



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA  
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E  
SUSTENTABILIDADE**

**FILMES À BASE DE  $\text{BiVO}_4$  E  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

**ICOANA LAÍS LEITÃO MASCARENHAS MARTINS**

Foz do Iguaçu  
2023



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E  
SUSTENTABILIDADE**

## **FILMES À BASE DE $\text{BiVO}_4$ E $\text{Fe}_2\text{O}_3$ PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

**ICOANA LAÍS LEITÃO MASCARENHAS MARTINS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Área de concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Janine Padilha Botton

Foz do Iguaçu  
2023

## **FILMES À BASE DE $\text{BiVO}_4$ E $\text{Fe}_2\text{O}_3$ PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

### **BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes  
UNILA

---

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Janine Padilha Botton  
UNILA

---

Prof. Dr. Johan Alexander Cortes Suarez  
UNILA

---

Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari  
UFU

Foz do Iguaçu, 25 de agosto de 2023.

Dedico este trabalho a minha mãe,  
meu pai (in memoriam)  
e meu irmão Ígor Pedro.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre estar ao meu lado, e que me deu forças para vencer todas as dificuldades para o desenvolvimento deste trabalho. A minha mãe, pai (*in memoriam*) e irmão Ígor Pedro, por me apoiarem nesta caminhada, me acompanhando na mudança para uma nova cidade para completar mais uma etapa da vida acadêmica, e por me incentivarem mesmo quando pensei em desistir. Aos meus irmãos Sonia e Paulo que serviram de apoio nesta pesquisa, escutando meus desabafos e preocupações quando os experimentos não saíam como planejado.

Aos meus tios e primos que inúmeras vezes se fizeram presentes, mesmo que virtualmente, em especial meus primos Lucimar, Igor, Elisandra, Humberto e Adalberto me escutando nos momentos alegres e tristes nessa caminhada. Aos meus amigos, Pedro Augusto, Kesia Ramos, Ana Carolina, Eduardo Barbosa, Thiago Félix, Jorge Huamani, Alan Brandão, Maria del Pilar, Débora Klier, Rosa Saucedo, Benjamin, Joice Mendez, Alef Cristini e Júlia Safranski que de certa forma, contribuíram com palavras de apoio e incentivo nesta jornada.

Aos meus colegas de Laboratório, Ana Paula, Giselly, Sara, Tunísia, Douglas, Samah, Rodolfo e Yan pela convivência e troca de informações que de alguma forma contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas do Observatório Latino-Americano da Geopolítica Energética, Joice Mendez, Astrid Yanet, Vitor Rissatti, Yudi Lorena, César Granada e Roxana que contribuíram na minha adaptação a cidade de Foz do Iguaçu e na universidade.

Aos técnicos de laboratório Paula e Wagner que ajudaram na realização deste trabalho, compartilhando conhecimento técnico de medidas que foram realizadas e no manuseio de alguns componentes químicos. Aos bolsistas-técnicos Diego e Sandy por todo apoio na análise dos materiais que contribuíram no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Professor José Ribeiro Gregório da Universidade Federal do Rio Grande do Sul por cooperar com reagentes que foram utilizados na parte experimental deste trabalho que foram fundamentais para a defesa de qualificação.

Ao Programa de Mentoria *Women in Green Hydrogen da Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ)* que contribui na minha capacitação e formação, na área do hidrogênio, complementando o conhecimento adquirido neste Programa de Pós-Graduação visando destacar a importância do hidrogênio para a descarbonização da matriz energética e elétrica a nível nacional e internacional.

A minha mentora Seda Koksall que mesmo diante das minhas dificuldades

iniciais em compreender o processo de produção do hidrogênio, buscou formas de exemplificar na prática, mesmo que virtualmente, por meio de vídeos, possíveis áreas de aplicação do hidrogênio, como células a combustível e eletrolisadores, que necessitam de eletrodos para melhorar sua eficiência e reduzir custos de produção.

Agradeço ao professor orientador Dr. Márcio de Sousa Góes, que contribuiu na minha formação ensinando a análise do material por meio da difração de raio x, identificando suas fases de obtenção e a importância das caracterizações necessárias para o desenvolvimento da pesquisa, assim como os conselhos e conversas ao longo do mestrado que contribuiu para o meu crescimento pessoal e profissional e a coorientadora Dra. Janine Padilha Botton por compartilhar seu conhecimento na área do hidrogênio e voltametria cíclica para a geração de gás hidrogênio ou oxigênio durante as aulas do programa e nas reuniões de orientação.

A Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) pela bolsa do Programa de Bolsa Institucional (PROBIU), possibilitando a dedicação a esta pesquisa. E a Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UNILA (PRPPG-UNILA), Fundação Araucária, CNPq e CAPES, pelo aporte financeiro direto e indireto.

“Nós só podemos ver um pouco do futuro,  
mas o suficiente para perceber que há  
muito a se fazer.”

**Alan Turing**

MARTINS, Icoana Laís L. M. Filmes à base de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para Produção de Hidrogênio. 2023. 67 f. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

## RESUMO

A preocupação com a emissão de gases de efeito estufa se deve principalmente pelo fato do uso de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão) para a conversão de energia. Dentre os mecanismos existentes para geração de energia, a luz solar tem atraído a atenção para o armazenamento ou produção de energia, por oferecer um caminho promissor para a redução de gases poluentes. A energia solar pode ser utilizada para a produção de hidrogênio via processo fotoeletroquímico que a partir da eletrólise decompõe a molécula de água em hidrogênio e oxigênio. Este sistema, tem o potencial de ser mais eficiente, por integrar os componentes de absorção da luz e decomposição da água em um único dispositivo. Desta forma, materiais semicondutores têm se tornado promissores para serem utilizados nas células fotoeletroquímicas, dentre os quais, o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) em fase cristalina monoclinica e o ferro na fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), tem se destacado por ter resposta sensível à luz, baixo custo de produção, estabilidade e disponibilidade na natureza. O objetivo desta pesquisa é obter e caracterizar filmes à base de  $\text{BiVO}_4$  (BV),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (F) e  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (BVF) e analisar sua resposta fotoeletroquímica. Os materiais na forma de pó foram preparados pelos métodos da precipitação e hidrotermal. Os filmes BV, F e BVF foram depositados, via espalhamento mecânico dos pós, em um substrato condutor transparente e comercial. Os resultados da difração de raios X mostram que os pós: F e BV têm os difratogramas para a fase hematita e estrutura monoclinica, respectivamente. Já BVF ambas as fases (hematita e  $\text{BiVO}_4$ ) estão presentes. A morfologia é de aglomerados com diferentes tamanhos de partícula. As medidas fotoeletroquímicas dos filmes com janela de potencial de -0,55 a 0,85 V com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dos filmes, mostraram densidades de corrente de 3,43 e  $15,17 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  em 1,23 V vs. RHE para FTO/BV e FTO/BVF, respectivamente. A composição  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  apresentou resposta 5 vezes superior, quando comparado aos materiais isolados. Com base nos resultados obtidos, a resposta fotoeletroquímica dos filmes analisados FTO/BV e FTO/BVF se aproximam de valores encontrados na literatura para a produção de gás hidrogênio. Se espera que este trabalho possa contribuir na continuidade de pesquisas futuras para a produção de hidrogênio.

**Palavras-chave:** hidrogênio; vanadato de bismuto; óxido de ferro; filmes.



MARTINS, Icoana Laís L. M. Películas basadas en  $\text{BiVO}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para la Producción de Hidrógeno. 2023. 67 f. Disertación (Maestría en Energía y Sustentabilidad) - Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz do Iguacu.

## RESUMEN

La preocupación por las emisiones de gases de efecto invernadero se debe principalmente al uso de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) para la conversión de energía. Entre los mecanismos existentes para generar energía, la luz solar ha atraído la atención para almacenar o producir energía, ya que ofrece una forma prometedora de reducir los gases contaminantes. La energía solar puede utilizarse para producir hidrógeno mediante un proceso fotoelectroquímico que utiliza la electrólisis para descomponer la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. Este sistema tiene el potencial de ser más eficiente al integrar los componentes de absorción de la luz y descomposición del agua en un único dispositivo. De este modo, los materiales semiconductores se han convertido en prometedores para su uso en células fotoelectroquímicas, entre los que destacan el vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) en fase cristalina monoclinica y el hierro en fase hematites ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) por su respuesta fotosensible, bajo coste de producción, estabilidad y disponibilidad en la naturaleza. El objetivo de esta investigación es obtener y caracterizar películas basadas en  $\text{BiVO}_4$  (BV),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (F) y  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (BVF) y analizar su respuesta fotoelectroquímica. Los materiales en polvo se prepararon por precipitación y métodos hidrotérmicos. Las películas de BV, F y BVF se depositaron mediante esparcimiento mecánico del polvo sobre un sustrato conductor comercial transparente. Los resultados de difracción de rayos X muestran que los polvos: F y BV presentan difractogramas para la fase hematites y estructura monoclinica, respectivamente. En cuanto a BVF, ambas fases (hematites y  $\text{BiVO}_4$ ) están presentes. La morfología es la de aglomerados con diferentes tamaños de partícula. Las medidas fotoelectroquímicas de las películas con una ventana de potencial de -0,55 a 0,85 V con una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de las películas mostraron densidades de corriente de 3,43 y  $15,17 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 1,23 V frente a RHE para FTO/BV y FTO/BVF, respectivamente. La composición  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mostró una respuesta 5 veces superior en comparación con los materiales aislados. En base a los resultados obtenidos, la respuesta fotoelectroquímica de las películas FTO/BV y FTO/BVF analizadas se aproxima a los valores encontrados en la literatura para la producción de hidrógeno gaseoso. Se espera que este trabajo pueda contribuir a la continuidad de futuras investigaciones en la producción de hidrógeno.

**Palabras clave:** hidrógeno; vanadato de bismuto; óxido de hierro; películas.

MARTINS, Icoana Laís L. M. BiVO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based Films for Hydrogen Production. 2023. 67 f. Dissertation (Master in Energy and Sustainability) - Federal University of Latin American Integration, Foz do Iguaçu.

### ABSTRACT

Concern about greenhouse gas emissions is mainly due to the use of fossil fuels (oil, natural gas and coal) for energy conversion. Among the existing mechanisms for generating energy, sunlight has attracted attention for energy storage or production, as it offers a promising way to reduce polluting gases. Solar energy can be used to produce hydrogen via a photoelectrochemical process that uses electrolysis to break down the water molecule into hydrogen and oxygen. This system has the potential to be more efficient by integrating the components of light absorption and water decomposition into a single device. In this way, semiconductor materials have become promising for use in photoelectrochemical cells, among which bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) in a monoclinic crystalline phase and iron in the hematite phase ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) have stood out for their light-sensitive response, low production cost, stability, and availability in nature. The aim of this research is to obtain and characterize films based on BiVO<sub>4</sub> (BV),  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) and BiVO<sub>4</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BVF) and analyze their photoelectrochemical response. The materials in powder form were prepared by precipitation and hydrothermal methods. The BV, F and BVF films were deposited via mechanical powder spreading on a transparent, commercial conductive substrate. The X-ray diffraction results show that powders: F and BV have diffractograms for the hematite phase and monoclinic structure, respectively. As for BVF, both phases (hematite and BiVO<sub>4</sub>) are present. The morphology is that of agglomerates with different particle sizes. The photoelectrochemical measurements of the films with a potential window of -0.55 to 0.85 V with a scanning speed of 50 mV.s<sup>-1</sup> of the films showed current densities of 3.43 e 15.17  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup> at 1.23 V vs. RHE for FTO/BV and FTO/BVF, respectively. The BiVO<sub>4</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition showed a 5 times higher response when compared to the isolated materials. Based on the results obtained, the photoelectrochemical response of the analyzed FTO/BV and FTO/BVF films is close to the values found in the literature to produce hydrogen gas. It is hoped that this work can contribute to the continuity of future research into hydrogen production.

**Keywords:** hydrogen; bismuth vanadate; iron oxide; films.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Possíveis Rotas de Obtenção e Aplicação do Hidrogênio	19
Figura 2-Processos de Produção do Hidrogênio cinza, azul e verde.	19
Figura 3-Caminhos para a produção de hidrogênio solar Princípio de funcionamento da eletrólise da água (H <sub>2</sub> O)	21
Figura 4-Diagrama de Bandas das Estruturas Cristalinas do BiVO <sub>4</sub> : Tetragonal e Monoclínica	24
Figura 5-Ilustração Esquemática do Processo de Formação das Partículas BiVO <sub>4</sub> com diferentes morfologias	25
Figura 6-Banda de Condução e Banda de Valência do BiVO <sub>4</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26
Figura 7-Ilustração Esquemática de preparação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33
Figura 8-Ilustração Esquemática de preparação do BiVO <sub>4</sub>	34
Figura 9-Ilustração Esquemática de preparação BiVO <sub>4</sub> /α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35
Figura 10-Ilustração Esquemática de preparação dos eletrodos de trabalho	36
Figura 11-Fotoâodos de (a) BiVO <sub>4</sub> ; (b) α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (c) BiVO <sub>4</sub> /α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recobertos com cola epóxi e tinta de prata	37
Figura 12- Configuração de medida eletroquímica	39
Figura 13-Difratograma de Raios X. (a) pó de BV e (b) filme de FTO/BV.	42
Figura 14-Difratograma de Raios X. a) amostra do pó de F; b) filme de FTO/F	43
Figura 15-Difratograma de Raios X. a) amostra do pó de BVF; b) filme de FTO/BVF	44
Figura 16-(a) Imagem do filme de BV com magnificação de 10000x; (b) Imagem do filme de F com magnificação de 10000x; (c) Imagem do filme de BVF com magnificação de 10000x	46
Figura 17-Voltamograma Cíclico para o Filme BV em solução de NaOH 1 mol.L <sup>-1</sup>	50
Figura 18-Voltamograma Cíclico para o Filme F em solução de NaOH 1 mol.L <sup>-1</sup>	51
Figura 19-Voltamograma Cíclico para o Filme BVF em solução de NaOH 1 mol.L <sup>-1</sup>	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes químicos utilizados para Preparação de Síntese .....	32
Tabela 2-Materiais e reagentes químicos para Preparação de Pasta base para a preparação dos filmes .....	32
Tabela 3- Abreviações para os Pós e Filmes obtidos a partir do $\text{BiVO}_4$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	41
Tabela 4- Valor Energético do BV .....	47
Tabela 5-Valor Energético do F .....	48
Tabela 6- Valor Energético do F .....	48
Tabela 7-Comparativo de Densidade de Corrente Filme .....	52

## LISTA DE GRÁFICO

<b>Gráfico 1-Matriz Energética Brasileira.....</b>	<b>16</b>
<b>Gráfico 2-Demanda de Hidrogênio até 2050.....</b>	<b>20</b>
<b>Gráfico 3- Gráfico boxplot com a média de tamanho de partículas de BV e F. ....</b>	<b>49</b>

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1- Semirreação de redução e oxidação da molécula de água.....</b>	<b>22</b>
---	-----------

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEN	Balanço Energético Nacional
BV	Vanadato de Bismuto ( $\text{BiVO}_4$ )
BVF	Vanadato de Bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) e Óxido de Ferro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )
CCUS	Do inglês, Carbon Capture, Utilization and Storage
COP26	26° Conferência das Nações Unidas
DRX	Difração de Raios X
$E_{\text{VB}}$	Energia da Banda de Valência
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ESH	Energia Solar em Hidrogênio
F	Óxido de Ferro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )
<i>FTO</i>	Do inglês, <i>Fluorine doped tin oxide</i>
GEE	Gases de Efeito Estufa
<i>ICSD</i>	Do inglês, <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>NHE</i>	Do Inglês, <i>Sodium Hydrogen Exchanger</i>
SHER	Sistema Híbrido de Energia Renovável
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
<i>IRENA</i>	Do Inglês, <i>International Renewable Energy Agency</i>
<i>PEC</i>	Do inglês, <i>Photoelectrochemical Cell</i>
SF	Solar Fotovoltaica
REO	Reação de Evolução do Oxigênio
SiCaMat	Síntese e Caracterização de Materiais
VC	Voltametria Cíclica

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA .....	12
1.2 JUSTIFICATIVA.....	13
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	16
2.1 MATRIZ ENERGÉTICA .....	16
2.2 HIDROGÊNIO.....	17
2.3 FOTOELETROQUÍMICA.....	21
2.4 VANADATO DE BISMUTO .....	23
2.5 ÓXIDO DE FERRO.....	27
3 OBJETIVOS.....	30
3.1 OBJETIVO GERAL.....	30
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
4 METODOLOGIA.....	31
4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	31
4.1.1 OBTENÇÃO DOS PÓS DE $Fe_2O_3$ .....	32
4.1.2 OBTENÇÃO DOS PÓS DE $BiVO_4$ .....	33
4.1.3 OBTENÇÃO DOS PÓS DE $BiVO_4/\alpha-Fe_2O_3$ .....	34
4.2 Preparação de Eletrodos de $BiVO_4$ e $Fe_2O_3$ .....	35
4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL .....	37
4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	37
4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	38
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	38
4.4.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	41
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	45
5.3 ANÁLISE FOTOELETROQUÍMICA.....	49
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	54
REFERÊNCIAS .....	55

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

As mudanças climáticas e seus efeitos têm interferido em como os países vêm discutindo formas de reduzir os gases de efeito estufa (GEE), que são emitidos pela queima, especialmente, de combustíveis fósseis (GALBIATTI-SILVEIRA, 2017). Em 2021, durante a 26ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP26), os países reafirmaram seu compromisso para alcançar os objetivos climáticos e acelerar a transição para fontes de energia de baixa emissão, diminuindo o uso dos combustíveis fósseis (DUARTE, 2022).

