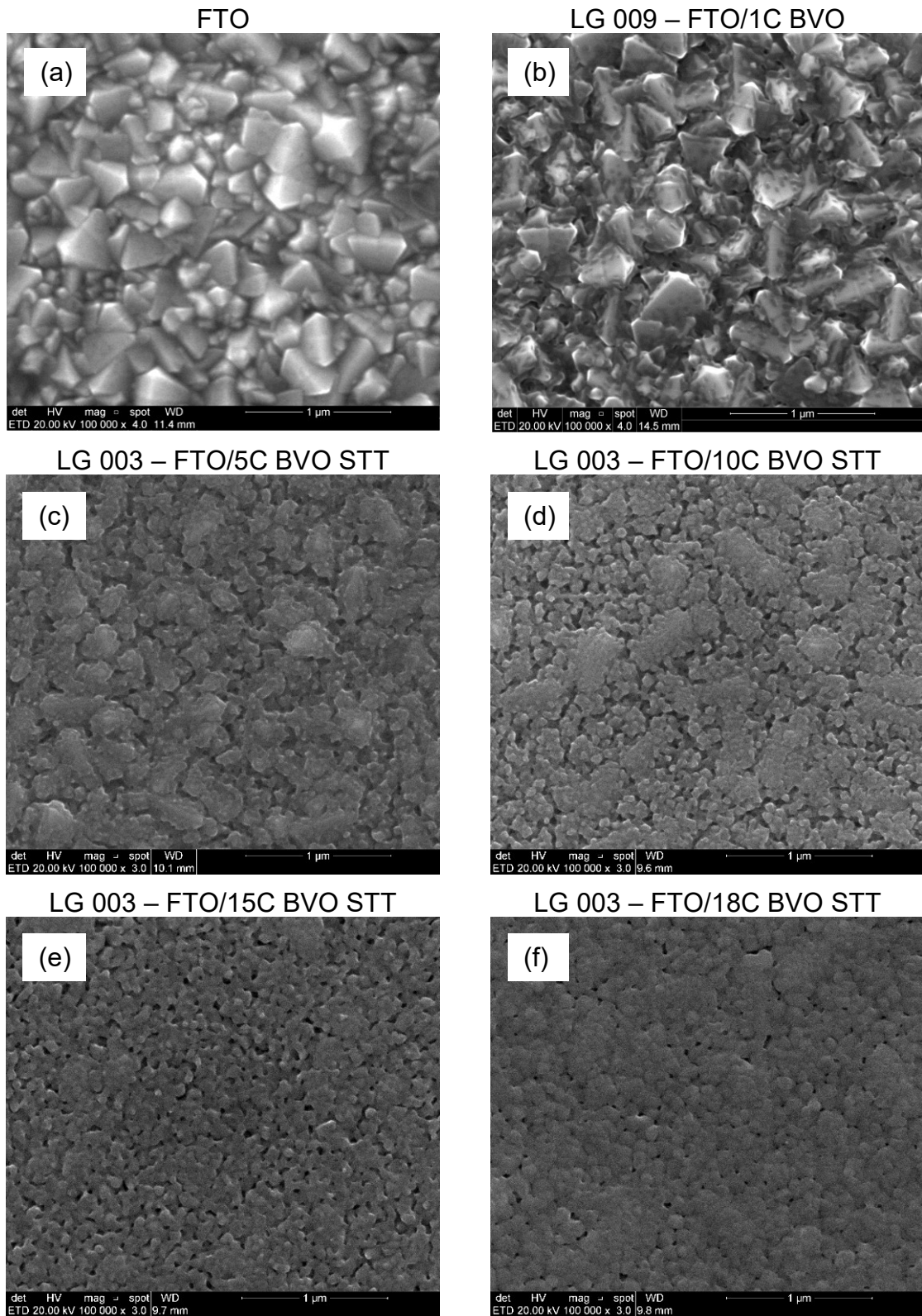


Figura 5.9. Imagens de MEV de amostras de (a) FTO (substrato) e de (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 15 e (f) 18 camadas (C) de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) depositadas sobre o substrato de FTO.

As deposições do experimento LG006 não trouxeram resultados conclusivos, por falta de sistematização na seleção das amostras preparadas. Portanto, no experimento seguinte, LG007, foram caracterizadas e analisadas as curvas de voltametria, em eletrólitos com e sem o reagente de sacrifício catalisador de OER  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , sistematicamente, amostras com 3, 6 e 9 C de  $\text{SnO}_2$ , depositadas sobre FTO, e recobertas com 5 e 10 C de BVO, e amostras com 83, 202 e 464 nm de  $\text{WO}_x$ , depositadas sobre FTO, e recobertas com 5C e 10C de BVO. As Figura 5.10 e Figura 5.11 exibem as curvas  $j$  versus  $V_{\text{RHE}}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, das amostras desse experimento. As amostras com 3C  $\text{SnO}_2$ /10C BVO (3C $\text{SnO}_2$ ) e com 83nm  $\text{WO}_x$ /5C BVO (83nm $\text{WO}_x$ ) exibiram as melhores curvas e os melhores resultados de  $j$ :  $j_{3\text{C}\text{SnO}_2} = 0,25 \pm 0,09 \text{ mA/cm}^2$  e  $j_{83\text{nm}\text{WO}_x} = 0,68 \pm 0,02 \text{ mA/cm}^2$ . Os resultados das voltametrias com multiplas camadas de  $\text{SnO}_2$  foram melhores com 3C, de espessura, obtida por RBS, de  $h_{3\text{C}\text{SnO}_2} = 70,0 \pm 12,0 \text{ nm}$ , tanto com 5C quanto com 10C de BVO depositadas sobre o  $\text{SnO}_2$ . Os resultados da camada de  $\sim 70\text{nm}$  de  $\text{SnO}_2$  sobre o filme de BVO corroboram com outro trabalho que desempenhou experimento similar e encontrou na espessura de 65 nm de  $\text{SnO}_2$  o melhor desempenho fotoeletroquímico no acoplamento com filmes de  $\text{BiVO}_4$  [50].

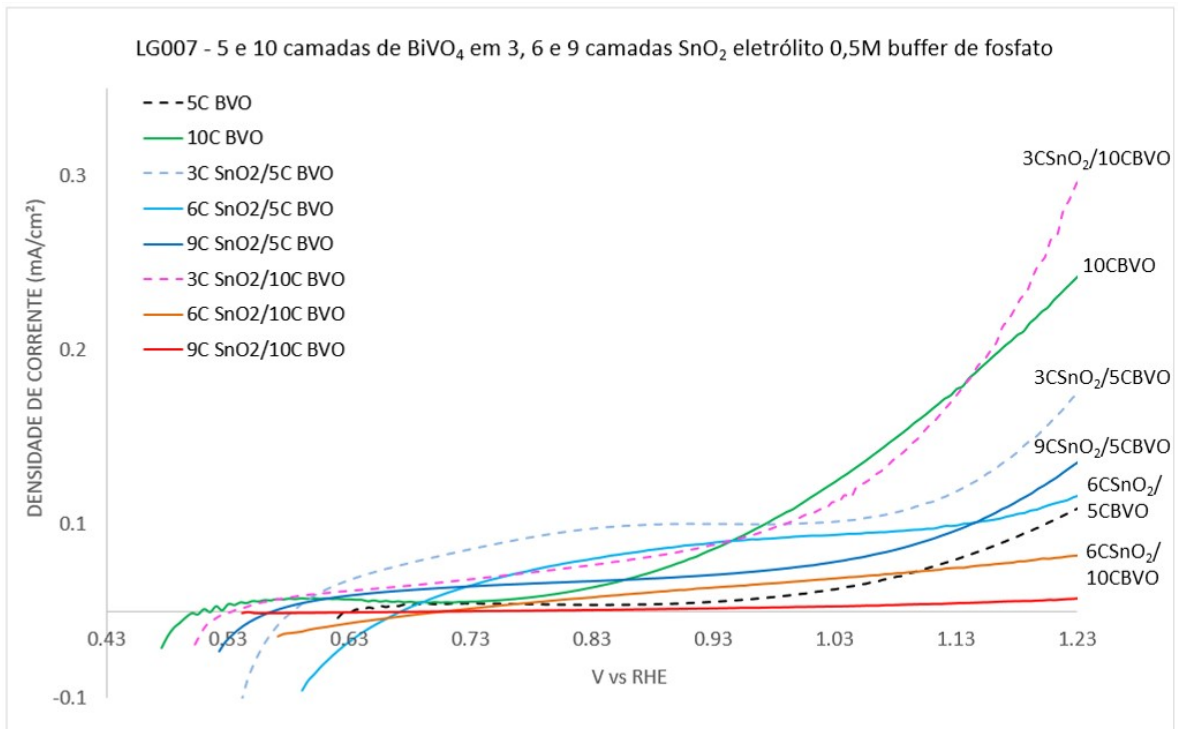


Figura 5.10. Curvas de voltametria  $j$  versus  $V_{\text{RHE}}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG007, com amostras de 5 e 10 camadas (C) de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) depositadas sobre FTO e sobre 3, 6 e 9 camadas de  $\text{SnO}_2$ .

A Figura 5.12 exibe imagens de MEV, onde pode ser visualizado o efeito da deposição de 3 e de 6 camadas de  $\text{SnO}_2$ , sobre substrato de FTO, na morfologia da superfície das amostras, com a redução da porosidade da amostra com o aumento do número de camadas depositadas. Ainda na Figura 5.12, pode ser observado a topologia da superfície das amostras com 5 e 10 camadas, abreviadas para 5C e 10C de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) depositadas sobre 3 camadas de  $\text{SnO}_2$  (FTO/3C  $\text{SnO}_2$ /5C BVO e FTO/3C  $\text{SnO}_2$ /10C BVO), com aparente densificação do filme de BVO.

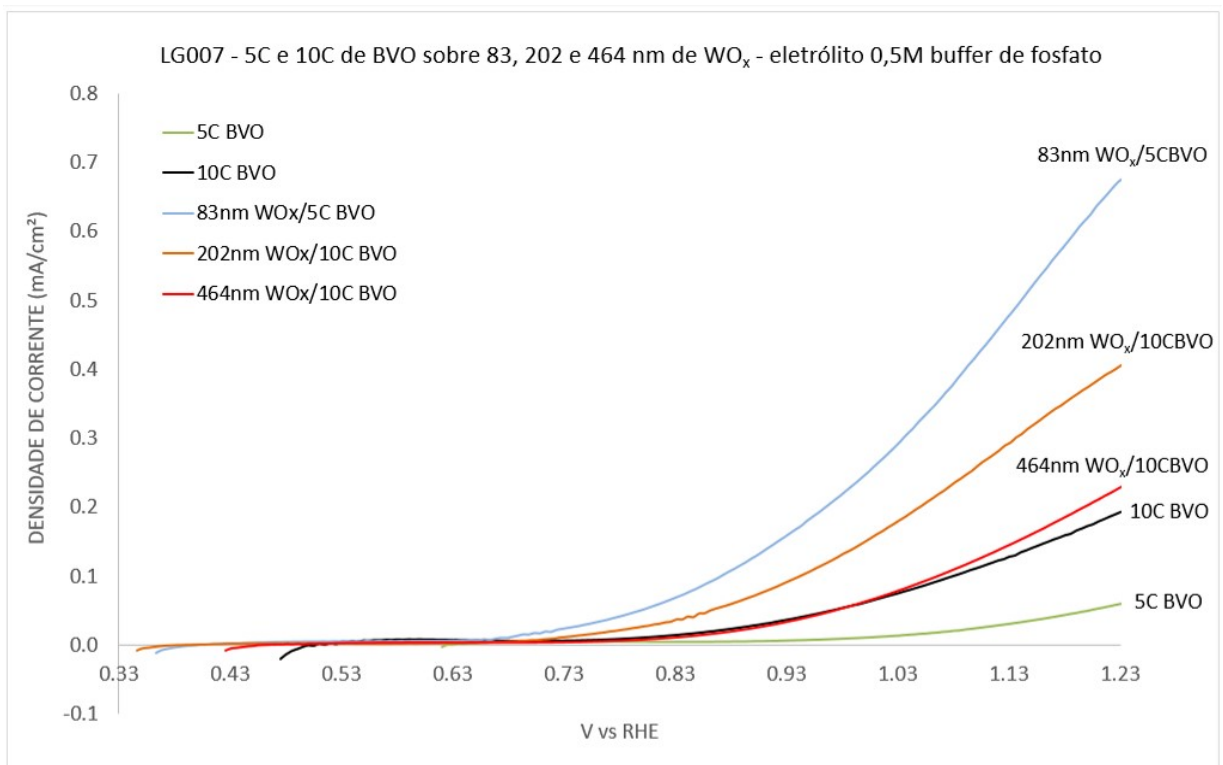


Figura 5.11. Curvas de voltametria  $j$  versus  $V_{\text{RHE}}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG007, com amostras de 5 e 10 camadas (C) de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) depositadas sobre FTO, de 5C de BVO sobre 83nm de  $\text{WO}_x$ , e de 10C  $\text{BiVO}_4$  sobre 202 nm e 464 nm de  $\text{WO}_x$ .

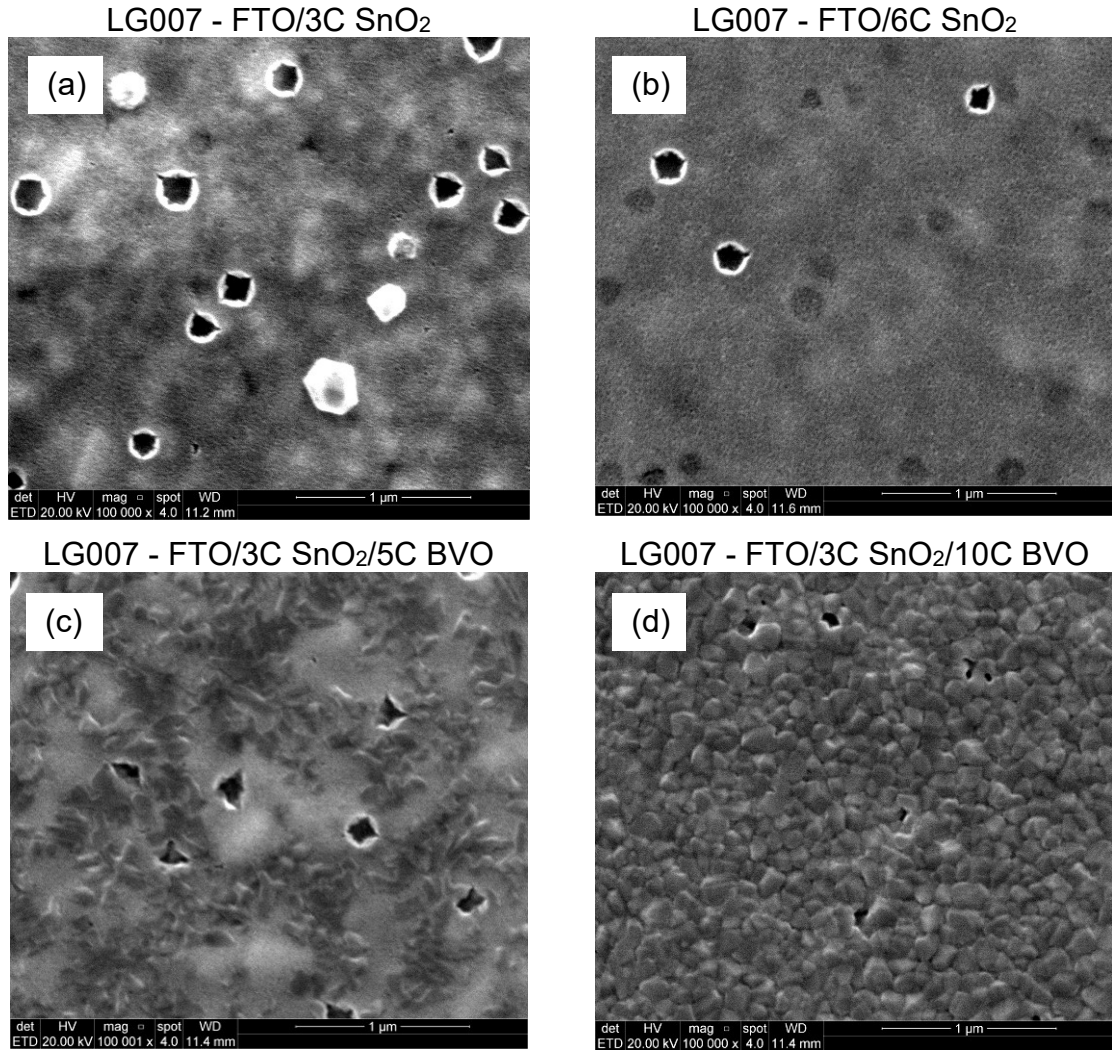


Figura 5.12. Imagens de MEV de amostras de (a) 3 e (b) 6 camadas (C) de  $\text{SnO}_2$  depositadas sobre substrato de FTO, e de amostras com (c) 5C e (d) 10C de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) sobre 3C  $\text{SnO}_2$ .

Os resultados das voltametrias em eletrólito tampão com  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  das amostras com  $\text{WO}_x$  do experimento LG007 podem ser vistos na Figura 9.2 da seção de anexos deste trabalho.

No experimento LG008, foi realizada a deposição de W metálico por 1 e 2 minutos de *sputtering* seguido de TT a  $550^\circ\text{C}$  por 6h, sobre 3 C de  $\text{SnO}_2$ , sem e com recobrimento de 5 e 10 C de BVO, formando filmes simples, filmes de heterojunção dupla (HD) e tripla (HT). As espessuras da camada de W metálico e de  $\text{WO}_x$  dessas amostras foram  $h_{1\text{minWO}_x}=20$  nm, e  $h_{2\text{minWO}_x}=32,4\pm 2,5$  nm (para simplificar, foi assumido para a apresentação de figuras o valor de  $h_{2\text{minWO}_x}=33$  nm), conforme Tabela 5.1. Foi fixado o número de 3 camadas de  $\text{SnO}_2$ , em acordo com os resultados do experimento LG007. O filme com o melhor resultado nas análises por voltametria do experimento LG008, mostrado na Figura 5.13, foi a amostra com

3C SnO<sub>2</sub>/33nm WO<sub>x</sub>/5C BVO, que recebeu o acrônimo HTO, em referência à heterojunção tripla otimizada, com valor de densidade de corrente em eletrólito de 0,5M de buffer de fosfato  $j_{HTO}=0,44\pm0,04$  mA/cm<sup>2</sup>.

