

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Marcelo Rodrigues da Silva

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS, ÓPTICAS E  
ELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS SEMICONDUTORES DE  $\text{BiVO}_4$  E  $\text{NiO}$   
PARA APLICAÇÃO EM FOTOELETROCATÁLISE

BAURU

2012

Marcelo Rodrigues da Silva

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS, ÓPTICAS E  
ELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS SEMICONDUTORES DE  $\text{BiVO}_4$  E  $\text{NiO}$   
PARA APLICAÇÃO EM FOTOELETROCATÁLISE

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), como requisito à obtenção do título de Doutor, sob a orientação do Prof. Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi.

Bauru  
2012

Silva, Marcelo Rodrigues da.

Investigação das propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas de filmes finos semicondutores de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$  para aplicação em fotoeletrocatalise / Marcelo Rodrigues da Silva, 2012  
157 f. : il.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Semicondutores. 2. Fotoeletrocatalise. 3. Heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCELO RODRIGUES DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 06 dias do mês de julho do ano de 2012, às 09:00 horas, no(a) Sala 4 da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais - Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Profa. Dra. JOELMA PEREZ do(a) Departamento de Química / Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE DALL'ANTONIA do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Londrina, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de MARCELO RODRIGUES DA SILVA, intitulado "INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS, ÓPTICAS E ELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS SEMICONDUTORES DE BIVO4 E NIO PARA APLICAÇÃO EM FOTOELETROCATALISE". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO Profa. Dra. JOELMA PEREZ Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE DALL'ANTONIA 

*A toda minha família por ter acreditado em meu potencial. Em especial a minha querida mãe Vera e irmã Marisa pelo total apoio concebido no decorrer deste trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi pela orientação, pelo total apoio, companheirismo e colaboração ao longo do desenvolvimento desse trabalho e não podendo deixar de aludir a grande amizade consolidada.

Ao professor Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do POSMAT que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho e em especial aos professores: Dr. Paulo Noronha de Lisboa Filho, Dra. Margarida Juri Saeki, Dra. Lígia de Oliveira Ruggiero e a Dra. Dayse Lara dos Santos, que auxiliaram em algumas medidas de caracterização física.

Aos colegas do laboratório: Leandro, Aloísio, Emerson, Cristina, Diego e Amanda, pela convivência e troca de informações que, de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A Renata e Adriana da Universidade Estadual de Londrina, que muito ajudaram nas medidas Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas.

A Bruna, grande amiga, que de alguma maneira contribuiu para o desenvolvimento desse trabalho.

A Aline pelo total apoio, companheirismo, compreensão e amor.

*“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia”.*

*Johann Joachim Becher*

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. 157f. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2012.

## RESUMO

Os semicondutores BiVO<sub>4</sub> e NiO vem sendo bastante estudados nos últimos anos para aplicação em fotoeletrocatalise, mais especificamente na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, implicando em sustentabilidade ambiental. Neste trabalho, estes materiais foram obtidos na forma de filmes finos pelas técnicas: Síntese de Combustão em Solução e Co-precipitação, combinadas ao processo de deposição via molhamento (*dip-coating*). A composição, microestrutura e morfologia dos filmes foram avaliadas por TG-DTA, DRX e MEV. Os resultados de TG-DTA e DRX permitiram verificar a temperatura de formação das fases desejadas, 287 °C para o BiVO<sub>4</sub> e 305 °C NiO. Imagens MEV mostram que os filmes são compostos por partículas de formato aproximadamente esférico, com boa dispersão sobre o suporte. Espectros UV-VIS mostraram que filmes de BiVO<sub>4</sub> absorvem na região do visível com *bandgap* da ordem de 2,5 eV, e filmes de NiO absorvem no ultravioleta com *bandgap* da ordem de 3,0 eV. A caracterização elétrica, trouxe resultados surpreendentes, particularmente no filme de NiO, onde iluminação com luz de energia acima do *gap* aumentou a resistividade do material, o que está ligado a vacâncias de Ni<sup>2+</sup>. A caracterização eletroquímica, realizada por voltametria cíclica e cronoamperometria, mostrou que ambos os filmes respondem à excitação com luz de determinado comprimento de onda, além de apresentar estabilidade na corrente fotogerada. Ambos os filmes se mostraram eletroativos frente à reação de degradação do azul de metileno, sendo que na presença de luz ocorre a maior degradação. Um eletrodo com heterojunção p-n foi confeccionado utilizando estes dois materiais. O eletrodo FTO/p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> apresentou excelente desempenho frente à degradação do azul de metileno, em diferentes eletrólitos e sob efeito da luz visível e luz UV. Os percentuais de degradação obtidos foram superiores aos obtidos pelos eletrodos com os materiais, BiVO<sub>4</sub> e NiO considerados isoladamente. Diante disso, os semicondutores em questão se apresentam como potenciais materiais para aplicação em fotoeletrocatalise na descontaminação de águas residuais, tanto na configuração de eletrodos puros, materiais isolados, ou na arquitetura de heterojunção p-n.

**Palavras chave:** Semicondutores, Fotoeletrocatalise, Heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>, Azul de Metileno.



SILVA, M. R. **Investigation of electrical, optical and electrochemical properties of BiVO<sub>4</sub> and NiO semiconductor thin films for photoelectrocatalysis application.** 2012. 157f. Thesis (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2012.

## **ABSTRACT**

The semiconductor BiVO<sub>4</sub> and NiO have been extensively studied in recent years for the photoelectrocatalysis application, more specifically in the organics pollutants degradation in aqueous solution, which leads to sustainability environment. In this work, these materials were obtained in the form of thin films by Solution Combustion Synthesis and Co-precipitation techniques, combined with the dip-coating deposition process. The composition, microstructure and morphology of these films was evaluated by TG-DTA, XRD and SEM. TG-DTA and XRD results were important to verify the temperature of the desired phase formation, which tuned out as 287 °C and 305 °C for the BiVO<sub>4</sub> and NiO, respectively. SEM images show that the films consist of spherical particles with good dispersion on the support. UV-VIS Spectroscopy, have shown that BiVO<sub>4</sub> thin film absorbs in the visible region with bandgap energy of about 2.5 eV, whereas the NiO thin film absorbs in the ultraviolet region with bandgap energy about 3.0 eV. The electrical characterization has shown striking results, particularly on the NiO film, where irradiation with above bandgap light leads to a resistivity increase, which was related to the presence of Ni<sup>2+</sup> vacancies. The electrochemical characterization, carried out by cyclic voltammetry and chronoamperometry, has shown that both films respond to excitation with light of specific wavelength and provides stability in the photocurrent. Both the films are electroactive in the methylene blue degradation reaction and that the greatest degradation takes place in the presence of light. A p-n heterojunction electrode was made using these two materials. The FTO/p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> electrode showed excellent performance in the methylene blue degradation in different electrolytes under visible and UV light illumination. The percentages of degradation were higher than those obtained by the electrodes with the materials, NiO and BiVO<sub>4</sub> separately. Therefore, the semiconductors in question present themselves as potential materials for application in photoelectrocatalysis in the decontamination of wastewater, both in the configuration of electrodes pure, isolated material, or p-n heterojunction architecture.

**Keywords:** Semiconductors, Photoelectrocatalysis, Heterojunction p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>, Methylene blue.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Diagrama de energia ilustrando o tipo de transição eletrônica em um semicondutor: (A) transição direta, (B) transição indireta (Sze, 1985) ..... 23
- Figura 2. Desenho ilustrativo da célula unitária do  $\text{BiVO}_4$  com estrutura cristalina monoclinica (Zhao et al., 2010). Reprodução autorizada pelo autor. .... 25
- Figura 3. Diagrama de bandas de energia do  $\text{BiVO}_4$  mostrando os tipos de transições eletrônicas existentes nas fases monoclinica e tetragonal (Adaptado de Kudo e colaboradores (Kudo et al., 1999) ..... 26
- Figura 4. Diagrama mostrando a relação entre a estrutura de banda de três determinados semicondutores com o potencial redox para quebra da água. (A) pode ser representado pelo  $\text{BiVO}_4$ , (B) pode ser representado pelo  $\text{NiO}$  e (C) um semicondutor “ideal”, semicondutor que promova a quebra da molécula de água em gases oxigênio e hidrogênio (Adaptado de: Kudo e Miseki, 2009; Chen et al., 2010; Walter et al., 2010) ..... 28
- Figura 5. Desenho ilustrativo da célula unitária do  $\text{NiO}$ . (A) Célula unitária CFC típica, (B) Célula unitária CFC mostrando um átomo de níquel no centro da célula rodeado por átomos de oxigênio, formando um octaedro regular (Faria, 1997) ..... 30
- Figura 6. Esquema ilustrativo do processo fotoeletrocatalítico utilizando um material semicondutor do tipo-n como fotoanodo e um eletrodo de platina como contra eletrodo (adaptado de: Grätzel, 2001; Kudo e Miseki, 2009) ..... 38
- Figura 7. Esquema ilustrando o processo de deposição *dip-coating* para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  ..... 46
- Figura 8. Esquema ilustrando o processo de deposição *dip-coating* para os filmes de  $\text{NiO}$  ..... 47
- Figura 9. Desenho ilustrando a heterojunção p-n ..... 48
- Figura 10. Esquema ilustrando o preparo dos filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$  para caracterização elétrica. (A) Vista frontal dos filmes mostrando a posição do corte (linha tracejada). (B) Filmes acomodados na mascara de plástico (negativo de filme fotográfico) para evaporação do contato elétrico de índio metálico, vista de cima da mascara e vista de baixo. (C) Vista lateral dos filmes com os contatos elétricos depositados ..... 55
- Figura 11. Diagrama ilustrativo mostrando os níveis (A) doadores, representando o  $\text{BiVO}_4$  e (B) aceitadores, representando o  $\text{NiO}$  ..... 57

Figura 12. Desenho ilustrativo dos materiais utilizados para medidas eletroquímicas. (A) Eletrodos de trabalho, FTO/BiVO<sub>4</sub> (amarelo) e FTO/NiO (cinza), numa visão frontal onde o filme está depositado em uma área de 1 cm<sup>2</sup>. (B) Célula eletroquímica convencional de vidro comum com solução de azul de metileno. Para excitação com luz UV foi usado uma célula, do mesmo modelo, porém de quartzo. (C) Contra eletrodo, um fio de platina dentro de um capilar de vidro com abertura na ponta deixando o fio de Pt em contato com a solução. (D) Eletrodo de referência, um fio de prata passivado com um filme de cloreto de prata, dentro de um capilar de vidro, imerso em solução saturada de íons cloreto (3 mol L<sup>-1</sup> KCl). (E) Os eletrodos de trabalho, numa visão lateral, mostrando a excitação dos respectivos filmes com luz adequada ..... 61

Figura 13. Espectro de absorção da solução de azul de metileno em diferentes eletrólitos. A linha tracejada corresponde a banda de absorção do respectivo corante em 665 nm, utilizada para calcular o percentual de degradação e a constante de velocidade da reação de degradação ( $k_{obs}$ ). No lado direito, parte superior, está representada a molécula do azul de metileno ..... 62

Figura 14. Curva de TG (linha sólida) e curva de DTA (linha pontilhada) para o gel verde cristalino, precursor do material BiVO<sub>4</sub>, obtido pela técnica SCS ..... 65

Figura 15. Difratogramas do material BiVO<sub>4</sub> obtidos na forma de pó pela calcinação do gel precursor em diferentes temperaturas ..... 67

Figura 16. Difratogramas do material BiVO<sub>4</sub> na forma de filmes finos depositados em substrato de vidro soda-lime: (A) com diferentes camadas e tratamento térmico final a 500 °C por 1 hora, (B) 20 camadas com temperatura de tratamento térmico final a 500 °C e diferentes tempos ..... 70

Figura 17. Difratograma do filme de BiVO<sub>4</sub> depositado em substrato condutor FTO com dez camadas de espessura com temperatura de tratamento térmico final de 500°C por uma hora e o difratograma do substrato condutor FTO ..... 71

Figura 18. Micrografias da superfície do filme de BiVO<sub>4</sub> depositado com 10 camadas, tratado a 500°C por 1 hora, em diferentes graus de ampliação: (A) 5000x; (B) 10000x; (C) 20000x e (D) 50000x ..... 72

Figura 19. Micrografias da seção transversal do filme de BiVO<sub>4</sub> depositado com 10 camadas, tratado a 500°C por 1 hora, em diferentes graus de ampliação: (A) 5000x; (B) 10000x; (C) 20000x e (D) 50000x ..... 73

Figura 20. Micrografias da superfície do filme de BiVO<sub>4</sub> depositado com 10 camadas, tratado a 500°C por 6 horas, em diferentes graus de ampliação: (A) 5000x; (B) 10000x; (C) 20000x e (D) 50000x ..... 74

Figura 21. Micrografias da seção transversal do filme de BiVO<sub>4</sub> depositado com 10 camadas, tratado a 500°C por 6 hora, em diferentes graus de ampliação: (A) 5000x; (B) 10000x; (C) 20000x e (D) 50000x ..... 75

Figura 22. Espectros de absorção óptica dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados em substrato de vidro soda-lime com diferentes camadas. Todos os filmes foram submetidos a um tratamento térmico entre camadas a  $400^\circ\text{C}$  por 10 minutos e tratamento térmico final a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora. Gráfico inserido: curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$  para o filme depositado com 20 camadas ..... 77

Figura 23. Espectros de absorção óptica dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados com 20 camadas e tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por diferentes tempo. Gráfico inserido: curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$  para o filme com tempo de tratamento térmico de 6 horas ..... 78

Figura 24. Curvas de Corrente-Voltagem (I vs. V) obtidas em temperatura ambiente. (A) Filme de  $\text{BiVO}_4$  com 10 camadas de espessura e tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora. (B) Filme de  $\text{BiVO}_4$  com 10 camadas de espessura e tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas ..... 81

Figura 25. Voltamograma cíclico para o filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado em FTO com 10 camadas de espessura em solução de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 84

Figura 26. Voltamograma cíclico (varredura anódica) do eletrodo de FTO/ $\text{BiVO}_4$  na presença de luz visível pulsada em eletrólito: (A)  $\text{KCl}$  e (B)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ambos  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 85

Figura 27. (A) Fotocronoamperograma do eletrodo de FTO/ $\text{BiVO}_4$  na presença de luz visível pulsada em eletrólito  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e potencial controlado em  $1,4 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . (B) Estabilidade da fotocorrente verificada nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500–600 s). (C) Tempo de resposta do eletrodo FTO/ $\text{BiVO}_4$  em solução de  $\text{KCl}$  utilizando a corrente fotogerada estável no intervalo de tempo 545–555 segundos ..... 87

Figura 28. (A) Fotocronoamperograma do eletrodo de FTO/ $\text{BiVO}_4$  na presença de luz visível pulsada em eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e potencial controlado em  $1,4 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . (B) Estabilidade da fotocorrente verificada nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500–600 s). (C) Tempo de resposta do eletrodo FTO/ $\text{BiVO}_4$  em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  utilizando a corrente fotogerada estável no intervalo de tempo 522–532 segundos ..... 88

Figura 29. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após cronoamperometria a  $1,4 \text{ V}$  em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz visível contínua ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ) ..... 90

Figura 30. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pelo filme de  $\text{BiVO}_4$  em solução de  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Inserido no gráfico está o percentual de degradação após o tempo de reação de 40 minutos ..... 93

Figura 31. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após cronoamperometria a  $1,4 \text{ V}$  em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz visível contínua ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ) .. 94