Durante a COP26, o Brasil se comprometeu em reduzir 50% das emissões de gases de efeito estufa até 2030 (LIMA, 2021). Porém, para que isso ocorra é necessária uma transformação na matriz energética brasileira, pois ela é composta principalmente por petróleo e seus derivados os quais correspondem a 33,1%, o gás natural a 11,8%, o carvão mineral a 4,9%, a energia nuclear à 1,3%. E outras fontes não renováveis de energia que também fazem parte desta matriz energética correspondem apenas a 0,6% (MME e EPE, 2021, p. 16).

O Brasil tem potencial para a expansão de fontes renováveis, pois o governo desde o início dos anos 2000, vem incentivando a participação de novas fontes de energia, por meio de políticas públicas para assegurar o fornecimento de energia, em circunstâncias de problemas climáticos e conflitos políticos mundiais (PEYERL *et al.*, 2022). Para a implementação de um sistema energético baseado em energia renovável, é necessário que o país tenha recursos capazes de promover a geração de energia, a partir de fontes como, a solar, eólica e hídrica (REUB *et al.*, 2019).

A utilização de fontes alternativas para a geração de energia tem recebido cada vez mais atenção devido à sua capacidade de emitir quantidades reduzidas, ou até mesmo insignificantes, de gases de efeito estufa. Isso resulta em uma significativa redução do impacto ambiental. Dentro desse conjunto de alternativas, a energia solar se destaca como uma solução de destaque, devido ao potencial energético do país.

Além do mais, a luz solar pode ser combinada com outros sistemas de geração ou armazenamento de energia, um combustível que se tem chamado a atenção é o hidrogênio verde, que pode ser produzido a partir de fontes como solar, eólica e hidráulica.



Entretanto, o custo de fabricação deste combustível ainda é elevado, o hidrogênio verde que é produzido a partir da eletrólise da água tem custo de produção que varia de \$3 a \$8 dólares por quilograma, quando comparado com o hidrogênio cinza que é produzido a partir do gás natural tem custo de produção entre \$0,5 a \$1,7 dólares por quilograma (IEA, 2021).

Para que o hidrogênio verde se torne escalonável de forma industrial é necessário encontrar processos de obtenção de baixo custo, assim como o desenvolvimento de tecnologias a partir de novos materiais que promovam sua geração de forma mais eficiente.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Em virtude do Brasil, estar localizado na região intertropical que predomina o calor abundante na maioria das regiões ao longo do ano, tem potencial de utilização de energia solar, como fonte renovável para a geração de energia, por ser considerada uma fonte alternativa e sustentável (FERREIRA *et al.*, 2018). Devido, ao potencial energético do sol, tem-se estudado tecnologias capazes de converter a luz solar em energia química, e consequentemente em energia elétrica (PALHARES, 2016).

Outra variável relevante para a utilização desta fonte de energia renovável é a redução dos custos de implementação da energia solar nos últimos anos, o que tem incentivado a ampliação de usina solares para geração de energia. Adicionalmente, estudos do setor apontam que a capacidade instalada de sistemas fotovoltaicos crescerá nos próximos anos, e com isso, tecnologias para armazenamento de energia, são necessários para diminuir a interrupção temporária de energia e para manter a estabilidade da rede elétrica (JIA, 2016).

Uma solução para este desafio, é a combinação de sistemas híbridos de energia renovável (SHER). Neste sentido, um sistema que tem sido considerado promissor é o acoplamento da energia solar com a eletrólise da água, para produção de hidrogênio ( $H_2$ ), ou seja, a energia que sobra em usina solares pode ser aproveitada para a geração de  $H_2$ , contribuindo na estabilidade das redes de distribuição de energia (GUTIEÉRREZ-MARTÍN, AMODIO e PAGANO, 2020).

O gás hidrogênio tem sido considerado, já alguns anos, como combustível “inesgotável e não poluente” e pode ser produzido a partir de diversos processos, entre os quais, o uso das células fotoeletroquímicas (PEC; sigla em inglês, para photoelectrochemical cell) que utiliza a energia solar para geração desse gás (INNOCENTE, 2017). Nas PEC a incidência solar absorvida é convertida em portadores de

carga e com a diferença de potencial aplicada os elétrons foto-gerados são direcionados do ânodo para o cátodo, possibilitando a quebra da molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), pois os elétrons que chegam ao cátodo reagem com prótons ( $\text{H}^+$ ), formando o gás  $\text{H}_2$  e as vacâncias no ânodo oxida a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  produzindo o gás  $\text{O}_2$  (GUAGLIANONI, 2019).

Em 1972, os pesquisadores Fujishima e Honda realizaram pela primeira vez um estudo de obtenção de  $\text{H}_2$  pelo PEC. Neste estudo, se utilizou o semicondutor dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) para a decomposição da água em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , aplicando uma diferença de potencial de 1,23 eV, esta diferença equivale à energia da radiação com comprimento de onda de 1.000 nm (FUJISHIMA e HONDA, 1972). Ao longo dos anos alguns materiais semicondutores têm se tornado promissores para serem utilizados nas células fotoeletroquímicas, como por exemplo o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) (LATHA, PRAKASH e KARUTHAPANDIAN, 2017), óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) (SHIDE, *et al.*, 2010), vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) (LIU *et al.*, 2017), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (BUSTI, PARRA e GÓES, 2021).

Dentre os materiais em estudo, o  $\text{BiVO}_4$  por ser quimicamente estável em solução aquosa sob irradiação de luz visível e não apresentar toxicidade quando exposto ao ambiente (LIU *et al.*, 2017). O  $\text{BiVO}_4$  de scheelita monoclinico, com banda proibida de 2,4 eV, é um importante fotocalisador responsivo a luz visível e tem sido utilizado na evolução fotocatalítica do  $\text{O}_2$  e na degradação de poluentes (GAO *et al.*, 2014). A preparação do  $\text{BiVO}_4$  em fase cristalina monoclinica é uma estratégia importante para melhorar suas propriedades fotoeletroquímicas, pois melhora sua estrutura eletrônica para a geração e separação eficiente de cargas (elétrons e lacunas) quando exposto à luz, com resposta fotoeletroquímica mais rápida e eficiente (SAXENA *et al.*, 2021). Contudo, estudos demonstram que a eficiência do  $\text{BiVO}_4$ , pode melhorar por meio de dopagem ou heterojunções para modular sua atividade fotocatalítica (CORRÊA, 2022).

Um material que pode ser utilizado como dopante para o  $\text{BiVO}_4$  é o óxido de ferro em fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), por ser um elemento abundante na natureza, consequentemente ter baixo custo de obtenção, além de sua facilidade de produção (CAI, ZHOU e MA, 2015) e resposta fotoeletroquímica (BUSTI, PARRA e GÓES, 2021). Um estudo relatou que compósitos (heterojunções) entre esses materiais contribuem para a decomposição da molécula de água, pois o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  por estar na superfície do  $\text{BiVO}_4$  o que contribui para a oxidação da água (HO-KIMURA e LUO, 2021).

Frente às dificuldades enfrentadas pelos métodos convencionais de produção de  $\text{H}_2$ , estão sendo explorados abordagens alternativas que possibilitem a geração eficiente dessa molécula, ao mesmo tempo em que atendam aos critérios de custo operacional reduzido e impacto ambiental mínimo. Entre essas alternativas, as células

fotoeletroquímicas se apresentam como uma solução promissora do ponto de vista econômico. Essas células operam de maneira simplificada, envolvendo a absorção da luz solar por um semicondutor para a produção de moléculas de H<sub>2</sub>.

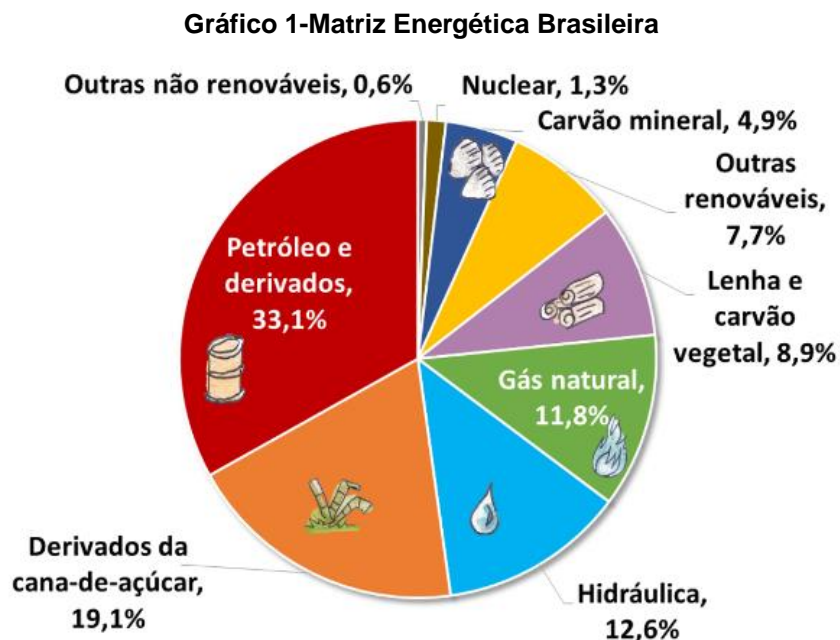
### 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada em seis seções: a Seção 1 apresenta a introdução, a descrição do problema, a justificativa e a estrutura da dissertação; na Seção 2, tem-se a fundamentação teórica, que versa sobre matriz energética, hidrogênio, fotoeletroquímica, vanadato de bismuto e óxido de ferro; Na Seção 3, é descrito os objetivos almejados neste trabalho; na Seção 4 foi descrito a metodologia, os procedimentos, obtenção dos pós do BiVO<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e BiVO<sub>4</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a preparação dos eletrodos, caracterização morfológica dos materiais e a caracterização eletroquímica; Na Seção 5, encontra-se os resultados e discussões com relação a difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise fotoeletroquímica. Na Seção 6, apresenta-se as considerações finais.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 MATRIZ ENERGÉTICA

A definição de matriz energética está vinculada ao conjunto de fontes disponíveis em um país para gerar eletricidade para todos os setores, residenciais, comerciais, industriais agrícolas, entre outros. A matriz energética brasileira é composta em sua maior parte por combustíveis fósseis, como demonstrado no Gráfico 1, o petróleo e derivados são os componentes em maior representação com 33,1% (EPE, 2021).



Fonte: BEN, 2021

Os principais gases emitidos na queima de combustíveis fósseis são: dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o metano ( $\text{CH}_4$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). As emissões globais de  $\text{CO}_2$  relacionadas à energia cresceram em 2021, com um aumento de 6% em relação ao ano de 2020, passando de 34,2 para 36,3 Gt (Gigatoneladas) (IEA, 2021). Em 2005, o Brasil emitiu 2.133 milhões de toneladas gases de efeito estufa equivalentes de  $\text{CO}_2$ , volume que reduziu para 1.368 milhões, após 10 anos. No entanto, a meta estabelecida até 2030, pelo Acordo de Paris é a redução para 1.208 milhões de toneladas equivalentes de  $\text{CO}_2$  (IPEA, 2019).

O Brasil planeja diminuir os gases de efeito estufa, realizando uma transformação em sua matriz energética, favorecendo o uso de fontes de baixo carbono, assim como a eletrificação em processos de conversão de energia (DUARTE, 2022). Outra mudança que pode implicar nesta transformação é a alteração na base tecnológica, como motores a combustão e a digitalização de processos, controles e serviços (MME e EPE, 2020).

Um combustível que tem sido considerada para contribuir na descarbonização da matriz energética brasileira é o gás Hidrogênio, por conta da diversidade em aplicação e contribuir em alguns desafios energéticos, como: reduzir as emissões de setores como indústria e transporte, armazenamento para renováveis, conversão em eletricidade ou outros produtos de interesse comercial. Ademais, o Brasil incluiu o gás hidrogênio em seu plano de ciência, tecnologia e inovação, incentivando pesquisas e desenvolvimento tecnológico, para que este vetor energético possa contribuir na diversificação da matriz energética, garantindo segurança e eficiência energética (MME e EPE, 2020)

## 2.2 HIDROGÊNIO

O hidrogênio é um elemento químico, sendo o mais simples e abundante de todos. Possui um próton e um elétron em sua configuração mais comum e está presente na composição de outros compostos como por exemplo, petróleo, carvão, água, entre outros (OLIVEIRA *et al.*, 2011). Este elemento é considerado um vetor energético, pois precisa ser produzido a partir de outros matérias por meio de diferentes tecnologias (ENEL, 2022).

Considerado como combustível promissor, o gás hidrogênio quando utilizado em reações químicas, especialmente em células a combustível, pode produzir energia elétrica. As reações químicas ocorridas nesses sistemas emitem unicamente água (H<sub>2</sub>O), tornando-o uma opção para reduzir a poluição do ar e mitigar as mudanças climáticas (CGEE, 2010). Outra forma de se utilizar hidrogênio é a partir da sua combustão a qual não produz dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o principal gás causador do efeito estufa.

O principal processo de produção de hidrogênio é via reforma a vapor a partir do gás natural, por ser considerado a rota mais econômica, no entanto é um processo que emite gases de efeito estufa (MME e EPE, 2020). A reforma a vapor é um processo contínuo de reação catalítica entre o gás natural e o vapor de água, resultando na formação de hidrogênio (H<sub>2</sub>), além de produzir monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

e, de maneira indesejável, carbono na forma de fuligem. Esse processo pode ser descrito por meio das reações químicas catalisadas nas equações 1 e 2 (MME e EPE, 2022):



Outra forma de obtenção do hidrogênio é a partir da separação termoquímica, por permitir em seu processo a captura do CO<sub>2</sub>. Nesta rota, a decomposição do metano (CH<sub>4</sub>) ocorre por meio da pirólise em altas temperaturas (Acima de 1.000°C), resultando como produto o H<sub>2</sub> e o carbono sólido (C). A principal reação da pirólise está de acordo com a equação 3 (FULCHERI, 2022):

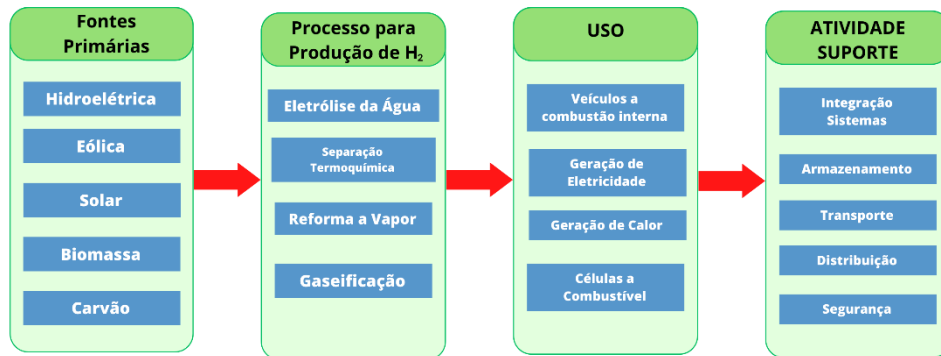


O processo de geração de hidrogênio via eletrólise da água consiste na decomposição das moléculas de água (H<sub>2</sub>O) em moléculas de oxigênio (O<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) por meio de uma reação de oxirredução ocasionada pela passagem de corrente elétrica no sistema. As reações de redução e oxidação são apresentadas nas equações 4 e 5, e a equação global é apresentada na equação 6 (BORGES, 2022) :



A Figura 1, demonstra as possíveis rotas de obtenção e aplicação do hidrogênio, pois é necessária uma fonte primária de energia, para que o hidrogênio possa ser produzido via processo de reforma a vapor, eletrólise da água, gaseificação, entre outros. Assim como, seu uso que vai desde veículos a combustão a geração de eletricidade. O hidrogênio produzido nestes processos pode ser aplicado em veículos a combustão, geração de energia e células a combustível (CGEE, 2010).

**Figura 1-Possíveis Rotas de Obtenção e Aplicação do Hidrogênio**



Fonte: Autoria própria , 2023.

Os processos de produção são classificados por cores, Figura 2, que, resumidamente, mostram como o hidrogênio é produzido em termos de matéria-prima e tecnologia de conversão. É importante garantir a produção do hidrogênio de baixo teor de carbono, isto é, fundamental para alcançar os objetivos de sustentabilidade e combater as mudanças climáticas de forma eficaz. Atualmente, as opções de fornecimento de hidrogênio são: hidrogênio com base em combustíveis fósseis (hidrogênio cinza), produção de hidrogênio com base em combustíveis fósseis combinada com captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS; sigla em inglês, para Carbon Capture, Utilization and Storage) (hidrogênio azul) e o hidrogênio de fontes renováveis (hidrogênio verde) (IRENA, 2019).