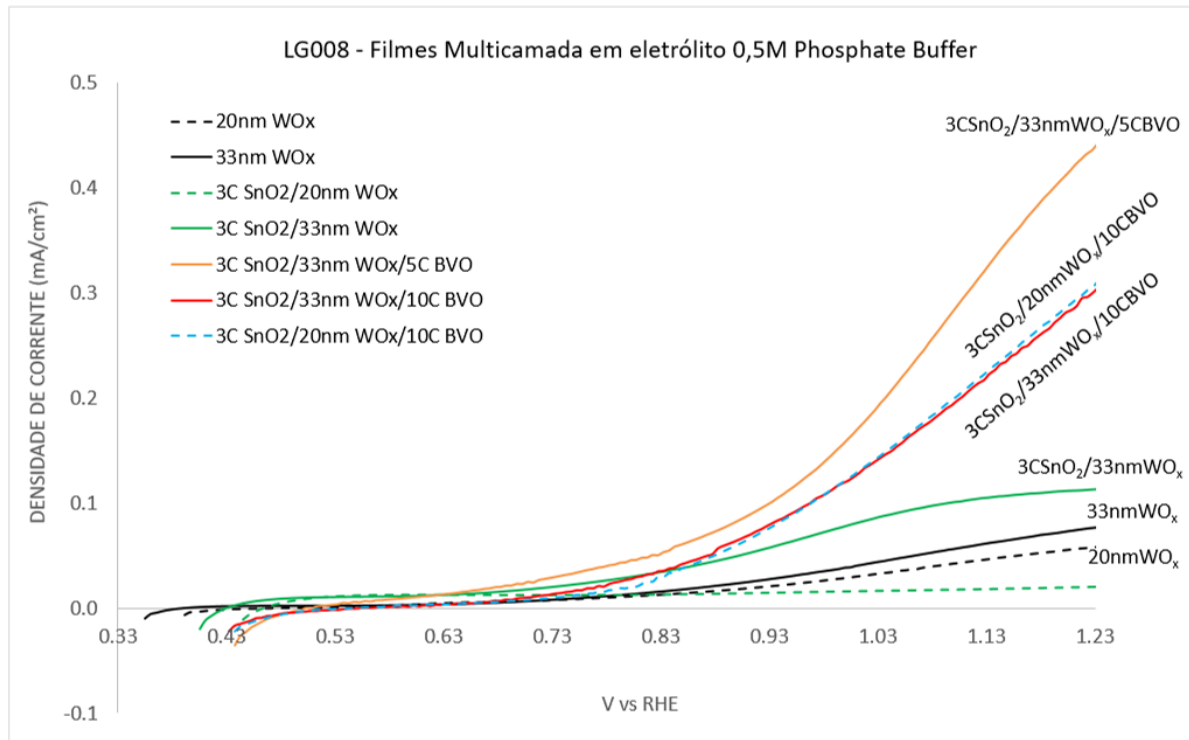


Figura 5.13. Curvas de voltametria  $j$  versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG008, com amostras de 5 e 10 camadas (C) de BiVO<sub>4</sub> (BVO) depositadas sobre 20nm e 33nm de WO<sub>x</sub> e de 3C SnO<sub>2</sub>.

As amostras obtidas de deposições por 1 e 2 minutos via *sputtering* e as amostras de tungstênio metálico tiveram seus valores de rugosidade de superfície ( $R_q$ ), antes ( $W_{metal}$ ) e após ( $WO_x$ ) o tratamento térmico (550°C por 6h), medidos pela técnica de AFM das médias de três regiões:  $R_{q1minW_{metal}}=30,53\pm2,36$  nm,  $R_{q1minWO_x}=28,43\pm1,74$  nm,  $R_{q2minW_{metal}}=28,80\pm1,39$  nm, e  $R_{q2minWO_x}=27,90\pm0,62$  nm. Esses valores apresentam um padrão de redução da rugosidade após o tratamento térmico, tanto para o tempo de 1 quanto para 2 minutos de deposição do W, sendo o primeiro mais rugoso, tanto antes, quanto após o tratamento térmico. As imagens de MEV das amostras FTO/20nmWO<sub>x</sub>/5C BVO, FTO/33nmWO<sub>x</sub>/5C BVO, FTO/20nmWO<sub>x</sub>/10C BVO, FTO/33nmWO<sub>x</sub>/10C BVO do experimento LG008 são apresentadas na Figura 5.14, enquanto a Tabela 5.2 condensa os valores das medidas realizadas por AFM neste trabalho.



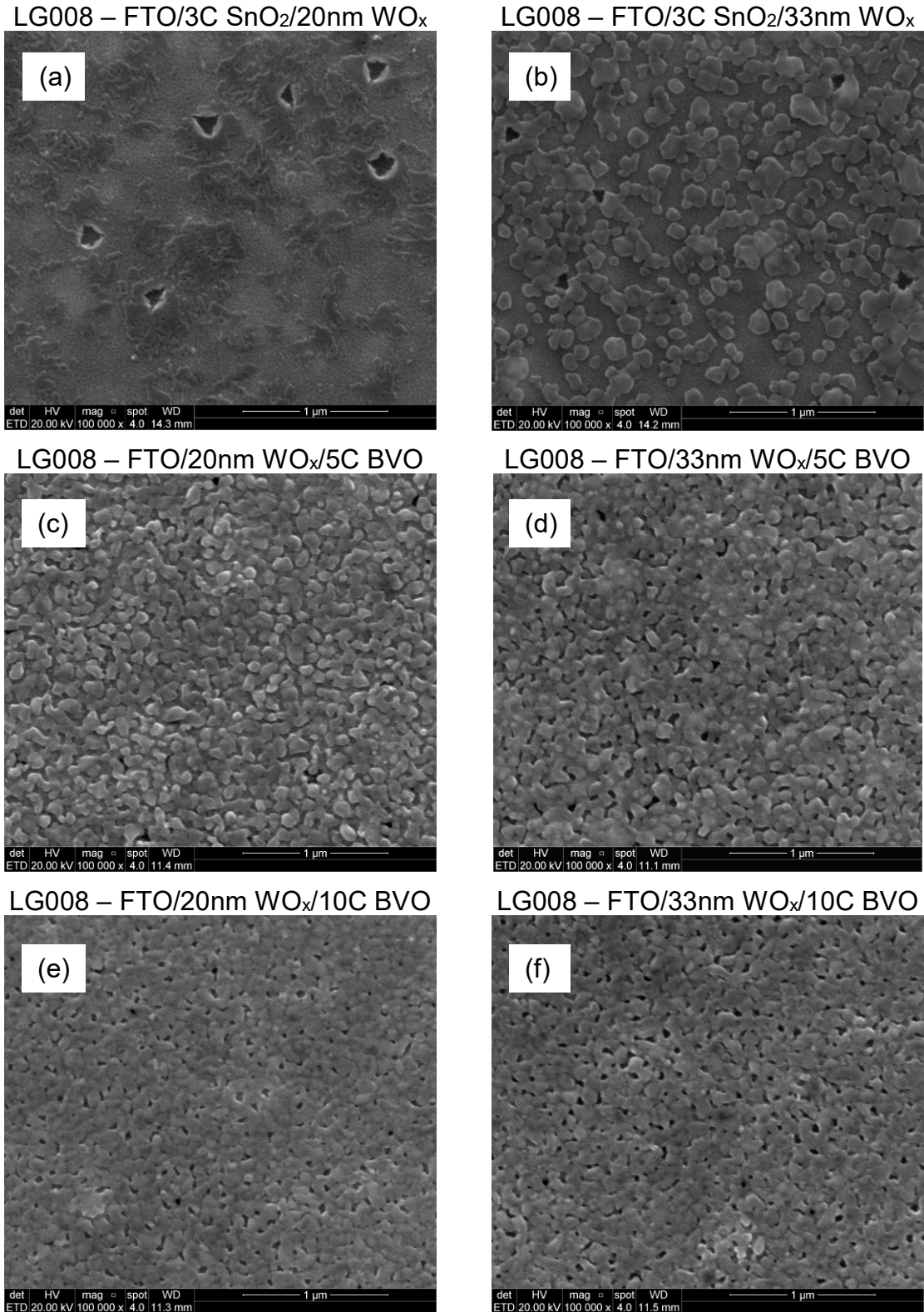


Figura 5.14. Imagens de MEV de amostras com (a, c, e) 20 e (b, d, f) 33 nm de  $\text{WO}_x$  sobre (a, b) 3C  $\text{SnO}_2$ , e de amostras com (c, d) 5 e (e, f) 10 C de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) sobre  $\text{WO}_3$ , em substrato de FTO. Tabela 5.2. Valores de rugosidade e de espessura obtidos por AFM para amostras de W metálico depositado por *sputtering* por diferentes tempos e de  $\text{WO}_x$  crescido após TT do W metálico.

Amostra	Rugosidade - $R_q$ (nm)	Espessura - $t$ (nm)
1 min $W_{\text{metal}}$	$30,53 \pm 2,36$	-
2 min $W_{\text{metal}}$	$28,80 \pm 1,39$	$25,64 \pm 1,22$
5 min $W_{\text{metal}}$	-	$35,64 \pm 0,99$
1 min $WO_x$	$28,43 \pm 1,74$	-
2 min $WO_x$	$27,90 \pm 0,62$	$32,35 \pm 2,49$
5 min $WO_x$	-	$79,37 \pm 2,70$

O fluxograma da Figura 5.15 resume a evolução dos experimentos do Quadro 4.1 com as amostras chave e os respectivos resultados de densidade de corrente  $j$  em  $1,23V_{\text{RHE}}$ , até a amostra de heterojunção triplanar otimizada (HTO).

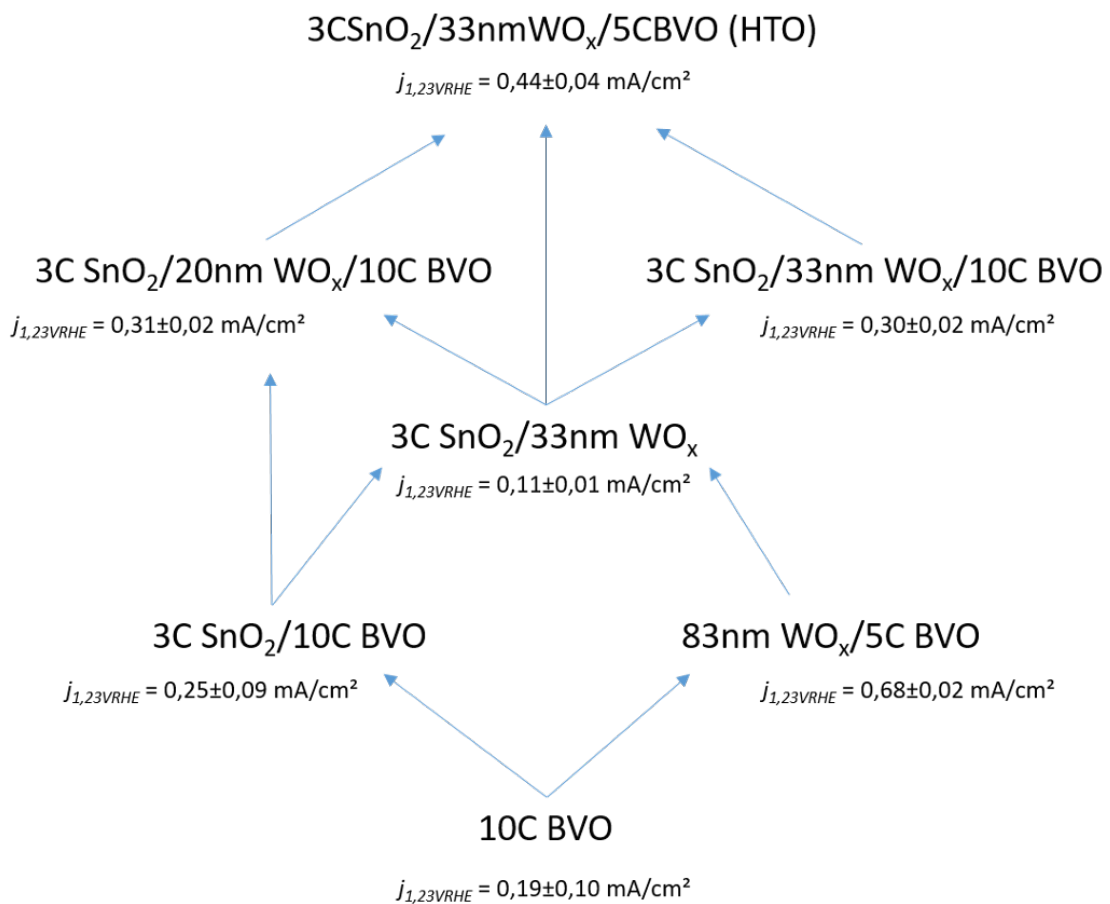


Figura 5.15. Fluxograma das principais amostras obtidas dos experimentos dos fotoeletrodos de óxidos metálicos e seus valores de densidade e corrente ( $j$ ) no potencial de quebra da molécula de água ( $1,23V$ ) na escala RHE ( $V_{\text{RHE}}$ ).



### 5.3. Tratamentos térmico e eletroquímico de amostras com Ru e Ni

Após otimizar os fotoeletrodos de junção dupla e tripla dos óxidos metálicos de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), tungstênio ( $\text{WO}_x$ ) e vanádio com bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ), como apresentado na subseção anterior, foram depositados por diferentes tempos com a técnica de magnetron *sputtering* DC rutênio (Ru) e níquel (Ni) metálicos sobre esses filmes, afim de averiguar seu potencial uso como cocatalisadores da OER PEC desses dispositivos. A sequência cronológica dos experimentos, descritos no Quadro 4.2, se deu inicialmente pela aplicação de tratamento térmico em forno mufla, em ar, sem atmosfera controlada, nessas amostras. Em seguida, foi testada a aplicação de múltiplas voltametrias cíclicas para alterar eletroquimicamente os metais depositados e verificar a resposta fotoeletroquímica decorrente dessas alterações.

A deposição de rutênio por somente 7s sobre 10C BVO, seguida de tratamento térmico da amostra a  $400^\circ\text{C}$  por 6h [25] foi suficiente para não permitir ao filme de BVO absorver a energia da irradiação emitida pela lâmpada do simulador em análise de voltametria. As curvas *j versus V* obtidas para essas amostras sem iluminação foram praticamente idênticas as curvas geradas com iluminação, evidenciando o bloqueio do feixe pela camada de Ru depositada, conforme pode ser percebido pela resposta da amostra de 7s de Ru à exposição a luz da lâmpada na curva de voltametria linear com iluminação intermitente manual em intervalos de aproximadamente 5 segundos (*chopped*) (Figura 9.3 dos anexos). As amostras com maiores tempos de deposição de Ru, portanto, também bloquearam o feixe, produzindo resultados iguais aos citados para as amostras com tempo de 7s de deposição de Ru, sem aplicação fotoeletroquímica, portanto. A Figura 9.4 dos anexos mostra voltametrias cíclicas no escuro, sem iluminação e sob iluminação para ilustrar o que foi descrito para as amostras de 7s de rutênio com TT. Já amostras com Ru depositado por 3s sobre 10C BVO, com TT, apresentou densidade de corrente no potencial de 1,23V  $j_{3sRuCTT}=0,36\pm 0,09$  mA/cm<sup>2</sup>, diferentemente de amostras com Ru depositado por 3 e 7s também sobre 10C BVO, mas sem TT. Essas amostras apresentam desempenho fotoeletroquímico muito ruim, com curva de voltametria sob iluminação com comportamento similar ao de amostras não iluminadas (Figura 9.5 dos anexos).

Por meio de análises de retroespalhamento Rutherford (RBS), obteve-se valores de densidade de partículas de rutênio depositadas por *sputtering* por 3 segundos, e de partículas de níquel depositadas durante 10, 50, 100 e 200 segundos sobre silício polido, estando os parâmetros dessas deposições descritos com maiores detalhes na seção de materiais e métodos.

Ajuste dos dados experimentais de RBS para uma amostra de Ru depositado por 3s via *sputtering*, sobre substrato de vidro recoberto por FTO (FTO/3s Ru), estando identificados os picos dos elementos que compõem a amostra, com exceção do flúor (FTO =  $\text{SnO}_2$  dopado com flúor).

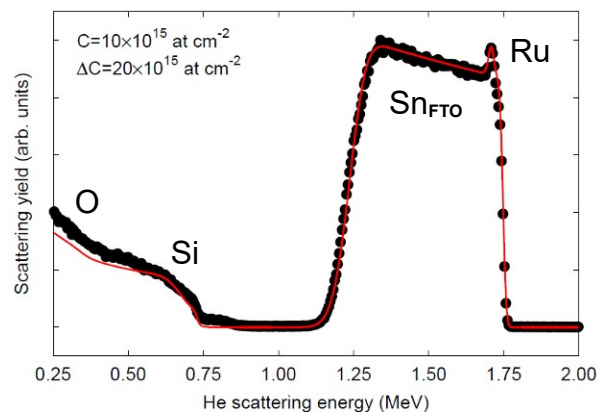


Figura 5.16. Curvas experimentais de RBS de amostras com Ru depositado por 3s sobre FTO, com simulação para interação simples (linha vermelha), com valores de densidade de partículas ( $C$ ) e de rugosidade ( $\Delta C$ ) da amostra usados nos ajustes por simulação computacional. Identificadas as regiões do espectro correspondentes ao oxigênio (O), ao silício (Si) do vidro que suporta o FTO, ao estanho do FTO ( $\text{Sn}_{\text{FTO}}$ ), e também ao rutênio (Ru) depositados.

As imagens de MEV da Figura 5.17 exibem a superfície de amostras oriundas da deposição de rutênio (Ru) sobre substrato de FTO, por *sputtering*, por 3 e 7 segundos, STT e CTT, fora da câmara de *sputtering*, posterior à deposição por *sputtering* do metal, a  $400^\circ\text{C}$  por 6h. Nas amostras sem tratamento térmico, é claro nas imagens de MEV a formação progressiva de ilhas, ou regiões, de aspecto quase transparentes nas imagens, com bordas bem delimitadas para a amostra com 7 segundos de deposição de rutênio. Por outro lado, após o tratamento térmico, essas mesmas regiões não são mais visíveis para nenhum dos tempos de deposição citados.