Figura 32. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pelo filme de $\text{BiVO}_4$ em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Inserido no gráfico está o percentual de degradação após o tempo de reação de 40 minutos .....	95
Figura 33. Curva de TG (linha sólida) e curva de DTA (linha pontilhada) para a amostra de $\text{Ni(OH)}_2$ na forma de pó obtida pela técnica de co-precipitação .....	98
Figura 34. Difratogramas da amostra de $\text{Ni(OH)}_2$ na forma de pó que foram submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico final por um tempo de quatro horas .....	100
Figura 35. Difratogramas dos filmes de NiO depositados em substrato de vidro soda-lime com 5 (Série 1), 10 (Série 2) e 20 (Série 3) camadas de espessura e diferentes temperaturas de tratamento térmico final por um tempo máximo de 1 hora .....	103
Figura 36. Difratograma do filme de NiO depositado em substrato condutor FTO com dez camadas de espessura, temperatura de tratamento térmico final de $500^\circ\text{C}$ por uma hora e o difratograma do substrato condutor FTO .....	105
Figura 37. Micrografias do filme de NiO, tratado a $350^\circ\text{C}$ por 1 hora, em diferentes graus de ampliação: (A) 1000x; (B) 10000x; (C) 20000x e (D) 10000x .....	107
Figura 38. Espectro de absorção óptica do filme de NiO depositado em substrato de quartzo com 20 camadas e tratamento térmico final a $350^\circ\text{C}$ por 1 hora. Gráfico inserido: curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ para o cálculo do <i>bandgap</i> .....	108
Figura 39. Espectro de absorção óptica do filme de NiO depositado em substrato de vidro soda-lime com 20 camadas e tratamento térmico final a $350^\circ\text{C}$ po 1 hora. Gráfico inserido: curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ para o cálculo do <i>bandgap</i> .....	110
Figura 40. Curvas de Corrente-Voltagem (I vs. V) do filme de NiO, obtidas em diferentes temperaturas .....	111
Figura 41. Curva de Resistividade por Temperatura ( $\rho$ vs. T) do filme de NiO realizada no escuro. Gráfico inserido: Gráfico de <i>Arrhenius</i> , curva de $\ln(1/\rho q)$ vs. $(1000/T)$ .....	114
Figura 42. Curvas de Resistividade por Temperatura ( $\rho$ vs. T) do filme de NiO. A iluminação foi feita em 90 K por 7 minutos com diferentes fontes de luz .....	115
Figura 43. Diagrama de energia para o semicondutor NiO. (A) Excitação do filme com energia acima do <i>bandgap</i> e (B) Excitação do filme com energia abaixo do <i>bandgap</i> . As setas vermelhas indicam a excitação induzida pela luz e a seta azul indica o processo de recombinação dos pares elétrons-buracos .....	116
Figura 44. Perfil voltamétrico do filme de NiO em solução de $\text{KOH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .....	118

Figura 45. Fotovoltamogramas do filme de NiO em: (A) solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e (B) solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura (v) em 5 mV s<sup>-1</sup> ..... 120

Figura 46. (A) Fotocronoamperograma do eletrodo de FTO/NiO na presença de UV pulsada em eletrólito KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e potencial controlado em - 0,8 V vs. Ag/AgCl. (B) Estabilidade da fotocorrente verificada nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500–600 s). (C) Tempo de resposta do eletrodo FTO/NiO em solução de KCl utilizando a corrente fotogerada estável no intervalo de tempo 545–560 segundos ..... 121

Figura 47. (A) Fotocronoamperograma do eletrodo de FTO/NiO na presença de UV pulsada em eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e potencial controlado em - 0,8 V vs. Ag/AgCl. (B) Estabilidade da fotocorrente verificada nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500–600 s). (C) Tempo de resposta do eletrodo FTO/NiO em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizando a corrente fotogerada estável no intervalo de tempo 545–560 segundos ..... 123

Figura 48. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> após cronoamperometria a - 0,8 V em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz UV contínua ..... 124

Figura 49. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pelo filme de NiO em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inserido no gráfico está o percentual de degradação após o tempo de reação de 40 minutos ..... 125

Figura 50. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> após cronoamperometria a - 0,8 V em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz UV contínua ..... 127

Figura 51. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pelo filme de NiO em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inserido no gráfico está o percentual de degradação após o tempo de reação de 40 minutos ..... 128

Figura 52. (A) Difrátograma da heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> e (B) difratograma dos filmes de NiO e BiVO<sub>4</sub>, para comparação ..... 132

Figura 53. Micrografias da heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> obtidas em diferentes graus de ampliação: (A) 2000x; (B) 5000x; (C) 10000x e (D) 50000x ..... 133

Figura 54. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> após cronoamperometria a - 0,8 V em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz UV contínua e (C) na presença de luz visível contínua ( $\lambda \geq 400$  nm) ..... 135

Figura 55. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pela heterojunção p-n em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inserido está o percentual de degradação do azul de metileno após o tempo de reação de 40 minutos ..... 137

Figura 56. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após cronoamperometria a  $-0,8 \text{ V}$  em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz UV contínua e (C) na presença de luz visível contínua ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ) ..... 138

Figura 57. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pela heterojunção p-n em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Inserido está o percentual de degradação do azul de metileno após o tempo de reação de 40 minutos ..... 139

Figura 58. Diagrama de níveis de energia ilustrando o processo de separação de portadores de carga para a heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> ..... 140

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas do  $\text{BiVO}_4$  (plano de difração (112), plano preferencial) em diferentes temperaturas de tratamento térmico ..... 68
- Tabela 2. Parâmetros ópticos obtidos por UV-VIS para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados em substrato de vidro soda-lime com diferentes camadas. Tratamento térmico entre camadas a 400 °C por 10 minutos e tratamento térmico final a 500 °C por 1 hora ..... 79
- Tabela 3. Parâmetros ópticos obtidos por UV-VIS para os filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados em substrato de vidro soda-lime com 20 camadas. Tratamento térmico entre camadas a 400 °C por 10 minutos e tratamento térmico final a 500 °C por diferentes tempos ..... 79
- Tabela 4. Parâmetros cinéticos obtidos através da reação de degradação do azul de metileno pelo filme de  $\text{BiVO}_4$  em diferentes eletrólitos ..... 92
- Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas do NiO (plano de difração (200), plano preferencial) em diferentes temperaturas de tratamento ..... 102
- Tabela 6. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas do NiO (plano de difração (200), plano preferencial) depositados com diferentes camadas e diferentes temperaturas de tratamento térmico ..... 104
- Tabela 7. Valores de corrente e resistividade obtidos em diferentes temperaturas com polarização de + 80 V ..... 112
- Tabela 8. Parâmetros cinéticos obtidos através da reação de degradação do azul de metileno pelo filme de NiO em diferentes eletrólitos ..... 126
- Tabela 9. Parâmetros cinéticos obtidos através da reação de degradação do azul de metileno pelo eletrodo com heterojunção p-n ( $\text{p-NiO/n-BiVO}_4$ ) em diferentes eletrólitos ..... 136



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	19
1.1. Considerações Gerais Sobre o Semicondutor BiVO <sub>4</sub> .....	22
1.2. Considerações Gerais Sobre o Semicondutor NiO .....	29
1.3. Fotocatálise e Fotoeletrocatalise Heterogênea .....	35
1.4. Heterojunções p-n: Uma Alternativa Para Aumentar a Eficiência de Sistemas Fotocatalíticos e Fotoeletrocatalíticos .....	40
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	43
<b>3. EXPERIMENTAL</b> .....	44
3.1. Síntese do Semicondutor BiVO <sub>4</sub> .....	44
3.2. Síntese do Semicondutor NiO .....	46
3.3. Confeção da Heterojunção p-n .....	48
3.4. Técnicas de Caracterização e Desempenho .....	49
3.4.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA) .....	49
3.4.2. Difração de Raios-X (DRX) .....	50
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	52
3.4.4. Espectroscopia UV-VIS .....	53
3.4.5. Medidas de Caracterização Elétrica .....	54
3.4.6. Caracterização Eletroquímica e Fotoeletroquímica .....	59
3.4.7. Desempenho Eletroquímico e Fotoeletroquímico .....	61
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	64
4.1. Semicondutor n-BiVO <sub>4</sub> .....	64
4.1.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) .....	64
4.1.2. Difração de Raios-X (DRX) .....	67

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	71
4.1.4. Propriedades Ópticas .....	76
4.1.5. Propriedades Elétricas .....	80
4.1.6. Caracterização Eletroquímica e Fotoeletroquímica .....	83
4.1.7. Análise de Desempenho Eletroquímico e Fotoeletroquímico .....	90
4.2. Semicondutor NiO .....	98
4.2.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) .....	98
4.2.2. Difração de Raios-X (DRX) .....	100
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	106
4.2.4. Propriedades Ópticas .....	108
4.2.5. Propriedades Elétricas .....	110
4.2.6. Caracterização Eletroquímica e Fotoeletroquímica .....	117
4.2.7. Análise de Desempenho Eletroquímico e Fotoeletroquímico .....	124
4.3. Heterojunção p-NiO/n-BiVO <sub>4</sub> .....	131
4.3.1. Difração de Raios-X (DRX) .....	131
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	132
4.3.3. Análise de Desempenho Eletroquímico e Fotoeletroquímico .....	134
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>144</b>
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA .....</b>	<b>145</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>147</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Durante muito tempo, com a evolução tecnológica, o meio ambiente tem sido fortemente agredido. São vários os agentes poluidores, entre eles pode-se destacar o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), principal causador do efeito estufa ao qual está associado ao aquecimento global, trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) e dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), principais causadores da chuva ácida, além de metais pesados como chumbo e mercúrio, principais contaminantes de lençóis freáticos e efluentes, etc. Pode-se ainda destacar alguns compostos orgânicos, oriundos de indústrias dos mais diversos setores, aos quais são descartados indevidamente em efluentes ou são carregados até eles por ação da chuva, contaminando-os. Além disso, o uso exagerado de agrotóxicos na agricultura também tem contribuído bastante para a contaminação de lençóis freáticos, efluentes, lagos e rios (Pruden e Ollis, 1983).

Recentemente, diante do estado avançado de degradação ambiental, a população mundial tem-se conscientizado e de certa forma, lutado pela preservação do meio ambiente. Neste contexto, surge a necessidade de desenvolver novas tecnologias, assim como novos materiais, que possam ser utilizados de alguma maneira na preservação e proteção do meio ambiente. A busca por novos materiais, atrelado ao desenvolvimento tecnológico dos mesmos a fim de elaborar novos dispositivos, tem levado o mundo atual a uma nova era tecnológica. Aliado a isso, o processamento destes materiais a nível atômico, tem contribuído significativamente, proporcionando uma melhor resposta para tais sistemas. Uma classe de materiais que ocupa um lugar de destaque nesta nova era tecnológica é a dos materiais semicondutores. São inúmeras as aplicações tecnológicas destes materiais,

destacando a microeletrônica lógica, além de serem muito utilizados na confecção de dispositivos variados com aplicações tecnológicas específicas (Pruden e Ollis, 1983; Andreozzi, et al., 1999). Dentro da questão ambiental, outra área também muito explorada e que atualmente tem um lugar de destaque é a fotocatalise, onde um catalisador, que pode ser um semicondutor, como é o caso do presente trabalho, atua sob o efeito de luz de determinado comprimento de onda, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, aumentando a densidade de portadores de cargas, tanto negativos, ou seja, elétrons ( $e^-$ ) na banda de condução, como positivos, buracos ( $h^+$ ) na banda de valência. Esta propriedade fotocatalítica de materiais semicondutores pode ser explorada com aplicação específica na preservação do meio ambiente, onde a densidade de buracos foto gerados na superfície do material pode oxidar água adsorvida em radicais do tipo  $OH^\bullet$ , radicais altamente reativos que podem oxidar vários compostos orgânicos poluidores de ambientes aquáticos (Tryk et al., 2000; Fujishima et al., 2007). Neste contexto, a fotocatalise pode ser utilizada, por exemplo, na geração de energia limpa (produção de gás hidrogênio e oxigênio através da quebra da molécula de água ou ainda produção de hidrogênio através de compostos orgânicos) (Rajeshwar, 2007; Kudo e Miseki, 2009; Fukuzumi et al., 2011), na degradação de compostos orgânicos poluidores de águas superficiais, implicando em sustentabilidade ambiental (Pruden e Ollis, 1983; Andreozzi, et al., 1999), ou ainda pode ser utilizada em ambientes aquáticos contaminados com microorganismos patogênicos, onde neste caso, o uso da radiação ultravioleta é o mais adequado (Taghipour e Sozzi, 2005).

Um grande desafio na fotocatalise é a obtenção de um determinado material semicondutor que mantenha suas propriedades intrínsecas preservadas, as

quais dependem exclusivamente do processo de síntese do material. Materiais semicondutores nanoestruturados vêm sendo amplamente sintetizados e utilizados em sistemas fotocatalíticos, pois a escala nanométrica gera uma elevada área superficial, aumentando a eficiência do semicondutor. Filmes finos nanoestruturados se destacam como uma importante alternativa para aplicação em dispositivos pela facilidade de inserção, quando comparados com materiais na forma de pó. Na fotoeletrocatalise, o uso de filmes finos é bastante promissor, pois além do efeito da excitação do material com fonte de luz específica, pode-se utilizar ainda o efeito de um potencial externo aplicado ao sistema, o qual diminui o efeito de recombinação dos pares elétron-buraco formados pela excitação da amostra. Outra estratégia que vem sendo bastante utilizada recentemente para reprimir o processo de recombinação de cargas é a construção de heterojunções do tipo p-n, combinando um semicondutor do tipo-p com outro do tipo-n, tanto na forma de filmes finos quanto na forma de pó nanocristalinos.

Diante disso, a grande motivação é a obtenção de materiais semicondutores com suas propriedades intrínsecas preservadas por meio de técnicas que apresentem simplicidade e baixo custo. Tais materiais devem apresentar elevada eficiência para uma aplicação específica, que no caso desse trabalho é avaliar a degradação do azul de metileno em diferentes eletrólitos. Para isso, dois materiais semicondutores foram avaliados, o  $\text{BiVO}_4$  e o  $\text{NiO}$ .

### 1.1. Considerações Gerais Sobre o Semicondutor $\text{BiVO}_4$

Vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) é um material semicondutor do tipo-n (Long et al., 2008) que tem chamado muito a atenção nos últimos anos, pois apresenta inúmeras propriedades, dentre elas: ferroelasticidade (Lim et al., 1992; Lim et al., 1995; Lim e Jeong, 2010), condutividade iônica (Hirota et al., 1992), fotocromismo (Tucks e Beck, 2007) e elevada atividade fotocatalítica e fotoeletrocatalítica quando irradiado com luz de comprimento de onda  $\lambda \leq 520$  nm, tanto na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso (Zhang et al., 2007; Ge, 2008; Jiang et al., 2008; Li et al., 2008a; Jiang et al., 2009a; Shang et al., 2009; Wang et al., 2009; Castillo et al., 2010; Cruz et al., 2010; Liu et al., 2010), quanto na quebra parcial da molécula de água para geração de hidrogênio e oxigênio (Sayama et al., 2003; Sayama et al., 2006; Berglund et al., 2011; Hong et al., 2011; Kho et al., 2011; Luo, 2011; Su et al., 2011a; Su et al., 2011b).