**Figura 2-Processos de Produção do Hidrogênio cinza, azul e verde.**

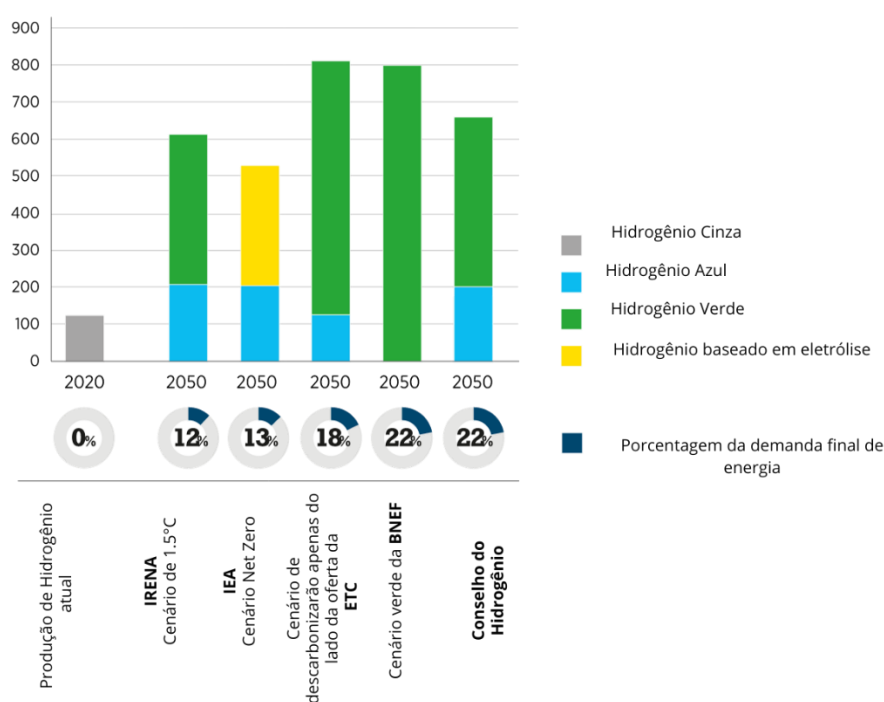
	<b>HIDROGÊNIO CINZA</b>	<b>HIDROGÊNIO AZUL</b>	<b>HIDROGÊNIO VERDE</b>
<b>Obtenção</b>	Gás natural e gaseificação de carvão	Gás natural e gaseificação de carvão, com captura parcial do CO <sub>2</sub>	Solar e Eólica
<b>Utilização</b>	Atualmente é principal mecanismo de produção de hidrogênio	Substituição do hidrogênio cinza. Captura parcial do CO <sub>2</sub> reduz de 80-90% da poluição	Pode ser usado para a descarbonização

Fonte: Autoria própria , 2023.

Espera-se que o hidrogênio verde tenha um crescimento significativo nos próximos anos, impulsionado por sua produção via eletrólise da água, a partir de fontes de energia renovável, como a solar e a eólica, conforme demonstra a Gráfico 2, visto que este processo pode contribuir para o sistema elétrico e complementar a eletrificação do setor (SANTOS e OHARA, 2021).

**Gráfico 2-Demanda de Hidrogênio até 2050**

Produção de Hidrogênio (Milhões de Toneladas)



Fonte: Adaptado do IRENA, 2022.

A energia solar fotovoltaica (PV; sigla em inglês, para fotovoltaic) representa uma das fontes renováveis mais baratas, por esse motivo, é considerada como a principal fonte para a produção de hidrogênio verde. Embora existam outros métodos de produção de hidrogênio solar, como as reações fotocatalíticas e a fotoeletroquímica (KHAN, AL-SHANKITI e ZIANI, 2021).

Nas células fotoeletroquímicas (PEC), o hidrogênio é produzido a partir da água usando a luz solar e eletrodos que possam converter a luz solar em energia química, a partir da transferência de íons, produzindo uma carga elétrica que irá promover a reação de decomposição da água ( $H_2O$ ) em hidrogênio ( $H_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ) (SOUZA, 2005).

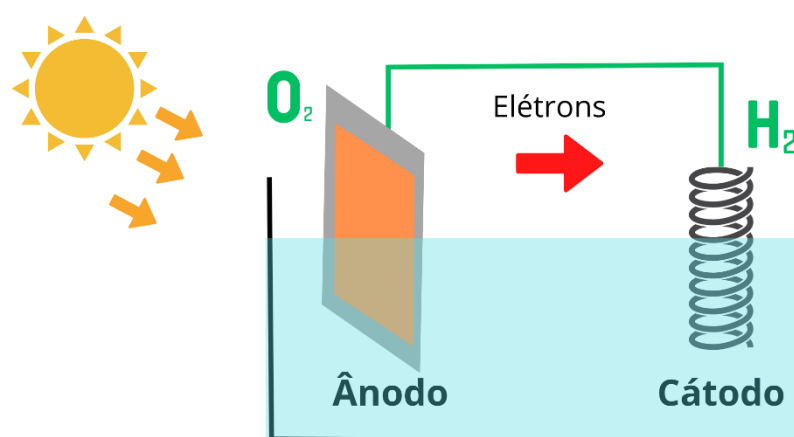


## 2.3 FOTOELETROQUÍMICA

As PEC combinam o efeito fotovoltaico e a eletrólise, em um único dispositivo, combinando-os de maneira direta. No entanto, diferentemente das células solares fotovoltaicas, neste sistema a luz é absorvida por um fotoeletrodo que gera portadores de carga (elétrons e buracos) que são separados por um potencial formado em uma junção com um eletrólito ocorrendo a decomposição da água (REUB *et al.*, 2019).

A Figura 3, ilustra o caminho para a produção de hidrogênio solar via processo fotoeletroquímico, neste sistema o fotoeletrodo é formado por um fotoânodo e um fotocátodo. Os transportadores de carga (buracos) movem-se em direção à superfície do fotoeletrodo quando este é exposto à luz, participando assim na reação de produção de oxigênio ( $O_2$ ) por meio da oxidação da água. Ao mesmo tempo, os elétrons gerados pela luz se deslocam em direção ao substrato semiconductor, fluindo em direção ao eletrodo metálico e reduzindo os íons  $H^+$ . A separação eficiente dessas cargas geradas pela luz ocorre devido ao campo elétrico formado na região de cargas espaciais na superfície do eletrodo, que é estabelecida pelo alinhamento energético do nível de Fermi do semiconductor e o potencial eletroquímico da solução (ALMEIDA, 2016).

**Figura 3-Caminhos para a produção de hidrogênio solar Princípio de funcionamento da eletrólise da água ( $H_2O$ )**



Fonte: Autoria própria , 2023.

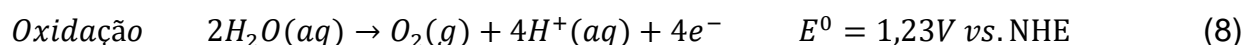
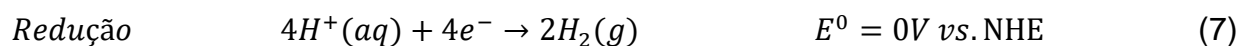
O estudo de obtenção de  $H_2$  pelo processo fotoeletroquímico da água foi realizado pela primeira vez experimentalmente em 1972 por Fujishima e Honda. Na época, os pesquisadores buscavam decompor a água em  $H_2$  e  $O_2$ , por meio da luz solar, utilizando o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) como eletrodo e aplicando um diferencial de potencial de 1,23 V

(FUJISHIMA e HONDA, 1972).

O princípio de funcionamento da célula eletroquímica está associado ao comportamento entre o eletrodo e o eletrólito. O sistema de eletrodos é composto por um eletrodo fotoativo de trabalho de semicondutor (tipo “p” ou “n”) e um contra eletrodo (por exemplo platina) (ARAUJO, 2015). O eletrólito aquoso é uma solução que consiste em água com a adição de sal dissolvido, com o propósito de aumentar a concentração de íons  $H^+$  e  $OH^-$  (INNOCENTE, 2017).

Para que a decomposição da molécula ocorra é necessário a aplicação de uma energia de  $238 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e um potencial de  $1,23 \text{ V}$  em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE, do inglês *normal hydrogen electrode*). Na reação, a incidência solar absorvida pelo semicondutor, faz com que os elétrons da camada de valência migrem para a banda de condução do semicondutor gerando pares de elétrons, de modo que o potencial ali gerado seja capaz de oxidar/reduzir a água, como se observa nas Equações 7 e 8 (CAMPOS, 2019), apresentadas no Quadro 1:

**Quadro 1- Semirreação de redução e oxidação da molécula de água**



Fonte: CAMPOS, 2019.

Quando um semicondutor absorve fótons, ocorre a excitação dos elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB). Posteriormente, os elétrons migram para a superfície do fotoeletrodo, resultando em buracos, e são injetados no eletrólito por meio do co-catalisador, desencadeando a geração de hidrogênio e oxigênio, respectivamente (TAMIRAT *et al.*, 2016).

Ao mergulhar o eletrodo em uma solução eletrolítica, ocorre um desequilíbrio de cargas em sua interface. Para que as cargas estejam em equilíbrio deve ocorrer a transferência de carga da superfície do eletrodo para o eletrólito (FERNANDES, 2014). O fotoânodo, sendo um semicondutor do tipo n, gera elétrons que participam da reação de oxidação da água na interface eletrodo/eletrólito, enquanto o fotocátodo, sendo um semicondutor do tipo p, produz elétrons que são usados na reação de redução para a produção de hidrogênio (SENA, 2020).

Segundo Luan e Zhang (2019), o desenvolvimento de materiais de fotoânodo altamente eficientes é crucial para otimizar a eficiência da transformação de energia solar em hidrogênio (ESH). Um fotoânodo ideal deve atender a vários requisitos, tais como:

- Uma posição na banda de valência ( $E_{BV}$ ) favorável, capaz de conduzir a reação de evolução do oxigênio (REO) com base na termodinâmica ;
- Energia de *bandgap* capaz de absorver uma maior parte da radiação solar e assim ter uma alta eficiência de conversão de luz solar em  $H_2$ ;
- A transferência e separação eficazes de portadores de carga fotoinduzidos para suprimir a recombinação de cargas;
- Alta estabilidade química em eletrólitos corrosivos para prolongar a vida útil operacional.

Os óxidos metálicos à base de semicondutores são os mais estudados e aplicados em materiais de fotoânodos (GUTIERRES, 2019) para a oxidação da água. Dentre eles, os semicondutores como o vanadato de bismuto ( $BiVO_4$ ) e o óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) têm se tornado promissores para a fabricação de eletrodos fotoanódicos, por ter intervalos de energia de banda de 2,4-2,9 e 1,9-2,2 eV, respectivamente (NAJAF *et al.*, 2020). Nesses intervalos de energia é possível se absorver a parte visível da luz solar, o que é desejável para a decomposição de água por via PE (VERMA *et al.*, 2017).

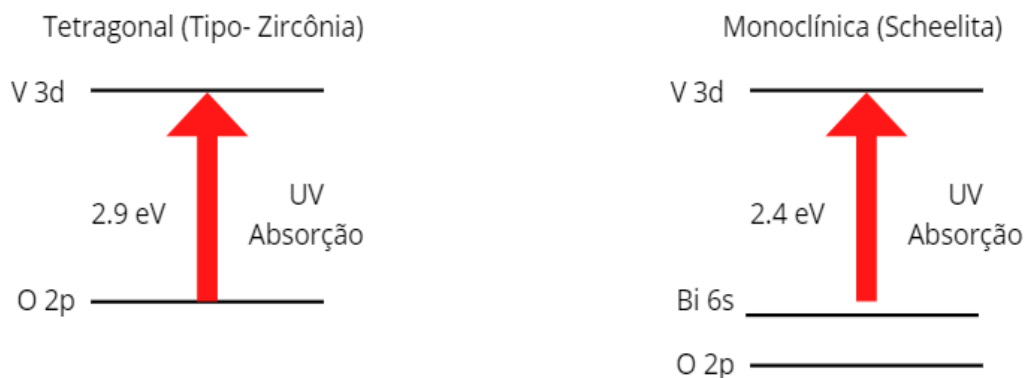
## 2.4 VANADATO DE BISMUTO

Para que um semicondutor seja considerado um fotoeletrodo deve-se observar algumas propriedades, como por exemplo realizar a separação de cargas, além de se ter uma boa absorção da luz visível (*band gap* 2,4- 2,9 eV) (OLIVEIRA, 2018). O vanadato de bismuto ( $BiVO_4$ ) apresenta propriedades tais como ferroelasticidade, condutividade iônica e atividade catalítica (ARAUJO, 2015). O  $BiVO_4$  com tais propriedades podem ser aplicado em sensores de gás, eletrólitos, materiais para fabricação de dispositivos de armazenamento de energia, fotocatalisadores e produção de hidrogênio e oxigênio a partir da decomposição da água (GUIMARÃES, 2020).

O uso do  $BiVO_4$  como fotocatalisador foi reportado a primeira vez em 1998 por Kudo que observou o desprendimento do  $O_2$  gasoso em uma solução aquosa de íons de prata, sob a irradiação da luz solar (KUDO *et al.*, 1998). Além disso, as propriedades fotocatalíticas estão relacionadas ao tipo de estrutura cristalina do  $BiVO_4$ , podendo ser a monoclinica ou tetragonal (OLIVEIRA, 2018).

A Figura 4, correlaciona o tipo de estrutura (monoclínica e tetragonal) e os níveis de energia com *band gap* de 2,4 a 2,9 eV e sua capacidade de absorção de energia a partir do espectro solar. Na estrutura monoclínica o  $\text{BiVO}_4$ , quando absorver a energia proveniente da luz visível, realiza a transição de um elétron da banda de valência (6s do íon  $\text{Bi}^{3+}$ ) para a banda de condução (orbital 3d vazio do vanádio), e essa proximidade dos níveis de energia permite que ocorra uma transição entre o elétron do íon  $\text{Bi}^{3+}$  o orbital do Vanádio (SILVA, 2012). Enquanto a estrutura tetragonal tem valor de *band gap* próximo a 2,9 eV, a transferência de carga ocorre na transição dos orbitais 2p do oxigênio (O) para os 3d do vanádio (V), ou seja, quando a luz incide sobre o material, essa energia é suficiente para "promover" elétrons da banda de valência para a banda de condução (PARK, MCDONALD e CHOI, 2013). Dessa forma, a estrutura monoclínica apresenta uma maior eficiência na absorção do espectro solar, contribuindo para a geração do gás hidrogênio.

**Figura 4-Diagrama de Bandas das Estruturas Cristalinas do  $\text{BiVO}_4$ : Tetragonal e Monoclínica**



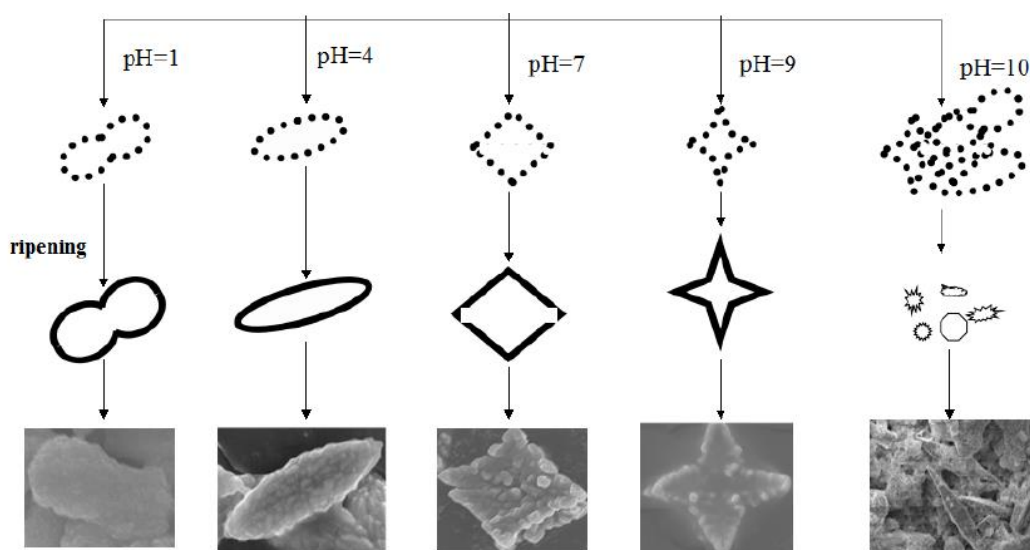
Fonte: Adaptado de Park, McDonald e Choi, 2023.

Para aprimorar o desempenho do  $\text{BiVO}_4$  para produção de hidrogênio, os pesquisadores têm desenvolvido diversas estratégias, como dopagem por elementos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (XIA *et al.*, 2017),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (OLIVEIRA, 2018)), modificações de superfície, formação de heterojunções e otimização das condições experimentais (GUTKOWSKI, PEETERS e SCHUHMANN, 2016), sendo tais estratégias fortemente dependentes do tipo rota de síntese. Essas abordagens visam melhorar a transferência de carga, reduzir a recombinação de elétrons e lacunas, e aumentar a absorção de luz visível (PIÑAS, 2020).

A estrutura monoclínica do  $\text{BiVO}_4$  pode ser obtida por diversos métodos, como o método de decomposição orgânica (SAYAMA *et al.*, 2003), reação de estado sólido (GOTIC *et al.*, 2005), método de síntese de combustão (JIANG *et al.*, 2008) e processo hidrotermal (LOPES *et al.*, 2015). Lu *et al.* (2015), analisaram o efeito do pH na síntese pelo

método hidrotermal de obtenção do  $\text{BiVO}_4$ . A Figura 5, apresenta a observação dos autores sobre o valor do pH que influencia a morfologia do material e, conseqüentemente, sua resposta fotocatalítica. Basicamente, ao aumentar o pH, a superfície do fotocatalisador torna-se positivamente carregada e adsorve mais moléculas catiônicas (LU *et al.*, 2015).