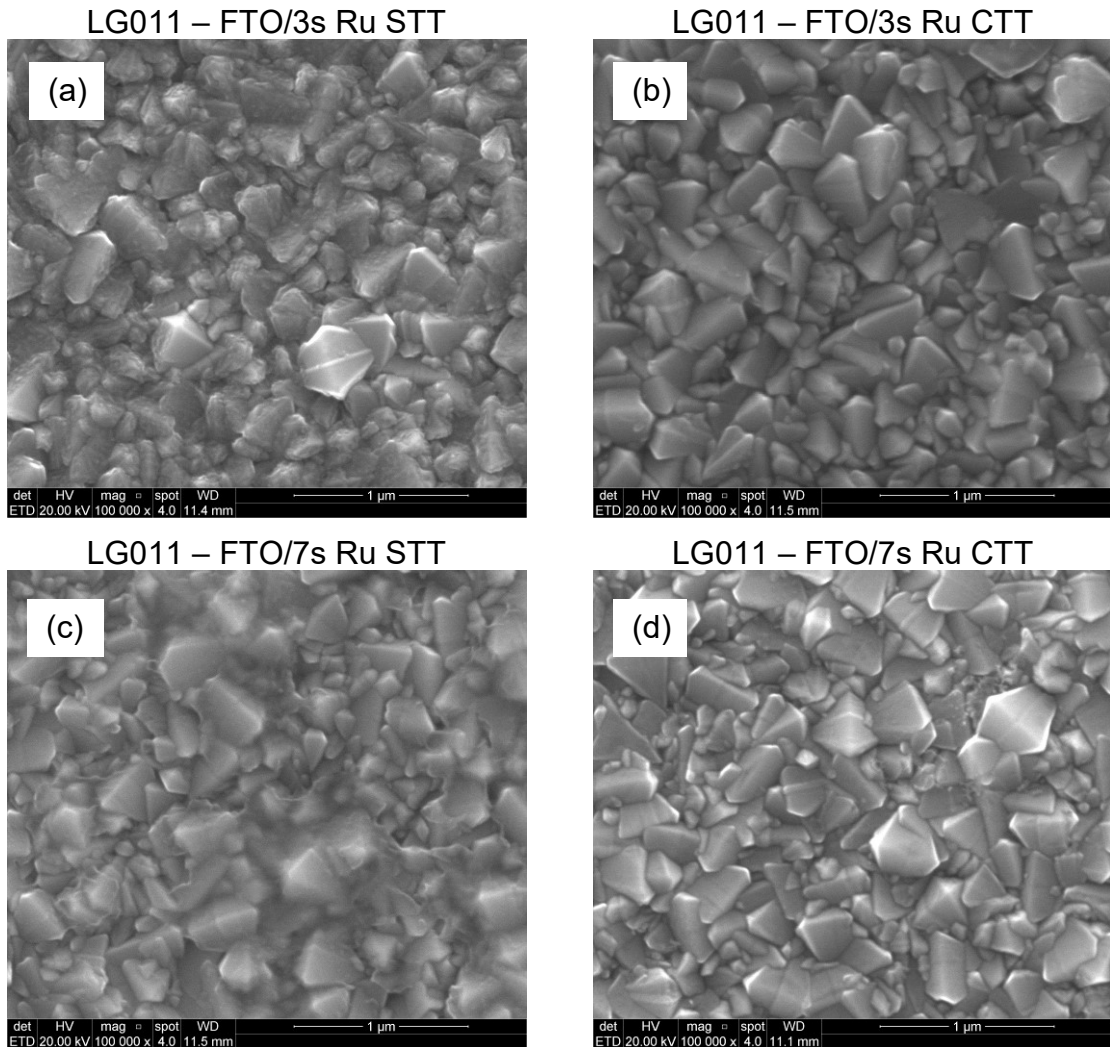


Figura 5.17. Imagens de MEV de amostras oriundas da deposição de rutênio (Ru) sobre substrato de FTO, por *sputtering*, por (a, b) 3 e (c, d) 7 segundos, (a, c) sem (STT) e (b, d) com (CTT) tratamento térmico à 400°C por 6h.

A Figura 5.18 traz imagens de MEV de amostras de 10 camadas de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) sobre FTO nas quais foi depositado rutênio metálico (Ru) por *sputtering* durante 3 segundos com TT (CTT) e sem TT (STT), e durante 3, 7 e 15 segundos com TT. O TT foi a 400°C por 6h em forno mufla. Se comparada às imagens das amostras submetidas a TT, a análise da imagem da amostra da Figura 5.18a (FTO/10C BVO/3s Ru STT), na qual não foi aplicado TT, não permite afirmar se há a presença de rutênio sobre o BVO. Por outro lado, nas amostras CTT da Figura 5.18 é nítida a presença de bastões, atribuídos ao rutênio, distribuídos aleatoriamente na superfície do filme de BVO, e que diminuem em comprimento e largura e aparentemente aumentam em taxa de ocorrência por área na medida em que aumenta o tempo de deposição.

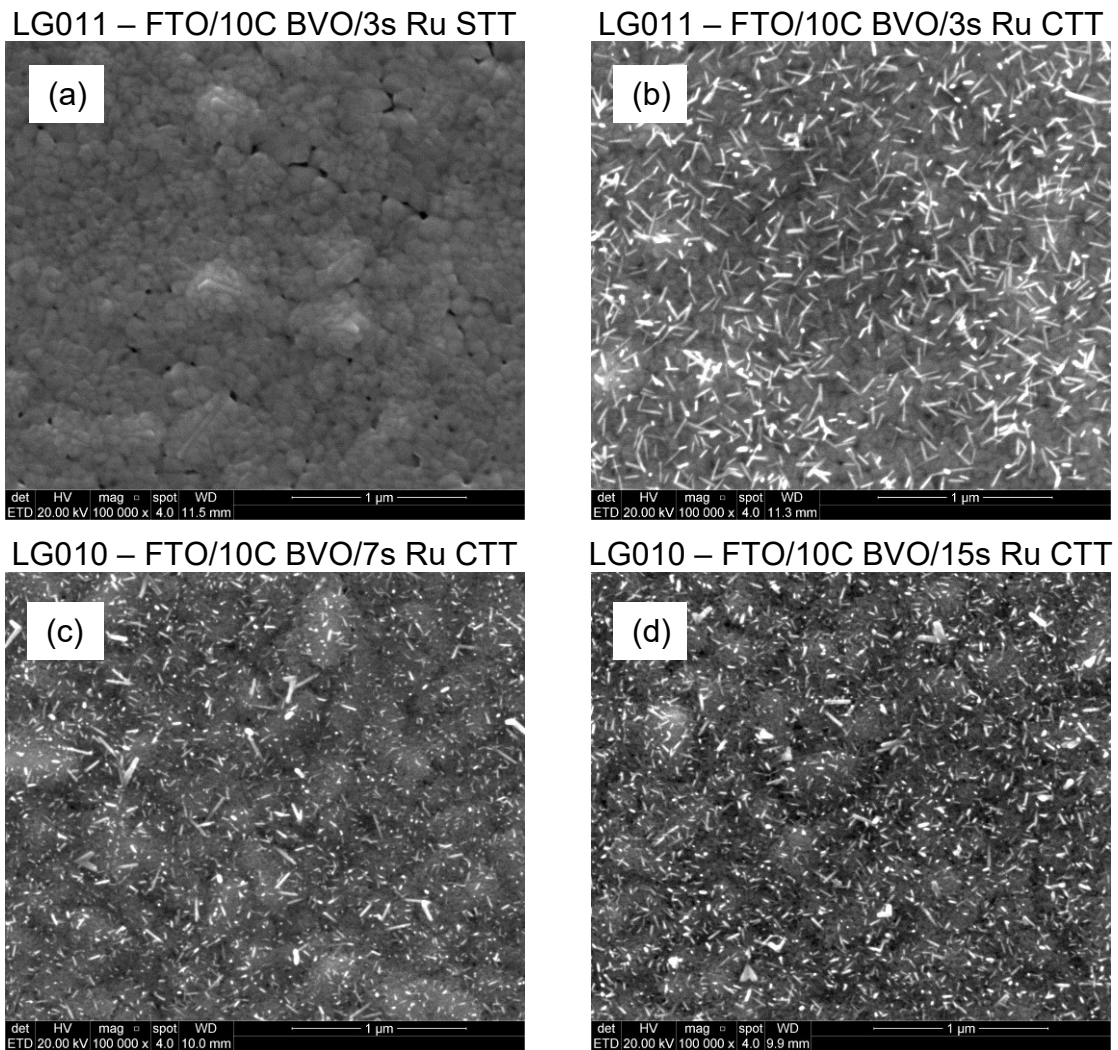


Figura 5.18. Imagens de MEV de amostras oriundas da deposição por sputtering de rutênio (Ru) por (a) 3s sem térmico (STT) posterior, e de (b) 3, (c) 7 e (d) 15 segundos de rutênio (Ru) tratadas termicamente (CTT) depositadas sobre 10 C de BVO.

Após definir a amostra com Ru depositado por 3s sobre 10C BVO com tratamento térmico a 400°C por 6h como tendo o melhor dentre as bateladas de amostras caracterizadas, depositou-se níquel por 25s e 50s sobre filmes de 10C BVO e tratou-se termicamente em forno mufla a 500°C por 3h, com taxa de aquecimento do forno de 10°C/min essas amostras. As densidades de corrente geradas por essas amostras foram muito próximas de zero. Especula-se que com o tratamento térmico o níquel depositado na superfície dessas amostras tenha difundido no filme de BVO, impedindo as cargas fotogeradas na superfície do fotoeletrodo, quando irradiado pelo simulador solar durante as voltametrias, de chegar ao contato elétrico para completar a reação PEC. Ainda, as curvas  $j$  versus

$V_{RHE}$  das amostras com 25s e 50s de Ni depositado por *sputtering* sobre 10C BVO sem tratamento térmico, quando submetidas à voltametrias em eletrólito de 0,5M de buffer de fosfato (pH=6,7) sob iluminação, ou sem iluminação, da lâmpada de Xe do simulador solar mostrou comportamento que remete a oxidação do níquel, descrito na bibliografia por oxidação anódica já há décadas, em solução de sulfato neutra e também em solução alcalinas [58, 59]. Esse tipo de tratamento foi também recentemente aplicado a amostras de  $BiVO_4$ , com ganhos expressivos de densidade de corrente [77]. Esse efeito do tratamento eletroquímico, através da aplicação repetida de voltametrias cíclicas nas amostras com níquel, exemplificado nas Figura 9.6 e Figura 9.7, foi explorado nos experimentos seguintes (LG012, LG013 e LG015) para investigar possíveis ganhos de fotocorrente com o aumento progressivo da quantidade de níquel depositada sobre amostras de heterojunção dupla e tripla dos óxidos metálicos de  $SnO_2$ ,  $WO_x$  e BVO tratadas por esse método. Cabe salientar que o número de ciclos necessários para estabilizar a curva voltamétrica aumenta na medida em que são usados tempos de deposição de Ni mais longos.

As curvas  $j$  versus  $V_{RHE}$  da Figura 5.19 evidenciam os ganhos de densidade de corrente foto gerada nos eletrodos de heterojunção tripla 3C  $SnO_2/20nm WO_x/5C BVO$  (HT) e 3C  $SnO_2/20nm WO_x/5C BVO$  33 nm (HTO), e de 5C e 10C de BVO, sobre os quais foi depositado 50s de Ni, sendo todas submetidas a subseqüente tratamento eletroquímico por voltametrias cíclicas (30 ciclos de -0,1 a 1,0V na escala Ag/AgCl). Todas essas amostras com níquel, tratadas eletroquimicamente, apresentaram valores de densidade de corrente melhorados, com curvas  $j$  versus  $V$  crescendo em valores menores de potencial aplicado, ou seja, com melhor fator de forma. Os valores das densidades de corrente para as amostras do experimento descrito, LG013 estão no Quadro 5.1.

Quadro 5.1 Valores de densidade de corrente  $j$  gerada em 1,23V das amostras do experimento LG013: 10 C de BVO, 3C  $SnO_2/20nm WO_x/5C BVO$  (HT) e 3C  $SnO_2/20nm WO_x/5C BVO$  33 nm (HTO) recobertas com Ni depositado por 50s e submetidas a tratamento eletroquímico.

<b>Amostra sem Ni</b>	<b><math>j_{semNi}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Amostra com Ni</b>	<b><math>j_{comNi}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>
HTO	0,74±0,07	HTO/50s Ni	0,77±0,07
HT	0,60±0,05	HT/50s Ni	0,64±0,06
10 BVO	0,21±0,05	10BVO/50s Ni	0,40±0,05

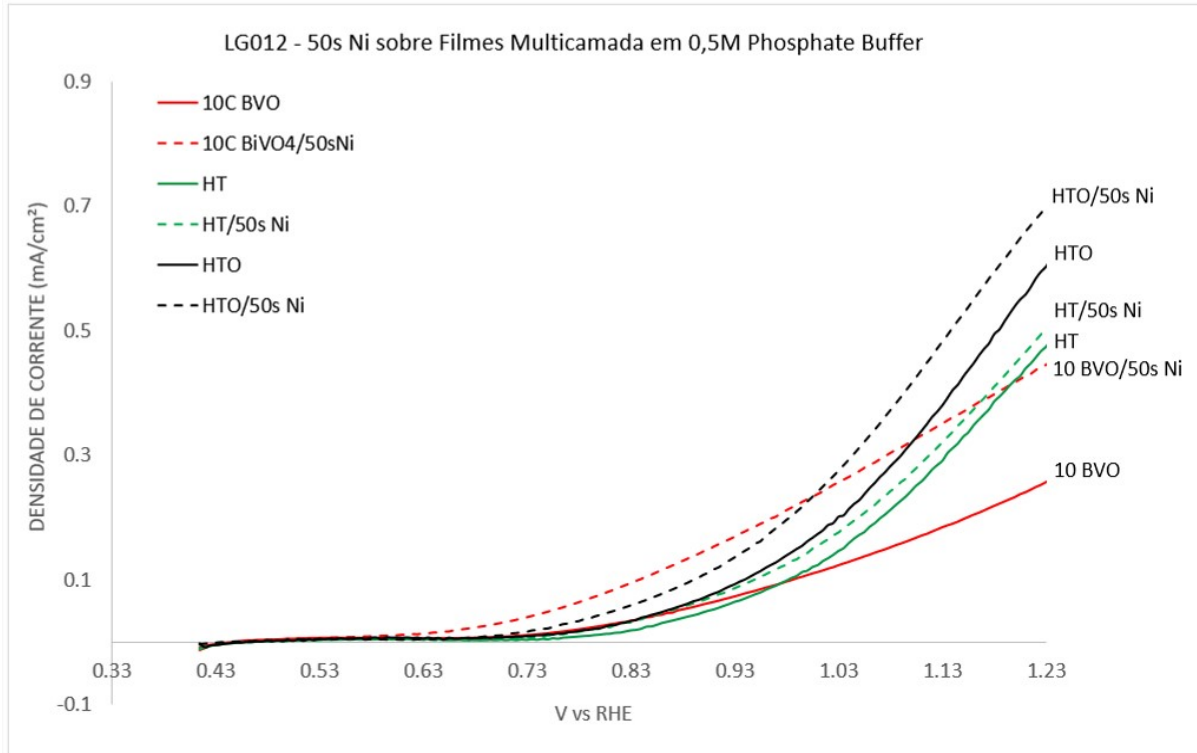


Figura 5.19. Curvas de voltametria  $j$  versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG012, de amostras de 5 e 10 camadas (C) de  $\text{BiVO}_4$  (BVO), de 3C  $\text{SnO}_2/20\text{nm WO}_x/5\text{C BVO}$  (HT) e de 3C  $\text{SnO}_2/33\text{nm WO}_x/5\text{C BVO}$  (HTO) sem e com a deposição de níquel por 50s, por magnetron *sputtering* DC, mais tratamento eletroquímico.

A densidade de partículas de níquel depositadas via *sputtering* sobre silício polido para os tempos de deposição de 10, 50, 100 e 200 segundos puderam ser obtidas a partir de ajustes das curvas experimentais de análise por RBS dessas amostras (Figura 5.20a mostra exemplo para 100s de deposição com ajuste usando dois programas diferentes, PowerMEIS e SIMRA). A Figura 5.20b mostra a diferença no espectro das contagens dos íons retroespalhados em amostras com tempos de deposição de níquel de 10, 50, 100 e 200 segundos, com os respectivos valores de densidade de partículas de 13, 19, 37 e 64 ( $\times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>). A densidade de partículas da amostra da amostra com 150s de Ni foi obtida pela extrapolação da curva de ajuste linear, Figura 5.20c, obtida dos valores dados na Figura 5.20b.

A Figura 5.21 exhibe imagens de MEV de amostras com heterojunção triplanar otimizada (HTO) nas quais foi depositado níquel (Ni) via *sputtering* por tempos de 10, 50, 100, 150 e 200 segundos, e também de uma amostra com heterojunção triplanar na qual foi depositado rutênio (Ru) via *sputtering* por 3 segundos, sem tratamento térmico posterior.

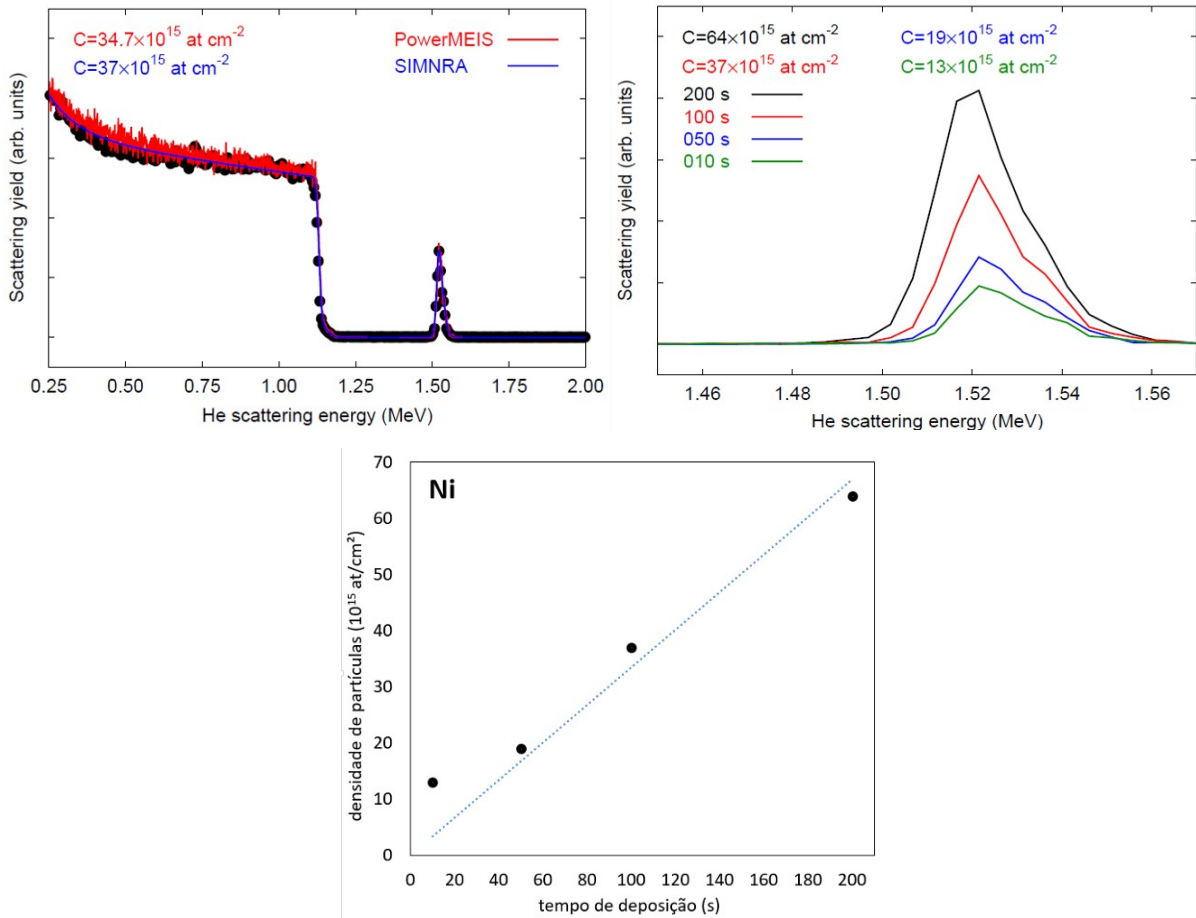


Figura 5.20. Curva de ajuste (a) de uma amostra com Ni depositado por 100s sobre Si polido, e as (b) curvas de ajuste e as densidades de partículas de Ni para deposições por 10 (verde), 50 (azul), 100 (vermelho), e 200 (preto) segundos de obtidas computacionais de curvas de RBS. Ainda, a (c) curva de ajuste linear dos valores de densidade de partículas de (b).