A estrutura eletrônica do material semicondutor  $\text{BiVO}_4$  ainda é pouco compreendida, principalmente com relação ao tipo de transição eletrônica que ocorre: direta ou indireta. Na transição direta, um fóton é absorvido, sem interação com fônons, ou seja, sem participação da rede, com criação de um par elétron-buraco. Isso pode ser ilustrado em um diagrama de energia vs. vetor de onda ( $k$ ), conforme a Figura 1 (A), onde a transição direta é representada verticalmente sem mudança no vetor  $k$ , indicado pela seta vermelha. Já no processo de transição indireta Figura 1 (B), os elétrons e buracos criados são separados pelo vetor de onda  $k$ , indicado pela seta verde (Sze, 1985), o que significa que para absorção de um fóton, e geração de um par elétron-buraco, tem que necessariamente haver participação da rede, através da absorção ou emissão de fônons.

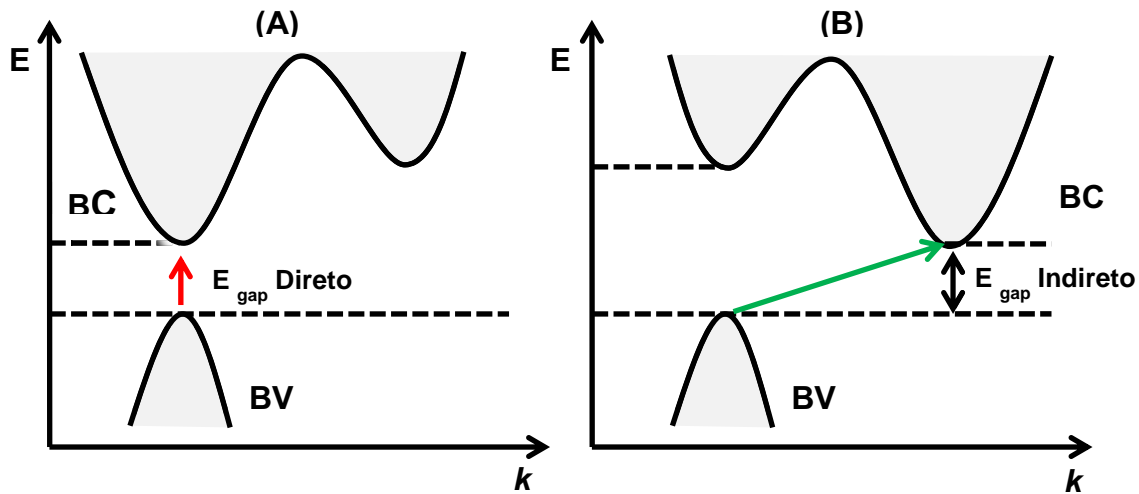


Figura 1. Diagrama de energia ilustrando o tipo de transição eletrônica em um semiconductor: (A) transição direta, (B) transição indireta (Sze, 1985).

Mais recentemente, Walsh e colaboradores (Walsh et al., 2009) estudaram a estrutura eletrônica de  $\text{BiVO}_4$  através de cálculos de primeiros princípios. Os resultados obtidos pelos autores mostram que o acoplamento de orbitais 6s do Bi com orbitais 2p do O conduzem uma dispersão acima da banda de valência até o limite da zona de Brillouin, sendo que o acoplamento de orbitais 3d vazios do V com níveis 2p do O e 6p do Bi resultam em um mínimo da banda de condução na borda da zona de Brillouin, o que mantém favoráveis as transições eletrônicas diretas de baixa energia entre o máximo da banda de valência (caracterizada pelo acoplamento dos orbitais 6s do Bi com orbitais 2p do O) com o mínimo da banda de condução (caracterizada pelo acoplamento de orbitais 3d vazios do V com orbitais 2p do O e 6p do Bi).

Esta controvérsia sobre o tipo de transição eletrônica no semiconductor  $\text{BiVO}_4$ , direta ou indireta, ainda é algo que exigirá uma pesquisa aprofundada. Este fato é compreensível uma vez que as investigações, através de diversos tipos de

estudos, sobre as propriedades do  $\text{BiVO}_4$  é bastante recente, sendo concentrada na última década.

São diversos os processos de síntese deste material, destacando: reação em estado sólido (Lim et al., 1995), método hidrotermal (Yu e Kudo, 2006; Zhang et al., 2006), método sonoquímico (Zhou et al., 2006), co-precipitação em meio aquoso (Zhou et al., 2007; Yu et al., 2009), síntese eletroquímica (Dall'Antonia et al., 2010), sol-gel (Liu et al., 2005) e síntese de combustão em solução (SCS) (Jiang et al., 2008; Jiang et al., 2009b; Timmaji et al., 2011). Dentre os processos citados anteriormente, o método SCS se destaca por ser uma técnica simples, versátil e relativamente de baixo custo para obtenção de nanocristais de  $\text{BiVO}_4$  com estrutura cristalina monoclinica (Rajeshwar e Tacconi, 2009; Timmaji et al., 2011). O método SCS emergiu como uma importante técnica para síntese e processo avançados de cerâmica, catálises, compósitos, ligas, intermetálicos ordenados e nanomateriais. Em particular, o método SCS de preparação de materiais óxidos é um desenvolvimento razoavelmente recente, e esta técnica tem sido utilizada para produzir pó de cristais finos e homogêneos com dimensões nanométricas (Rajeshwar e Tacconi, 2009). O método SCS tem a vantagem de ser uma reação química exotérmica, rápida e auto-sustentável entre os sais metálicos e o “combustível” orgânico adequado. Uma vez que o calor requerido para síntese é fornecido pela própria reação, a mistura dos reagentes somente precisa de aquecimento para uma temperatura que é significativamente menor que a temperatura de formação da fase desejada. A energia gasta envolvida é então mínima, uma vez que o processo de síntese é exotérmico (Jiang et al., 2008, Jiang et al., 2009a; Rajeshwar e Tacconi, 2009; Timmaji et al., 2011).



O  $\text{BiVO}_4$ , dependendo da rota e condições de síntese, pode ser obtido sob diferentes estruturas cristalinas, a monoclinica e a tetragonal, sendo que a fase monoclinica apresenta elevada habilidade fotocatalítica quando comparada com a fase tetragonal (Tokunaga et al., 2001). Esta elevada atividade fotocatalítica da fase monoclinica está associado com o valor estreito de *bandgap*, 2,4 eV, quando comparado com a fase tetragonal, 3,1 eV (Tokunaga et al., 2001), proporcionando sua aplicação na fotocatalise e/ou fotoeletrocatalise, utilizando tanto a radiação de luz visível quanto a ultravioleta (Li et al., 2008a; Dunkle et al., 2009; Jiang et al., 2009b; Castillo et al., 2010; Cruz e Perez, 2010; Fokuzumi et al., 2011). Vanadato de bismuto com estrutura cristalina monoclinica, pertence ao grupo pontual  $C_{2h}^6$  e grupo espacial C2/c, contendo 4 átomos de bismuto, 4 átomos de vanádio e 16 átomos de oxigênio em cada célula unitária. Um desenho ilustrativo da célula unitária do  $\text{BiVO}_4$ , reprodução autorizada pelo autor, é apresentado na Figura 2 (Zhao et al., 2010).

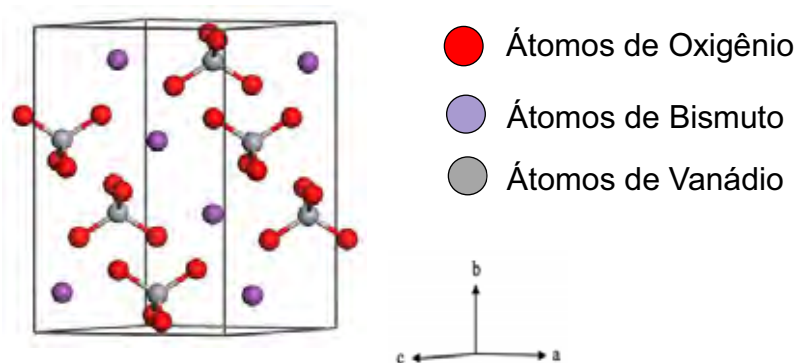


Figura 2. Desenho ilustrativo da célula unitária do  $\text{BiVO}_4$  com estrutura cristalina monoclinica (Zhao et al., 2010). Reprodução autorizada pelo autor.

Como mencionado anteriormente, somente o  $\text{BiVO}_4$  com estrutura monoclinica possui atividade fotocatalítica e fotoeletrocatalítica na região do visível. A explicação para isso está no diagrama de bandas de energia simplificado ilustrado

na Figura 3, adaptado do trabalho de Kudo e colaboradores (Kudo et al., 1999) , que mostra o processo de transição eletrônica em  $\text{BiVO}_4$ . Quando o cristal de  $\text{BiVO}_4$  de estrutura tetragonal recebe energia proveniente de luz ultravioleta, o elétron é promovido da banda de valência (orbital 2p do átomo de oxigênio) até a banda de condução (orbital 3d do vanádio). Para esta transição eletrônica é necessário uma energia maior ou igual a 3,1 eV, e a luz visível não possui tal energia. Já o  $\text{BiVO}_4$  de estrutura monoclinica, quando recebe energia proveniente da luz visível, promove o elétron da banda de valência (orbital 6s do átomo de bismuto) para a banda de condução (orbital 3d do átomo de vanádio), uma vez que é necessário somente 2,4 eV. Outra vantagem da estrutura monoclinica é que o material nesta estrutura responde da mesma forma que  $\text{BiVO}_4$  tetragonal quando exposto a luz ultravioleta (Kudo et al., 1999; Walsh et al., 2009; Zhao et al., 2010).

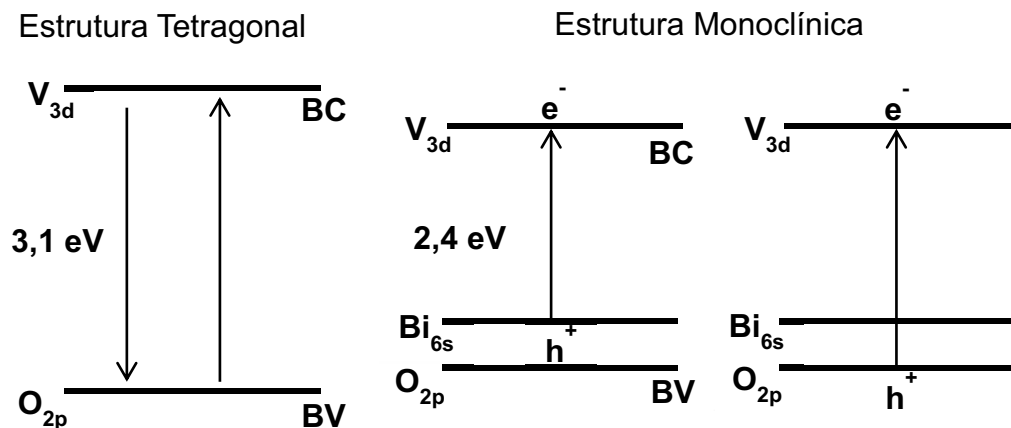


Figura 3. Diagrama de bandas de energia do  $\text{BiVO}_4$  mostrando os tipos de transições eletrônicas existentes nas fases monoclinica e tetragonal (Adaptado de Kudo e colaboradores (Kudo et al., 1999)).

Neste sentido, a utilização do  $\text{BiVO}_4$  como material fotocatalítico se torna ainda mais vantajosa, podendo-se utilizar radiação visível quanto ultravioleta para

degradação de compostos orgânicos e para a quebra da molécula de água na geração de hidrogênio e oxigênio. Esta última propriedade é uma das que mais tem sido explorada nos últimos anos, na confecção e desenvolvimento de células solares, proporcionando a obtenção de energia limpa, o que contribui significativamente para a preservação do meio ambiente e para o bem estar da sociedade.

A degradação de compostos orgânicos sob efeito de luz pode ocorrer por três caminhos distintos: (i) por intermédio de um processo de fotólise induzida por energia luminosa de determinada fonte de luz; (ii) por meio de um processo de fotosensibilização, onde a radiação incidente excita um elétron do composto orgânico, que em seguida é injetado na banda de condução do semicondutor, com a oxidação simultânea do composto e (iii) por meio de uma verdadeira fotocatalise heterogênea onde a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, pela radiação de luz, produz sítios ativos (buracos,  $h^+$ ) na superfície do semicondutor. Considerando este último caminho, pois no caso da fotoeletrocatalise ele é mais comum de ocorrer, quando o  $BiVO_4$  é irradiado por uma luz com comprimento de onda adequado, os pares elétron-buraco são gerados. Se a taxa de recombinação for pequena, o que acontece na fotoeletrocatalise pela ação do potencial aplicado, os buracos fotogerados oxidam a água interfacial (eletrodo semicondutor/solução) em radicais hidroxila altamente reativos  $OH^*$ , sendo que estes radicais proporcionam a completa mineralização do composto orgânico a gás carbônico e água (Cruz e Pérez, 2010).

Com relação à quebra da molécula de água em gás oxigênio e gás hidrogênio, deve-se relacionar o potencial redox da água (potencial de oxidação e de

redução) com o *bandgap* do material semiconductor. O diagrama da Figura 4 mostra esse processo.

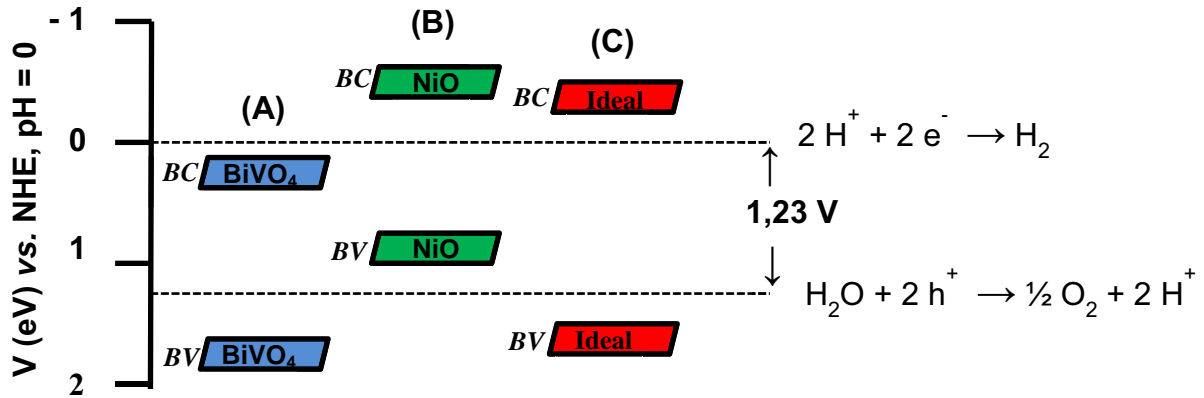


Figura 4. Diagrama mostrando a relação entre a estrutura de banda de três tipos de semicondutores com o potencial redox para quebra da água: (A) Posição relativa das bandas de valência e condução pode ser representado pelo BiVO<sub>4</sub>, (B) pode ser representado pelo NiO e (C) um semicondutor “ideal” para este tipo de aplicação, que promova a quebra da molécula de água em gases oxigênio e hidrogênio (Adaptado de: Kudo e Miseki, 2009; Chen et al., 2010; Walter et al., 2010).