**Figura 5-Ilustração Esquemática do Processo de Formação das Partículas  $\text{BiVO}_4$  com diferentes morfologias**



Fonte: LU *et al.*, 2015

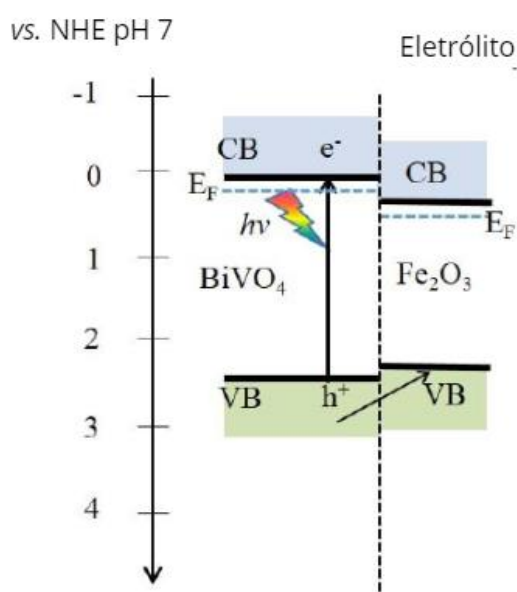
Em linhas gerais, a combinação do  $\text{BiVO}_4$  com outro semicondutor tem demonstrado uma maior atividade fotocatalítica em comparação ao  $\text{BiVO}_4$  puro, destacando o efeito sinérgico proporcionado pelas heterojunções (OLIVEIRA, 2018), sendo recomendado a dopagem do semicondutor com óxidos ou íons metálicos (RIBEIRO, 2016, p. 33), como por exemplo,  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$  (YE, 2015) e  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (BAI *et al.*, 2018).

De acordo com o estudo realizado por Ye (2015) por meio do teste fotoeletroquímico, a densidade de corrente obtida para geração de hidrogênio, com  $\text{BiOI}/\text{BiVO}_4$  (oxiodeto de bismuto/vanadato de bismuto) obteve uma densidade de corrente 3 vezes maior, quando comparada com o  $\text{BiVO}_4$  puro, isto é, saiu de 1,23 para 3,27  $\text{mA cm}^{-2}$ . A junção destes materiais contribuiu para a melhora das propriedades fotocatalíticas do  $\text{BiVO}_4$ , elevando sua eficiência no processo fotoeletroquímico.

No estudo conduzido por Xia e colaboradores (2017), a estrutura composta de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , foi preparada com o objetivo de explorar a transferência de carga e melhorar a absorção de luz visível. A Figura 6 mostra que a banda de valência do  $\text{BiVO}_4$

encontra-se ligeiramente abaixo da banda de valência do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , favorecendo, assim, a transferência de cargas entre os dois materiais. Além disso, é observado que o nível de Fermi do  $\text{BiVO}_4$  é superior ao do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o que contribui para a transferência de elétrons e possibilita um equilíbrio termodinâmico no sistema. Essa combinação de propriedades sugere que a estrutura composta pode ser mais eficiente em processos fotoeletroquímico.

**Figura 6-Banda de Condução e Banda de Valência do  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**



Fonte: Adaptado de Xia *et al.*, 2017

O trabalho desenvolvido por Li *et al.* (2020) abordou uma estratégia promissora para aprimorar as propriedades fotocatalíticas do  $\text{BiVO}_4$  na produção de hidrogênio, por meio da formação de uma heterojunção com o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em formato *core-shell* de forma mais eficiente. Os autores em seu estudo tinham como objetivo obter a geração do gás hidrogênio a partir da heterojunção do  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  analisando sua produção em quantidade molar e a quantidade de energia necessária para a geração do gás, obtendo como resultado a quantidade de  $139 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  de hidrogênio, ao dopar o  $\text{BiVO}_4$  com 10% (m/m) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Os autores relatam que essa nova rota para a produção de  $\text{H}_2$  proporcionou uma economia na produção desta molécula, a partir da visão aprofundada da estrutura da banda de energia das heterojunções, com menor consumo de energia, não sendo abordado a densidade de corrente obtida a partir desta estrutura.

Portanto, é possível inferir que o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se destaca como um material promissor para ser combinado com o  $\text{BiVO}_4$  em uma heterojunção, potencializando assim

sua capacidade fotocatalítica na produção de hidrogênio. Essa abordagem pode abrir novas perspectivas para a criação de tecnologias mais eficientes e sustentáveis para a geração de energia limpa por meio da conversão da luz solar em combustível renovável como o hidrogênio, por exemplo (LI *et al.*, 2020).

## 2.5 ÓXIDO DE FERRO

Entre os materiais semicondutores investigados para a decomposição da água via PEC, a fase hematita do ferro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) tem sido estudada como um material promissor para a geração de gás hidrogênio, devido ao seu baixo custo de obtenção, estabilidade e abundância na natureza (GOTO, 2016). Essas características tornam o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  uma alternativa propícia para a produção de hidrogênio a partir da PEC, oferecendo uma abordagem econômica e sustentável para a geração de combustíveis.

A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é um material semicondutor do tipo n e é considerada um fotoânodo favorável para o processo PEC, possui um *band gap* de aproximadamente 1,9-2,2 eV, o que a torna capaz de absorver uma parte significativa do espectro solar (BUSTI, PARRA e GÓES, 2021). Devido a essa característica, a hematita tem a capacidade de utilizar a luz solar, absorvendo uma faixa específica de comprimentos de onda entre 650 e 590 nm. Essa propriedade possibilita que a hematita absorva cerca de 40% da luz solar disponível nessa faixa de comprimentos de onda, o que é fundamental para impulsionar o processo via PEC (SANTOS, 2023).

As propriedades optoeletrônicas da hematita devem ser compreendidas para otimizar seu desempenho como material de conversão de energia solar sol. O espectro de absorção da hematita resulta de três transições eletrônicas (TAMIRAT *et al.*, 2016) :

- (i) transições de campo ligante (d-d);
- (ii) (ii) transferência de carga ligante para o metal ( $\text{O-Fe}^{3+}$ ) ou metal-metal ( $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ );
- (iii) (iii) excitação dos pares resultante da excitação de dois cátions  $\text{Fe}^{3+}$  que ocupam sítios adjacentes.

Ainda que a hematita tenha a capacidade de absorver o espectro da luz, sua baixa condutividade elétrica tem sido um desafio para a produção eficiente de gás hidrogênio por meio de aplicações fotoeletroquímicas (BARAÚNA, 2019). Sua condutividade tem sido relatada como sendo de baixa magnitude, em torno de  $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$

$^1\text{s}^{-1}$ , o que prejudica o transporte eficiente de elétrons. Além disso, a cinética de reação no material é lenta, o que limita a velocidade de resposta em processos fotoeletroquímico (RAHMAN e JOO, 2012). Essas características representam obstáculos a serem superados na busca por melhorias na eficiência da hematita como fotoânodo e evidenciam a necessidade contínua de pesquisas e desenvolvimento de estratégias para otimizar seu desempenho em aplicações de produção de hidrogênio via PEC.

Bai *et al.* (2018) demonstram que a heterojunção do  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  alcança uma densidade de corrente significativamente maior, atingindo  $1,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , em comparação com o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro, que apresenta uma densidade de corrente de  $0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Essa notável diferença de desempenho destaca a eficiência aprimorada que é proporcionada pela combinação dos materiais em uma heterojunção. Esses resultados reforçam o potencial promissor do  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  como material para a produção de corrente elétrica através de processos fotoeletroquímico.

O estudo realizado por Rahman *et al.* (2020) apresentou resultados significativos na utilização da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) como fotoânodo para a decomposição de água via PEC. A pesquisa explorou diferentes concentrações de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para analisar o desempenho da resposta eletroquímica e suas propriedades semicondutoras. Os resultados revelaram que a presença de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na solução tem um impacto significativo na eficiência da reação. Para a solução de  $0,2 \text{ M}$ , foi observada uma densidade de corrente de  $700 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , enquanto para o precursor de  $0,3 \text{ M}$ , o resultado foi de  $215 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Surpreendentemente, a concentração mais baixa de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mostrou-se mais efetiva na geração de corrente elétrica. Essa descoberta ressalta a importância do controle da concentração do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para otimizar a eficiência da reação fotoeletroquímica e destaca a relevância de ajustar a formulação do fotoânodo para melhorar a performance em processos de decomposição da água via PEC.

De acordo com a pesquisa realizada por Sánchez-Albores, Reyes-Vallejo e Ríos-Valdovinos (2023), que tinha como objetivo a análise de nanoestruturas do  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para a decomposição da água via PEC, a qual revelou uma densidade de corrente de  $350 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a um potencial de  $1,23 \text{ V}$  para a produção de hidrogênio. Esses resultados destacam a eficiência do sistema na utilização da luz solar para desencadear a reação de decomposição da água via PEC.

As heterojunções têm um papel crucial na melhoria da separação de elétrons e lacunas gerados durante a absorção da luz solar. A interação entre os materiais permite uma transferência mais eficiente de carga, reduzindo a recombinação de pares elétron-buraco e contribuindo para o aumento da eficiência do processo fotoeletroquímico.



Essas descobertas reforçam o potencial promissor do  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como fotoânodo para a produção de hidrogênio via PEC e ressaltam a importância contínua de investigar e aprimorar as propriedades de heterojunções em nanomateriais para o avanço da tecnologia de geração de energia limpa e sustentável.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Obter filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para produção de gás hidrogênio a partir de suas propriedades fotoeletroquímicas.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho visam a análise individual de cada eletrodo e posteriormente dopagem do  $\text{BiVO}_4$  com 10% (m/m) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , para isto será necessário:

- i. Obter filmes à base de vanadato de bismuto em fase monoclinica e óxido de ferro na fase hematita;
- ii. Caracterizar estrutural e morfologicamente os filmes sintetizados à base de vanadato de bismuto e óxido de ferro, por técnica de difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura;
- iii. Analisar por técnicas eletroquímicas a resposta dos filmes quando submetidos à luz visível para avaliar a densidade de corrente gerada a partir de um potencial aplicado;

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo, estão descritos os procedimentos metodológicos utilizados no decorrer do trabalho, como: os materiais utilizados para a preparação da síntese dos materiais, preparação dos eletrodos, a caracterização morfológica e caracterização eletroquímica.

Para a realização da síntese do  $\text{BiVO}_4$  em fase monoclinica,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em fase de hematita e a dopagem do  $\text{BiVO}_4$  com  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , se buscou na literatura métodos de obtenção e análise de densidade de corrente para a geração de hidrogênio via processo fotoeletroquímico. Dentro os trabalhos analisados, um trabalho chamou a atenção por relatar que a junção do  $\text{BiVO}_4$  com o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , melhora as propriedades fotocatalítica destes materiais e relatam que são materiais promissores para a produção de gás hidrogênio.

O trabalho em questão que despertou interesse para o desenvolvimento deste projeto foi o de Li *et al.* (2020), por relatarem em seu trabalho que a partir do  $\text{BiVO}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se obtém resultados significativos para a produção de hidrogênio analisando a banda de condução destes materiais. Desse modo, os autores prepararam amostras de  $\text{BiVO}_4$  (puro),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (puro) e a heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  com as seguintes concentrações de ferro: 5%, 10% e 15% sob o  $\text{BiVO}_4$ , relatando em seu estudo a melhor produção de hidrogênio a partir da amostra de  $\text{BiVO}_4$  com 10% de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Ao tentar comparar os resultados obtidos por Li *et al.* (2020) com outros autores para valores de densidade de corrente, não é possível, pois os autores relatam a produção de hidrogênio diminuindo o potencial, aprimorando o material em questão. Por esse motivo essa dissertação, propõe a análise deste material com a mesma porcentagem de concentração de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  no  $\text{BiVO}_4$ , modificando a metodologia de obtenção do  $\text{BiVO}_4$ , adaptada para a realidade da estrutura do laboratório disponível pela universidade, de modo a analisar sua densidade de corrente e comparar a produção de hidrogênio com demais autores.

### 4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (SiCaMat), da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), localizado na unidade Parque Tecnológico de Itaipu.

Para as sínteses com a finalidade de obtenção  $\text{BiVO}_4$  e do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram utilizados os seguintes materiais e reagentes químicos (Tabela 1):

Tabela 1- Reagentes químicos utilizados para Preparação de Síntese

REAGENTES	Fabricante
Ácido Nítrico 65%	Merck
Nitrato de Bismuto Pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	Êxodo científica
Metavanadato de Amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )	Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Hidróxido de Sódio Micropérola (NaOH)	Synth
Nitrato de Ferro Nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )	Sigma-Aldrich
Ureia P.A	Alphatec

Fonte: Aatoria Própria,2023.

O filme para análise de produção de gás hidrogênio foi preparado com os seguintes materiais, conforme tabela 2:

Tabela 2-Materiais e reagentes químicos para Preparação de Pasta base para a preparação dos filmes

MATERIAIS E REAGENTES QUÍMICOS	Fabricante
Papel milimetrado	-
Substrato de FTO ( <i>fluorine doped tin oxide</i> )	-
Solução de Triton-X 100	Sigma-Aldrich
Acetilacetona	Metaquímica
(Polietilenoglicol)PEG 1500	Synth
Partícula em Pó de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{BiVO}_4$	Material sintetizado em laboratório
Fita mágica 3M	3M
Almofariz	-

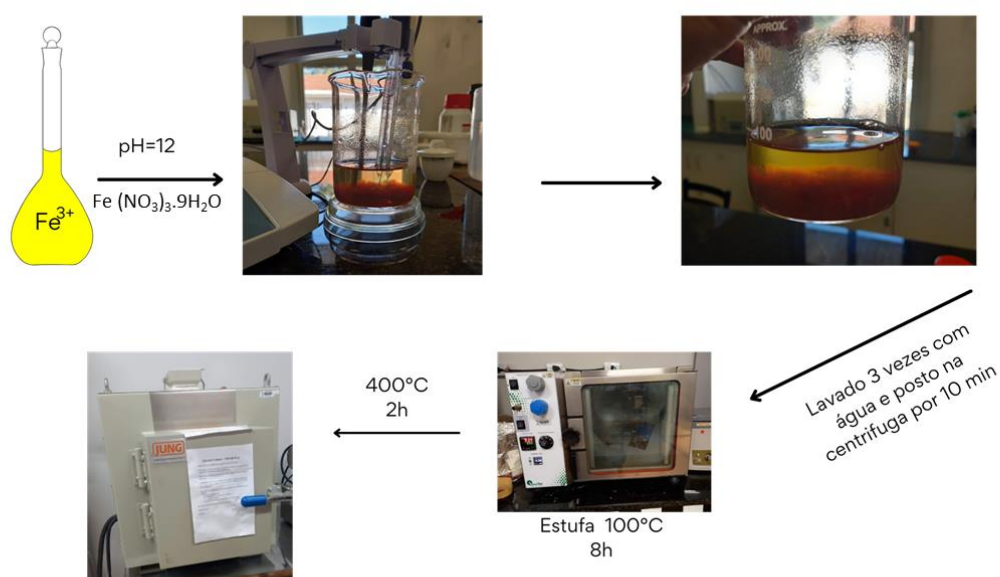
Fonte: Aatoria Própria,2023.

#### 4.1.1 OBTENÇÃO DOS PÓS DE $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Os pós de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram obtidos pelo método de precipitação, Figura 7, conforme descrito no trabalho de Li *et al* ( 2020). Uma solução contendo  $\text{Fe}^{3+}$  foi preparada com uma concentração de  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . Em seguida, essa solução foi transferida para um béquer de 1 L. Para ajustar o pH da solução, foi adicionada uma solução de NaOH com concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  até que o pH atingisse o valor de 12. Esse procedimento foi realizado para promover a formação dos pós de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  através do método de precipitação.

Após o ajuste do pH, a solução foi lavada três vezes com água destilada e, em seguida, submetida a um processo de centrifugação para separação dos sólidos. Os sólidos obtidos foram secos em uma estufa a uma temperatura de 100 °C por um período de 8 horas. Posteriormente, o sólido resultante foi submetido a um tratamento térmico na mufla da marca *JUNG*, modelo LF00614, a uma temperatura de 400 °C por 2 horas. A temperatura do tratamento térmico foi definida conforme visto no artigo baseado para obtenção dos pós.

**Figura 7-Ilustração Esquemática de preparação do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**



Fonte: Autoria própria, 2023.

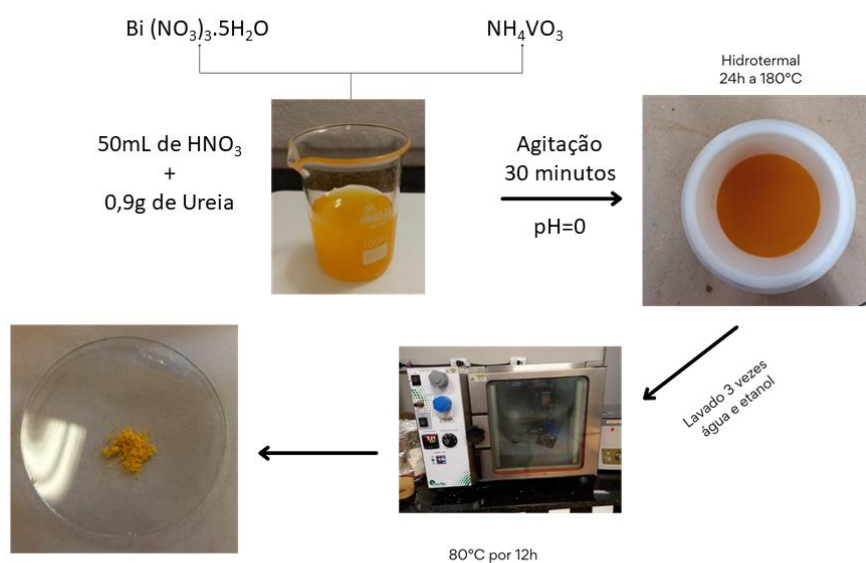
#### 4.1.2 OBTENÇÃO DOS PÓS DE $\text{BiVO}_4$

A obtenção das partículas de  $\text{BiVO}_4$ , Figura 8, ocorreu pelo método hidrotermal, adotado por Cheng *et al* (2012). Inicialmente, em um béquer, foram adicionados 50 mL de uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) com concentração de 2 M, e o sistema foi agitado a 3 rpm. Em seguida, foram adicionados 5,8 g de nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), que restou sob agitação por 10 minutos. Após essa etapa, 1,4 g de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) foram adicionados à solução, que foi novamente agitada por 10 minutos. Posteriormente, 0,9 g de ureia foram adicionados à solução, e o sistema foi mantido sob agitação por mais 10 minutos.