Até o tempo de deposição de 100 s de Ni é imperceptível visualmente a presença de particulados ou regiões na superfície da amostra que indiquem a presença do material depositado por *sputtering*. Já com 150 s de deposição de Ni, particulados espalhados sobre a superfície do filme base ficam evidentes, havendo espaçamento entre esses particulados, permitindo enxergar inclusive porosidades do filme base. Com 200 s de deposição de Ni, um filme parece se formar da deposição de Ni por *sputtering*, uma vez que não são mais visíveis as porosidades citadas, estando toda a superfície da amostra recoberta, alterando tanto a topologia, quanto a morfologia da superfície. Na amostra com heterojunção triplanar na qual se depositou rutênio por 3s, nenhuma alteração significativa fica evidente na superfície.



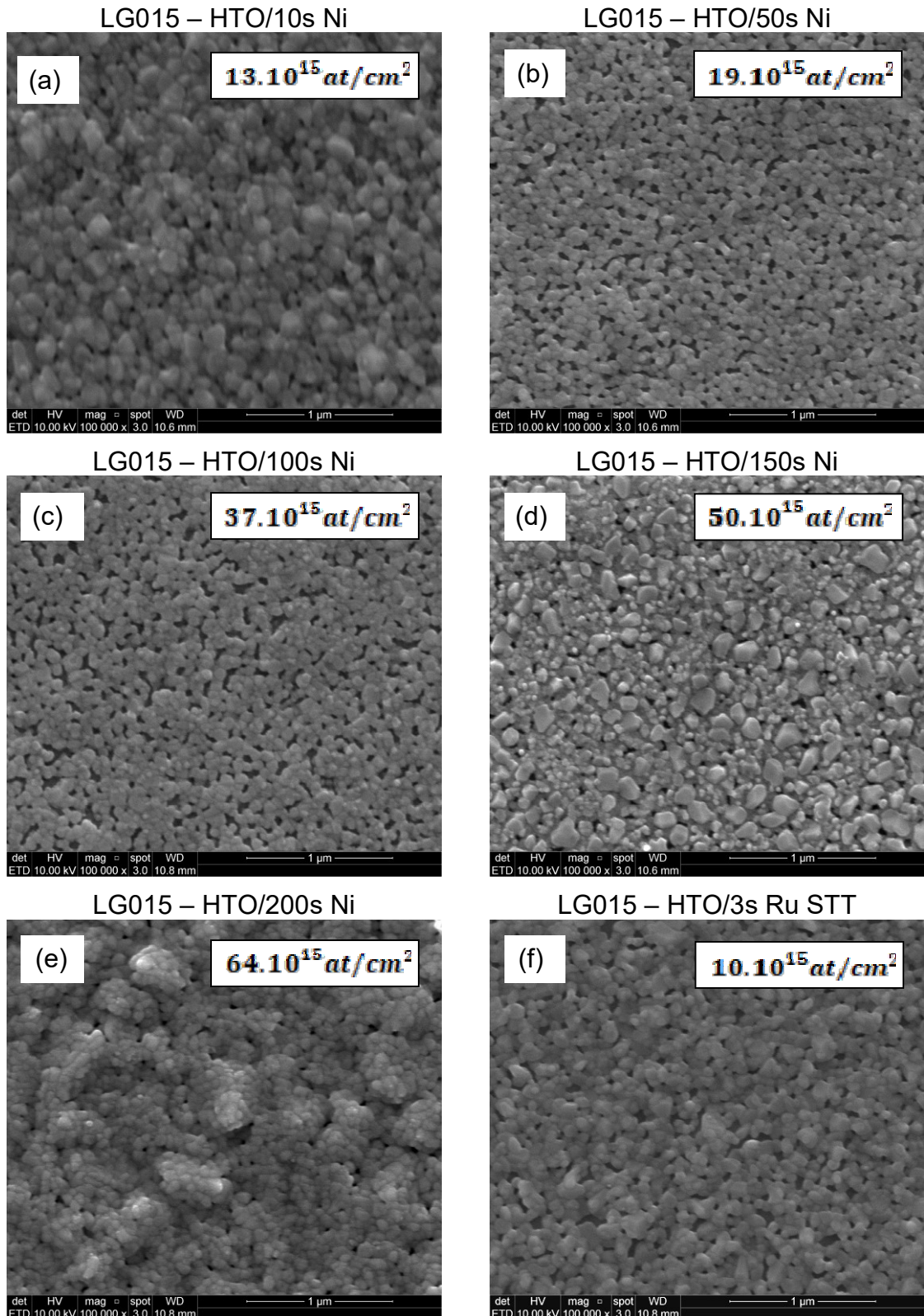


Figura 5.21. Imagens de MEV de amostras com heterojunção triplanar otimizada (HTO) de  $3\text{CSnO}_2$ ,  $33\text{nm WO}_x$  e  $5\text{C BiVO}_4$  nas quais foi depositado Ni por (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 150 e (e) 200 segundos, além de uma amostra (f) de HTO na qual foi depositado Ru por 3 segundos. As densidades de partículas depositadas nas amostras estão indicadas pelos valores dados em  $\text{at}/\text{cm}^2$ .



As curvas de espectrofotometria UV-Vis no modo de absorvância do substrato de FTO, e das amostras nas quais foi depositado 3s de Ru metálico e 10, 50 e 100s de Ni metálico sobre FTO são mostrados na Figura 5.22a. A Figura 5.22b, por sua vez, exibe o espectro de absorvância de UV-Vis das amostras de heterojunção triplanar otimizada – HTO ( $3\text{CSnO}_2/33\text{nmWO}_x/5\text{CBiVO}_4$ ) com as mesmas deposições de Ru e Ni da Figura 5.22a, além do espectro de uma amostra de heterojunção dupla de  $\text{WO}_x/\text{BVO}$ , sem a camada de  $\text{SnO}_2$ . As amostras da Figura 5.22a com 3s Ru e 100s de Ni sobre FTO apresentaram curvas com valores mais elevados de absorvância, com a amostra de 10s de Ni mostrando absorvância praticamente nula, uma vez que a curva correspondente ao substrato (FTO) quase coincide com a dessa amostra. Nas curvas espectrométricas da Figura 5.22b, o mesmo comportamento relativo entre as amostras com Ni se repetiu, bem como a absorvância da amostra com Ru, quando comparada as amostras com Ni. Contudo, a amostra sem  $\text{SnO}_2$ , de  $\text{FTO}/2\text{min WO}_x/5\text{C BiVO}_4$  exibiu elevada absorvância, em comparação as demais amostras, na região entre cerca de 400 e 480 nm de comprimento de onda, já dentro da região visível do espectro eletromagnético.

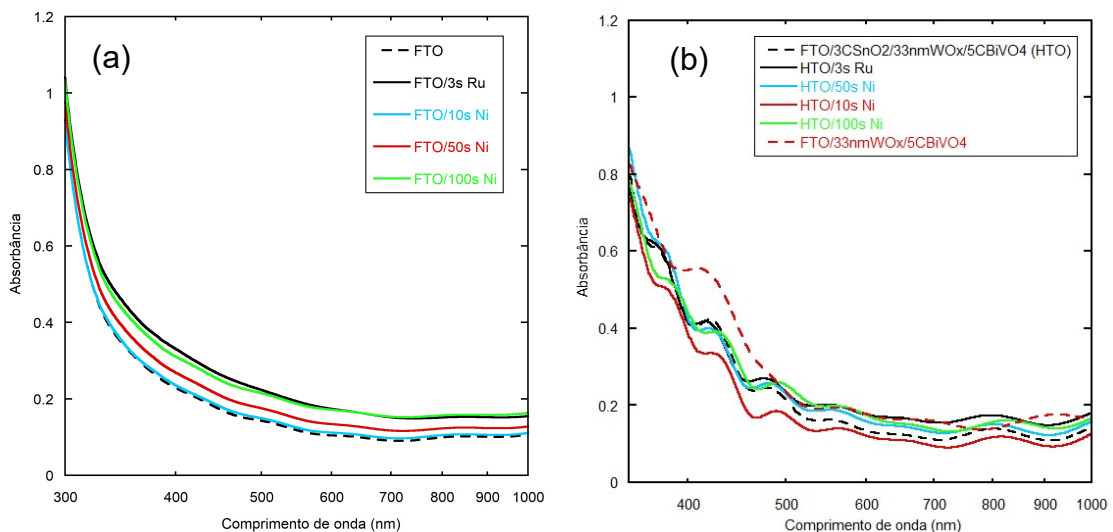


Figura 5.22. Espectros de absorvância UV-Vis para amostras (a) com 3s de Ru e com 10, 50 e 100s de Ni depositados sobre FTO, e para amostras (b) de heterojunção triplanar otimizada (HTO) sem e com Ru depositado por 3s e com Ni depositado por 10, 50 e 100s, além de uma amostra de  $33\text{nmWO}_x/5\text{CBiVO}_4$ .

A voltametria linear com iluminação intermitente (*chopped*) em intervalos de cerca de 5s de amostras-chave do experimento LG013, amostras de HTO recobertas com Ni depositado por 10, 50 e 100s e com Ru depositados por 3s, todas submetidas a tratamento eletroquímico com voltametrias cíclicas em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, estão apresentadas, e podem ter seus resultados de resposta à iluminação e de densidade de corrente produzida, a 10 mV/s, comparados a partir da Figura 5.23. As amostras com tempos de 50 e 100 s de Ni tem resultados próximos, com a amostra de 100s tendo um aumento mais precoce da corrente, enquanto a amostra de 50s tem um valor de densidade de corrente máximo na escala Ag/AgCl maior.

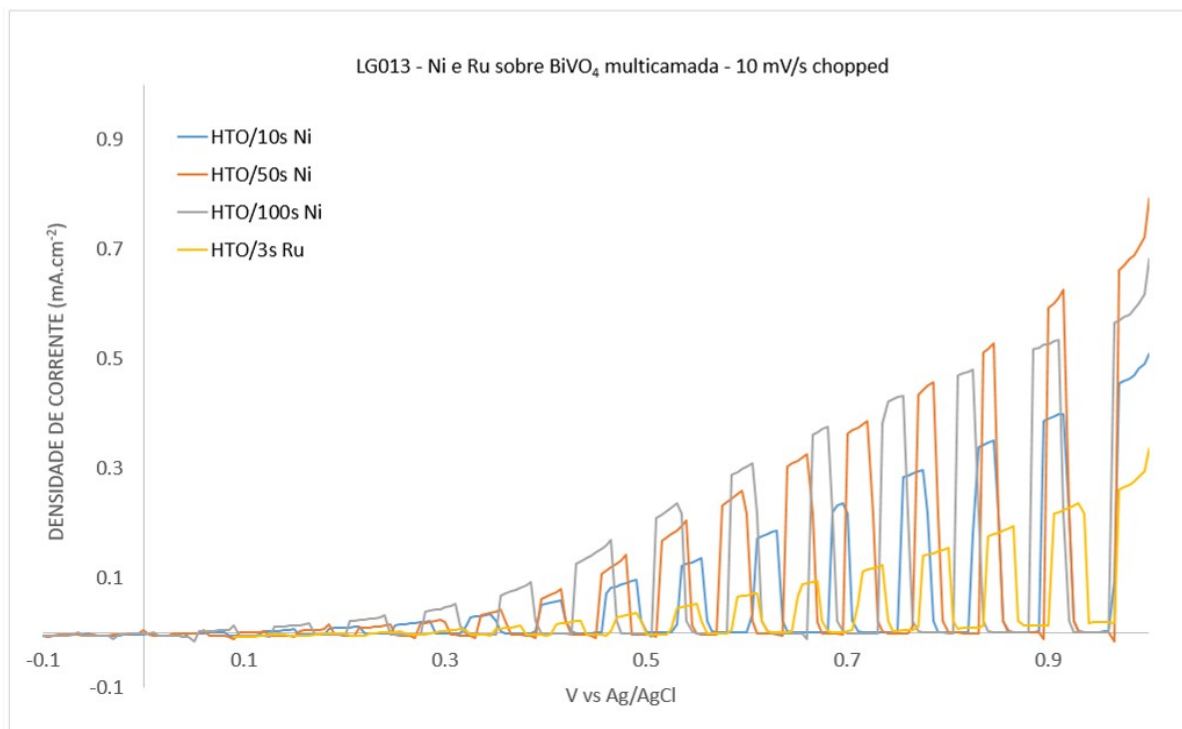


Figura 5.23. Voltametria linear com iluminação intermitente (*chopped*) em intervalos de cerca de 5s de amostras-chave do experimento LG013, em eletrólito de 0,5M de buffer de fosfato: amostras de HTO recobertas com Ni depositado por 10, 50 e 100s e com Ru depositado por 3s.

Os resultados das voltametrias de amostras do experimento LG015, contendo Ni depositado por 50, 100, 150 e 200s não mostraram uma evolução contínua no desempenho dos fotoeletrodos com o aumento do tempo de deposição, ou da densidade de partículas na superfície do filme de óxido metálico suporte. A deposição de 100s de Ni, por exemplo, em amostras de 33nmWO<sub>x</sub>/5CBVO surtiu efeito positivo, com comportamento da curva *j versus V* similar ao das amostras do

Quadro 5.1, com aumento nesse experimento específico de  $j=0,48\pm 0,35$  mA/cm<sup>2</sup> para  $j=0,58\pm 0,25$  mA/cm<sup>2</sup>. Contudo, para uma camada de WO<sub>x</sub> de 83 nm recoberta com 5C de BVO, houve uma perda de cerca de 30% na fotocorrente gerada por esta amostra quando aplicado Ni por 100s sobre o BVO. Já para a deposição de Ni sobre amostras de BVO, a amostra com 50s de Ni não melhorou a fotocorrente produzida pela amostra, enquanto as amostras com 100s e 200s de Ni resultaram em melhores curvas e valores de densidade de corrente  $j$ . As curvas  $j$  versus  $V$  das amostras do experimento LG015 estão apresentadas nos anexos deste trabalho (Figura 9.8, Figura 9.9 e Figura 9.10). Dos resultados dessas voltametrias, e da correlação com a Figura 5.21, que mostra a presença de particulados espalhados sobre o BVO subjacente nas amostras de HTO nas quais foi depositado Ni por 150s pode-se compreender a perda de eficiência das amostras com esse tempo, especificamente, de deposição. Nota-se também na Figura 5.21e uma topologia bastante singular após a deposição de Ni por 200s, indicando a formação de um filme de Ni sobre o filme de HTO. Essas amostras com filmes contendo cerca de  $64\times 10^{15}$  partículas de níquel por cm<sup>2</sup> melhoraram a forma da curva voltamétrica depositado sobre 10C BVO, e não influenciaram negativa, tampouco positivamente nos resultados nessas curvas com HTO como base, podendo servir, portanto, como camada de proteção.

A fim de caracterizar e compreender as modificações nas amostras em decorrência a aplicação do tratamento eletroquímicos por múltiplas CV, foram usadas, além dos dados de voltametria, imagens de MEV e espectros de XPS em três amostras de HTO/100s Ni, em três etapas distintas do tratamento por CV aplicado: sem a aplicação de voltametria, como depositada (SEM CV), após 30 ciclos e após 60 ciclos de voltametria cíclica de -0,1V a 1,0V vs Ag/AgCl, sem iluminação.

As imagens de MEV da Figura 5.24 mostram amostras de HTO/50s Ni antes de ser feito o tratamento eletroquímico com uso de voltametria cíclica (SEM CV), após realizar 15 ciclos e depois de 30 CV. As imagens mostram o aparente aumento da porosidade proporcional ao avanço do número de voltametrias aplicadas. Nota-se ainda que, pela Figura 5.24c, ao final dos ciclos de voltametria de tratamento da amostra (30 ciclos para amostra com níquel depositado por 50s), as estruturas similares a grãos que compõem a amostra aumentam de tamanho, indicando um possível crescimento de uma camada de óxido do metal depositado (Ni).