No diagrama da Figura 4, a estrutura de bandas de energia de três materiais semicondutores específicos (A, B e C) está relacionada com o potencial termodinâmico da água, conforme as reações de redução e de oxidação, inseridas no gráfico. A estrutura de banda de um semicondutor considerado “ideal” para ser utilizado na quebra da molécula de água em gás oxigênio e gás hidrogênio está representada hipoteticamente em (C). O potencial de equilíbrio para eletrólise da água (potencial termodinâmico) a 25° C e 1 atm, corresponde a 1,23 eV (Hashimoto et al., 2005; Kudo e Miseki, 2009). Para que um material semiconductor possa provocar a quebra da molécula de água em gás hidrogênio e gás oxigênio, o mínimo de sua banda de condução deve estar situado em um nível energético acima do potencial de redução da água (no caso, 0 V), ou seja, um nível de energia  $\leq 0$  eV. Além disso, o máximo de sua banda de valência deve estar situado em um nível

energético acima do potencial de oxidação da água (no caso, 1,23 V), ou seja, um nível de energia  $\geq + 1,23$  eV. No diagrama da figura 4, o semicondutor hipotético representado em (C), considerado um semicondutor ideal, possui esta habilidade. Os semicondutores A e B possuem habilidade apenas para geração de hidrogênio e oxigênio, respectivamente, através da quebra parcial da molécula da água. Neste caso, A e B podem ser representados pelos semicondutores  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$ , respectivamente.

O semicondutor  $\text{BiVO}_4$  puro não possui habilidade para quebra total da molécula de água em gás hidrogênio e gás oxigênio, pelo fato de que o mínimo de sua banda de condução, formada por orbitais 3 d do V, está em um nível energético abaixo do potencial de redução da água, ou seja, um nível com energia  $\geq 0$  eV. No entanto, este material pode ser usado na geração de gás oxigênio pela quebra parcial da molécula de água, uma vez que o máximo de sua banda de valência, formada por orbitais 6 s do Bi, está situado em um nível energético acima do potencial de oxidação da água, ou seja, um nível com energia  $\geq + 1,23$  eV. As considerações sobre o semicondutor hipotético B, que pode ser representado pelo  $\text{NiO}$ , serão discutidas na seção abaixo.

## **1.2. Considerações Gerais Sobre o Semicondutor NiO**

Óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), devido sua alta estabilidade química, é um material de grande atrativo tecnológico, apresentando uma ampla faixa de aplicações (Reddy et al., 2011). Dentre algumas dessas aplicações tecnológicas, destacam-se: sensores de gás (Hotovy et al., 2000; Dirksen et al., 2001), eletrodos positivos em

baterias (Yu et al., 1987), anodos em células a combustível (Shaigan et al., 2008), janelas inteligentes (Vidotti et al., 2010), conversores fototérmicos de energia solar (He et al., 1999; Lee e Lai, 2009), fotocatalisador na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso sob irradiação UV (Gondal et al., 2008; Hayata et al., 2011; Méndez-Martínez et al., 2012), dispositivos eletrocromáticos (Park et al., 2004), entre outras.

O NiO é classificado como um material semicondutor do tipo-p, apresentando transição eletrônica direta (Sato et al., 1993). Seu *bandgap* pode variar entre 3,5 – 4,0 eV, dependendo do processo de síntese (Swagten et al., 1996). A fase mais estável do NiO apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), onde átomos de níquel estão localizados no centro de um octaedro regular formado pelos átomos de oxigênio vizinhos. Um desenho ilustrativo mostrando a célula unitária do NiO com um octaedro regular centrado e uma célula unitária CFC está representado na Figura 5, adaptado do trabalho de Faria (Faria, 1997).

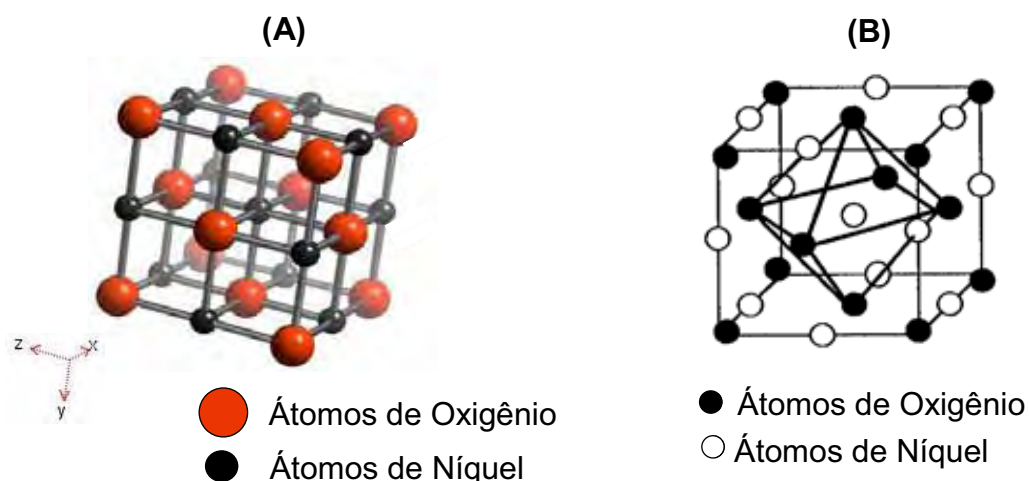


Figura 5. Desenho ilustrativo da célula unitária do NiO. (A) Célula unitária CFC típica, (B) Célula unitária CFC mostrando um átomo de níquel no centro da célula rodeado por átomos de oxigênio, formando um octaedro regular (Faria, 1997).

A obtenção do NiO de forma estequiométrica fornece ao material características de um material isolante em temperatura ambiente, apresentando uma resistividade elétrica de aproximadamente  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  (Jang et al., 2010). Por outro lado, o NiO não estequiométrico contém algumas vacâncias de íons  $\text{Ni}^{2+}$ , que são consideradas defeitos na rede cristalina do NiO, e correspondem a um nível aceitador dentro do intervalo de energia proibida do NiO, localizado perto do nível de Fermi, logo acima da banda de valência (formada pela banda 3d do  $\text{Ni}^{2+}$  e banda 2p do  $\text{O}^{2-}$ ) (Biju e Kadhar, 2001; Makhoulouf, 2008). Então, essa vacância de  $\text{Ni}^{2+}$  contribui para a condutividade elétrica extrínseca do tipo-p (Turky, 2003). Em NiO não dopado, devido a banda proibida larga ( $E_g = 3,8 \text{ eV}$ ), o mecanismo de condução abaixo de 1000 K é predominantemente extrínseco e está associado com as vacâncias de  $\text{Ni}^{2+}$  (Biju e Kadhar, 2001). É possível que mais de um nível aceitador seja formado pela vacância de  $\text{Ni}^{2+}$  devido a possibilidade de diferentes configurações geométricas de dois buracos ao redor da vacância (Das et al., 2010). Quando aumenta o número de vacâncias de  $\text{Ni}^{2+}$ , o número de pequenos polarons localizados na banda 3d do  $\text{Ni}^{2+}$  e o número de grandes polarons localizados na banda 2p do  $\text{O}^{2-}$ , também aumentam, contribuindo para o aumento da condutividade de maneira geral. O aumento da condutividade do NiO, além das vacâncias de  $\text{Ni}^{2+}$ , pode também ser causada pela dopagem com impurezas monovalentes como o  $\text{Li}^+$  (Jang et al., 2010). Além disso, a dopagem do NiO com elementos não metálicos, como por exemplo o fósforo (P), contribuem para uma maior condutividade elétrica da amostra, além de contribuir para o aumento do *bandgap* do material, como consequência da expansão da célula unitária do material causado pela incorporação de P na rede (Das et al., 2010).

Cada vacância de  $\text{Ni}^{2+}$  na rede cristalina leva a formação de dois íons adjacentes  $\text{Ni}^{2+}$  em um íon  $\text{Ni}^{3+}$  para adquirir a neutralidade de carga e provocar uma distorção na rede (Adler e Feinleib, 1970). Cada vacância de  $\text{Ni}^{2+}$  juntamente com dois íons  $\text{Ni}^{3+}$  em posição oposta na rede constitui um quadrupolo ligado, que é o estado de menor energia possível. Os buracos associados com tal quadrupolo podem se tornar livres por dois caminhos possíveis: 1) quando um elétron 3d de um adjacente íon  $\text{Ni}^{2+}$  é transferido para um íon  $\text{Ni}^{3+}$  dentro do quadrupolo, um buraco é criado na banda 3d. Este buraco junto com a distorção da rede produz um pequeno polaron na banda 3d do  $\text{Ni}^{2+}$ . 2) quando um elétron 2p de um vizinho  $\text{O}^{2-}$  é transferido para um íon  $\text{Ni}^{3+}$  dentro do quadrupolo, um buraco é induzido na banda 2p do  $\text{O}^{2-}$ . Este buraco junto com a distorção da rede produz um grande polaron na banda 2p do  $\text{O}^{2-}$ . Sendo assim, abaixo de 1000 K, a contribuição para a condutividade vem de dois mecanismos concorrentes: pequenos polarons na banda 3d do  $\text{Ni}^{2+}$  e grandes polarons na banda 2p do  $\text{O}^{2-}$  (Adler e Feinleib, 1970; Biju e Kadhar, 2001). Em temperaturas acima de 100 K, o pequeno polaron conduz somente por *hopping* termicamente ativado, com energia de ativação de 0,01 eV. Porém, esta condução não é observada devido à baixa mobilidade (Snowden e Saltzburg, 1965; Lunkenheimer et al., 1991). Sendo assim, o mecanismo predominante na condução elétrica em NiO na faixa de temperatura de 200 K – 1000 K é via grande polaron da banda 2p do  $\text{O}^{2-}$  com energia de ativação de aproximadamente 0,6 eV (Adler e Feinleib, 1970).

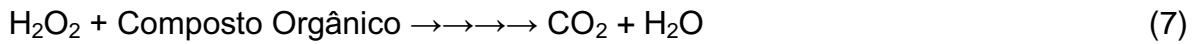
O material NiO pode ser obtido por diferentes técnicas, destacando-se: Sputtering (Sato et al., 1993), Sol-Gel (Sharma et al., 1998), síntese eletroquímica (Mahmoud et al., 2000), deposição química a vapor (Kang e Rhee, 2001), spray pirólise (Reguig et al., 2007), microemulsão (Han et al., 2004) e co-precipitação em



meio aquoso (Deng e Chen, 2004; Li et al., 2008b; Wang et al., 2007). Todas estas técnicas mencionadas produzem o material NiO com suas propriedades preservadas, principalmente as características elétricas. No entanto, considerando o custo do processo e a praticidade na execução, a técnica de co-precipitação é a mais adequada.

Recentemente as propriedades fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas de NiO vem sendo bastante exploradas. Como mencionado anteriormente, o *bandgap* do NiO está entre 3,5 – 4,0 eV, o que significa que o mesmo deve ser irradiado com luz ultravioleta para geração de corrente fotoinduzida. Neste contexto, este material vem sendo usado para descontaminação de águas superficiais, atuando na degradação fotoinduzida ou fotoeletroquimicamente induzida de compostos orgânicos (Hameed e Gondal, 2005; Gondal et al., 2008; Ren et al., 2010; Hayata et al., 2011; Qamar et al., 2011; Liu et al., 2012; Méndez-Martínez et al., 2012). Quando o semicondutor NiO é irradiado com fonte de luz com energia maior ou igual a energia de seu *bandgap* (no caso 3,5 – 4 eV), pode ocorrer a geração de pares elétron-buraco. Segundo Hayata e colaboradores (Hayata et al., 2011) os pares elétron-buraco formados ( $e^- - h^+$ ), que são extremamente reativos, podem migrar para a superfície do eletrodo reagindo com espécies que estão na região interfacial, região entre o eletrodo semicondutor e a solução. Um mecanismo reacional pode ser proposto, adaptado do trabalho Hayata e colaboradores (Hayata et al., 2011), representado pela sequência de reações 1 – 7, mostradas abaixo:





Os radicais formados na interface eletrodo/solução pela oxidação e redução de espécies adsorvidas podem oxidar o composto orgânico a total mineralização, ou seja, degradação total a gás carbônico e água.

Outra potencial aplicação deste composto, que vem sendo abordada e estudada mais recentemente, é a sua utilização para a obtenção de energia limpa, ou seja, geração de hidrogênio e oxigênio pela quebra da molécula da água. Porém, o NiO puro não possui esta habilidade, pelo fato de que o máximo de sua banda de valência está em um nível energético abaixo do potencial de oxidação da água, ou seja, um nível com energia  $\leq + 1,23$  eV. Sendo assim, este material não pode atuar na geração de gás oxigênio. No entanto, este material pode ser usado na geração de gás hidrogênio pela quebra parcial da molécula de água, uma vez que o mínimo de sua banda de condução está situado em um nível energético acima do potencial de redução da água, ou seja, um nível com energia  $\leq 0$  eV. O semicondutor NiO pode ser representado pelo semicondutor hipotético B, no diagrama ilustrado na Figura 4.

Além da utilização da água para geração de energia limpa, representada pela quebra parcial para geração de gás hidrogênio, Hameed e Gondal (Hameed e Gondal, 2005) constataram que gás hidrogênio pode ser obtido através de álcoois do tipo metanol, etanol e isopropanol, através do semicondutor NiO irradiado com luz UV. Este trabalho é muito importante, pois abre as portas para a busca de

metodologias para produção de hidrogênio por rotas economicamente viáveis, uma vez que este gás é considerado por muitos o combustível do futuro (Hameed e Gondal, 2005).

### **1.3. Fotocatálise e Fotoeletrocatalise Heterogênea**

O fenômeno da fotocatalise foi relatado em 1967 por Akira Fujishima ao expor um eletrodo de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em solução aquosa sob iluminação de determinada fonte de luz. Fujishima observou algumas bolhas emergindo até a superfície. Quando retirava a fonte de luz, cessava a iluminação do eletrodo, não observava mais bolhas emergindo até a superfície. Posteriormente, estudos mais detalhados mostraram que as bolhas que emergiam até a superfície eram bolhas de gás oxigênio que eram formadas na superfície do eletrodo de  $\text{TiO}_2$  e bolhas de gás hidrogênio que eram formadas em um eletrodo de platina, colocado juntamente ao eletrodo de  $\text{TiO}_2$  no sistema. Este experimento comprovou a quebra da molécula de água em gás hidrogênio e gás oxigênio por intermédio de um material semiconductor excitado com determinado comprimento de onda. Esta reação específica foi chamada de efeito Honda-Fujishima e em 1972 foi publicado na forma de artigo científico (Fujishima e Honda, 1972).

Aproximadamente uma década após a publicação do trabalho abordando o efeito Honda-Fujishima, Pruden e Ollis (Pruden e Ollis, 1983) publicam um artigo relatando a utilização de materiais semicondutores na degradação de compostos orgânicos, mais especificamente na descontaminação de águas superficiais.

Utilizando  $\text{TiO}_2$  em suspensão, os autores observaram a completa mineralização do tricloroetileno, degradação total, em  $\text{HCl}$  e  $\text{CO}_2$ .

A fotocatalise é classificada como um processo oxidativo avançado (POA), onde através da utilização de determinada fonte de luz com comprimento de onda específico pode ocorrer uma reação química fotoinduzida, gerando um radical altamente reativo, o radical hidroxila  $\text{OH}^\bullet$ . Este radical é caracterizado como um excelente agente oxidante, pois o mesmo pode atacar uma grande variedade de moléculas orgânicas, degradando-as até sua completa mineralização a gás carbônico e água (Fox e Dulay, 1993; Legrini et al., 1993; Nogueira e Jardim, 1998; Fujishima, 2005). A fotocatalise pode ser utilizada em sistemas homogêneos, denominado fotocatalise homogênea, onde o material catalítico que responde à excitação de determinada fonte de luz e o meio a ser degradado estão em uma única fase, ou ainda, pode ser utilizada em sistemas heterogêneos, denominado fotocatalise heterogênea, onde o material fotoativo normalmente se encontra em uma fase sólida, na forma de filme fino suportado em determinado substrato ou na forma de pó nanoparticulado, dispersos no meio a ser degradado (Fujishima et al., 2007).