Após um período de 10 minutos, a solução foi transferida para um recipiente de teflon e colocado em uma autoclave para passar pelo processo hidrotermal.

Esse procedimento ocorreu em uma mufla 180 °C por 24 horas. O material obtido por meio do método hidrotermal foi submetido a três etapas de lavagem, sendo lavado três vezes com água e três vezes com etanol etílico. Em seguida, a amostra foi colocada em uma estufa para secagem, onde permaneceu por 12 horas a uma temperatura de 80 °C, assegurando que o material estivesse completamente seco para análises posteriores. Esse conjunto de etapas permite a formação das partículas de  $\text{BiVO}_4$  em fase monoclinica.

**Figura 8-Illustração Esquemática de preparação do  $\text{BiVO}_4$**



Fonte: Autoria própria, 2023.

#### 4.1.3 OBTENÇÃO DOS PÓS DE $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Para a obtenção a junção do  $\text{BiVO}_4$  com 10% (m/m) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Figura 9, se modificou algumas rotas do método de precipitação descrito no trabalho de Li *et al.* (2020) de acordo com os equipamentos e materiais disponíveis em laboratório. O tempo e a temperatura aqui utilizados para a obtenção do material foram de acordo com o descrito no trabalho utilizado como referência para a síntese.

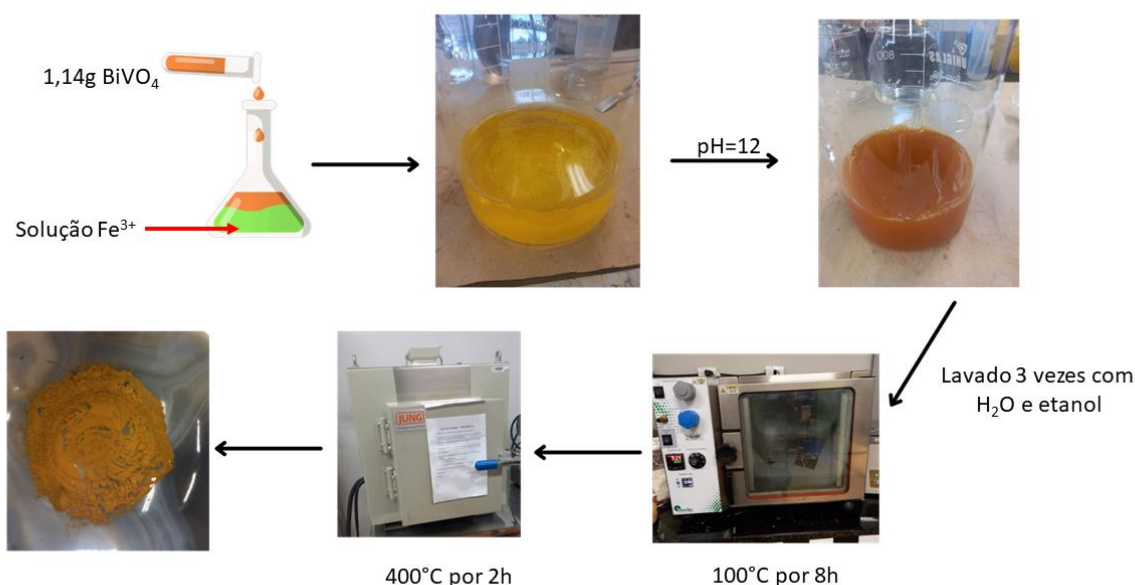
Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 250 mL de  $\text{Fe}^{3+}$  com concentração de 0,02 M. Em seguida, adicionou-se 0,8655g de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  à solução, e o material foi diluído completamente. Posteriormente, adicionou-se 1,14 g de  $\text{BiVO}_4$  à mesma solução, alcançando a proporção desejada de 10% (m/m) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para 90% (m/m) de

$\text{BiVO}_4$ . Para ajustar o pH da solução, adicionou-se uma solução de  $\text{NaOH}$  com concentração de 0,1 M até que o valor do pH atingisse 12.

Após a preparação da solução contendo a junção do  $\text{BiVO}_4$  com 10% (m/m) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , como mencionado anteriormente, a solução foi submetida a um processo de lavagem, sendo lavada três vezes com água destilada. Em seguida, a solução foi levada para a centrífuga para separação dos sólidos.

O material resultante foi então colocado em uma estufa e submetido à secagem a uma temperatura de 100 °C, durante um período de 8 horas. Após a etapa de secagem, o sólido remanescente foi submetido a um tratamento térmico na mufla, do modelo *JUNG* LF00614, a uma temperatura de 400 °C, pelo período de 2 horas.

**Figura 9-Ilustração Esquemática de preparação  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$**



Fonte: Autoria própria, 2023.

#### 4.2 Preparação de Eletrodos de $\text{BiVO}_4$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$

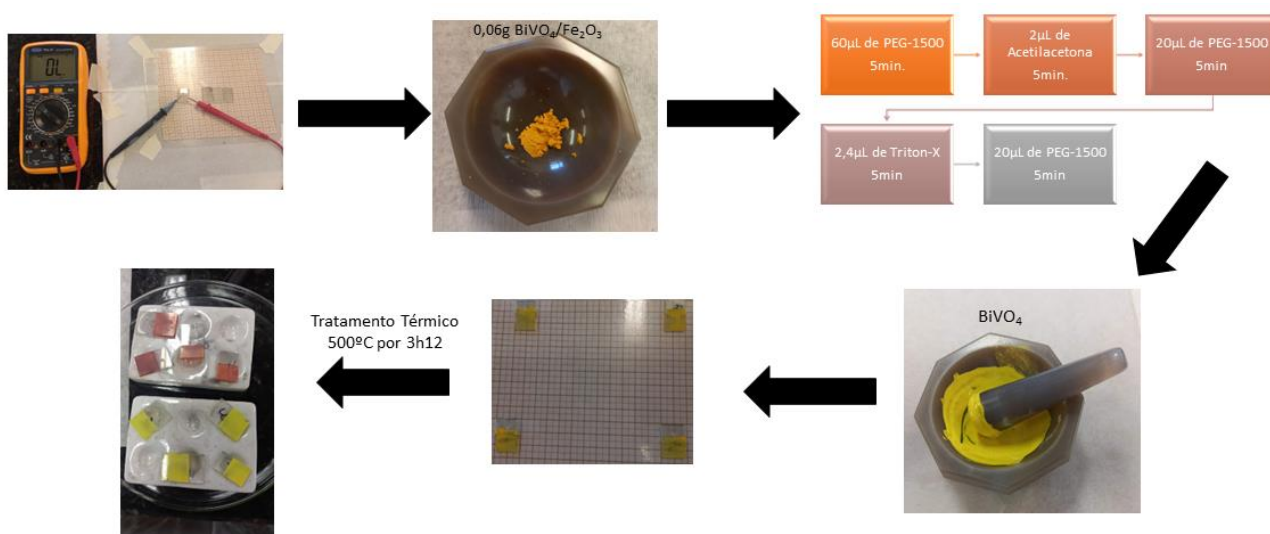
Para a preparação dos eletrodos de trabalho, Figura 10, inicialmente, verificou-se a condutividade do substrato de FTO utilizando um multímetro. Em seguida, os substratos foram fixados em um papel milimetrado com o auxílio de uma fita adesiva 3M, garantindo que ficassem bem firmes no papel. Essa etapa é fundamental para assegurar a

estabilidade e a confiabilidade dos eletrodos durante os experimentos, permitindo medições precisas e reprodutíveis das propriedades eletroquímicas dos materiais estudados.

A preparação da pasta condutora foi a partir das seguintes soluções: 0,3 mol.L<sup>-1</sup> de PEG-1500, Triton-X 100 e acetilacetona. Se pesou 0,06 g do material sintetizado (BiVO<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o qual foi macerado em um almofariz para quebra de partícula que estivesse aglomerada. Em seguida, as soluções foram adicionadas ao material, seguindo a seguinte proporção: 60 µL de PEG-1500, 2 µL de acetilacetona, 20 µL de PEG-1500, 2,4 µL de Triton-X e 20 µL de PEG-1500. A combinação dessas soluções permitiu a formação da pasta condutora, a qual foi utilizada para revestir os eletrodos de trabalho durante os experimentos e proporcionar uma interface adequada entre o material sintetizado e o substrato de FTO.

Posteriormente, a pasta condutora foi cuidadosamente depositada no substrato de FTO utilizando um bastão de vidro, garantindo um espalhamento uniforme. Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em uma mufla, sendo aquecidas a uma temperatura de 500 °C por um período de 3 horas e 12 minutos. Essa etapa de tratamento térmico foi realizada para promover uma melhor aderência do filme formado pela pasta condutora na superfície do substrato de FTO. O aquecimento controlado durante o tratamento térmico é crucial para garantir a consolidação das partículas e a formação de uma camada coesa e bem aderida ao substrato.

**Figura 10-Ilustração Esquemática de preparação dos eletrodos de trabalho**

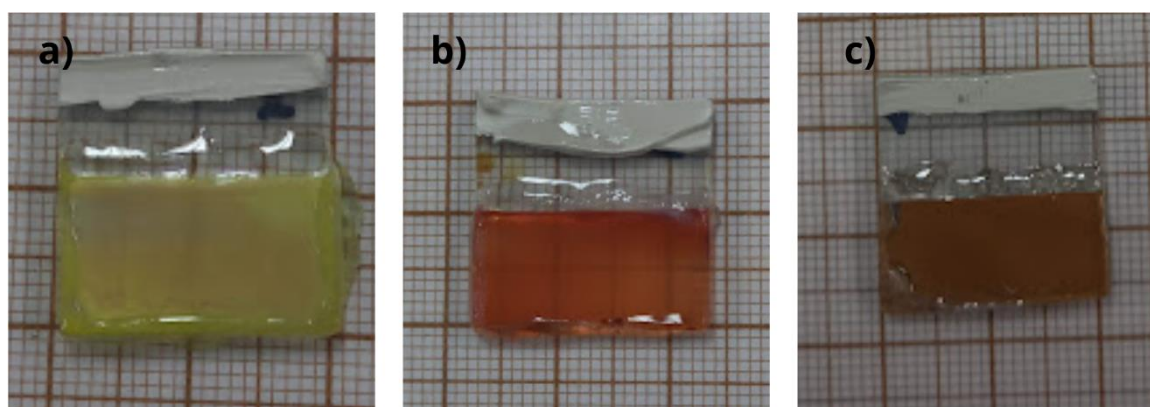


Fonte: Autoria própria, 2023.



Após o tratamento térmico, o filme foi submetido ao isolamento lateral, por meio da aplicação de uma resina epóxi, como ilustrado na Figura 11. Em seguida, uma fina camada de tinta de prata foi depositada para possibilitar o contato elétrico. Para garantir uma secagem adequada da tinta de prata, os filmes foram colocados em uma estufa e mantidos a uma temperatura de 100 °C por 15 minutos. Para determinar a área geométrica de cada filme preparado, utilizou-se o software ImageMeter. O valor obtido por meio desta medição foi empregado para calcular a densidade de corrente obtida nas medidas eletroquímicas.

**Figura 11-Fotoânodos de (a)  $\text{BiVO}_4$ ; (b)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e (c)  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  recobertos com cola epóxi e tinta de prata**



Fonte: Autoria própria, 2023.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

As técnicas de caracterização são importantes para fornecer informações cristalográficas, composições químicas, tamanhos e as fases presentes em cada composto obtido durante a realização deste trabalho. Neste trabalho, as técnicas utilizadas para caracterização morfológica e estrutural foram: difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

##### 4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A caracterização por Difração de Raios X foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF) da UNILA. As medidas foram realizadas no difratômetro multi-proposito de modelo Empyrean da PANalytical. Para a caracterização se

preparou um filme fino de cada amostra e em seguida colocado no difratômetro, sob varredura de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  ( $2\theta$ ), com duração de 15 minutos.

#### 4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de microscopia de varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, com o microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO-MA10, sendo esta realizada para analisar a morfologia das amostras preparadas neste trabalho. Em diferentes magnificações com ampliações de 100 à 40kx.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

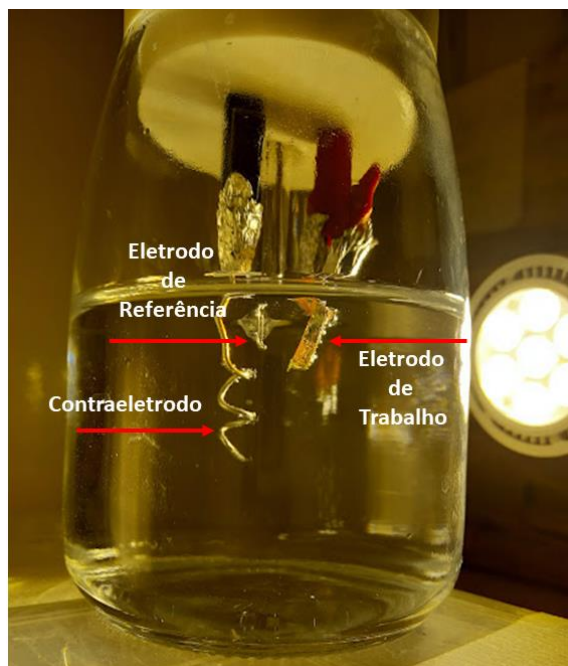
No âmbito deste estudo, foram empregadas metodologias eletroquímicas para investigar a performance dos eletrodos elaborados tanto sob iluminação quanto na ausência desta, com o intuito de avaliar sua viabilidade para o processo de geração de hidrogênio. A análise se concentrou na densidade de corrente gerada como indicador-chave para a potencial aplicação desses eletrodos na produção de gás hidrogênio.

##### 4.4.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As medidas fotoeletroquímicas foram conduzidas utilizando um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT302. Essas medidas foram realizadas em um simulador Solar equipado com uma lâmpada dicróica alógena de 300 W, modelo ELH, com tensão de 127 V, da marca Osram, e a distância entre a lâmpada e fotoeletrodo foi ajustada de modo que a irradiância sobre o eletrodo fosse igual  $100 \text{ mW/cm}^2$  (iluminação de 1 Sol). A utilização desse simulador permite uma simulação padronizada e controlada para as análises fotoeletroquímicas.

A configuração para as medidas fotoeletroquímicas foram feitas com três eletrodos, Figura 12, sendo utilizado os filmes de  $\text{BiVO}_4$ , ou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como eletrodo de trabalho, o eletrodo de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de prata/cloreto de prata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) como referência. Como eletrólito se utilizou uma solução aquosa de  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\text{pH}=13$ ). Essa configuração experimental permite investigar o comportamento eletroquímico dos diferentes materiais de interesse sob a incidência de luz.

Figura 12- Configuração de medida eletroquímica



Fonte: Aatoria própria,2023.

O potencial medido com o eletrodo de referência de Ag/AgCl foi convertido ao eletrodo padrão de hidrogênio (RHE, do inglês: *Reverser hydrogen electrode*), a partir da Equação 9:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + (0,059 \times pH) + E_{Ag/AgCl}^{\circ} \quad (9)$$

no qual,  $E_{RHE}$  = potencial convertido vs. RHE;  $E_{Ag/AgCl}^{\circ} = 0,1976 \text{ V}$  a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $E_{Ag/AgCl}$  = é o potencial experimental medido contra o eletrodo de referência de Ag/AgCl.

As medidas de corrente em função do potencial aplicado foram conduzidas tanto com a incidência de luz quanto na ausência dela. A faixa de potencial aplicada neste trabalho foi definida a partir de trabalhos realizado pelo Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais da UNILA, que variou de  $-0,55$  a  $0,85 \text{ V}$ , com uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Foram realizadas três varreduras por experimento. Para garantir a estabilidade e eliminar interferências, as duas primeiras varreduras foram descartadas, seguindo uma prática comum nesse tipo de análise.

A corrente obtida em cada varredura foi posteriormente dividida pela área geométrica de cada filme, realizando uma normalização dos dados permitindo a apresentação dos dados em forma de densidade de corrente. Essa abordagem

padronizada possibilita a comparação direta dos resultados e a avaliação do desempenho fotoeletroquímico dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em relação à incidência de luz. Ao analisar os dados em termos de densidade de corrente, é possível entender as características eletroquímicas dos materiais estudados

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados da caracterização dos materiais  $\text{BiVO}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , tanto na forma depositada em substrato com FTO quanto na forma de pó. Foram realizadas análises de difração de Raios X e microscopia eletrônica de varredura para investigar as propriedades estruturais e morfológicas dos materiais, respectivamente.

A atividade fotoeletroquímica dos fotoânodos foi avaliada sob a influência de uma fonte luminosa e em sua total ausência. Esse experimento permitiu analisar o desempenho eletroquímico dos materiais, com o objetivo de compreender suas características fotoeletroquímicas.