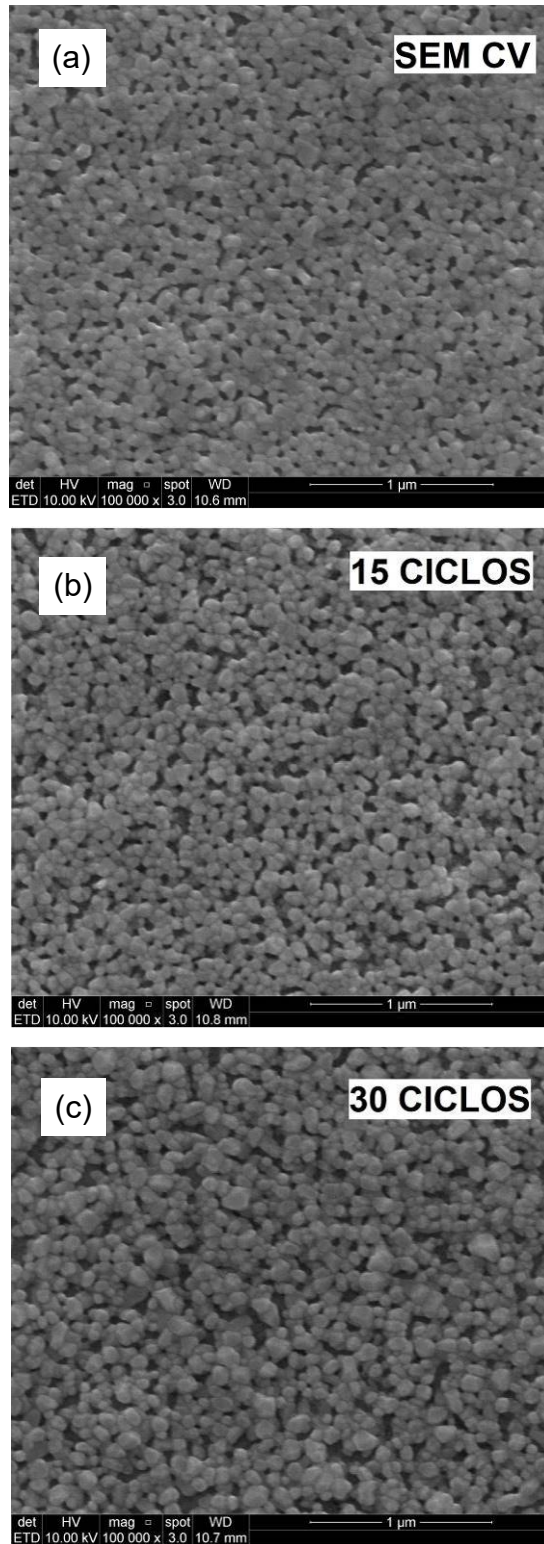


Figura 5.24. Imagens de MEV de amostras com HTO sobre as quais foi depositado Ni por 50s, (a) sem a aplicação de tratamento de voltametria (SEM CV), (b) depois de 15 ciclos, e (c) após a aplicação de 30 ciclos de voltametria cíclica (fim do tratamento eletroquímico).

Pela técnica de XPS, foram analisadas regiões correspondentes a energias de ligação do bismuto, do vanádio, do níquel, e do oxigênio. Devido a profundidade de análise da técnica ser de poucos nanômetros a partir da superfície da amostra, limitada pela capacidade dos fotoelétrons produzidos pela interação do material com os raios-X incidentes serem saírem da amostra e alcançarem o detector, os demais elementos que compõem as amostras analisadas, como tungstênio e estanho, não puderam ser identificados com esta técnica análise química. Os picos de vanádio nível 2, subníveis p 1/2 e 3/2 ( $V 2p_{1/2}$  e  $V 2p_{3/2}$ ) identificados tiveram sinal bastante fraco, se comparado ao sinal dos demais picos, em razão da baixa quantidade mássica de vanádio na composição das amostras. Seria necessário ajustar e aumentar os parâmetros estatísticos na aquisição dos dados para alcançar maior leitura proveniente dos fotoelétrons emitidos da interação dos raios X com as subníveis eletrônicas do vanádio. Fortuitamente, o vanádio não é o componente objeto principal da análise de XPS apresentada aqui.

A Figura 5.25 exibe, para as três etapas citadas, os espectros de XPS com ajustes para os picos do bismuto subníveis f5/2 e f7/2 ( $Bi f_{5/2}$  e  $Bi f_{7/2}$ ), e do oxigênio nível 1, subnível s1 ( $O s_1$ ), juntamente com o vanádio nível 2p subníveis 1/2 e 3/2 ( $V 2p_{1/2}$  e  $V 2p_{3/2}$ ). As posições dos picos do bismuto e do vanádio foram identificados nas seguintes energias de ligação:  $Bi f_{5/2}$  em 164,0 eV e  $Bi f_{7/2}$  em 158,7 eV;  $V 2p_{1/2}$  em 521,5 eV e  $V 2p_{3/2}$  em 516,5 eV, todos em acordo valores já referenciados na literatura [78, 79]. A Figura 5.26, traz as curvas de XPS e os ajustes de, ou a deconvolução dos picos que compõem, amostras de HTO/100s Ni exibindo o pico do  $Ni 2p_{3/2}$ , com seu respectivo pico satélite, e o pico do  $O 1s$  nas três etapas, nos: sem a aplicação de voltametria cíclica (SEM CV), após 30 ciclos, e após 60 ciclos de CV. Os espectros de XPS da Figura 5.26(a-c), foram deconvoluídos de três picos referentes a três estados do níquel  $Ni(III)$ ,  $Ni(II)$  e  $Ni$  metálico (0), enquanto nos espectros das Figura 5.26(a-c), do  $O 1s$ , foram identificados quatro picos de oxigênios com origens diferentes na amostra, com o pico 532,29 eV (cor rosa) sendo atribuído a material adsorvido. O pico do oxigênio associado ao  $BiVO_4$  está identificado em 530,20 eV, na Figura 5.26(d-f) (ajuste em cor azul), ficando os picos em 529,30 eV (cor azul vermelha) e 531,15 eV (cor verde clara) atribuídos a óxido de níquel -  $NiO_x$  [30, 79]. Com o aumento no número de CV aplicadas na amostra, os picos do níquel se alteram discretamente, sempre contendo o pico relativo ao  $Ni$  metálico, mesmo na amostra com 60 ciclos de

voltametria. O espectro da Figura 5.26(d-f), do O1s, mostra uma alteração na intensidade relativa dos picos associados a óxido de níquel, com o pico em 529,30 eV (pico vermelho) perdendo intensidade em comparação ao pico em 531,15 eV (pico verde claro). Os espectros de XPS das amostras de 60 ciclos estão ligeiramente deslocados alguns eV, podendo ser um mínimo erro no posicionamento da amostra para a análise a fonte desse deslocamento. As análises desses espectros das Figura 5.25 e Figura 5.26 são qualitativos, e permite obter informações valiosas dos componentes da amostra, e seus estados. Para quantificar, porém, se houve perda de algum material nas alterações promovidas pela aplicação das voltametrias, é necessário sempre, em análise de XPS, fazer uma quantificação relativa entre dois picos, ou grupos de picos. A Figura 5.27 traz as quantificações relativas das amostras do Bi4f e do Ni2p antes do tratamento de voltametria cíclica (SEM CV), com 30 (correspondendo a 50% do total de ciclos aplicados) e com 60 ciclos (100% dos ciclos aplicados), em uma amostra de HTO/100s Ni. Os valores mostrados na Figura 5.27 indicam a aparente perda progressiva de níquel, apresentada sempre a quantidade relativa (em %At) de Bi4f e de Ni2p, uma vez que dos tratamentos não é esperada a perda de Bi. Contudo, as imagens de MEV da Figura 5.24 mostraram o aumento da porosidade da amostra em 50% das CV aplicadas e o aumento dos grãos, da amostra agora mais porosa, em 100% da aplicação das CV. É possível que se perda Ni, visto que o eletrólito usado tem pH muito próximo de neutro, mas em quantidade muito pequena, e menor que a indicada pela quantificação relativa por XPS da Figura 5.27. Por esses dados apresentados de MEV e XPS é possível inferir que essa perda aparente de Ni, se existente, aumenta a porosidade das amostras enquanto concomitante ocorre a evolução do Ni depositado para óxido de Ni (NiO<sub>x</sub>). Na análise de XPS, as amostras mais porosas facilitam a saída dos fotoelétrons da amostra até atingirem o detector. Portanto, quando a camada de níquel sobre a amostra é mais compacta, como na Figura 5.24a, os fotoelétrons tem maior dificuldade para deixar a amostra, sendo esperado que a contagem, e por consequência, a intensidade do espectro de Bi4f que está debaixo do Ni, seja nesse caso menor que as contagens obtidas após a aplicação dos ciclos de voltametria de tratamento eletroquímico, como para as amostras da Figura 5.24b e da Figura 5.24c.

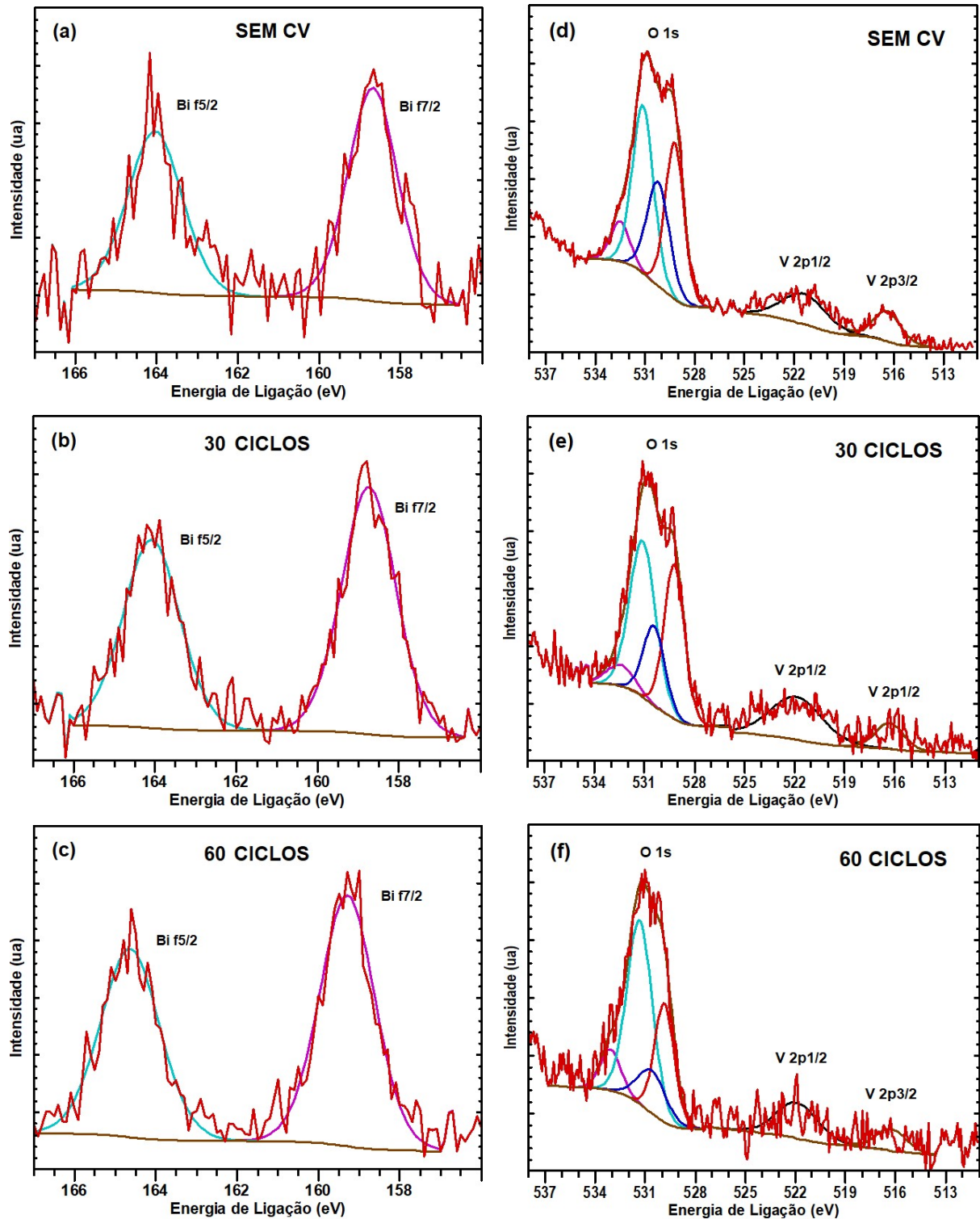


Figura 5.25. Espectros de XPS, com as curvas de ajuste, de amostras de HTO/100s Ni exibindo os picos do (a-c) Bi 4f<sub>5/2</sub> e Bi 4f<sub>7/2</sub>, e os picos correspondendo ao (d-f) O 1s e ao V 2p<sub>1/2</sub> e V 2p<sub>3/2</sub> em três etapas: (a-d) sem a aplicação de voltametria cíclica (SEM CV), (b-e) após 30, e (c-f) 60 CV.



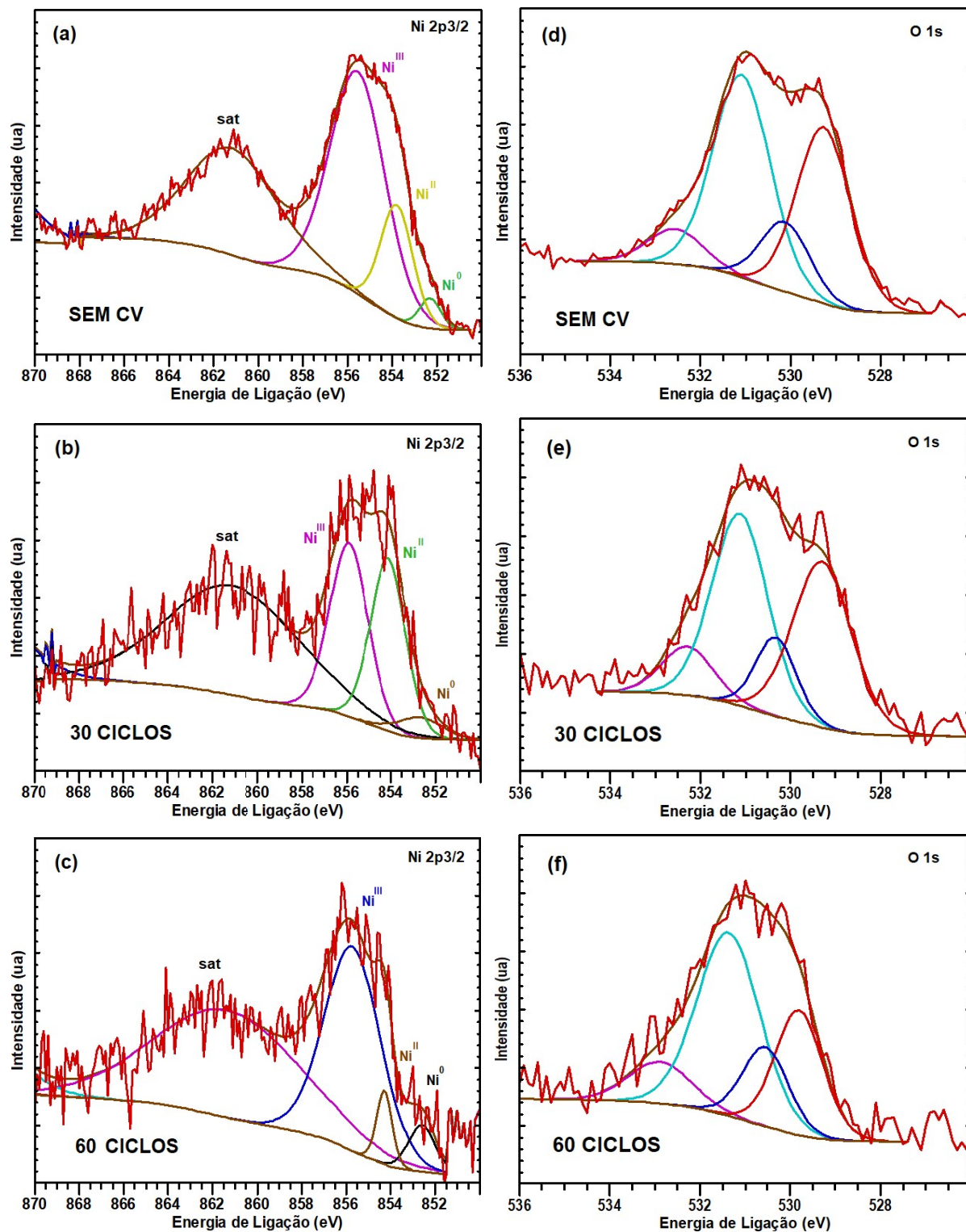


Figura 5.26. Espectros de XPS, com as curvas de ajuste, de amostras de HTO/100s Ni exibindo o pico do (a-c) Ni 2p<sub>3/2</sub>, com seu respectivo pico satélite, e o pico do (d-f) O 1s em três etapas: (a-d) sem a aplicação de voltametria cíclica (SEM CV), (b-e) após 30 ciclos, e (c-f) após 60 ciclos de CV.



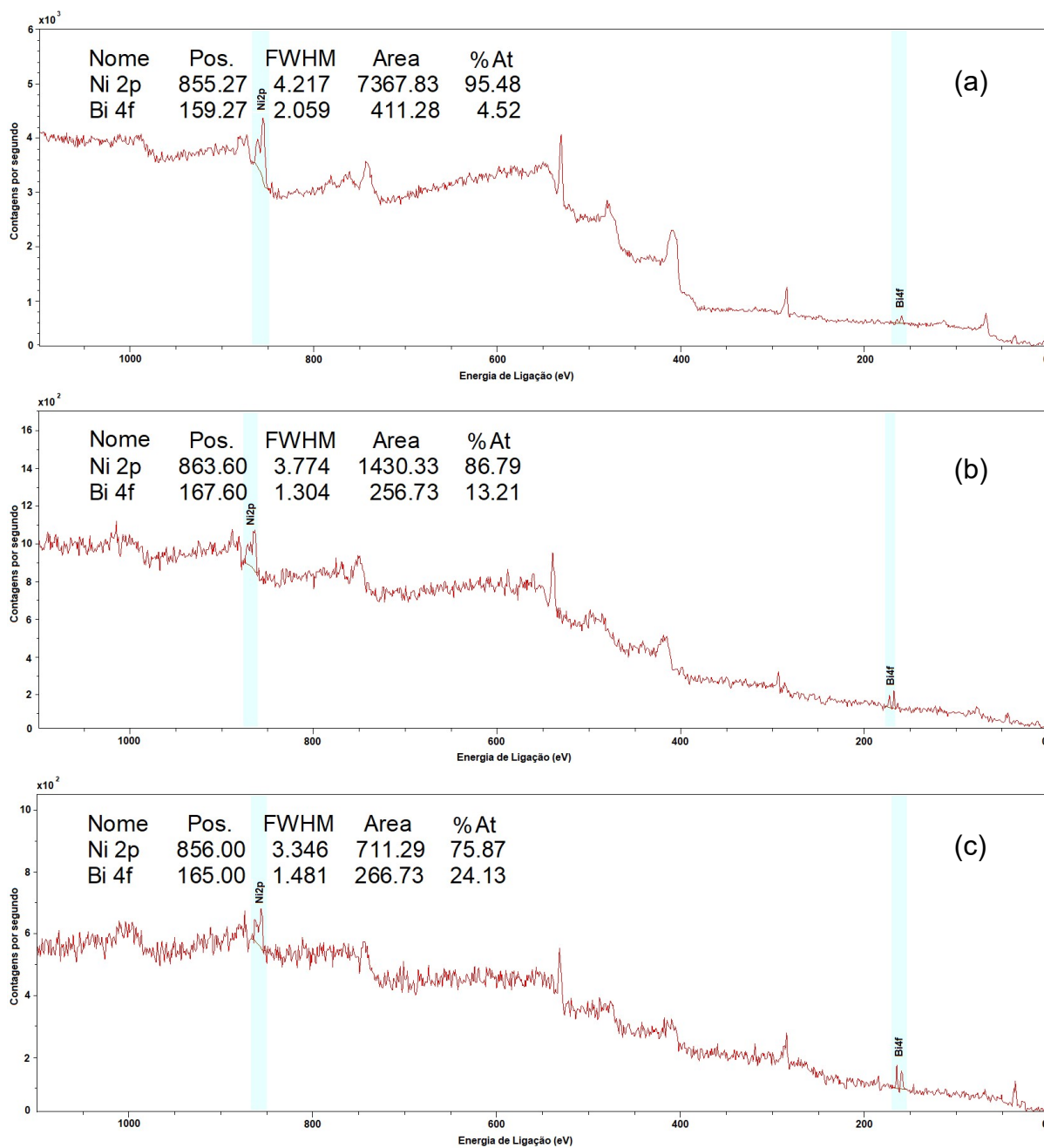


Figura 5.27. Quantidade de Ni 2p em relação à quantidade de Bi4f (a) sem voltametrias cíclicas, (b) após 30 voltametrias, e (c) ao final de 60 ciclos de voltametria em uma amostra de HTO/100s Ni.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados, por DRX, MEV, UV-Vis, RBS, XPS e por medidas de voltametria, fotoeletrodos à base de rutênio e níquel depositados por magnetron *sputtering* DC sobre filmes de BiVO<sub>4</sub> monoclinico (m-BiVO<sub>4</sub> ou BVO) e sobre filmes de heterojunção entre BVO, e camadas de óxido de tungstênio e de estanho.