Na fotocatalise heterogênea, diversos processos ocorrem na interface eletrodo semicondutor/solução eletrolítica. Esses processos de interface ocorrem devido ao fato de que cada fase apresenta um potencial eletroquímico diferente, e para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido é necessário um fluxo de cargas entre o semicondutor e a solução eletrolítica. Elétrons fluem do semicondutor para a solução até que o potencial eletroquímico de ambos seja equivalente e, para manter a neutralidade elétrica, uma camada de carga espacial positiva se desenvolve no interior do material semicondutor, provocando uma alteração de seu potencial que

consequentemente resulta no encurvamento de suas bandas (banda de valência e banda de condução) (Natarajan et al., 1998).

Uma das limitações da fotocatalise é o processo de recombinação dos pares elétron-buraco. Sob efeito da luz de determinado comprimento de onda, elétrons da banda de valência de um material semiconductor podem ser excitados, adquirindo energia para ultrapassar a chamada banda proibida ou *bandgap*, distância existente entre a banda de valência e a banda de condução. Em termos práticos, a excitação de um elétron de valência significa a quebra de uma ligação química, ionizando positivamente o átomo que passa a alojar um portador de carga positiva (buraco –  $h^+$ ). Se isso acontecer, o elétron passa para a banda de condução se tornando um elétron livre e através de um campo elétrico aplicado ele pode ser aproveitado em uma corrente elétrica. No entanto, este elétron promovido à banda de condução pode voltar para a banda de valência, re combinando com o buraco deixado por ele ou por outro elétron. Esse processo limita a eficiência do semiconductor para uma aplicação específica. A fotoeletrocatalise pode diminuir o processo de recombinação dos pares elétron-buraco discutido acima, mais não extingui-los. Esta diminuição do processo de recombinação é bastante útil para aumentar a eficiência de um sistema fotoeletroquímico, como por exemplo, a produção de energia limpa pela quebra da molécula de água, energia obtida sem agredir o meio ambiente, e a degradação de compostos orgânicos. Neste caso, o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência força o escoamento dos elétrons fotogerados no eletrodo de trabalho ao contra-eletrodo, reduzindo o processo de recombinação, conforme esquema ilustrativo mostrado na Figura 6.

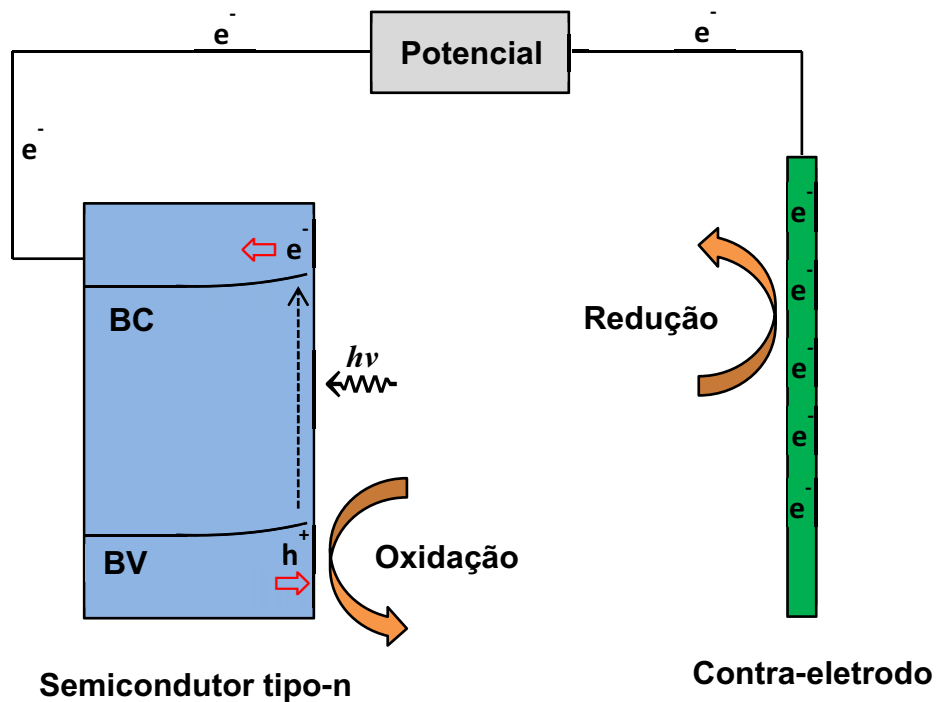


Figura 6. Esquema ilustrativo do processo fotoeletrocatalítico utilizando um material semicondutor do tipo-n como fotoanodo e um eletrodo de platina como contra eletrodo (adaptado de: Grätzel, 2001; Kudo e Miseki, 2009).

Nesta configuração, o material semicondutor do tipo-n é caracterizado como eletrodo de trabalho ou também chamado de fotoanodo. Neste caso, o material semicondutor tem que ser obrigatoriamente depositado em substrato condutor do tipo FTO ou ITO. Na superfície do fotoanodo ocorrem reações de oxidação, devido ao acúmulo de buracos ( $h^+$ ) fotogerados. Estes buracos são altamente reativos e oxidam espécies do tipo  $H_2O$ , íons provenientes de soluções eletrolíticas e moléculas orgânicas que estão na interface fotoanodo/solução. Uma pequena porcentagem dos elétrons fotogerados sofre recombinação, sendo que a grande maioria migra para o contra eletrodo pela ação do potencial aplicado. No contra eletrodo, normalmente um fio de platina metálica (Pt), os elétrons se acumulam e provocam a redução de espécies que estão na interface contra-eletródo/solução, fechando o circuito eletroquímico (Grätzel, 2001; Rajeshwar, 2007;

Kudo e Miseki, 2009; Fukuzumi et al., 2011). Estas espécies que estão na interface contra-eletrodo/solução são as mesmas que estão na interface fotoanodo/solução, uma vez que no sistema eletroquímico os dois eletrodos estão no mesmo compartimento.

No entanto, para utilização desta ferramenta na preservação ambiental, alguns parâmetros devem ser estabelecidos, como por exemplo, estudar o melhor eletrólito para simular a degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, o pH do sistema, o material que responde a excitação de determinada fonte de luz, o custo operacional, etc (Mills et al., 1993; Hoffmann et al., 1995). Diante destes importantes parâmetros, a busca por um material fotoativo que apresente elevada eficiência é uma das motivações mais relevantes e também bastante desafiadoras. Deve-se escolher, de preferência, um material que seja sensível a luz visível, de forma que radiação solar possa ser utilizada, o que implica em minimização de custos operacionais, uma vez que a radiação solar é bastante abundante e de fácil coleta. Os materiais semicondutores ideais são aqueles que apresentam absorção óptica nesta região do espectro eletromagnético, onde, além da radiação solar, pode-se ainda utilizar parte da radiação ultravioleta. Um material que tem recebido atenção especial devido suas propriedades únicas, e que vem sendo muito estudado para aplicação em fotoeletrocatalise é o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ). Outro material semicondutor que também vem sendo muito estudado em sistemas fotoeletroquímicos é o óxido de níquel, o  $\text{NiO}$ . Dessa forma, nossa escolha sobre estes materiais, além de suas interessantes propriedades físicas, conforme discutido, recai nos seus potenciais para atuar em sistemas fotoeletroquímicos.

#### **1.4. Heterojunções p-n: Uma Alternativa Para Aumentar a Eficiência de Sistemas Fotocatalíticos/Fotoeletrocatalíticos**

Como já discutido anteriormente, a fotocatalise e a fotoeletrocatalise são potenciais ferramentas para atuarem na preservação ambiental, utilizando um material semiconductor fotoativo. Um dos principais problemas da fotocatalise é o processo de recombinação dos pares elétron–buraco fotogerados, limitando bastante tal metodologia. Na fotoeletrocatalise, o efeito da recombinação é minimizado pela ação do potencial aplicado ao sistema, forçando o escoamento dos elétrons fotogerados ao contra eletrodo. No entanto, a aplicação do potencial não garante a inibição total da recombinação, onde uma pequena porcentagem dos pares elétron–buraco fotogerados acabam se recombinando, diminuindo um pouco a eficiência da técnica. Diante deste problema, trabalhos científicos estão sendo direcionados para a arquitetura do sistema fotoeletroquímico, mais especificamente nos eletrodos do sistema. Como os eletrodos são confeccionados utilizando materiais semicondutores, mais especificamente na forma de filmes finos depositados em substrato condutor, o processo de síntese destes materiais é de extrema importância (Luo et al., 2008; Zhang et al., 2009; Xie et al., 2010; Zhang et al., 2010; Zhou et al., 2011; Méndez-Martínez, 2012). Além disso, mais recentemente, estudos estão sendo concentrados na confecção de heterojunções (Kudo e Miseki, 2009). Neste caso, materiais semicondutores com propriedades distintas estão sendo depositados, dentro de diversas configurações, formando um material com duplo comportamento, heteroestruturas do tipo p–n, onde um material semiconductor do tipo-p é colocado em contato com outro material semiconductor do tipo-n. Na fotoeletrocatalise estas heterojunções p-n tem apresentado resultados



bastante promissores, tanto na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, quanto na quebra da molécula da água em gás hidrogênio e gás oxigênio para geração de energia limpa, energia renovável, implicando em sustentabilidade ambiental.

O material  $\text{BiVO}_4$ , classificado como um semicondutor do tipo-n, pode ser utilizado para confecção de heterojunções p-n. Por exemplo, no trabalho de Long e colaboradores (Long et al., 2008), os autores estudaram as propriedades fotoeletrocatalíticas da heteroestrutura n- $\text{BiVO}_4$ /p- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . O eletrodo com a heteroestrutura apresentou maior valor de fotocorrente quando comparado aos eletrodos dos materiais isolados, além de uma estabilização da corrente fotoinduzida. Em outro trabalho, Jiang e colaboradores (Jiang et al., 2009a) sintetizaram uma heteroestrutura do tipo n- $\text{BiVO}_4$ /p-CuO na forma de nanopartículas e avaliaram seu desempenho fotocatalítico frente a degradação do corante azul de metileno. Os resultados obtidos mostraram que a heterojunção apresentou maior percentual de degradação, quando comparada aos materiais isolados.

O material NiO, classificado como um semicondutor do tipo-p, também pode ser usado para confecção dessas heteroestruturas. Alguns trabalhos recentes relatam a utilização do NiO em eletrodos com heterojunções (Lee, et al., 2009; Ren et al., 2010; Chen et al., 2011; Liu et al., 2012) para aplicação em fotocatalise e fotoeletrocatalise. Por exemplo, no trabalho de Chen e colaboradores (Chen et al., 2011), os autores avaliaram as propriedades fotocatalíticas da heterojunção p-n, eletrodo de FTO/p-NiO/n-TiO<sub>2</sub>, frente a degradação do azul de metileno sob irradiação de luz UV. Os resultados mostraram que a heteroestrutura na forma de filmes finos apresentou elevada atividade fotocatalítica devido à inibição do processo de recombinação.

Através desta abordagem, observa-se que ambos os semicondutores,  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$ , se apresentam como bons candidatos para confecção de dispositivos com heterojunção p-n, mais especificamente eletrodos p-n para aplicações em fotocatalise e fotoeletrocatalise, tanto para descontaminação de ambientes aquáticos, atuando na degradação de compostos orgânicos, quanto na decomposição da molécula da água em gás hidrogênio e gás oxigênio, para geração de energia renovável, implicando diretamente em sustentabilidade ambiental. Neste último caso, ou seja, na possível quebra da água em gases oxigênio e hidrogênio, a montagem e arquitetura da heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> pode atuar como um material “ideal” para ser utilizado diretamente para esta finalidade, conforme discutido na seção 1.1, através do diagrama da Figura 4. Acreditamos que esta proposta seja bastante inovadora, pois não foram encontrados trabalhos na literatura que reportem estudos sobre a combinação p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>. Assim, espera-se que esta tese de doutoramento possa contribuir de alguma maneira, fornecendo informações sobre a aplicação desta combinação na degradação do corante azul de metileno (molécula modelo para estudos catalíticos) em meio aquoso, e que possa ser transportada para aplicações efetivas, como por exemplo, no tratamento de efluentes industriais ou na decomposição da molécula de água, conforme já mencionado.

## 2. OBJETIVOS

O foco principal deste trabalho é desenvolver eletrodos do tipo FTO/BiVO<sub>4</sub> e FTO/NiO que apresentam elevado desempenho frente a degradação do corante orgânico azul de metileno. Além disso, foram confeccionados eletrodos com heterojunções do tipo p-n, na forma de filmes finos, utilizando os dois materiais semicondutores em questão. Acreditamos que tais heterojunções tenham desempenho superior aos eletrodos isolados.

Para alcançar estes objetivos principais deste trabalho foi necessário sintetizar os materiais semicondutores BiVO<sub>4</sub> e NiO através das técnicas de Síntese de Combustão em Solução (SCS) e co-precipitação, respectivamente, e utilizar o processo de deposição via molhamento (*dip-coating*) para obtenção de filmes finos.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. Síntese do Semicondutor $\text{BiVO}_4$

O semicondutor  $\text{BiVO}_4$  foi obtido através da técnica SCS (Síntese de Combustão em Solução) adaptado dos trabalhos de Tokunaga e colaboradores (Tokunaga et al., 2001), Liu e colaboradores (Liu et al., 2005), Timmaji e colaboradores (Timmaji et al., 2011) Jiang e colaboradores (Jiang et al., 2008). Para obtenção de filmes finos deste material foi utilizado o processo de deposição *dip-coating*. Primeiramente, 0,48 g de ácido cítrico (Sigma-Aldrich, p.a.) e 1,21 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, p.a.) são dissolvidos em 50 mL de  $\text{HNO}_3$  (Merck, p.a.)  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Nesta solução é adicionado  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado (Merck, p.a.) gota a gota até ajustar o pH da solução para 7. Em seguida é adicionado 1 g de uréia (Sigma-Aldrich, p.a.), originando uma solução transparente denominada solução “A”. Em outro recipiente contendo 50 mL de água deionizada a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , foram dissolvidos 0,48 g de ácido cítrico e 0,29 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Sigma-Aldrich, p.a.) sob agitação magnética por 30 minutos, originando uma solução amarelada denominada solução “B”. As duas soluções “A” e “B” foram misturadas e colocada em estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 20 horas. Ao final da síntese, um gel de coloração verde cristalino é obtido. O ácido cítrico utilizado age como agente quelante, estabilizando os íons  $\text{Bi}^{+3}$  e  $\text{VO}_4^-$ , e também como combustível no processo de síntese. A adição de  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{conc.})}$  para ajustar o pH do meio gera grande quantidade de íons  $\text{NH}_4^+$  que reagem com íons  $\text{NO}_3^-$  formando  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  que, simultaneamente, age como agente oxidante no processo de síntese. A uréia

adicionada ao sistema também age como combustível no processo e ao mesmo tempo ela é parcialmente decomposta em amônia e água que ajuda a manter o pH constante da solução durante toda a evaporação em estufa (Jiang et al., 2009b; Jiang et al., 2008).