A partir deste ponto do texto iremos utilizar abreviações, conforme a Tabela 3:

**Tabela 3- Abreviações para os Pós e Filmes obtidos a partir do  $\text{BiVO}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

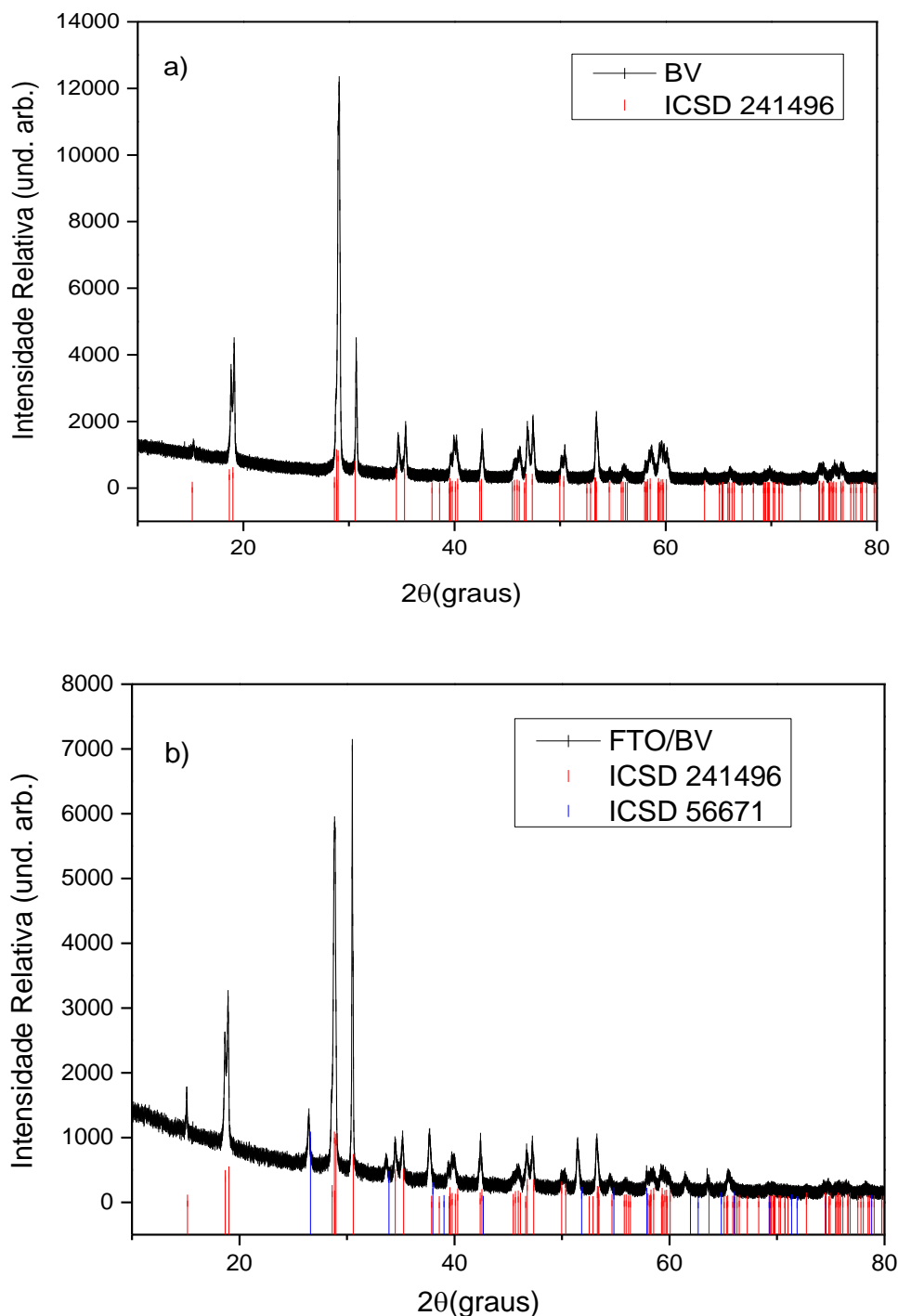
Compostos	Pós	Filmes
$\text{BiVO}_4$	BV	FTO/BV
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	F	FTO/F
$\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	BVF	FTO/BVF

Fonte: Autoria Própria, 2023.

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O DRX obtido do pó de  $\text{BiVO}_4$  (BV), Figura 13.a, demonstra picos característicos do sistema cristalino monoclinico, de acordo com os padrões da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) de nº 241496, fase almejada para o desenvolvimento deste trabalho. Já os resultados para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  sob o substrato de FTO, Figura 15.b, foram observados picos característicos do substrato FTO (sigla em inglês para Fluorine-doped Tin Oxide), ICSD nº 56671 (fase  $\text{SnO}_2$ ) e do sistema cristalino monoclinico, observando assim a aderência do filme ao substrato. A partir dos picos de difração em  $2\theta$  os ângulos de maior intensidade são:  $28,96^\circ$  e  $30,56^\circ$ , e os de menor intensidade são:  $19^\circ$  e  $47,32^\circ$ .

Figura 13-Difratograma de Raios X. (a) pó de BV e (b) filme de FTO/BV.

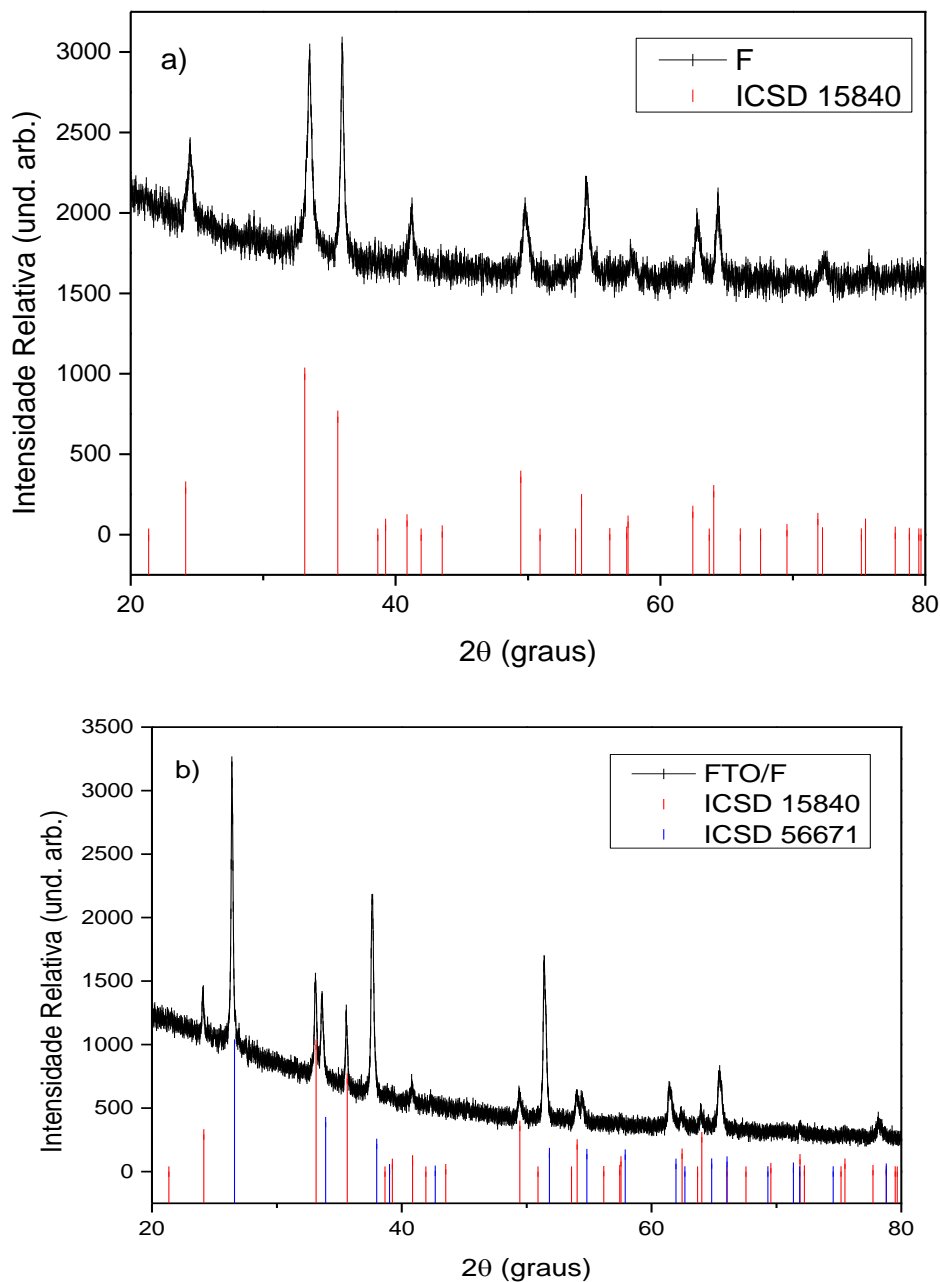


Fonte: A autora, 2023

O DRX obtido do pó da amostra F, Figura 14.a, revela picos característicos da  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de acordo com os padrões da ICSD de nº15840 e, enquanto, para o filme no substrato de FTO, com a composição FTO/F, foi analisado por difratograma de DRX, conforme mostrado na Figura 14.b. Nessa análise, foram observados picos característicos

da fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) em vermelho, os quais coincidem com os padrões da ICSD de nº 15840. Além disso, foram identificados picos correspondentes ao substrato de FTO em azul, os quais estão em acordo com os padrões da ICSD de nº 56671. Os picos de maior intensidade em  $2\theta$  são:  $33.14^\circ$  e  $35.64^\circ$ , enquanto os picos de menor intensidade são:  $24.15^\circ$  e  $40.86^\circ$ . O método de precipitação contribuiu para a formação da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Figura 14-Difratograma de Raios X. a) amostra do pó de F; b) filme de FTO/F

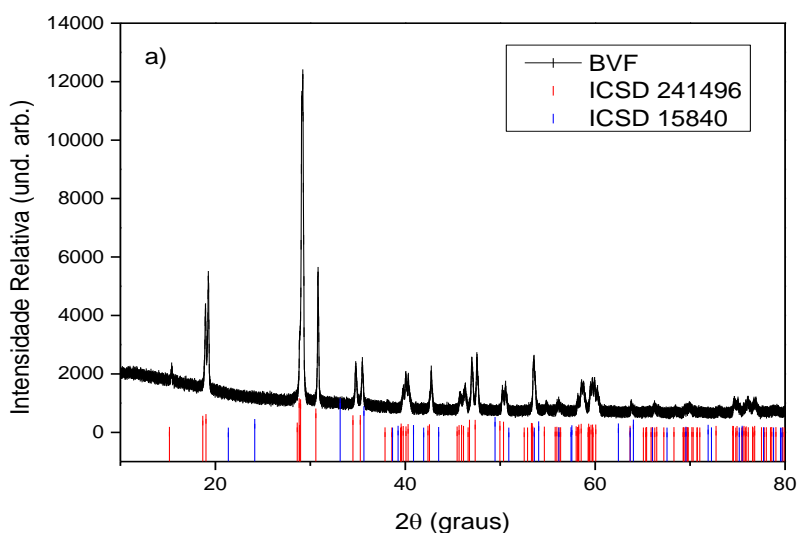


Fonte: A autora, 2023

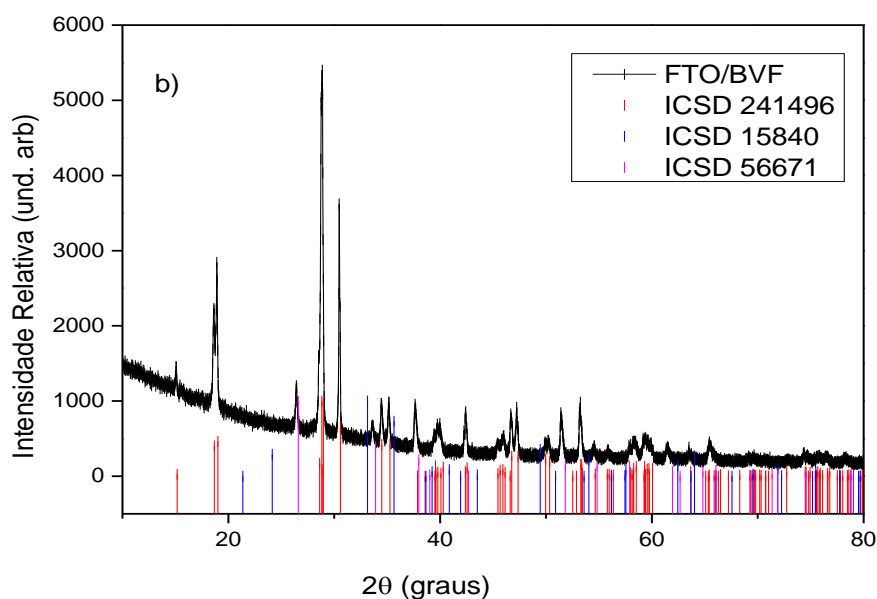
Para análise da amostra BVF o DRX obtido do pó, Figura 15.a, está de acordo com os padrões da ICSD de nº 15840 para o F e nº 241496 para o BVF. O ângulo de intensidade com valor de  $35,64^\circ$  é referente ao padrão ICSD de nº 15840, que demonstra picos característicos da hematita F. Os demais ângulos de  $2\theta$ , demonstra o padrão ICSD de nº 241496 do sistema cristalino monoclinico do BV.

A análise comparativa do filme preparado no substrato de FTO, conforme ilustrado na Figura 15.b e resultando na composição FTO/BVF, foi realizada em conjunto com os padrões da ICSD para os seguintes componentes: substrato de FTO (nº 56671), BV (nº 241496) e F (nº 15840). Essa análise revelou que o filme continha os compostos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) e  $\text{BiVO}_4$  (vanadato de bismuto), mesmo após o tratamento térmico para promover uma melhor aderência do filme ao substrato.

**Figura 15-Difratograma de Raios X. a) amostra do pó de BVF; b) filme de FTO/BVF**







Fonte: Autoria própria, 2023

Após análise dos DRX e comparação com a ficha catalográfica do ICSD, se obteve a estrutura monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ , a fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  do óxido de ferro e a composição  $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Durante a realização deste trabalho se utilizou outra rota de síntese para obtenção da estrutura monoclinica (MARTINS, BOTTON e GÓES, 2023), que resultou em um material com diversas fases presentes como a do  $\text{BiVO}_4$  e do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Para a obtenção da fase monoclinica se buscou compreender a estrutura de formação, sendo observado que o pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) que é responsável pela geração dos vanadatos, deve ser preparado em meio ácido para que seu pH reduza, resultando no íon  $[\text{VO}_2]^+$  (LEE, 1999).

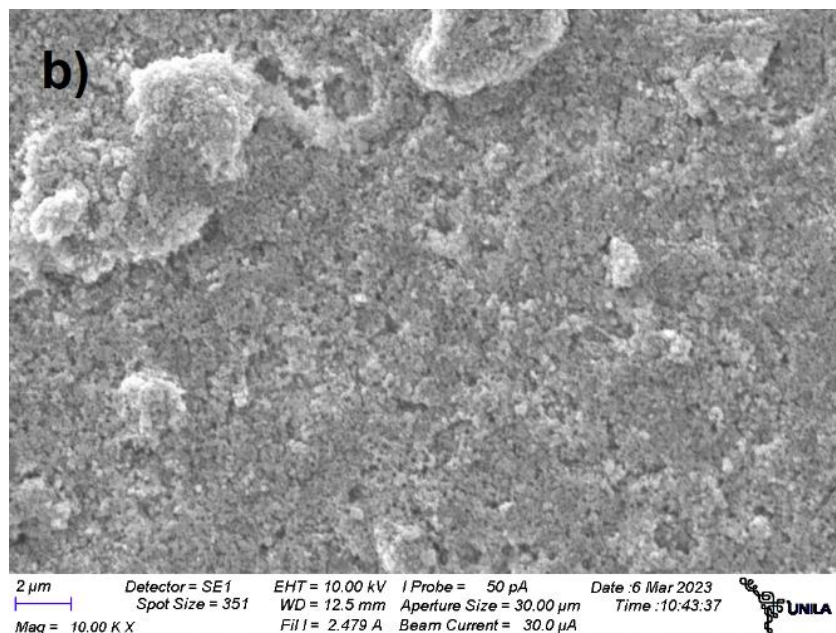
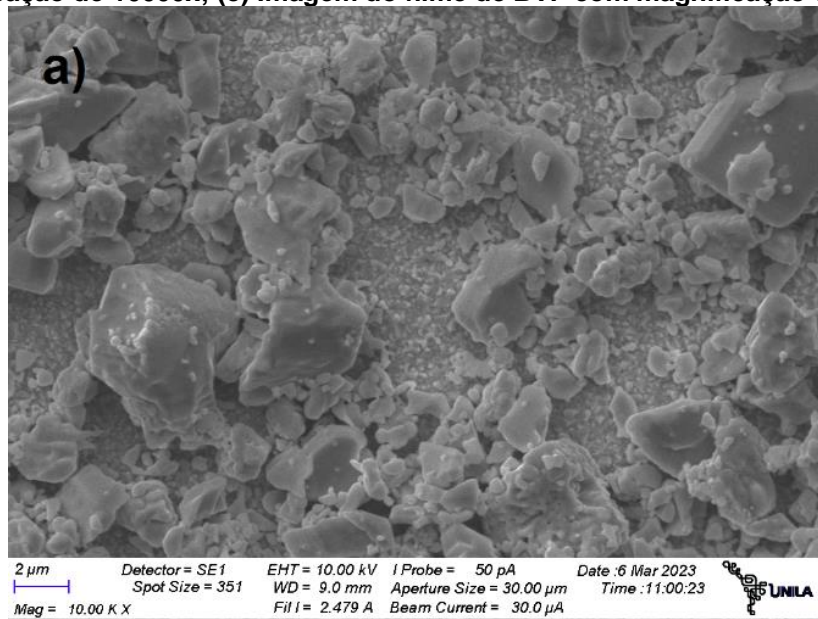
## 5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

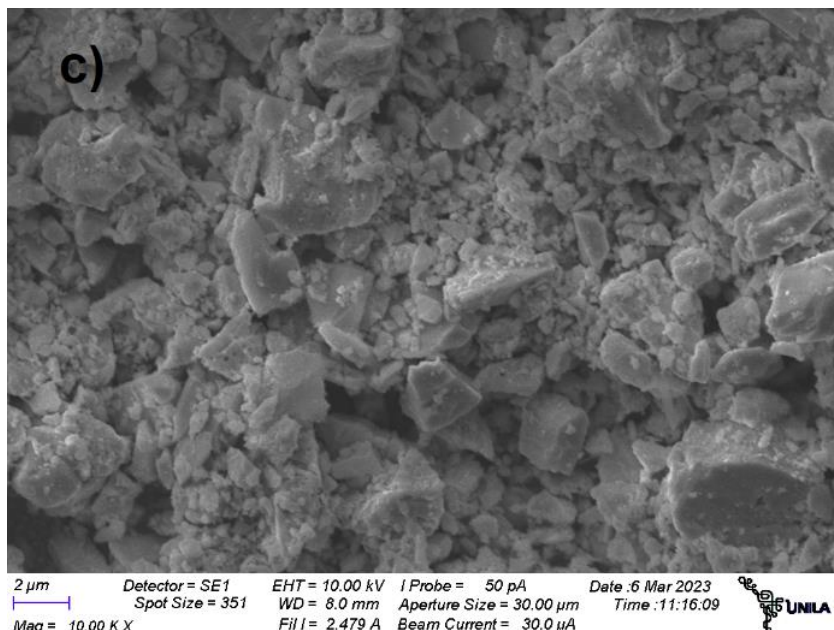
Para se verificar a morfologia dos filmes do BV, F e BVF em função do tratamento térmico em substrato de FTO se realizou a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 16 (a, b e c), apresenta as micrografias com magnificação de 10000x.