A aplicação de um filme de BVO com 71nm de espessura, oriundo da deposição de 10 deposições consecutivas (ou 10 camadas C) por *spin-coating* sobre substrato de FTO resultou na melhor resposta fotoeletroquímica, de  $j_{10CBVO}=0,19\pm 0,10$  mA/cm<sup>2</sup> no potencial de WS - 1,23V, com iluminação de espectro cheio. Da deposição de 3C de SnO<sub>2</sub>, também por *spin-coating*, obteve-se um filme de ~70nm de espessura entre o substrato e o BVO com o melhor valor de densidade de corrente igual a  $j_{3CSnO2}=0,25\pm 0,09$  mA/cm<sup>2</sup>.

O uso da técnica de magnetron *sputtering* DC seguido de tratamento térmico em ar à 550°C por 6h para fabricar amostras de óxido de tungstênio a partir da deposição de W metálico resulta em uma mistura de óxidos de tungstênio – WO<sub>x</sub> (WO<sub>2.83</sub>, WO<sub>2.90</sub>, WO<sub>2.92</sub>, e WO<sub>2.90</sub> e WO<sub>3</sub>). Dos fotoeletrodos com WO<sub>x</sub> produzidos neste trabalho, sem a adição de outros metais, a deposição de 83 nm de WO<sub>x</sub> entre o substrato e um filme de 5 C de BVO produziu  $j=0,68\pm 0,02$  mA/cm<sup>2</sup>. Esse desempenho foi ainda melhor que o obtido da amostra otimizada da heterojunção tripla (HTO) de SnO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub> e BVO, com  $j_{HTO}=0,44\pm 0,04$  mA/cm<sup>2</sup>. Portanto, o uso da camada de acoplamento de SnO<sub>2</sub>, teve efeito positivo esperado somente nas amostras com BVO sem uma camada de WO<sub>x</sub> intermediária. Esse efeito negativo da deposição de uma camada intermediária de óxido de tungstênio, diferente do referenciado na bibliografia para uma camada intermediária de WO<sub>3</sub> em um filme de heterojunção triplanar com SnO<sub>2</sub> e BVO, pode estar associado as propriedades termoelétricas do WO<sub>x</sub>, que, repleto de óxidos diferentes, tem referenciado na bibliografia caráter de condução elétrica de metal para razões O/W menores que

2,90, passando a isolante somente acima desse valor, até o trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) [80].

O tratamento térmico de amostras à base de rutênio (Ru) metálico depositado por magnetron *sputtering* DC durante 3s (densidade de  $10 \times 10^{15}$  partículas/cm<sup>2</sup>) sobre um filme de 10C de BVO aumenta, em relação a um filme puro de 10C BVO, em cerca de 45% o valor de densidade de corrente produzida em 1,23V, para voltametrias em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato. Já deposições de Ru por tempos maiores, a partir de 7s, tratados termicamente ou não, sobre 10C BVO, bloqueiam, com a formação de um filme fino, quase que completamente a energia da fonte emissora que deveria ser absorvida pelo semicondutor, impossibilitando o desencadeamento da reação PEC. Também o tratamento térmico de amostras à base de níquel (Ni) metálico depositado por magnetron *sputtering* DC durante 25s e 50s sobre 10C BVO tem efeito justamente oposto ao almejado, uma vez que as densidades de corrente dessas amostras têm valores quase nulos para toda a faixa de potencial de -0,1 a 1,0  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , possivelmente devido a difusão do Ni depositado no BVO em função do tratamento térmico.

O tratamento eletroquímico com suscitavas voltametrias cíclicas em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato em fotoeletrodos a base de Ru e Ni depositados por magnetron *sputtering* DC sobre filmes de BVO, de  $\text{WO}_x/\text{BVO}$  e de HTO promove curvas voltamétricas de oxidação do material depositado. Essas amostras com Ni, tem sua porosidade aumentada, com atribuição à possível perda de Ni, ao longo do tratamento, enquanto também cresce óxido de níquel sobre o Ni depositado, que aumenta o tamanho dos grãos na amostra ao final do tratamento. O desempenho fotoeletroquímico dessas amostras depende do filme de suporte e da densidade de partículas depositadas. O tratamento eletroquímico de fotoeletrodos à base de Ru sobre HTO, sem tratamento térmico, não é indicado como metodologia para melhorar o desempenho dessas amostras. Fotoeletrodos à base de Ni sobre BVO, e sobre HTO, tratados eletroquimicamente com CV, por sua vez, tem ganhos em desempenho fotoeletroquímico para a maior parte dos tempos testados (à exceção de filmes com  $50 \times 10^{15}$  átomos de Ni/cm<sup>2</sup>).

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Futuramente, pretende-se analisar a impedância elétrica das amostras por EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica) e a curva Mott-Schottky para estudar e caracterizar com mais detalhes as interfaces dos fotoeletrodos produzidos. Também, afim de compreender com mais detalhes o papel do tratamento eletroquímico nos ganhos e modificações promovidos nas amostras recobertas com níquel, serão produzidas novas amostras de HTO/50s Ni, HTO/100s Ni e HTO/200s Ni para analisar por RBS, assim como feito neste trabalho por XPS, quanto de níquel é perdido durante o tratamento eletroquímico. As áreas dos picos do espectro de RBS do níquel devem se alterar no caso de perda de material, podendo ser inclusive relativamente quantificada a modificação. Outra análise pendente que tem grande importância é a composição química da amostra de 10CBVO/3s Ru submetida a tratamento térmico, possível por XPS.

Pretende-se ainda, produzir amostras de heterojunção triplanar com camada a camada intermediária composta de  $WO_3$ , ao invés de  $WO_x$ , através de métodos pré-estabelecidos de deposição, como *spin-coating*. Assim, poder-se-á comparar os resultados e verificar a influência dos múltiplos óxidos no  $WO_x$  usado neste trabalho na atividade fotoeletroquímica dos fotoeletrodos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Hua, M. Oliphant, and E. J. Hu, "Development of renewable energy in Australia and China: A comparison of policies and status," *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1044-1051, 1// 2016.
- [2] IEA. (<http://www.iea.org/topics/renewables/>). <Último acesso em 03/11/2015>.
- [3] R. van de Krol, "Principles of Photoelectrochemical Cells," in *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, vol. 102, R. van de Krol and M. Grätzel, Eds. (Electronic Materials: Science & Technology: Springer US, 2012, pp. 13-67.
- [4] Q. Huang, Z. Ye, and X. D. Xiao, "Recent progress in photocathodes for hydrogen evolution," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 31, pp. 15824-15837, 2015.
- [5] A. Fujishima and K. Honda, "ELECTROCHEMICAL PHOTOLYSIS OF WATER AT A SEMICONDUCTOR ELECTRODE," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37-+, 1972.
- [6] S. S. Kalanur, L. T. Duy, and H. Seo, "Recent Progress in Photoelectrochemical Water Splitting Activity of WO<sub>3</sub> Photoanodes," (in English), *Topics in Catalysis*, vol. 61, no. 9-11, pp. 1043-1076, Jun 2018.
- [7] M. Z. Ge *et al.*, "One-dimensional TiO<sub>2</sub> Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting," (in English), *Advanced Science*, vol. 4, no. 1, Jan 2017.
- [8] X. Q. An *et al.*, "New Insights into Defect-Mediated Heterostructures for Photoelectrochemical Water Splitting," (in English), *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 8, Apr 20 2016.
- [9] D. T. Zhou, Z. Chen, T. Gao, F. Niu, L. S. Qin, and Y. X. Huang, "Hydrogen Generation from Water Splitting on TiO<sub>2</sub> Nanotube-Array-Based Photocatalysts," (in English), *Energy Technology*, vol. 3, no. 9, pp. 888-895, Sep 2015.
- [10] A. Kay, I. Cesar, and M. Gratzel, "New benchmark for water photooxidation by nanostructured alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films," (in English), *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 49, pp. 15714-15721, Dec 13 2006.
- [11] B. P. Xie, H. X. Zhang, P. X. Cai, R. L. Qiu, and Y. Xiong, "Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO<sub>4</sub> under visible light irradiation," (in English), *Chemosphere*, vol. 63, no. 6, pp. 956-963, May 2006.

- [12] H. Dotan, K. Sivula, M. Gratzel, A. Rothschild, and S. C. Warren, "Probing the photoelectrochemical properties of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) electrodes using hydrogen peroxide as a hole scavenger," (in English), *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 3, pp. 958-964, Mar 2011.
- [13] H. Dotan *et al.*, "Resonant light trapping in ultrathin films for water splitting," (in English), *Nature Materials*, vol. 12, no. 2, pp. 158-164, Feb 2013.
- [14] P. M. Rao *et al.*, "Simultaneously Efficient Light Absorption and Charge Separation in  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  Core/Shell Nanowire Photoanode for Photoelectrochemical Water Oxidation," (in English), *Nano Letters*, vol. 14, no. 2, pp. 1099-1105, Feb 2014.
- [15] A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, and I. Mikami, "Photocatalytic  $\text{O}_2$  evolution under visible light irradiation on  $\text{BiVO}_4$  in aqueous  $\text{AgNO}_3$  solution," (in English), *Catalysis Letters*, vol. 53, no. 3-4, pp. 229-230, 1998.
- [16] Z. Y. Zhao, Z. S. Li, and Z. G. Zou, "Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite  $\text{BiVO}_4$ ," (in English), *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 10, pp. 4746-4753, 2011.
- [17] J. Jian, G. S. Jiang, R. van de Krol, B. Q. Wei, and H. Q. Wang, "Recent advances in rational engineering of multinary semiconductors for photoelectrochemical hydrogen generation," (in English), *Nano Energy*, vol. 51, pp. 457-480, Sep 2018.
- [18] Y. Park, K. J. McDonald, and K. S. Choi, "Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation," (in English), *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 6, pp. 2321-2337, 2013.
- [19] W. J. Luo, Z. S. Li, T. Yu, and Z. G. Zou, "Effects of Surface Electrochemical Pretreatment on the Photoelectrochemical Performance of Mo-Doped  $\text{BiVO}_4$ ," (in English), *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 8, pp. 5076-5081, Mar 1 2012.
- [20] H. Jung, S. Y. Chae, C. Shin, B. K. Min, O. S. Joo, and Y. J. Hwang, "Effect of the  $\text{Si}/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$  Heterojunction on the Onset Potential of Photocurrents for Solar Water Oxidation," (in English), *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 10, pp. 5788-5796, Mar 18 2015.
- [21] Y. Pihosh *et al.*, "Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  nanorods with ultimate water splitting efficiency," (in English), *Scientific Reports*, vol. 5, Jun 8 2015.
- [22] M. a. A. Zhang, Rajini P. and Chiam, Sing Yang and Abdi, Fatwa Firdaus and Wong, Lydia Helena, "Understanding the Roles of  $\text{NiO}_x$  in Enhancing the Photoelectrochemical Performance of  $\text{BiVO}_4$  Photoanodes for Solar Water Splitting," *ChemSusChem*, 2019.
- [23] W. T. Lee, D. S. Tsai, Y. M. Chen, Y. S. Huang, and W. H. Chung, "Area-selectively sputtering the  $\text{RuO}(2)$  nanorods array," (in English), *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 21, pp. 6915-6921, Aug 30 2008.
- [24] E. Tsuji, A. Imanishi, K. Fukui, and Y. Nakato, "Electrocatalytic activity of amorphous  $\text{RuO}_2$  electrode for oxygen evolution in an aqueous solution," (in English), *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 5, pp. 2009-2016, Feb 1 2011.

- [25] R. C. Ribera, R. W. E. van de Kruijs, S. Kokke, E. Zoethout, A. E. Yakshin, and F. Bijkerk, "Surface and sub-surface thermal oxidation of thin ruthenium films," (in English), *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 13, Sep 29 2014.
- [26] S. Chaiyakun, A. Pokaipisit, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Growth and characterization of nanostructured anatase phase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by DC reactive unbalanced magnetron sputtering," (in English), *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 95, no. 2, pp. 579-587, May 2009.
- [27] G. Wang, C. S. Hsieh, D. S. Tsai, R. S. Chen, and Y. S. Huang, "Area-selective growth of ruthenium dioxide nanorods on LiNbO<sub>3</sub>(100) and Zn/Si substrates," (in English), *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 24, pp. 3503-3508, 2004.
- [28] J. Juodkazyte, R. Vilkauskaite, B. Sebekas, and K. Juodkazis, "Difference between surface electrochemistry of ruthenium and RuO(2) electrodes," (in English), *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 85, no. 4, pp. 194-201, Jul 2007.
- [29] R. V. Goncalves *et al.*, "Photochemical Hydrogen Production of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanotubes Decorated with NiO Nanoparticles by Modified Sputtering Deposition," (in English), *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 11, pp. 5855-5863, Mar 23 2017.
- [30] K. Sun *et al.*, "Stable solar-driven oxidation of water by semiconducting photoanodes protected by transparent catalytic nickel oxide films," (in English), *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 112, no. 12, pp. 3612-3617, Mar 24 2015.
- [31] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, 10.1038/238037a0 vol. 238, no. 5358, pp. 37-38, 07/07/print 1972.
- [32] Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting Standards, Experimental Methods, and Protocols*, 1 ed. (SpringerBriefs in Energy). Springer New York, 2013, p. 126.
- [33] C. R. Jiang, S. J. A. Moniz, A. Q. Wang, T. Zhang, and J. W. Tang, "Photoelectrochemical devices for solar water splitting - materials and challenges," (in English), *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 15, pp. 4645-4660, Aug 7 2017.
- [34] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition*. Wiley, 2009.
- [35] R. Marschall and L. Z. Wang, "Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis," (in English), *Catalysis Today*, vol. 225, pp. 111-135, Apr 15 2014.
- [36] Y. Yang, S. W. Niu, D. D. Han, T. Y. Liu, G. M. Wang, and Y. Li, "Progress in Developing Metal Oxide Nanomaterials for Photoelectrochemical Water Splitting," (in English), *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 19, Oct 11 2017.

- [37] K. Sivula, F. Le Formal, and M. Gratzel, "Solar Water Splitting: Progress Using Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Photoelectrodes," (in English), *Chemsuschem*, vol. 4, no. 4, pp. 432-449, 2011.
- [38] M. Gotic, S. Music, M. Ivanda, M. Soufek, and S. Popovic, "Synthesis and characterisation of bismuth(III) vanadate," (in English), *Journal of Molecular Structure*, vol. 744, pp. 535-540, Jun 3 2005.
- [39] A. Pinczuk, B. Welber, and F. H. Dacol, "Mechanism of the Ferroelastic Transition of  $\text{BiVO}_4$ ," (in English), *Solid State Communications*, vol. 29, no. 7, pp. 515-518, 1979.
- [40] A. Tucks and H. P. Beck, "The photochromic effect of bismuth vanadate pigments. Part I: Synthesis, characterization and lightfastness of pigment coatings," (in English), *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 4, pp. 1145-1156, Apr 2005.
- [41] A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," (in English), *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 1, pp. 253-278, 2009.
- [42] S. Cho, J. W. Jang, K. H. Lee, and J. S. Lee, "Research Update: Strategies for efficient photoelectrochemical water splitting using metal oxide photoanodes," (in English), *Appl Materials*, vol. 2, no. 1, Jan 2014.
- [43] S. M. Thalluri, R. M. Rojas, O. D. Rivera, S. Hernandez, N. Russo, and S. E. Rodil, "Chemically induced porosity on  $\text{BiVO}_4$  films produced by double magnetron sputtering to enhance the photo-electrochemical response," (in English), *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 27, pp. 17821-17827, 2015.
- [44] Y. M. Ma, S. R. Pendlebury, A. Reynal, F. Le Formal, and J. R. Durrant, "Dynamics of photogenerated holes in undoped  $\text{BiVO}_4$  photoanodes for solar water oxidation," (in English), *Chemical Science*, vol. 5, no. 8, pp. 2964-2973, 2014.
- [45] C. Zachaus, F. F. Abdi, L. M. Peter, and R. van de Krol, "Photocurrent of  $\text{BiVO}_4$  is limited by surface recombination, not surface catalysis," (in English), *Chemical Science*, vol. 8, no. 5, pp. 3712-3719, May 1 2017.
- [46] M. G. Walter *et al.*, "Solar Water Splitting Cells," (in English), *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6446-6473, Nov 2010.
- [47] P. Chatchai, Y. Murakami, S. Y. Kishioka, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, "Efficient photocatalytic activity of water oxidation over  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  composite under visible light irradiation," (in English), *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 1147-1152, Jan 1 2009.
- [48] P. Chatchai, S. Y. Kishioka, Y. Murakami, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, "Enhanced photoelectrocatalytic activity of  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation," (in English), *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 3, pp. 592-596, Jan 1 2010.
- [49] J. H. Baek *et al.*, " $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{SnO}_2$  Double-Heterojunction Photoanode with Enhanced Charge Separation and Visible-Transparency for Bias-Free Solar



- Water-Splitting with a Perovskite Solar Cell," (in English), *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 2, pp. 1479-1487, Jan 18 2017.
- [50] S. Byun, B. Kim, S. Jeon, and B. Shin, "Effects of a SnO<sub>2</sub> hole blocking layer in a BiVO<sub>4</sub>-based photoanode on photoelectrocatalytic water oxidation," (in English), *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 15, pp. 6905-6913, Apr 21 2017.
- [51] S. S. M. Bhat, S. A. Lee, J. M. Suh, S. P. Hong, and H. W. Jang, "Triple Planar Heterojunction of SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> with Enhanced Photoelectrochemical Performance under Front Illumination," (in English), *Applied Sciences-Basel*, vol. 8, no. 10, Oct 2018.
- [52] H. Kato and A. Kudo, "Water splitting into H-2 and O-2 on alkali tantalate photocatalysts ATaO(3) (A = Li, Na, and K)," (in English), *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 19, pp. 4285-4292, May 17 2001.
- [53] A. Kudo, K. Domen, K. Maruya, and T. Onishi, "Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub> Loaded with NiO," (in English), *Chemical Physics Letters*, vol. 133, no. 6, pp. 517-519, Feb 6 1987.
- [54] M. J. Kenney *et al.*, "High-Performance Silicon Photoanodes Passivated with Ultrathin Nickel Films for Water Oxidation," (in English), *Science*, vol. 342, no. 6160, pp. 836-840, Nov 15 2013.
- [55] M. Zhong *et al.*, "Surface Modification of CoO<sub>x</sub> Loaded BiVO<sub>4</sub> Photoanodes with Ultrathin p-Type NiO Layers for Improved Solar Water Oxidation," (in English), *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 15, pp. 5053-5060, Apr 22 2015.
- [56] L. D. Valladares *et al.*, "Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air," (in English), *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 32, no. 5, Sep 2014.
- [57] K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, N. Kosugi, and H. Kuroda, "Photocatalytic Decomposition of Water into H-2 and O-2 over NiO-SrTiO<sub>3</sub> Powder .1. Structure of the Catalyst," (in English), *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 2, pp. 292-295, Jan 16 1986.
- [58] B. Macdougall and M. Cohen, "Anodic-Oxidation of Nickel in Neutral Sulfate Solution," (in English), *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 121, no. 9, pp. 1152-1159, 1974.
- [59] W. Visscher and E. Barendrecht, "The Anodic-Oxidation of Nickel in Alkaline-Solution," (in English), *Electrochimica Acta*, vol. 25, no. 5, pp. 651-655, 1980.
- [60] <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>. Acessado em 16/02/2019.
- [61] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2 ed. Elsevier, 2002.
- [62] <http://www.semicore.com/news/94-what-is-dc-sputtering>. Acessado em 16/02/2019.
- [63] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," (in English), *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159-172, Mar 2000.
- [64] E. N. Kaufmann, *Characterization of materials* (no. v. 1). Wiley-Interscience, 2003.