Para obtenção dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ , o gel verde cristalino obtido pela combustão em solução foi diluído em 50 mL de água deionizada, resultando em uma solução verde denominada solução de “trabalho”. O processo de *dip-coating* para confecção do filme com diferentes camadas, foi aplicado utilizando-se a solução verde obtida, com tempo de secagem entre camadas por 10 minutos em ar, com temperatura de calcinação entre camadas a 400 °C por 10 minutos e tratamento térmico final a 500 °C por diferentes tempos. Os filmes de  $\text{BiVO}_4$  foram depositados em substratos de vidro soda-lime, previamente lavados com solução de detergente EXTRAN<sup>®</sup> MA 02 neutro (Merck). Dependendo do tipo de aplicação (caracterização eletroquímica), os filmes finos foram também depositados em substrato condutor de FTO (dióxido de estanho dopado com flúor), previamente lavados com água deionizada. A Figura 7 ilustra o processo de deposição dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  por *dip-coating*. A velocidade usada para emersão e imersão do substrato foi de 10 cm/min.

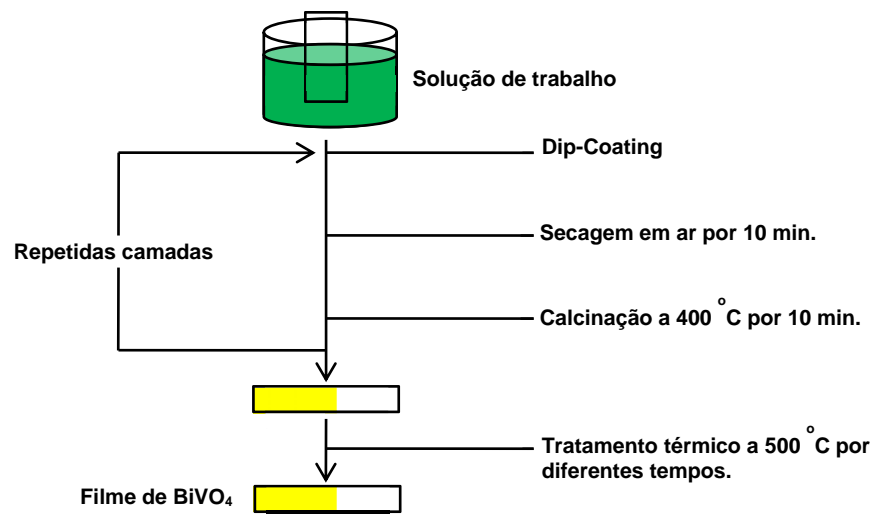


Figura 7. Esquema ilustrando o processo de deposição *dip-coating* para os filmes de  $\text{BiVO}_4$ .

### 3.2. Síntese do Semicondutor NiO

O semicondutor NiO foi obtido pela técnica de co-precipitação em meio aquoso, adaptado dos trabalhos de Pejova e colaboradores (Pejova et al., 2000) e Li e colaboradores (Li et al., 2008b), também combinado ao processo de deposição *dip-coating*. Primeiramente, foram preparados 100 mL de uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, p.a.). Nesta solução foi adicionado, gota-a-gota,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Merck, p.a.) concentrado, até ajustar o pH da solução para 7. O pH igual a 7 garante a parcial precipitação do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , uma vez que seu KPS é igual a  $5,46 \cdot 10^{-16}$ , gerando uma solução com partículas coloidais. Em seguida, o sistema permanece em agitação magnética por 30 minutos resultando em uma solução coloidal verde clara opaca, contendo partículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (a fase  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ). O filme de NiO também foi depositado em substrato de vidro soda-lime, previamente lavado com solução de detergente EXTRAN<sup>®</sup> MA 02 neutro (Merck) e depositados também em substrato condutor de FTO, previamente lavados com água deionizada. A

velocidade usada para emersão e imersão do substrato foi de 10 cm/min. O processo de *dip-coating* para confecção do filme com 20 camadas, foi realizado utilizando a solução coloidal obtida, com tempo de secagem entre camadas de 10 minutos em ar, com temperatura de calcinação entre camadas a 300°C por 10 minutos e diferentes tempos de tratamento térmico final (350 °C, 450 °C e 550 °C), porém todos por 1 hora. A Figura 8 ilustra o processo de deposição dos filmes de NiO por *dip-coating*.

Para obtenção da fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> na forma de pó, a fim de estudar o comportamento do material por TG-DTA (temperatura de transição da fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> → NiO, mais especificamente) a solução coloidal é levada a estufa a 80 °C e deixada por 1 hora para total precipitação do referido hidróxido. Em seguida, o precipitado é separado por centrifugação e lavado várias vezes com água deionizada e seco em ar por 24 horas. O pó de coloração verde clara é submetido à análise de TG-DTA a fim de verificar a temperatura de transição de fase.

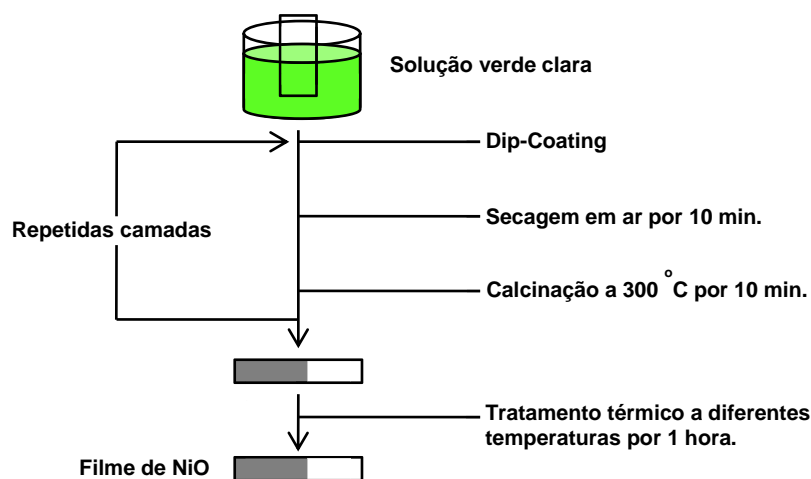


Figura 8. Esquema ilustrando o processo de deposição *dip-coating* para os filmes de NiO.

### 3.3. Confeção da Heterojunção p-n

A heterojunção p-n foi obtida através do processo de deposição *dip-coating*, utilizando as duas soluções de trabalho, referente à obtenção dos dois materiais na forma de filmes finos mencionada anteriormente. A deposição foi realizada em substrato de vidro soda-lime, para medidas de caracterização física, e em FTO, para medidas de caracterização eletroquímica, com uma velocidade de emersão/imersão do substrato em 10 cm/min. A heterojunção foi confeccionada na seguinte configuração: depósito de 10 camadas do filme de NiO sobre o substrato e depósito de 10 camadas do filme de BiVO<sub>4</sub> sobre o filme de NiO, conforme ilustrado na Figura 9.

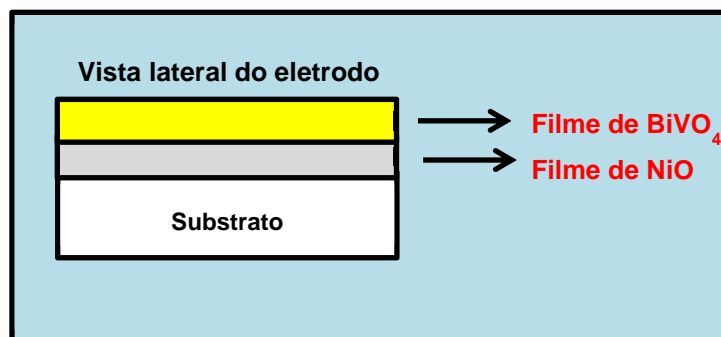


Figura 9. Desenho ilustrando a heterojunção p-n.

O procedimento de deposição é idêntico ao que foi mencionado para os filmes isolados, exceto que a temperatura de calcinação entre camadas foi de 300 °C e a temperatura de tratamento térmico final foi de 400 °C. O tempo usado na calcinação entre camadas foi de 10 min e o tempo de tratamento térmico final foi de 1 hora.



### **3.4. Técnicas de Caracterização e Desempenho**

Nesta seção serão discutidas, de forma resumida, os princípios básicos de funcionamento de todas as técnicas utilizadas para caracterização das amostras de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$ , assim como as análises de desempenho, ou seja, a habilidade dos materiais frente a reação de degradação do azul de metileno.

#### **3.4.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)**

Na análise termogravimétrica (TG), a massa de uma amostra em atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo, à medida que a temperatura da amostra aumenta. A amostra, durante o experimento, poderá ganhar ou perder massa dependendo das características da mesma. Reações químicas de decomposição ou ainda processos físicos de vaporização, sublimação e dessorção implicam em uma perda de massa pela amostra em análise. Por outro lado, reações químicas de oxidação, como por exemplo, a formação de um óxido, implica em ganho de massa pela amostra. Todos esses processos poderão ocorrer com liberação ou ganho de calor. Estes eventos, ganho ou liberação de calor durante o experimento de TG, pode ser registrado através da análise térmica diferencial (DTA). Normalmente, o experimento de DTA é realizado simultaneamente com o experimento de TG. A análise térmica diferencial é uma técnica na qual a diferença na temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlada.

Geralmente este gradiente de temperatura envolve o aquecimento da amostra e do material de referência de modo que a temperatura da amostra cresce linearmente com o tempo. A diferença na temperatura da amostra e da referência é então monitorada e controlada, e então, colocada em um gráfico em função da temperatura da amostra, para proporcionar a geração de um termograma diferencial (Wendlant, 1974; Skoog et al., 2002). O objetivo principal desta técnica, ao ser aplicada neste trabalho, é verificar a temperatura na qual ocorre a formação das fases cristalinas desejadas, a fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  e a fase cúbica (CFC) do NiO. Para obter esta informação, os materiais mencionados foram obtidos na forma de gel e pó e submetidos à rampa de aquecimento com velocidade controlada em  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , em atmosfera de gás inerte ( $\text{N}_2$ ) em um cadinho de alumina com sua massa pré-definida. O padrão de referência utilizado foi um cadinho de alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e o experimento foi conduzido em um equipamento da Netzsch-Thermische Analyse STA 409 C.

### **3.4.2. Difração de Raios-X (DRX)**

A técnica DRX é de extrema importância na etapa de caracterização micro-estrutural de determinada amostra. Basicamente nesta técnica, dependendo de algumas condições físicas, a lei de Bragg é obedecida, relacionando o comprimento de onda dos raios-X incidentes na amostra com o espaçamento interatômico e ao ângulo do feixe difratado. As posições angulares dos picos difratados e a largura destes picos fornecem informações sobre o tamanho e geometria da célula unitária de determinado material, enquanto que o arranjo dos

átomos dentro da célula unitária está associado com a intensidade relativa de difração dos picos. O tamanho médio do cristalito do material, pode ser estimado em primeira aproximação através da fórmula de *Scherrer*, equação 1, (Cullity e Stock, 1978) mostrada abaixo:

$$t = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

Onde  $t$  é o tamanho médio dos cristalitos,  $K$  é a constante de proporcionalidade que depende da geometria do material, onde para o  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$  foi utilizado o valor de 0,9, assumindo que as partículas destes materiais apresentam formato esférico,  $B$  é o alargamento do pico de difração medido a meia altura de sua intensidade em radianos e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (que no nosso caso é 1,5418 Å, como explicado abaixo). A equação de Scherrer, utilizada aqui, fornece uma estimativa inicial do tamanho dos cristalitos. Uma medida mais precisa poderia ser obtida através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), o que pode ser feito futuramente. Os experimentos de DRX foram conduzidos em um equipamento da PANalytical diffractometer, modelo X'Pert PRO MPD, utilizando a linha de radiação  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  (1,5418 Å) com filtro de níquel para eliminar a linha  $\text{Cu-K}_{\beta}$ . Foi utilizado uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. O equipamento foi configurado para coletar os difratogramas dos filmes finos em ângulo rasante e para as amostras na forma de pó, o método do pó. Os difratogramas foram coletados com uma velocidade de varredura de 0,05 °/s no intervalo de 10° – 80° do ângulo de incidência. É importante ressaltar que nestes experimentos de DRX não se

considerou o alargamento instrumental para a realização de ajustes nos valores obtidos do tamanho do cristalito.

### 3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens MEV são muito importantes no processo de caracterização de determinada amostra, pois a mesma fornece informações bastante detalhadas da morfologia do material, além de detalhes micro-estruturais. No entanto, isso depende da magnitude/resolução do experimento, que pode ser facilitado pela utilização da configuração de elétrons secundários. Nesta configuração, é obtida uma melhor resolução espacial, o que implica em uma melhor visão topográfica do material. As imagens MEV foram coletadas por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura da FEI, modelo Quanta 200. Para execução do experimento, as amostras foram cortadas e coladas sobre o porta-amostra (*stubs*), em diferentes configurações, com tinta condutora de prata. Estas diferentes configurações permitem obter imagens da superfície do filme e da seção transversal (para analisar a espessura do filme). Em seguida, essas amostras coladas sobre os *stubs* foram metalizadas com um filme fino de ouro, durante 3 minutos, por intermédio de um equipamento Scancoat Six Sputter Coater da BOC Edwards. A metalização é necessária para melhorar a qualidade da imagem gerada.

#### 3.4.4. Espectroscopia UV-VIS

A Espectroscopia UV-VIS, que abrange a região do ultravioleta e do visível do espectro eletromagnético, é bastante útil para avaliar a absorção óptica de diferentes níveis de energia num determinado material semiconductor e posteriormente relacionar a borda fundamental de absorção com o *bandgap* do mesmo. A relação entre a Absorbância do material com a energia do fóton incidente ( $h\nu$ ) pode ser aproximada pela equação 2 mostrada abaixo (Buttler, 1977):

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

Onde  $A$ ,  $h\nu$ ,  $E_g$  e  $\alpha$  representam: uma constante de proporcionalidade, energia do fóton incidente, energia do *bandgap* e coeficiente de absorção, respectivamente. Com relação à equação 2, o valor de  $n$  depende das características de transição do semiconductor, onde para transição direta  $n = 1$  e transição indireta  $n = 4$ . Para a estimativa do *bandgap* foi assumido que ambos os semicondutores,  $\text{BiVO}_4$  (Zhou et al., 2006) e  $\text{NiO}$  (Hakim et al., 2009; Gupta et al., 2009), apresentam transição direta. O valor do *bandgap* pode ser estimado com boa aproximação a partir dos gráficos de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$  pelo intercepto da tangente com o eixo “x” (Zhou et al., 2006; Hakim et al., 2009; Gupta et al., 2009). Neste trabalho, os experimentos UV-VIS foram conduzidos por intermédio de um equipamento da Cary, modelo 1G, no modo transmitância, com varredura entre 190 nm – 900 nm.

### 3.4.5. Caracterização Elétrica

Os filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$ , depositados em substrato de vidro soda-lime, foram caracterizados eletricamente por curvas de Corrente vs. Voltagem e Resistência vs. Temperatura. Esses experimentos foram realizados sob vácuo (pressão da ordem de  $10^{-5}$  torr), utilizando um criostato da APD Cryogenics ligado a um controlador de temperatura da Lake Shore A330, operando entre 10 e 300 K, com precisão de 0,05 graus. O abaixamento de temperatura é feito através de circuito fechado de gás hélio, operado por um compressor, que é refrigerado com água fria. A leitura do sinal elétrico foi obtida com o auxílio de um eletrômetro Keithley modelo 617. Através da curva R vs. T é possível estimar a resistividade ( $\rho$ ) do material, conforme equação 3 ilustrada abaixo:

$$\rho = \frac{R A}{L} \quad (3)$$

Onde,  $\rho$  é a resistividade elétrica do material medida em  $\Omega \text{ cm}$ , R é a resistência do material medida em  $\Omega$ , A é a área da seção transversal do filme, estimada a partir de sua espessura (da ordem de 800 nm para o filme de  $\text{BiVO}_4$  e aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  para o filme de  $\text{NiO}$ , obtidas por imagens MEV de seção transversal, conforme será mostrado) multiplicado pela largura (cm), e L é a distância entre os contatos elétricos do filme (0,6 cm). Neste tipo de estimativa, considera-se que a distância entre os contatos elétricos é muito maior que a espessura da mesma, de modo que todo o filme faz parte do canal de condução.