Na Figura 16.a é possível observar a morfologia do filme BV, o qual o pó de BV foi obtido pelo método hidrotermal, apresentando diferença entre os tamanhos das partículas. A Figura 16.b, referente ao filme de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (F), obtido pelo método da co-precipitação, se observa a presença de partículas aglomeradas na superfície do filme. Por fim, na Figura 16.c, correspondente ao filme de composição BVF, pode-se notar a presença

de aglomerados de partículas menores sobre partículas maiores. A partir da comparação do tamanho das partículas de BV e F, pode-se inferir que o óxido de ferro (F) constitui as partículas menores que se agregam sobre as partículas e/ou aglomerados do vanadato de bismuto (BV) de maior dimensão. Essas observações morfológicas são cruciais para entender a estrutura e a distribuição das partículas nos filmes.

**Figura 16-(a) Imagem do filme de BV com magnificação de 10000x; (b) Imagem do filme de F com magnificação de 10000x; (c) Imagem do filme de BVF com magnificação de 10000x**





Fonte: Autoria própria,2023

Os dados de EDS, demonstram a presença de Bi, V e O, o pico de carbono observado pode estar relacionado a fita de carbono utilizada para fixar a amostra, já o pico de ouro (Au) é proveniente da preparação da amostra, pois é necessária uma pulverização do material. Os valores energéticos dos elementos se encontram na Tabela 4.

**Tabela 4- Valor Energético do BV**

Elemento	Posição Energética (KeV)
<b>Bi</b>	2,5
<b>V</b>	0,5
<b>O</b>	0,6

Fonte: Autoria Própria,2023.

A análise de EDS, revelou a presença de Fe (ferro) e O (oxigênio) na estrutura do material, associado a formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita), o valor energético desta análise se encontra na Tabela 5. O pico de sódio (Na) é resultado do processo de ajuste do pH do material durante a síntese da hematita, onde uma solução de NaOH foi utilizada para atingir o valor de pH igual a 12.

Tabela 5-Valor Energético do F

Elemento	Posição Energética (KeV)
<b>Fe</b>	0,7
<b>O</b>	0,6

Fonte: Autoria Própria,2023.

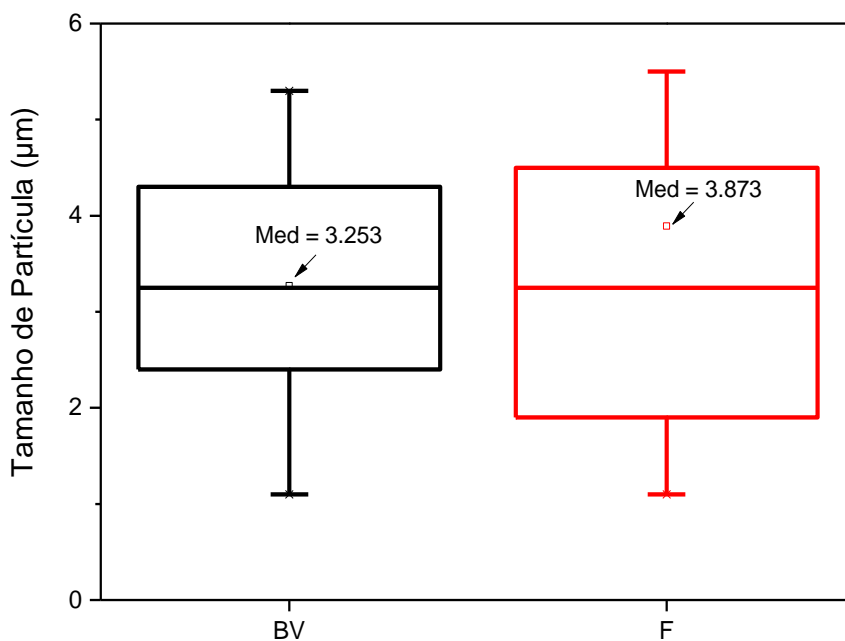
A análise de EDS, da amostra BVF revelou a presença de elementos importantes para a composição do material, como Bi (bismuto), Fe (ferro), O (oxigênio) e V (vanádio). Essa confirmação dos elementos constituintes é essencial para identificar a presença dos componentes desejados na estrutura BVF, visto que no DRX os picos de maior intensidade identificados são do BV. As posições energéticas identificadas nessa composição, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6- Valor Energético do F

Elemento	Posição Energética (KeV)
<b>Bi</b>	2,5
<b>V</b>	0,5
<b>O</b>	0,6
<b>Fe</b>	0,7

Fonte: Autoria Própria,2023.

Com intuito de se observar melhor a distribuição do tamanho das partículas de BV e F foi construído um *boxplot* para cada composto obtido. A partir do *boxplot* se obteve como resultado o tamanho médio das partículas que para o BV e F foi de 3,243 e 3,873 $\mu\text{m}$ , conforme observado no gráfico 3.

**Gráfico 3- Gráfico *boxplot* com a média de tamanho de partículas de BV e F.**

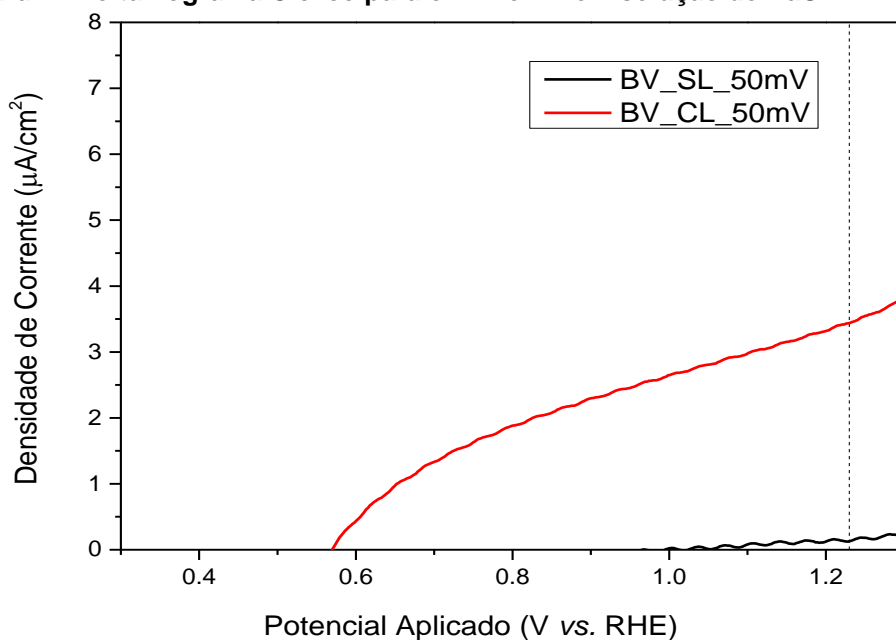
Fonte: Autoria própria, 2023

### 5.3 ANÁLISE FOTOELETROQUÍMICA

A fotoatividade de cada filme foi avaliada medindo a densidade de corrente no potencial de 1,23eV para analisar a produção de hidrogênio. Essas medidas foram realizadas em duas condições distintas: com iluminação (CL) e sem iluminação (SL). Para realizar as medições, se preparou uma solução eletrolítica de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>, a qual os filmes foram imersos, permitindo a passagem dos elétrons de um eletrodo para outro .

O filme preparado a partir do BV, Figura 17, obteve resposta fotoeletroquímica, sob iluminação, com densidade de corrente de aproximadamente 3,43 µA.cm<sup>-2</sup> para 1,23 eV vs. RHE. A um mesmo potencial e em condições semelhantes, comparando com o trabalho de Montañes et al. (2021), que obteve uma densidade de corrente de 130 µA.cm<sup>-2</sup> para 1,23eV, o eletrodo aqui preparado obteve maior densidade de corrente.

Figura 17-Voltamograma Cíclico para o Filme BV em solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>



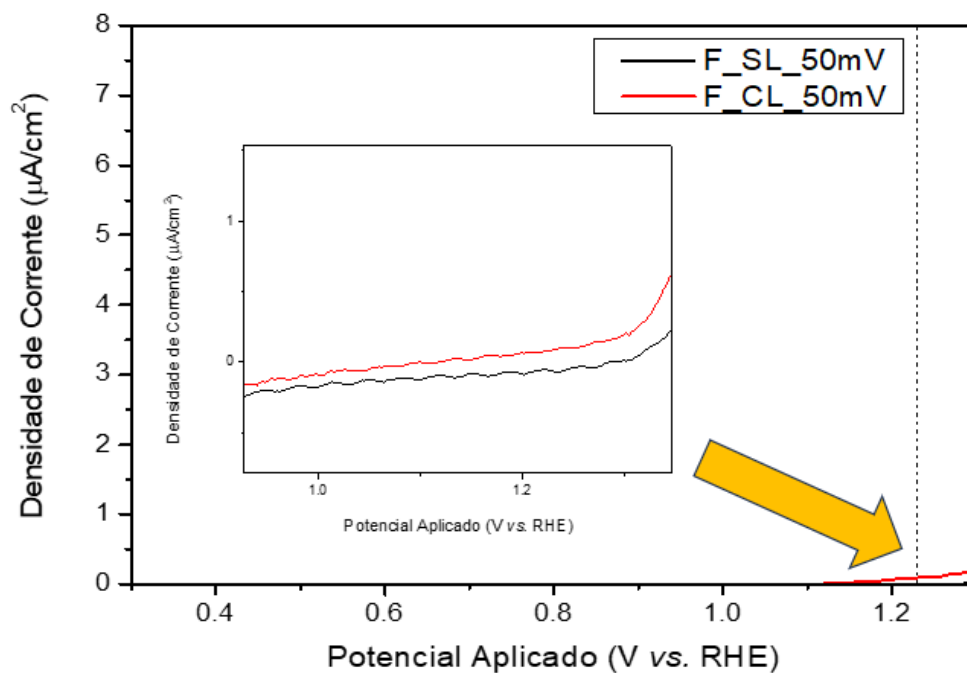
Fonte: Aatoria própria,2023

O comportamento fotoeletroquímico do filme FTO/F, em solução eletrolítica de NaOH, Figura 18, não se observa resposta de corrente, para a faixa de potencial aplicado sob iluminação. Em um teste fotoeletroquímico realizado por Ho-Kimura e Luo, o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) demonstrou uma baixa densidade de corrente, registrando valores abaixo de 0,2 mA.cm<sup>-2</sup> para 1,23 V em relação ao RHE.

Este estudo revelou que o desempenho do ânodo de BiVO<sub>4</sub> pode ser aprimorado pela incorporação de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em forma de camada, o que aumentou a densidade de corrente, alcançando 1,5 mA.cm<sup>-2</sup> (HO-KIMURA e LUO, 2021).

Como relatado no trabalho de Li *et al.* (2020) a diferença de energia entre os materiais desempenha um papel fundamental na recombinação de cargas, possibilitando uma eficiente transferência de elétrons da banda de condução do BiVO<sub>4</sub> para a banda de condução do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nesse estudo, por exemplo, os autores analisaram a formação do gás hidrogênio a partir da quantidade molar, sendo assim o desempenho do sistema BiVO<sub>4</sub> com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 139  $\mu$ mol.g<sup>-1</sup>. Isso ocorreu, segundo os autores, em razão da formação de heterojunção, pois a banda de condução é capaz de atingir o potencial de geração de hidrogênio.

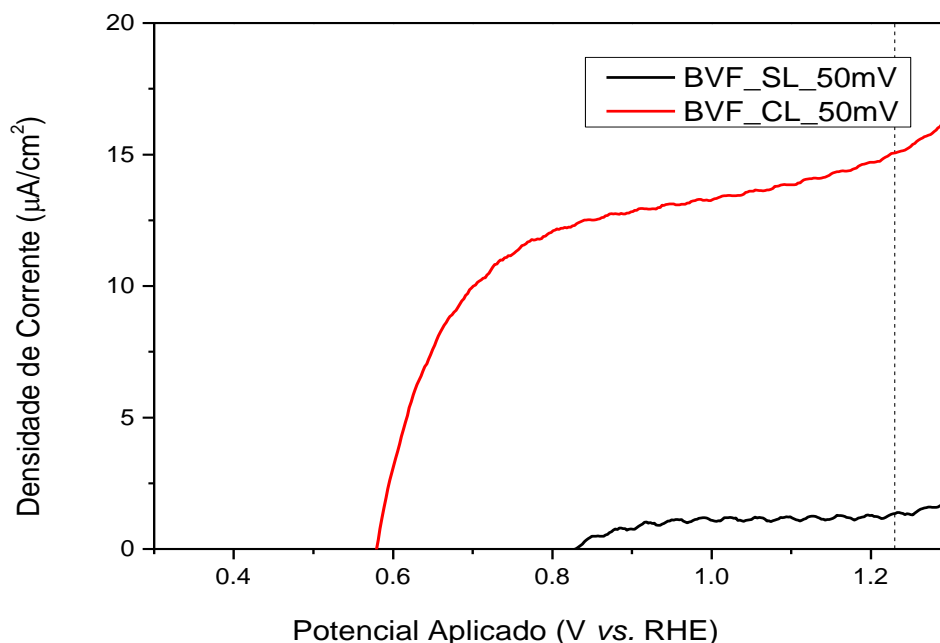
Figura 18-Voltamograma Cíclico para o Filme F em solução de NaOH 1mol.L<sup>-1</sup>



Fonte: Autoria própria,2023

O filme BVF, conforme representado na Figura 19, exibiu uma densidade de fotocorrente de 15,17  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  para 1,23 V vs. RHE. Esse resultado demonstra que a adição da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ao  $\text{BiVO}_4$  aumenta a densidade de corrente dos materiais em questão. Verma *et al.* (2017) em seus estudos relatam uma densidade de corrente de 0,41  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  para a mesma estrutura. Acredita-se que o aumento da densidade de corrente possa ter ocorrido devido pelo método de obtenção dos materiais, visto que Verma *et al.* usaram o método de spray pirólise para obtenção da estrutura BVF, enquanto neste estudo a obtenção ocorreu via solução homogênea.

**Figura 19-Voltamograma Cíclico para o Filme BVF em solução de NaOH 1mol.L<sup>-1</sup>**



Fonte: Autoria própria,2023

Ao examinar os voltamogramas, conforme mostrado na Tabela 6, é evidente que a incorporação da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  à estrutura do  $\text{BiVO}_4$  resultou em um aumento na densidade de corrente do material cinco vezes mais. Esse aumento na densidade de corrente para o potencial de 1,23eV, indica uma maior eficiência do filme composto (BVF) na geração de gás hidrogênio.

**Tabela 7-Comparativo de Densidade de Corrente Filme**

Filme	Velocidade de Varredura (mV.s <sup>-1</sup> )	Densidade de Corrente (µA.cm <sup>-2</sup> )
FTO/BV	50	3,43
FTO/F	50	Não houve resposta
FTO/BVF	50	15,17

Fonte: Autoria própria,2023

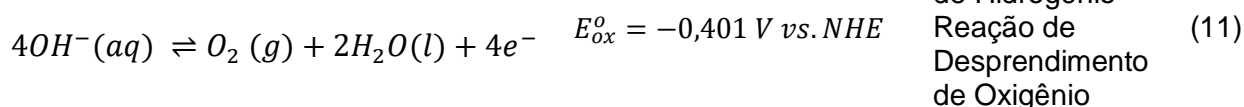
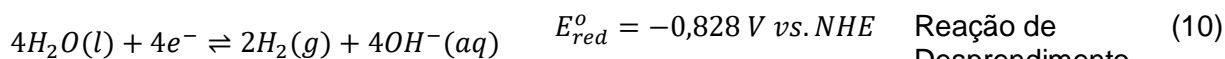
O aumento na densidade de corrente do filme FTO/BV para FTO/BVF pode ser explicado pelo trabalho realizado por Li *et al.* (2020) que analisou o desempenho fotoeletroquímico do BV com o F, a partir da banda de condução destes dois compostos, por serem semicondutores do tipo-n, quando unidos o nível de Fermi se sobrepõe para que tenham o valor de 0,41 eV. Dessa forma, a banda de condução e a banda de valência do



BV passa de 0,84 a 1,51 V, assumindo valor negativo para produzir H<sup>+</sup> para a produção de H<sub>2</sub>, e conseqüentemente essa recombinação afeta o valor da densidade de corrente.

Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho, em que a densidade de corrente da junção do BiVO<sub>4</sub> com o α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 15,17 μA.cm<sup>-2</sup> para 1,23 V vs. RHE, com os valores reportados na literatura que variam de 0,35 mA.cm<sup>-2</sup> (SÁNCHEZ-ALBORES, REYES-VALLEJO e RÍOS-VALDOVINOS, 2023) a 1,5 mA.cm<sup>-2</sup> (HO-KIMURA e LUO, 2021). Fica evidente que ambos os materiais apresentaram uma melhora significativa em sua resposta fotoeletroquímica.

É importante ressaltar que o meio no qual a quebra da molécula de água ocorreu neste trabalho é o meio básico. Assim, a reação pode ser descrita a partir das seguintes semirreações 10 e 11:



O meio é corrosivo e, conforme citado na Seção 2.3 os materiais necessitam de uma estabilidade química em meio reacional, para que haja a decomposição do hidrogênio e oxigênio. Segundo Luan e Zhang (2019) essas características contribuem para melhor resposta no espectro solar, além da transferência e separação de cargas eficazes e a estabilidade química em eletrólitos.

Em suma, esses resultados indicam que a incorporação do α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao BiVO<sub>4</sub> proporcionou uma maior eficiência no processo fotoeletroquímico, tornando a junção BVF uma opção promissora para a obtenção de gás hidrogênio via processo fotoeletroquímico.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram obtidas estruturas de vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) pelo método hidrotermal. A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e a junção do  $\text{BiVO}_4$  com 10% (m/m) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obteve-se pelo método da precipitação. Os resultados de DRX indicaram que as amostras em pó continham picos característicos das fases almeçadas para o desenvolvimento deste trabalho, sendo identificado a fase monoclinica para o  $\text{BiVO}_4$  e a fase hematita para o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Durante o teste fotoeletroquímico, o filme FTO/BV apresentou uma densidade de corrente de  $3,43 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  para  $1,23 \text{ V vs. RHE}$ . No entanto, o filme FTO/F não apresentou resposta significativa para a densidade de corrente. Já o filme FTO/BVF demonstrou uma densidade de corrente de  $15,17 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  para  $1,23 \text{ V vs. RHE}$ . Estes resultados evidenciam a influência da junção do  $\text{BiVO}_4$  com a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na melhoria das propriedades fotoeletroquímicas do material.

Espera-se que este estudo possa abrir caminho para pesquisas futuras que analisem a viabilidade do uso desses compostos na geração de gás hidrogênio. Essa abordagem tem o potencial de reduzir os custos dos eletrodos utilizados em eletrolisadores alcalinos, contribuindo para o avanço e desenvolvimento de tecnologias baseadas em hidrogênio. Com tais avanços, será possível impulsionar a transição energética e promover soluções mais sustentáveis e eficientes no uso de recursos energéticos.

Após analisar a densidade de corrente do material em estudo, se espera que outros métodos de obtenção do filme e do material possa ser analisado em trabalhos futuros para viabilidade de produção de hidrogênio a partir destes materiais.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. R. **Desenvolvimento de um dispositivo fotoeletroquímico a base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CuO e Cu<sub>2</sub>O para clivagem da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.**2016. Dissertação (mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Teófilo Otoni-MG, 2016.

ARAUJO, M. A. **Síntese, Caracterização e Estudos das Propriedades Fotocatalíticas dos Fotoanodos BiVO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>/FeOOH.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP, p. 111. 2015.

BAI, S. *et al.* Fabricating of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction based photoanode modified with NiFe-LDH nanosheets for efficient solar water splitting. **Chemical Engineering Journal**, 2018. p.148-156.

BARAÚNA, J. B. F. O. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido/ hematita.**2019. Dissertação (mestrado)- Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica., Campinas, 2019.

BORGES, A. C. F. **Hidrogênio Verde: alternativa para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e contribuir com a transição energética.**2022. Trabalho de Conclusão de Curso- Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana, 2022.

BUSTI, N. D.; PARRA, R.; GÓES, M. S. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Oxides: Versality and challenges. **Functional Properties of Advanced Engineering Materials and Biomolecules.** Cham: Springer, 2021. p.349-385.

CAI, P.; ZHOU, SM; MA, DK. E. A. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modified Porous BiVO<sub>4</sub> Nanoplates with Enhanced Photocatalytic Activity. **Nano-Micro Lett**, 2015. p.183-193.

CAMPOS, R. C. **Desenvolvimento de fotoeletrodos de Si com micro e nanotexturação: otimização do contato posterior e do cocatalisador de superfície.** 2019. Tese

Doutorado-Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais- Pontifícia Univerisdade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre- RS, 2019.

CGEE, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Hidrogênio energético no Brasil. Subsídios para políticas de competitividade,2010-2025**.v.1, n.7, p.68. Brasília: [S.n.], 2010.

CHENG, B. *et al.* One-Pot Template-Free Hydrothermal Synthesis of Monoclinic BiVO<sub>4</sub> Hollow Microsphere and Their Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. **International Journal of Photoenergy**, v.2012, p.10. 2012.

CORRÊA, A. D. S. **Desenvolvimento de heterojunções n-BiVO<sub>4</sub>/p-FeMOx (M= Ni, Co e Mn) por pulverização catódica: elucidação da estrutura eletrônica e alinhamento interfacial de bandas na fotólise da água**. 2022. Tese (Doutorado- Program de Pós-Graduação em Física Aplicada Biomolecular)- Instituto de Física de São Carlos- Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2022.

DUARTE, W. D. J. B. Tratados e Conferências Climáticas: Uma cronologia geral e da participação do Brasil. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, 2022. p.110-132.

ENEL. **O hidrogênio verde: Somente verde tem impacto zero**. Enel Green Power, 2022. Disponível em: <https://www.enelgreenpower.com/pt/learning-hub/energias-renoveveis/hidrogenio>. Acesso em: 18 agosto 2022.

EPE. **ABCDEnergia**. 2021. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 20 novembro 2021.

FERNANDES, J. A. **Sensibilização de Nanotubos de TiO<sub>2</sub> com CdSe pela Técnica de RG magnetron sputterin para aplicação em células fotoeletroquímicas**.2014. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, p. 104. 2014.

FERREIRA, A. *et al.* Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.81, p.181-191 Janeiro

2018.

FUJISHIMA, A; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

FULCHERI, Laurent. A Review by Institut Polytechnique de Paris. **Polytechnique-insights** 2022. Disponível em: <https://www.polytechnique-insights.com/en/columns/energy/turquoise-hydrogen-a-viable-solution-without-co2/>. Acesso em: 08/09 Setembro 2023.

GALBIATTI-SILVEIRA, P. Energia e mudanças climáticas: impactos socioambientais das hidrelétricas e diversificação da matriz energética brasileira. **Opini3n Jur3dica, Medell3n-Col3mbia**, v. 17, n. 33, p. 123-147, Janeiro 2017. ISSN 2248-4078.

GAO, X.H. *et al.* Formation of mesoporous heterostructured BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hollow discoids with Enhanced Photoactivity. **Angewandte Chemie International Edition**,v.53, p.6027-6031.2014.

GOTIC, M. *et al.* Synthesis and characterization of bismuth (III) vanadate. **Journal of Molecular Structure**, v.744-743, p. 535-540, 2005.

GOTO, T. G. **Estudo Experimental do Processo de Oxida33o do Ferro com vapor de 3gua para Produ33o de G3s Hidrog3nio**.2016. Disserta33o de Mestrado. Departamento de Engenharia Mec4nica. Escola Polit3cnica da Universidade de S3o Paulo, S3o Paulo-SP, p. 100. 2016.

GUAGLIANONI, W. C. **Nanoarquiteturas de Nanotubos de Carbono e Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Dopados com Cobalto: S3ntese, Caracteriza33o Microestrutural e de Propriedades Fotoeletroqu3micas para Aplica33o na Produ33o de H<sub>2</sub> por Water Splitting**.2019. Programa de P3s-gradua33o em Engenharia de Minas, Metal3rgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

GUIMAR3ES, L. O. **Investiga33o Fotocatal3tica das Heteroestruturas BiVO<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no corante azul de metileno**.2020. Disserta33o de Mestrado- Unidade Acad3mica Especial de F3sica e Qu3mica- Programa de P3s-Gradua33o em Qu3mica, Universidade

Federal de Goiás, Catalão, 2020.

GUTIEÉRREZ-MARTÍN, F.; AMODIO, L.; PAGANO, M. Hydrogen production by water electrolysis and off-grid solar PV. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 29038-29048, 2020.

GUTIERRES, L. I. **Produção e caracterização de fotoeletrodos à base de rutênio e níquel**.2019. Tese (Doutorado)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2019.

GUTKOWSKI, R.; PEETERS, D.; SCHUHMANN, W. Improved photoelectrochemical performance of electrodeposited metal-doped BiVO<sub>4</sub> on Pt-nanoparticle modified FTO surfaces. **Journal of Materials Chemistry**, v.4, p.7875-7882, 2016.

HO-KIMURA, S.; LUO, W. Reinforcement of a BiVO<sub>4</sub> anode with an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> underlayer for photoelectrochemical water splitting. **Sustainable Energy Fuels**,v.5, p.3102-3114, 2021.

IEA. **Global Hydrogen Review 2021**. 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021/executive-summary>.

INNOCENTE, P. R. **Fotocatodos de Cu<sub>2</sub>O**.2017. Tese (doutorado)- Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2017.

IPEA. **ODS 13 Tomar medidas urgentes para combater a mudança no clima e seus impactos. O que mostra o retrato do Brasil?** Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. [S.l.], p. 20. 2019.

IRENA. **Hydrogen: A Renewable energy perspective**. Abu Dhabi- Emirados Árabes Unidos, 2019.

JIA, J. *et al.* Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. **Nature Communicaions**, v.7, 2016.

JIANG, H.Q. *et al.* Fabrication and photoactivities of spherical-shaped BiVO<sub>4</sub> photocatalysts

through solution combustion synthesis method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2955-2962, 2008.

KHAN, M. A.; AL-SHANKITI, I.; ZIANI, A. I. Demonstration of green hydrogen production using solar energy at 28% efficiency and evaluation of its economic viability. **Sustainable Energy Fuels**, 2021. 1085-1094.

KUDO, A. *et al.* Photocatalytic O<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation on BiVO<sub>4</sub> in aqueous AgNO<sub>3</sub> solution. **Catalysis Letter**, v. 53, p. 229-230, 1998.

LATHA, P; PRAKASH, K; KARUTHAPANDIAN, S. Enhanced visible light photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub>/alumina nanocomposite: Synthesized via facile mixing-calcination method for dye degradation. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 11, p. 2903-2913, 2017.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed. [S.l.]: Blucher, 1999.

LI, Y. *et al.* Fabrication of core-shell BiVO<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunctions for realizing photocatalytic hydrogen evolution via conduction band elevation. **Materials and Design**, v. 187, p. 9, 2020. ISSN 0264-1275.

LIMA, G. **O que representam os anúncios feitos pelo Brasil na COP26?** GESEL, p. 1-3, 2021.

LIU, S *et al.* Photocatalytic performance of sandwich-like BiVO<sub>4</sub> sheets by microwave assisted synthesis. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 542-547, 2017.

LOPES, O. F. *et al.* Synthesis of BiVO<sub>4</sub> via oxidant peroxo-method: insights into the photocatalytic performance and degradation mechanism of pollutants. **New Journal of Chemistry**, v.39, p. 6231-6237, 2015.

LU, Y. *et al.* Preparation and efficient visible light-induced photocatalytic activity of m-BiVO<sub>4</sub> with different morphologies. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 85, p. 44-50, 2015.

LUAN, P.; ZHANG, J. Stepping towards Solar Water Splitting: Recent Progress in Bismuth

Vanadate Photoanodes. **ChemElectroChem**, v.6, p.3227-3243, 2019.

MARTINS, I. L. L. M.; BOTTON, J. P.; GÓES, M. S. Eletrodos à base de filmes de  $\text{BiVO}_4$  para a Geração de Gás Hidrogênio via Processo Fotoeletroquímico. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DO HIDROGÊNIO*, 3, 2023, Maricá. **Resumos**. Maricá-RJ, 2023.

MME; EPE. **Balço Energético Nacional- Relatório Síntese 2021**, Rio de Janeiro, 2021. 1-73.

MME; EPE. **Plano Nacional de Energia 2050**. Ministério de Minas e Energia e Empresa de Pesquisa Energética. [S.l.], p. 243. 2020.

MME; EPE. **Hidrogênio Cinza: Produção a partir da Reforma a Vapor do Gás Natural**. Nota Técnica EPE/DGP/SPG/01/2022, 2022.

MONTAÑES, L. *et al.* Facile Surfactant-Assisted Synthesis of  $\text{BiVO}_4$  Nanoparticulate Films for Solar Water Splitting. **Catalysts**, v. 11, n. 10, p. 12, 2021.

NAJAF, Z. *et al.* Recent trends in development of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) as an efficient photoanode for enhancement of photoelectrochemical hydrogen production by solar water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.46, p. 23334- 23357, 2020.

OLIVEIRA, A. T. **Desenvolvimento de fotoanodos à base de  $\text{W-BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  para foto oxidação da água e produção de hidrogênio**.2018. Tese de Doutorado- Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina-MG, 2018.

OLIVEIRA, A. C. R. *et al.* **O uso do hidrogênio como fonte energética**. *In: XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, Belo Horizonte- MG, p. 13, Outubro 2011.

PALHARES, D. D. F. **Produção de Hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar**.2016. Dissertação (mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia-. Uberlândia, 2016.

PARK, Y; MCDONALD, K. J.; CHOI, K. S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for



use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2321-2337, 2013.

PEYERL, Drielli *et al.* Linkages between the Promotion of Renewable Energy Policies and Low-Carbon Transition Trends in South America's Electricity Sector. **Energies**, v. 15, p.01-18,2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/12/4293>. Acesso em: 22 de maio.

PIÑAS, J. A. V. **Desenvolvimento de fotocélulas de glicose/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando fotoanodos à base de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para geração de eletricidade.** 2020. Tese (Doutorado) - Pósgraduação em Biocombustíveis ,Universidade Federal de Uberlândia, 2020.

RAHMAN, G. *et al.* Investigation of the structural, optical, and photoelectrochemical. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**,v.200, p. 163454, 2020.

RAHMAN, G.; JOO, O-s. Photoelectrochemical water splitting at nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes. **International Journal of Hydrogen Energy**,v.37, p. 13989-13997, 2012.

REUB, M. *et al.* Solar hydrogen Production: a bottom-up analysis of different photovoltaic-electrolysis pathways. **Sustainable Energy Fuels**, v.3, p. 801-813, 2019.

RIBEIRO, C. S. **Síntese de Catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em fotocatalise heterogênea sob radiação visível.**2016. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do rio Grande do Sul. Porto Alegre- RS, 2016.

SÁNCHEZ-ALBORES, R.M.; REYES-VALLEJO, O.; RÍOS-VALDOVINOS, E. E. A. Analysis and characterization of BiVO<sub>4</sub>/FeOOH and BiVO<sub>4</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures photoanodes for photoelectrochemical water splitting. **Journal Materials Science: Materials in Electronics**, v.34, 2023.

SANTOS, A. M. S. **Dinâmica de Cargas em semicondutores para Fotoeletrólise.** 2023. Monografia (Bacharelado em Engenharia Física)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2023.

SANTOS, V.; OHARA, A. **Desafios e Oportunidade para o Brasil com o Hidrogênio**

Verde. [S.l.]: [S.n.], 2021. 39 p.

SAXENA, S. *et al.* Zr–W Co-doping in BiVO<sub>4</sub> – Synergistic effect in photoelectrochemical water splitting. **Materials Chemistry and Physics**, v.267, 2021.

SAYAMA, K. *et al.* Photoelectrochemical decomposition of water on nanocrystalline BiVO<sub>4</sub> film electrodes under visible light. **Chemical Communications**, v.23, p. 2908-2909, 2003.

SENA, I. C. **Desenvolvimento de Fotoanodos à base de W-BiVO<sub>4</sub>/WBiVO<sub>4</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para geração de energia elétrica**. 2020. Dissertação de Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Teófilo Otoni, 2020.

SHIDE, W. *et al.* Synthesis and Photocatalytic. **Journal of Rare Earths**, v. 28, p. 168-170, 2010.

SILVA, M. R. **Investigação das propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas de filmes finos semicondutores de BiVO<sub>4</sub> e NiO para aplicação em fotoeletrocatalise**. 2012. Tese (Doutorado)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Bauru-SP, 2012.

SOUZA, A. C. C. **Análise Técnica e Econômica de um Reformador de Etanol para Produção de Hidrogênio**. 2005. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica- Faculdade de Engenharia, Campus Guratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá-SP, 2005.

TAMIRAT, A. G. *et al.* Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. **Nanoscale Horizons**, v. 204, p. 127-133, 2016.

VERMA, A. *et al.* Enhanced photoelectrochemical response of plasmonic Au embedded BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction. **Physical Chemistry**, v.19, p. 15039-15049, 2017.

XIA, L. *et al.* High-Performance BiVO<sub>4</sub> photoanodes cocatalyzed with an ultrathin alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer for photoelectrochemical application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 127-133, 2017.

YE, KAI-E. *et al.* BiOI–BiVO<sub>4</sub> photoanodes with significantly improved solar water splitting capability: p–n junction to expand solar adsorption range and facilitate charge carrier dynamics. **Nano Energy**, v. 18, p. 222–231, 2015.