- [65] R. N. Jagtap and A. H. Ambre, "Overview literature on atomic force microscopy (AFM): Basics and its important applications for polymer characterization," (in English), *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, vol. 13, no. 4, pp. 368-384, Aug 2006.
- [66] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," (in English), *Journal of Chemical Education*, vol. 95, no. 2, pp. 197-206, Feb 2018.
- [67] "The Handbook of Graphene Electrochemistry," (in English), *Journal of Print and Media Technology Research*, vol. 4, no. 1, pp. 72-72, Mar 2015.
- [68] L. C. a. M. J. W. Feldman, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. N.Y.: North Holland-Elsevier, 1986.
- [69] F. D. Mcdaniel, D. L. Weathers, J. L. Duggan, S. Matteson, and D. K. Marble, "Ion-Beam Techniques for Materials Modification and Analysis," (in English), *Applications of Nuclear Techniques*, pp. 307-320, 1991.
- [70] D. M. Cohen, Bird, R., Dytlewski, N., Siegele, Rainer, "Ion beam for materials analysis," *Encycl. Phys.Sci.& Technol.*, 2003.
- [71] D. Briggs, D. R. Clarke, and S. Suresh, *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*. Cambridge University Press, 1998.
- [72] J. F. Moulder, Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K.D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [73] [http://www.casaxps.com/help\\_manual/manual\\_updates/Basics\\_Quantification\\_of\\_XPS\\_Spectra.pdf](http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/Basics_Quantification_of_XPS_Spectra.pdf). Acessado em 16/02/2019.
- [74] A. Chemseddine, K. Ullrich, T. Mete, F. F. Abdi, and R. van de Krol, "Solution-processed multilayered BiVO<sub>4</sub> photoanodes: influence of intermediate heat treatments on the photoactivity," (in English), *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 5, pp. 1723-1728, 2016.
- [75] <https://home.mpcdf.mpg.de/~mam/Examples.html>. Acessado em 15/02/2019.
- [76] J. Wendel, "Thermodynamics and Kinetics of Tungsten Oxidation and Tungsten Oxide Sublimation in the Temperature Interval 200°–1100°C," Master, Division Of Materials Engineering, Lund University, Lund, Sweden, ISRN LUTFD2/TFMT --13/5047--SE, 2014.
- [77] S. C. Wang, P. Chen, J. H. Yun, Y. X. Hu, and L. Z. Wang, "An Electrochemically Treated BiVO<sub>4</sub> Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 56, no. 29, pp. 8500-8504, Jul 10 2017.
- [78] V. I. Merupo, S. Velumani, M. Bizarro, and A. Kassiba, "Structural, morphological and optical properties of sol-gel prepared Cu doped BiVO<sub>4</sub> powders," (in English), *2015 12th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (Cce 2015)*, 2015.
- [79] L. Zhang, D. R. Chen, and X. L. Jiao, "Monoclinic structured BiVO<sub>4</sub> nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties," (in English), *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 6, pp. 2668-2673, Feb 16 2006.

- [80] F. Kaiser, P. Simon, U. Burkhardt, B. Kieback, Y. Grin, and I. Veremchuk, "Spark Plasma Sintering of Tungsten Oxides  $WO_x$  ( $2.50 \leq x \leq 3$ ): Phase Analysis and Thermoelectric Properties," (in English), *Crystals*, vol. 7, no. 9, Sep 2017.

## 9. ANEXOS

### 9.1. Voltametrias

A Figura 9.1 mostra a curva voltamétrica  $j$  versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito de 0,5M de buffer de fosfato, das amostras do experimento LG003 de 5, 10, 13, 15 e 18 camadas de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) depositados sobre substrato sem tratamento térmico prévio.

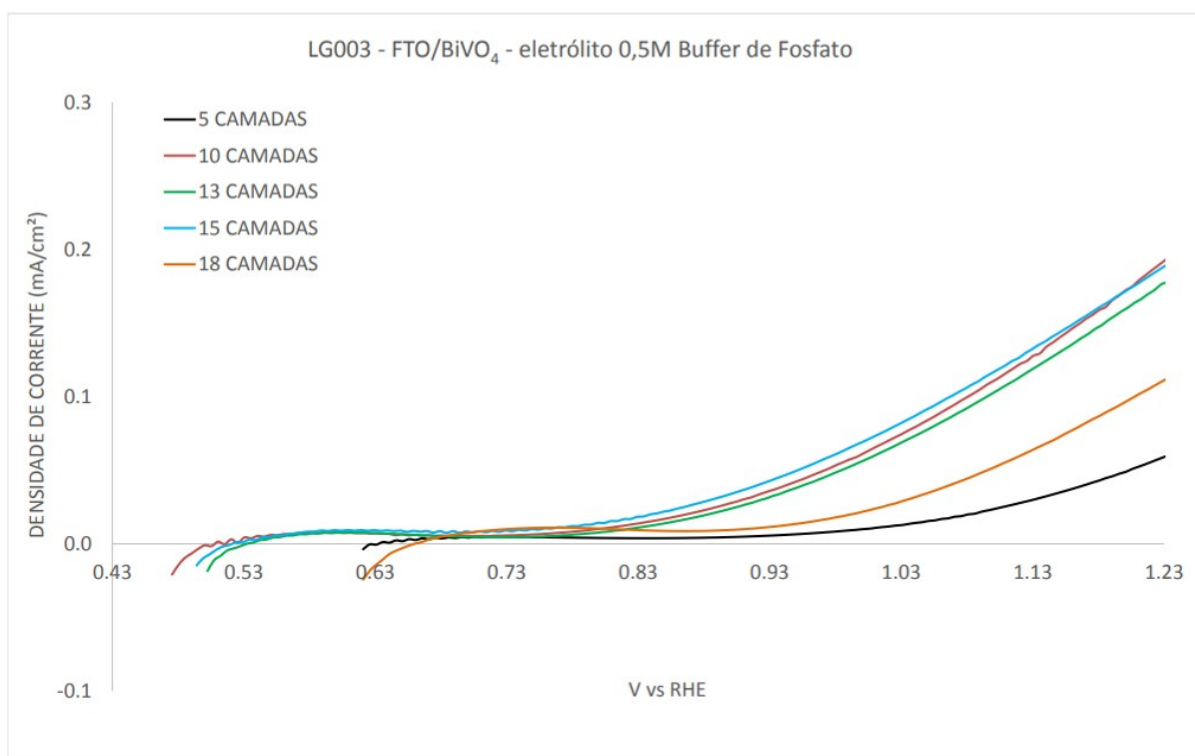


Figura 9.1 Curva  $j$  versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito de 0,5M de buffer de fosfato do experimento LG003, com amostras de 5, 10, 13, 15 e 18 camadas de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) depositadas sobre substrato de FTO sem tratamento térmico pré-deposição.

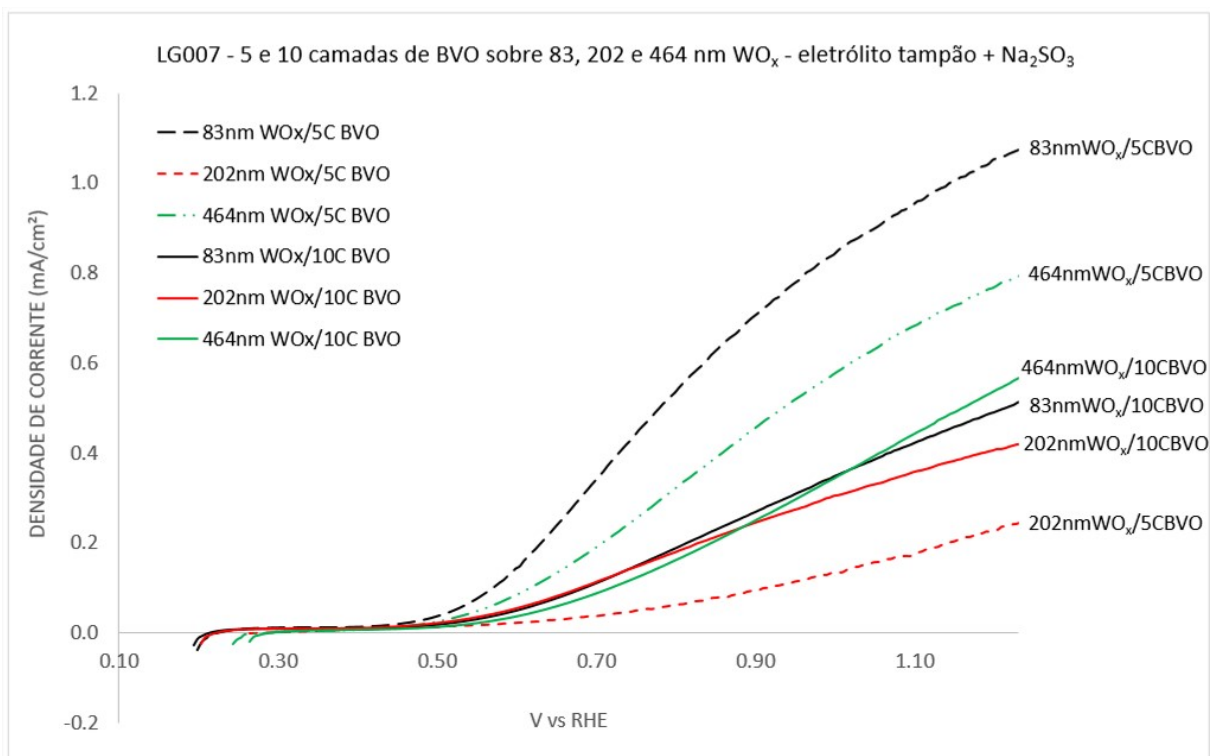


Figura 9.2. Curva  $j$  versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito tampão com 0,2M de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, do experimento LG007, com amostras de 83, 202 e 464 nm de WO<sub>x</sub> depositadas sobre 5 e 10C BiVO<sub>4</sub> (BVO) sobre substrato de FTO.

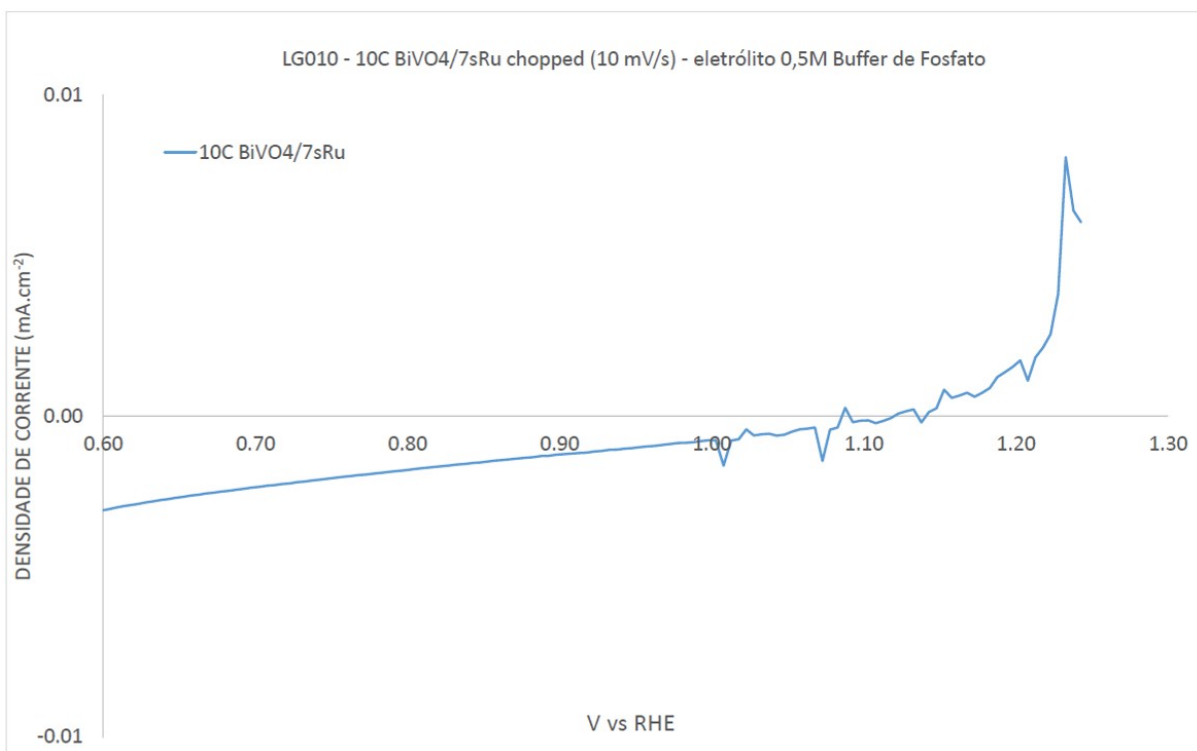


Figura 9.3. Curva  $j$  versus  $V_{RHE}$  com iluminação intermitente (*chopped*), em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato do experimento LG010, de amostra de 10C BiVO<sub>4</sub> (BVO) com deposição de Ni por 7s.

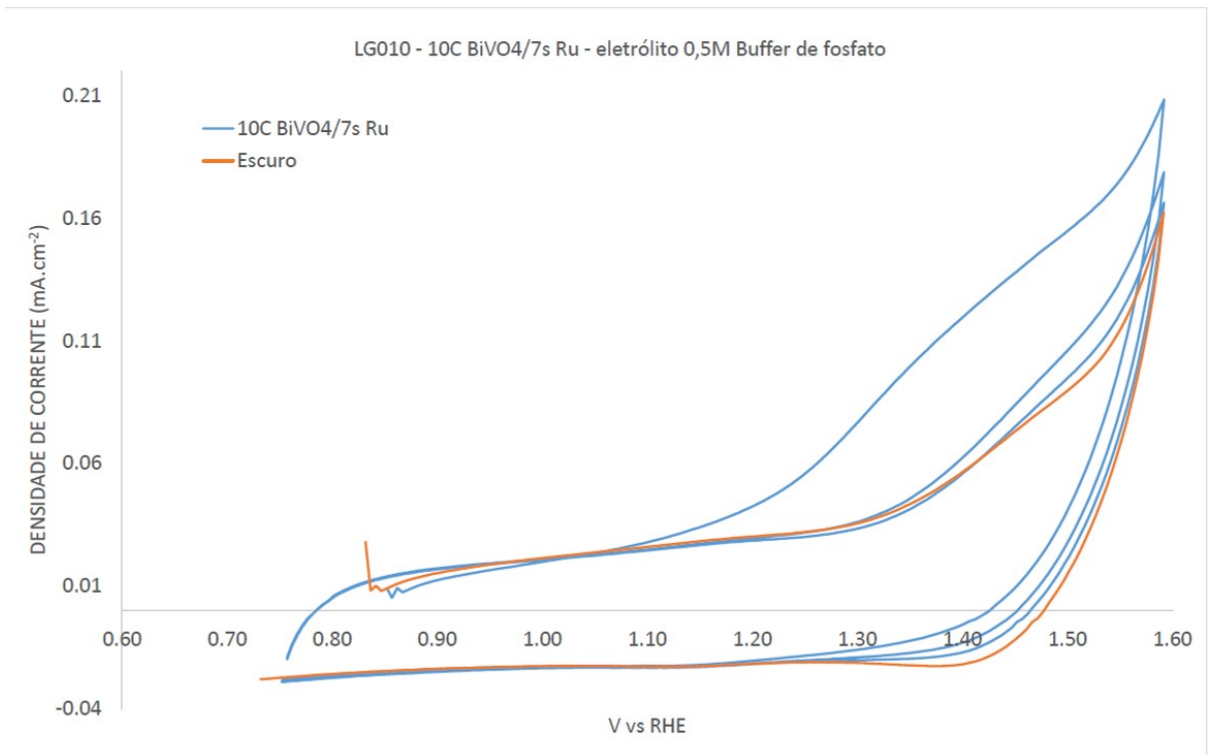


Figura 9.4. Curvas de voltametrias cíclicas com e sem iluminação, em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato do experimento LG010, de amostra de 10C BiVO<sub>4</sub> (BVO) com deposição de Ni por 7s.