A evaporação dos contatos elétricos de índio metálico (In) sobre os filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$  foi realizada na evaporadora EDWARDS auto 500 com vácuo da ordem de  $1,5 \cdot 10^{-5}$  torr, a partir de índio metálico da marca Aldrich e pureza 99,8%, colocado em cadinho de molibdênio para evaporação. As amostras de filmes finos foram colocadas todas umas próximas das outras numa máscara com medidas pré-definidas para garantir uma deposição homogênea. A configuração do sistema e a preparação dos filmes para medidas elétricas posteriores, foram adaptados do trabalho de Ravaro e Scalvi (Ravaro e Scalvi, 2011). Todos os filmes foram cortados na mesma região, com medidas de aproximadamente 1,2 cm x 2,6 cm e perpendicular à direção de imersão-emersão do substrato na solução de trabalho, como mostrado na Figura 10. Além disso, nesta mesma Figura é possível observar a disposição das amostras numa máscara de sombra feita de plástico e depois posicionada para receber a deposição de índio dentro da evaporadora.

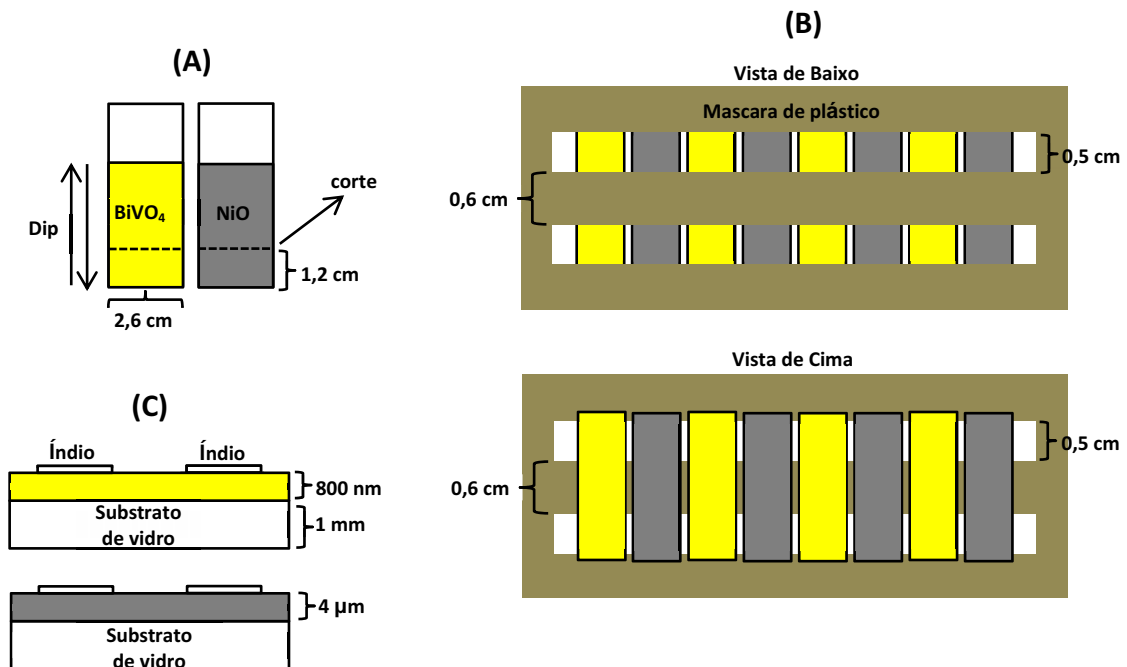


Figura 10. Esquema ilustrando o preparo dos filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$  para caracterização elétrica. (A) Vista frontal dos filmes mostrando a posição do corte (linha tracejada). (B) Filmes acomodados na máscara de plástico (negativo de filme fotográfico) para evaporação do contato elétrico de índio metálico, vista de cima da máscara e vista de baixo. (C) Vista lateral dos filmes com os contatos elétricos depositados (Ravaro e Scalvi, 2011).

Na Figura 10 (C) é possível se ter também uma visão lateral dos filmes, onde se nota, sequencialmente, o substrato de vidro soda-lime, os filmes ( $\text{BiVO}_4$  ou  $\text{NiO}$ ) e os contatos de índio metálico. A evaporadora possui um sistema rotacional das amostras que as giram perpendicularmente em relação à direção de deposição, garantindo que todos os filmes recebam quantidades iguais de material e que contenham espessuras de contatos bem próximas, tornando a deposição de contatos mais homogênea para todas as amostras. As espessuras dos contatos são de aproximadamente 200 nm, conforme medido pelo sensor da própria evaporadora. Após a deposição do metal índio, as amostras com contatos elétricos foram submetidas a tratamentos térmicos de 150 °C por 30 minutos para adesão do contato sobre os filmes (Ravaro e Scalvi , 2011).

Para verificar a influência da luz na resistividade dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$ , os filmes foram irradiados com diferentes fontes de luz, com energia acima e abaixo do *bandgap* dos mesmos. Para o filme de  $\text{NiO}$ , as fontes de luz com energia acima do *bandgap* do material foram com o quarto harmônico de um laser Nd:YAG (266 nm) e uma lâmpada de deutério (emissão na região do ultravioleta). Abaixo do *bandgap* do  $\text{NiO}$  foi usado um LED InGaN (aprox. 450 nm). Para o filme de  $\text{BiVO}_4$  todas estas fontes de luz correspondem a excitações com energia acima do *bandgap* do mesmo. Este experimento foi realizado nas mesmas condições utilizadas para obter curvas de R vs. T. O tempo de excitação foi de 7 minutos numa temperatura controlada e estabilizada em 90 K, sendo que em seguida, a temperatura do sistema foi aumentada até 300 K, com taxa de 5 K/min, onde a resistência foi medida a cada 3 K.

Através de dados de Resistência vs. Temperatura pode-se estimar energia de ativação, energia necessária para excitação de elétrons aprisionados em



níveis doadores ou aceitadores, dependendo das características do semicondutor. No caso do  $\text{BiVO}_4$ , defeitos na rede cristalina levam a formação de níveis doadores situados abaixo da banda de condução do material, enquanto que no  $\text{NiO}$ , defeitos na rede levam a formação de níveis aceitadores localizados acima da banda de valência do material, conforme diagrama ilustrativo mostrado na Figura 11.

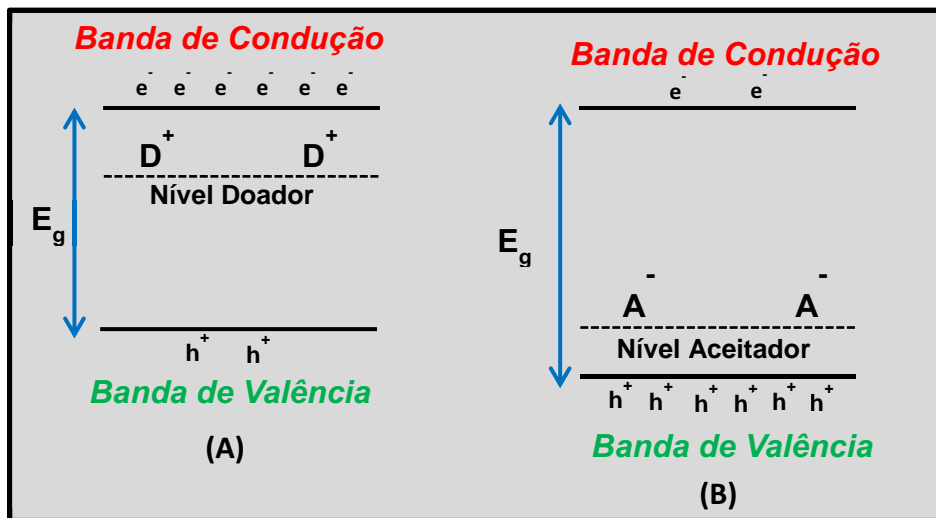


Figura 11. Diagrama ilustrativo mostrando os níveis (A) doadores, representando o  $\text{BiVO}_4$  e (B) aceitadores, representando o  $\text{NiO}$ .

A concentração de elétrons na banda de condução é função dos níveis aceitadores e/ou doadores no diagrama de bandas de energia (Sze, 1985) e considerando que a condutividade da amostra é proporcional a concentração de elétrons livres, pode-se relacionar a energia de ativação ( $E_a$ ) dos elétrons nos níveis doadores ou aceitadores com a variação da resistividade do material, conforme mencionado nos trabalhos de Pineiz (Pineiz, 2009), Ravaro e colaboradores (Ravaro et al., 2009) e Ravaro e Scalvi (Ravaro e Scalvi, 2011), através da equação 4 ilustrada abaixo:

$$\frac{1}{R} = q \cdot Kc \cdot e^{(-Ea/kT)} \quad (4)$$

Onde  $Kc$  é um fator que depende da forma do contato, da mobilidade eletrônica e concentração efetiva de estados, o que em primeira aproximação, pode ser assumido como constante para pequenos intervalos de temperatura,  $R$  é a resistência do material,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $q$  é a carga do elétron e  $T$  é a temperatura. Assim, um gráfico de  $\ln(1/q.R)$  vs.  $(1000/T)$  (curva de Arrhenius) para pequenos intervalos de temperatura fornece uma reta cujo coeficiente angular é  $-Ea/k$ . Sendo assim, a energia de ativação ( $Ea$ ) é dada pela equação 5 mostrada abaixo (Pineiz, 2009):

$$Ea = -(tg\alpha) \cdot 1000 \cdot k \quad (5)$$

O valor da energia de ativação obtida em um intervalo pequeno de temperatura, próxima da ambiente, é referente aos níveis mais distantes da banda de condução no caso de tipo n e da banda de valência, no caso de tipo p. Dependendo do formato da curva de  $\ln(1/q.R)$  vs.  $(1000/T)$ , pode-se visualizar vários níveis de energia para diferentes intervalos de temperaturas ou até mesmo uma distribuição contínua (Pineiz, 2009).

### 3.4.6. Caracterização Eletroquímica e Fotoeletroquímica

A caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$  depositados em substrato condutor FTO, eletrodos FTO/ $\text{BiVO}_4$  e FTO/ $\text{NiO}$ , foram realizadas por voltametria cíclica e cronoamperometria em diferentes eletrólitos,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KCl}$ , ambos  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de concentração. A técnica de voltametria cíclica é uma ferramenta de fundamental importância para avaliar as propriedades eletroquímicas de determinados materiais quando em contato com certo eletrólito. Basicamente são obtidas informações sobre as reações de oxirredução que ocorrem na interface eletrodo/solução. O potencial cíclico aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo referência, com velocidade de varredura constante, gera um sinal de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, e a corrente obtida pelo potencial aplicado gera uma curva chamada voltamograma (Oliveira Brett e Brett, 1996).

Para utilização desta técnica, assim como outras técnicas eletroquímicas, é necessário um sistema com uma célula eletroquímica (um compartimento de vidro comum ou de quartzo) com entrada na tampa para acoplar três eletrodos, o eletrodo de trabalho (eletrodo ao qual se deseja estudar reações/processos redox), o eletrodo de referência (eletrodo que serve de referência para leitura do potencial do eletrodo de trabalho, que no caso foi usado o eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) e o contra eletrodo que serve basicamente para contrabalancear o sistema redox, caso ocorra uma reação de oxidação no eletrodo de trabalho, uma reação de redução deve obrigatoriamente ocorrer na superfície do contra eletrodo, ou vice-e-versa. Para a caracterização fotoeletroquímica, foi utilizada uma fonte de luz visível (uma lâmpada dicróica da PHILIPS LAMP com 50 W de potência, tensão de 12 V e  $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ) para excitação

do filme de  $\text{BiVO}_4$  e uma fonte de luz ultravioleta para excitação do filme de  $\text{NiO}$ . A excitação foi realizada com estas fontes de luz pulsadas, com pulso de 5 segundos. A técnica cronoamperométrica foi utilizada para verificar a estabilidade da corrente fotogerada num tempo máximo de 600 segundos. Para o filme de  $\text{BiVO}_4$  a curva de decaimento da fotocorrente foi obtida aplicando um potencial de + 1,4 V vs. Ag/AgCl e para o filme de  $\text{NiO}$  o perfil de decaimento da fotocorrente foi analisado aplicando um potencial de - 0,8 V vs. Ag/AgCl. Estas curvas de decaimento foram obtidas em diferentes eletrólitos,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KCl}$ , ambos  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com excitação dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$  pela luz visível e luz UV, respectivamente. Estes potenciais aplicados aos respectivos eletrodos foram escolhidos com base nos perfis dos fotovoltamogramas, potenciais onde se observou uma maior corrente fotogerada.

Estes resultados, comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico, analisados pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, foram obtidos por intermédio de um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB, versão 4.9, AUT 84057 interfaciado a um computador para aquisição de dados pelo software NOVA. Um desenho ilustrativo da célula eletroquímica convencional utilizada, assim como o sistema de iluminação, está ilustrado na Figura 12.

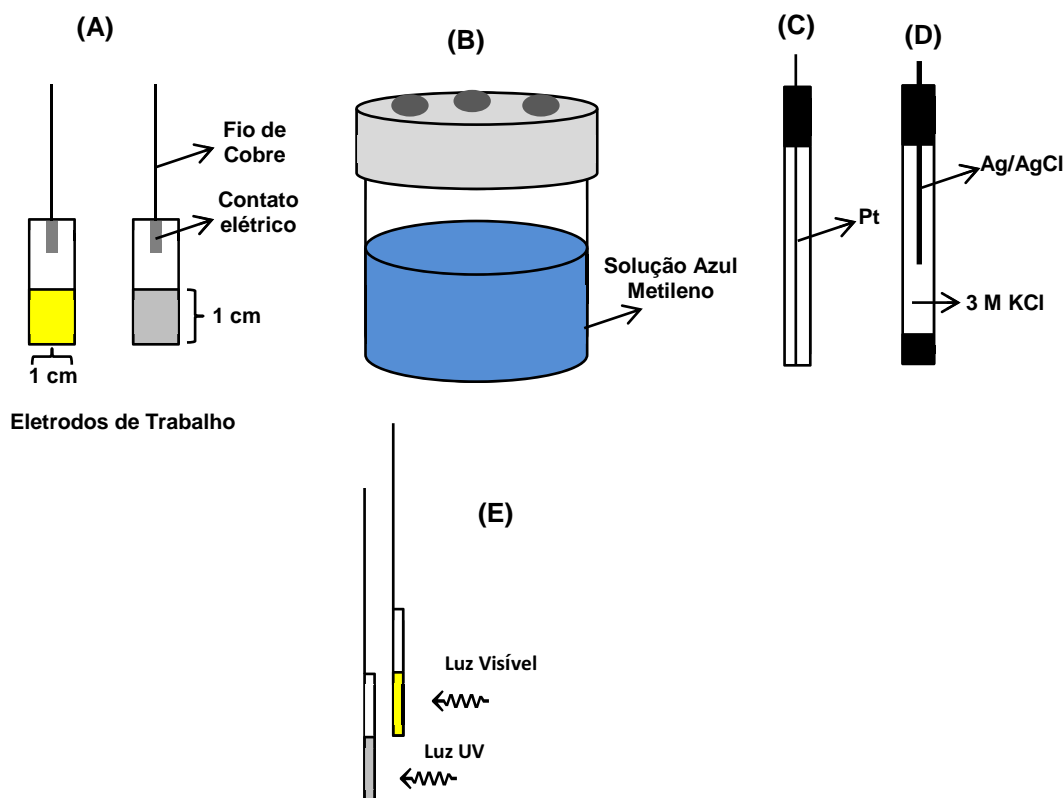


Figura 12. Desenho ilustrativo dos materiais utilizados para medidas eletroquímicas. (A) Eletrodos de trabalho, FTO/BiVO<sub>4</sub> (amarelo) e FTO/NiO (cinza), numa visão frontal onde o filme está depositado em uma área de 1 cm<sup>2</sup>. (B) Célula eletroquímica convencional de vidro comum com solução de azul de metileno. Para excitação com luz UV foi usado uma célula, do mesmo modelo, porém de quartzo. (C) Contra eletrodo, um fio de platina dentro de um capilar de vidro com abertura na ponta deixando o fio de Pt em contato com a solução. (D) Eletrodo de referência, um fio de prata passivado com um filme de cloreto de prata, dentro de um capilar de vidro, imerso em solução saturada de íons cloreto (3 mol L<sup>-1</sup> KCl). (E) Os eletrodos de trabalho, numa visão lateral, mostrando a excitação dos respectivos filmes com luz adequada.