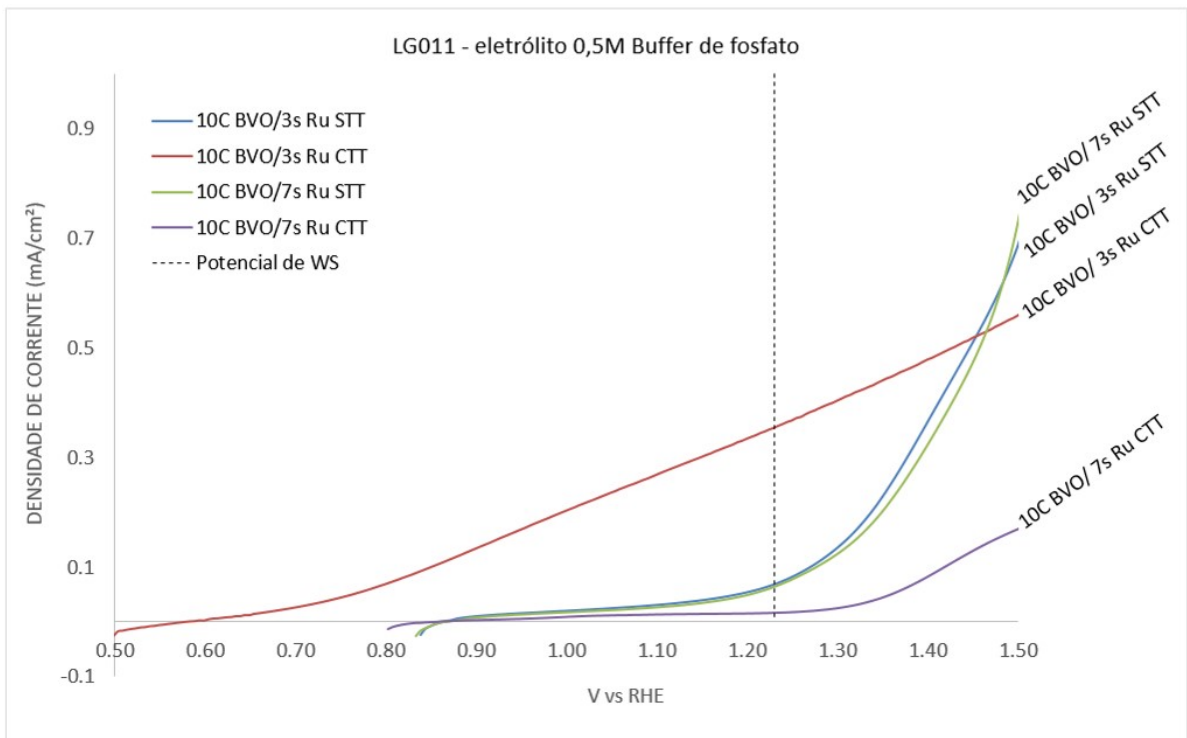


Figura 9.5. Curva  $j$  versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG011, com amostras de 10C BiVO<sub>4</sub> (BVO) nas quais foi depositado Ru por 3s e 7s, com (CTT) e sem (STT) tratamento térmico.

Antes de registrar as curvas  $j$  versus  $V$  dos experimentos LG012, LG013 e LG015, as amostras com níquel e com rutênio foram submetidas a um tratamento eletroquímico no mesmo eletrólito das medidas, de 0,5M de buffer de fosfato, aplicando-se séries de voltametrias cíclicas até não haver variação grande entre 3 curvas consecutivas, como na 3ª tomada da Figura 9.6 (curvas cinzas). Percebe-se o aparente processo de oxidação do níquel metálico durante os 9 primeiros ciclos (cor azul - 1ª tomada), passando depois a curva a assumir comportamento de um material semiconductor, em um processo quase reversível.

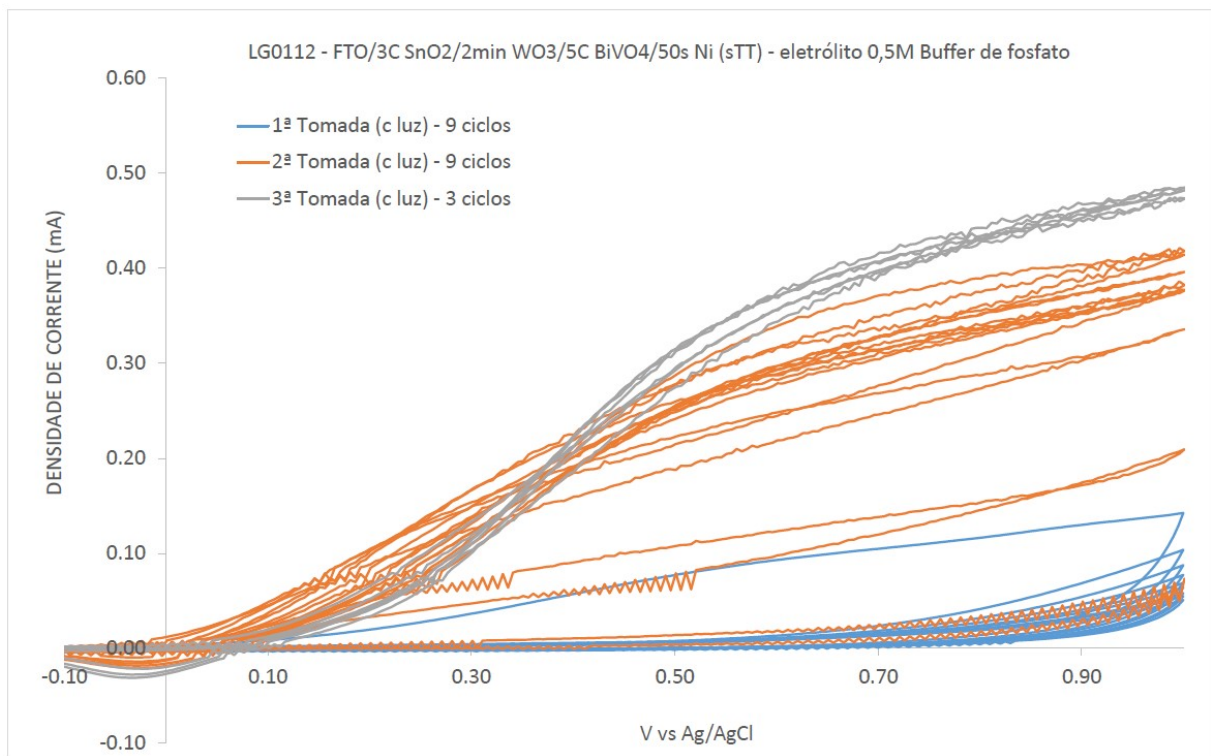


Figura 9.6. Curvas de série de voltametrias cíclicas com iluminação realizadas em três partes (tomadas), em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato do experimento LG012, de amostra de HTO com deposição de Ni por 50s.



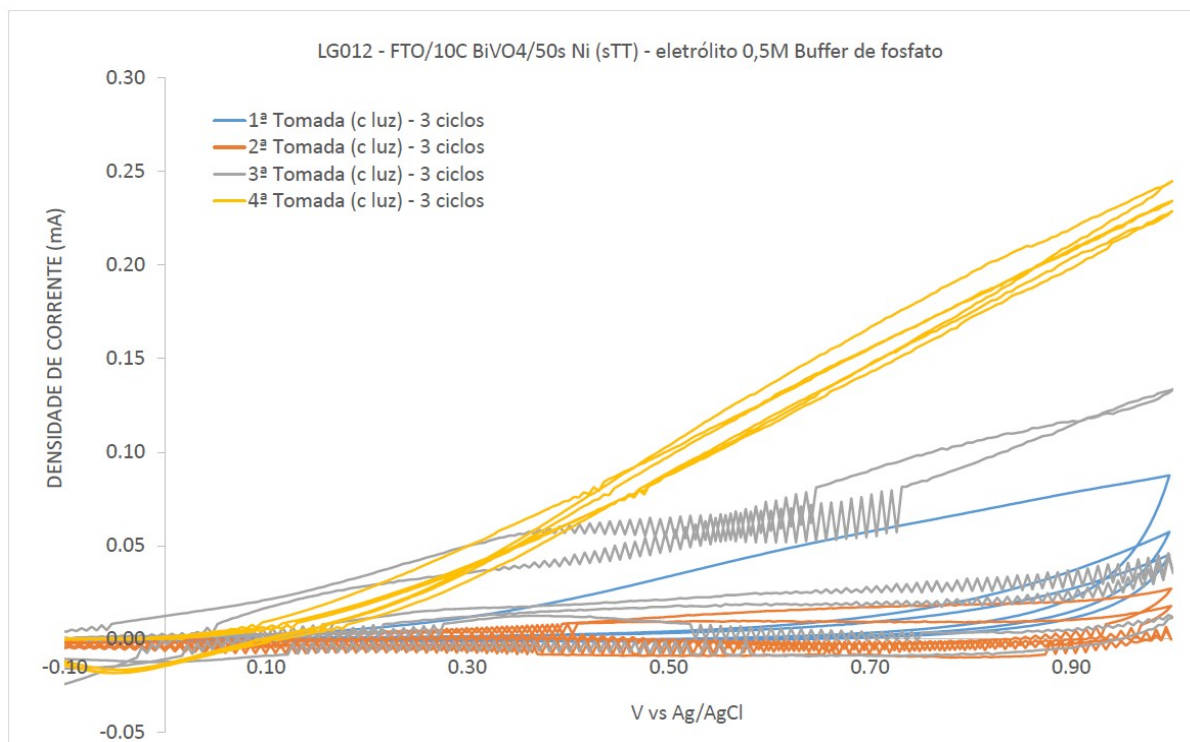


Figura 9.7. Curvas de série de voltametrias cíclicas com iluminação realizadas em três partes (tomadas), em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato do experimento LG012, de amostra de 10C BiVO<sub>4</sub> com deposição de Ni por 50s.

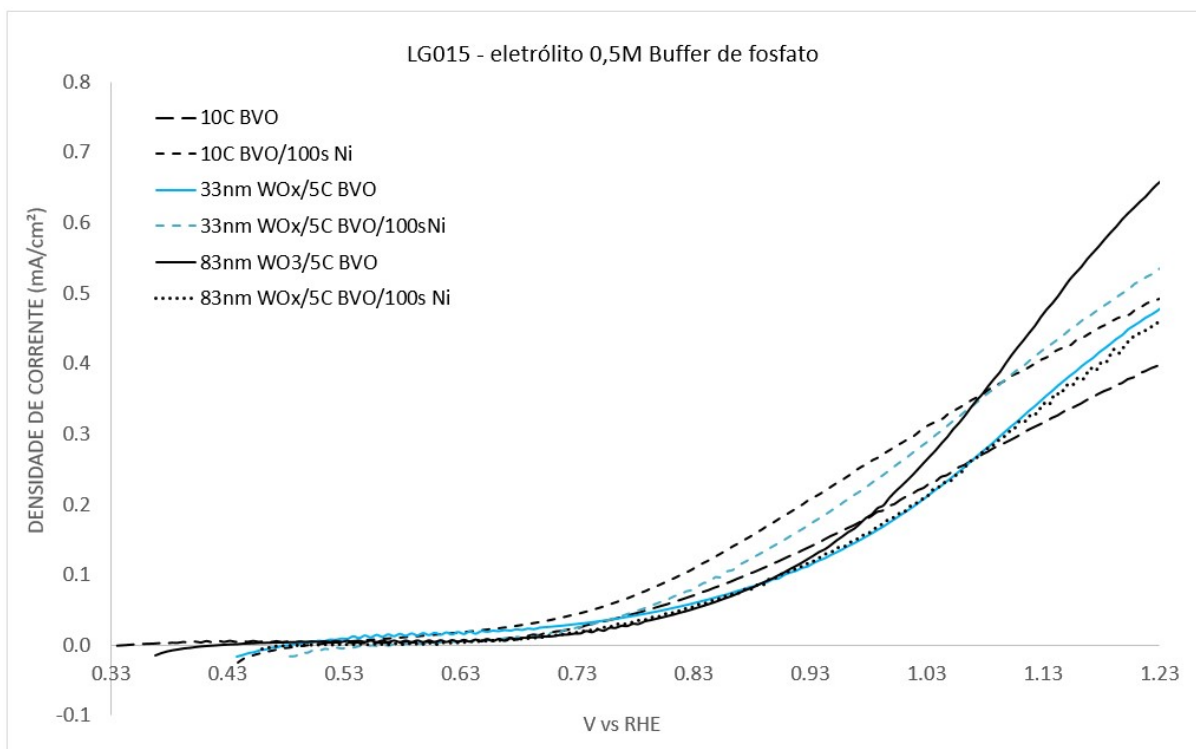


Figura 9.8. Curva  $j$  versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG015, com amostras com 100 s de Ni depositado sobre 10C BiVO<sub>4</sub> (BVO) e sobre 33 e 83 nm de WO<sub>x</sub>.



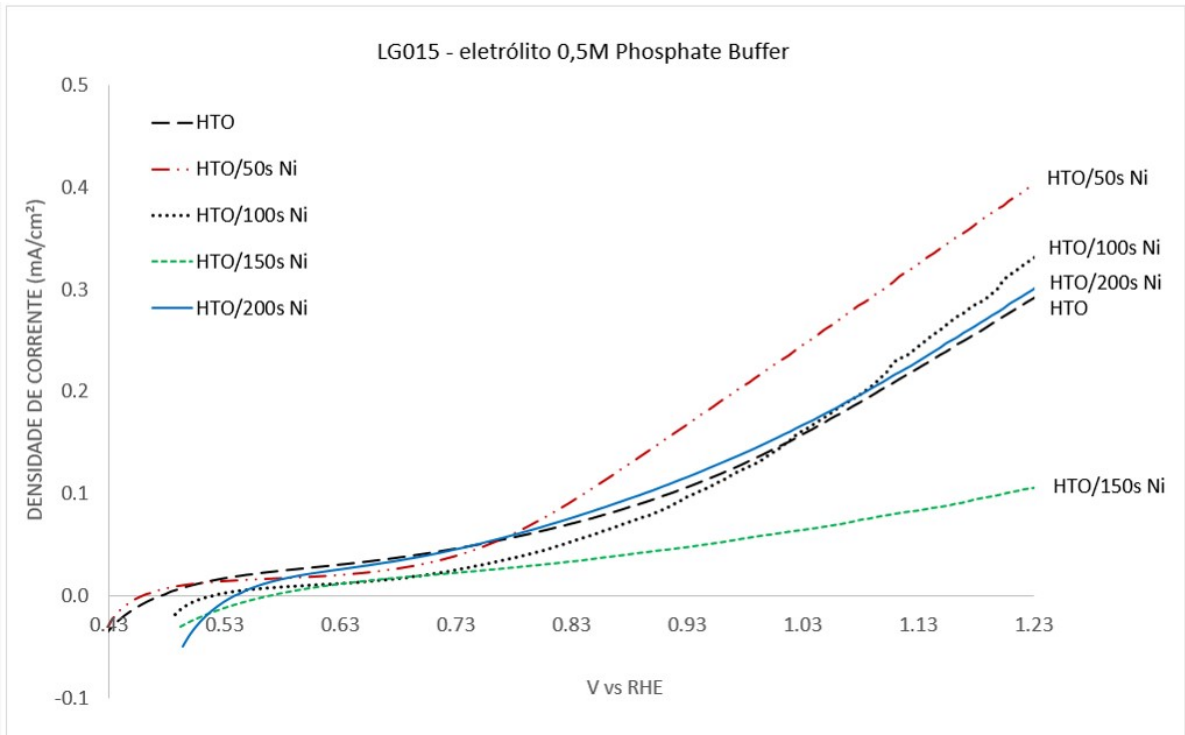


Figura 9.9. Curva  $j$  versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG015, de uma amostra de HTO, e de amostras com 50,100, 150 e 200 s de Ni depositados em filmes de HTO.

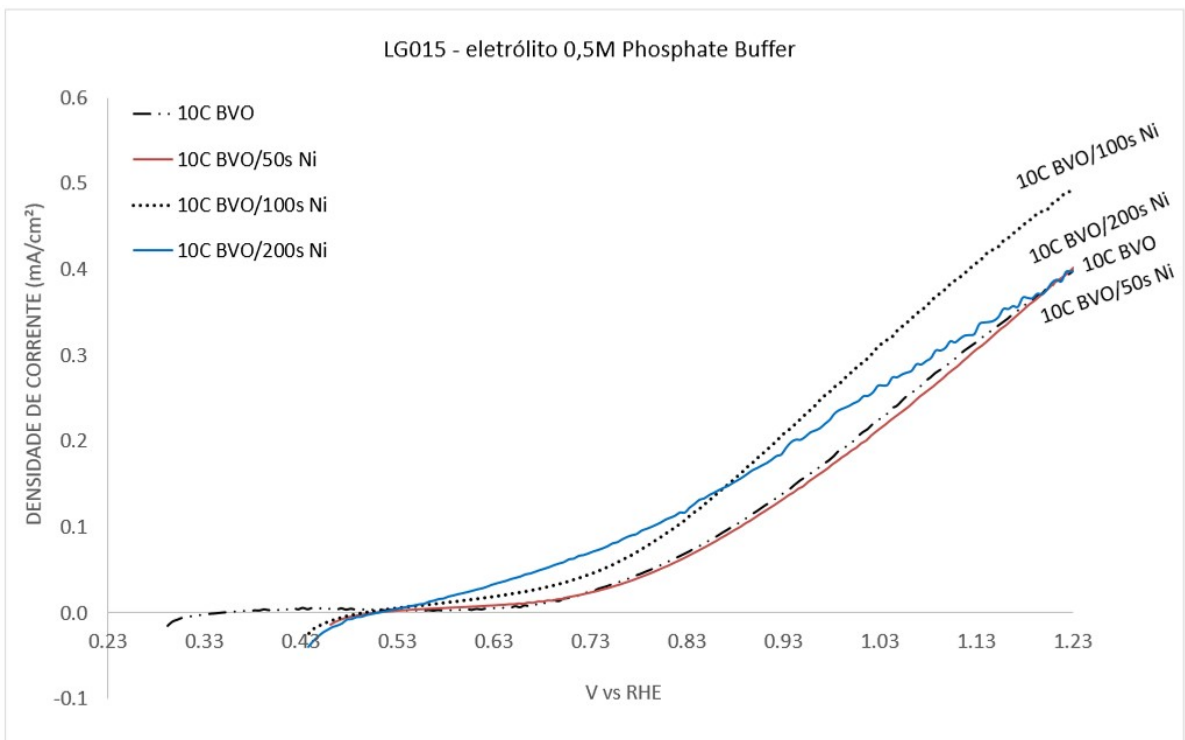


Figura 9.10. Curva  $j$  versus  $V_{RHE}$ , em eletrólito 0,5M de buffer de fosfato, do experimento LG015, de uma amostra de 10C  $\text{BiVO}_4$  (BVO), e de amostras com 50,100 e 200 s de Ni depositados sobre 10C de BVO.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [prograd@pucrs.br](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)