### 3.4.7. Desempenho Eletroquímico e Fotoeletroquímico

O desempenho eletroquímico e fotoeletroquímico dos eletrodos de FTO/BiVO<sub>4</sub> e FTO/NiO foram avaliados por cronoamperometria frente a degradação do corante azul de metileno no escuro (degradação eletroquímica) e na presença de luz visível contínua para o FTO/BiVO<sub>4</sub> e luz ultravioleta contínua para o FTO/NiO (degradação fotoeletroquímica). Para a degradação com o eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>

foi utilizado um potencial controlado em + 1,4 V e para o eletrodo de FTO/NiO um potencial de - 0,8 V, em diferentes tempos de degradação, ou seja, 10, 20 e 40 minutos. Uma solução 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  do corante azul de metileno foi utilizada para a degradação, juntamente com as soluções do eletrólito suporte,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e KCl, ambas 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . O papel do eletrólito suporte, tanto na caracterização quanto na degradação eletroquímica e fotoeletroquímica, é diminuir a resistência da solução, aumentando a mobilidade das espécies portadoras de cargas na interface eletrodo/solução. Após cada degradação, eletroquímica ou fotoeletroquímica, foi realizada a absorção óptica da solução degradada, onde em 665 nm era medido o percentual de degradação, conforme diminuição da banda de absorção do corante azul de metileno. O gráfico da Figura 13 mostra a respectiva banda de absorção do azul de metileno, em diferentes eletrólitos, utilizada para calcular o percentual de degradação.

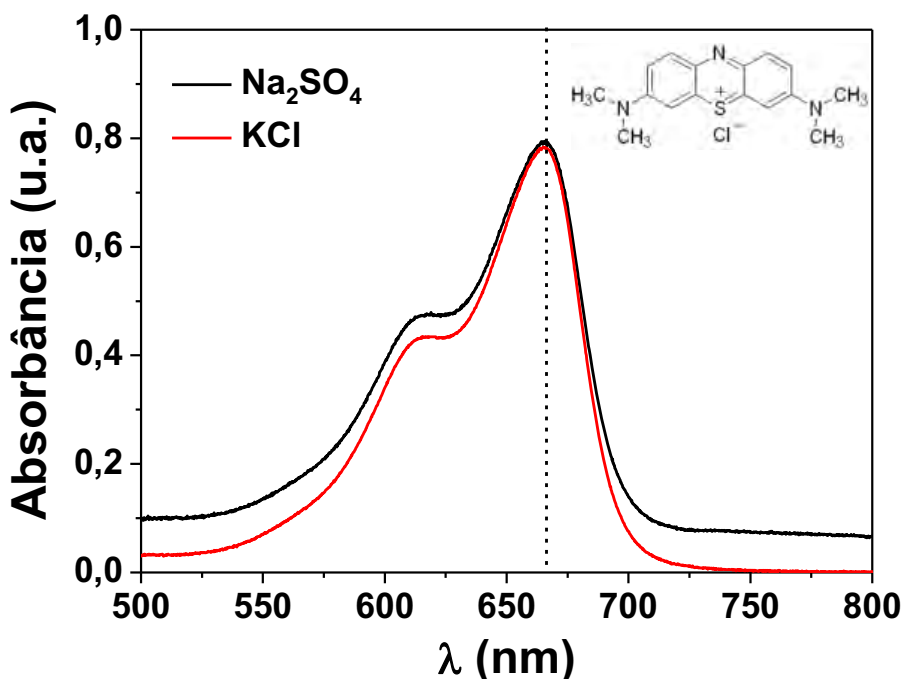


Figura 13. Espectro de absorção da solução de azul de metileno em diferentes eletrólitos. A linha tracejada corresponde ao pico da banda de absorção do respectivo corante em 665 nm, utilizada para calcular o percentual de degradação e a constante de velocidade da reação de degradação ( $k_{obs}$ ). No lado direito, parte superior, está representada a molécula do azul de metileno.

Além do percentual de degradação, é possível também calcular a constante de velocidade da reação de degradação pelos eletrodos FTO/BiVO<sub>4</sub> e FTO/NiO. O gráfico de  $\ln (Abs_t/Abs_o)$  vs.  $t$  fornece uma curva de decaimento da concentração do azul de metileno, sendo que o coeficiente angular da curva fornece diretamente a constante de velocidade da reação ( $k_{obs}$ ), conforme equação 6 mostrada abaixo:

$$\ln \frac{(Abs_t)}{(Abs_o)} = -t \cdot k_{obs} \quad (6)$$

Onde  $k_{obs}$  é a constante de velocidade da reação de degradação do azul de metileno,  $t$  é o tempo de degradação,  $Abs_t$  é a absorção da solução após a degradação e  $Abs_o$  é a absorção da solução antes da degradação (no tempo zero).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, com relação às amostras dos materiais semicondutores  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$ , obtidas na forma de pó nanocristalinos e filmes finos, de forma a se poder analisar sua aplicabilidade tecnológica na forma de filmes finos separados e também suas potencialidades para aplicação na forma de heterojunção  $\text{p-NiO/n-BiVO}_4$ . Foram investigadas propriedades micro-estruturais, ópticas, elétricas e fotoeletroquímicas.

### 4.1. Semicondutor $\text{BiVO}_4$

#### 4.1.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Os resultados obtidos de TG-DTA estão ilustrados na Figura 14. A curva de TG da amostra na forma de gel de coloração verde, obtida através da técnica SCS, apresentou uma perda de massa de aproximadamente 71 %. Observa-se que a perda de massa é acompanhada por vários estágios aos quais correspondem a diversos fenômenos físicos e químicos que serão discutidos com base na análise via DTA. Esta elevada perda de massa do material precursor do  $\text{BiVO}_4$  indica que neste estágio a amostra é composta por grande quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos oriundos dos reagentes precursores, assim como uma grande quantidade de água adsorvida e de cristalização. A curva de TG mostra que estes compostos orgânicos e inorgânicos, assim como a água, são eliminados até uma



temperatura entre, aproximadamente, 360 - 460 °C. Após a temperatura de 460 °C a curva de TG permanece constante, não apresentando perda de massa.

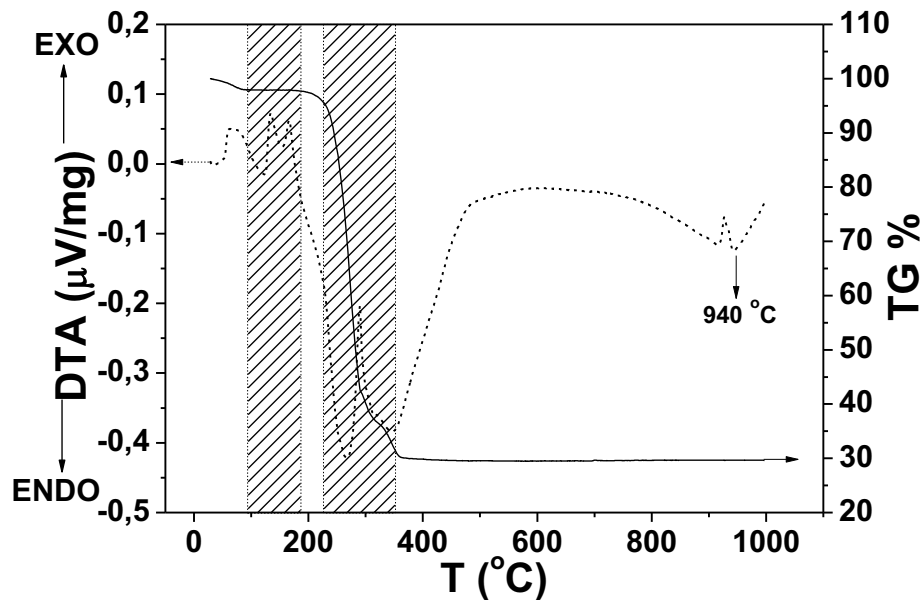


Figura 14. Curva de TG (linha sólida) e curva de DTA (linha pontilhada) para o gel verde cristalino, precursor do material  $\text{BiVO}_4$ , obtido pela técnica SCS.

Na primeira região *hachurada* da curva de DTA observa-se dois picos endotérmicos que aparecem em aproximadamente 122 °C e 152 °C, os quais podem estar associados com a evaporação de água livre e água adsorvida (Jiang et al., 2008). Ainda nesta primeira região é possível observar também outros dois picos exotérmicos, 133 °C e 167 °C, que podem estar associados a decomposição de ureia (Jiang et al., 2008). Na segunda região *hachurada* é possível identificar um pico endotérmico que aparece em aproximadamente 270 °C, ao qual corresponde a decomposição de diferentes nitratos, entre eles nitrato de amônio (Jiang et al., 2008). Ainda nesta região é possível observar um pico exotérmico em aproximadamente 287 °C, que pode estar associado a decomposição e combustão de citratos (Jiang et al., 2008) ou ainda associado formação da fase cristalina monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  (Yu et al., 2009; Li et al., 2010). A decomposição de citratos é

evidenciada uma vez que o mesmo atua como agente quelante (agente estabilizante) na formação da partícula de  $\text{BiVO}_4$ . A presença de citratos impede que íons  $\text{Bi}^{3+}$  sejam evaporados na etapa de combustão em solução (Pérez et al., 2011). A fusão do material  $\text{BiVO}_4$  pode ser visualizada em uma temperatura de aproximadamente  $940\text{ }^\circ\text{C}$ , conforme processo endotérmico constatado (Toulboul e Vachon, 1988). Essa temperatura está indicada na figura 14. Estes resultados obtidos por TG-DTA são muito importantes para a obtenção da fase cristalina do  $\text{BiVO}_4$  com estrutura monoclinica, principalmente a temperatura na qual ocorre a formação da fase desejada, que pelos resultados de TG-DTA está em aproximadamente  $287\text{ }^\circ\text{C}$ . Com base nestes resultados, a temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  foi escolhida para tratamento térmico entre camadas para a confecção dos filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  e a temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  foi escolhida para tratamento térmico final, de maneira que possa garantir que a fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  seja dominante nos filmes. Estes resultados obtidos por TG-DTA estão de acordo com alguns trabalhos já publicados (Li et al., 2010; Pérez et al., 2011). Por exemplo, no trabalho de Pérez e colaboradores (Pérez et al., 2011) os autores sintetizaram o material  $\text{BiVO}_4$  com estrutura cristalina monoclinica pela técnica SCS utilizando carboximetilcelulose de sódio como combustível e agente estabilizante, e os resultados obtidos por TG-DTA mostram que a formação da fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  está entre  $200\text{ }^\circ\text{C} - 300\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados obtidos por DRX do  $\text{BiVO}_4$  na forma de pó, tratados em diferentes temperaturas de tratamento térmico final, estão ilustradas na Figura 15 (A e B). Observa-se que a partir de 300 °C a amostra é composta única e exclusivamente pela fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ , comprovada pelo aparecimento dos picos de difração característicos dessa fase, aos quais estão associados aos planos de difração inseridos no gráfico da Figura 15 (B). Além disso, com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre um aumento da cristalinidade do material, o qual pode ser verificado pelo aumento da intensidade e pela melhor definição dos picos referentes a feixes difratados da fase monoclinica, a qual pertence ao grupo espacial I2/b com parâmetros de rede  $a = 5,195 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,093 \text{ \AA}$  e  $c = 11,704 \text{ \AA}$ , conforme observado pela comparação com a ficha cristalográfica (PDF # 75-1867) obtida através do software PCPDFWIN, versão 2,4, JCODS-ICDD.

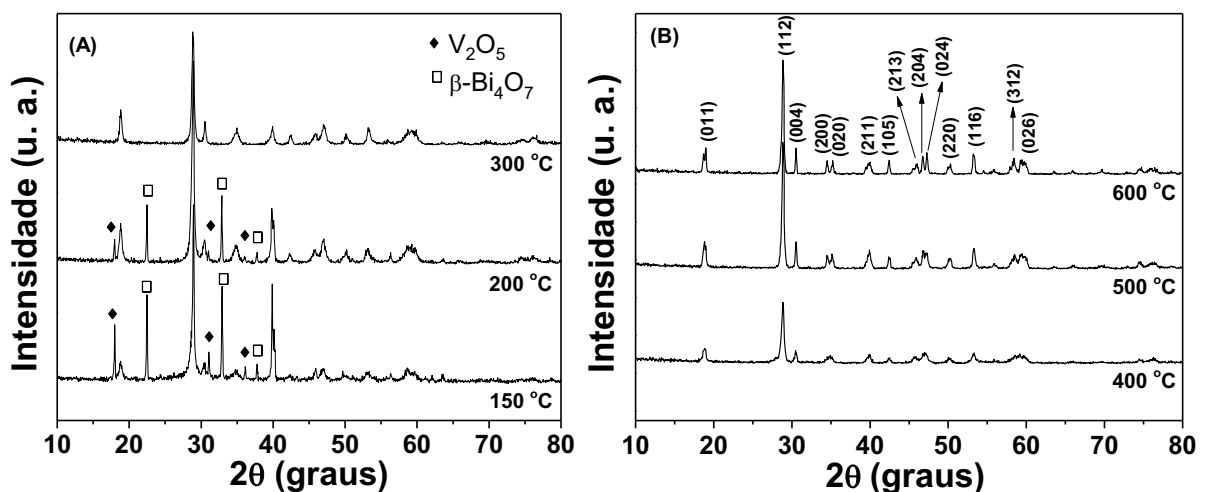


Figura 15. Difratoogramas do material  $\text{BiVO}_4$  obtidos na forma de pó pela calcinação do gel precursor. (A) calcinações a 150 °C, 200 °C e 300 °C. (B) calcinações a 400 °C, 500 °C e 600 °C. Os planos cristalográficos se referem a ficha 75-1867 do composto  $\text{BiVO}_4$ .

Esses resultados estão de acordo com alguns trabalhos já publicados (Dunkle et al., 2009; Jiang et al., 2009a; Li et al., 2008a; Bhattacharya et al., 1997), confirmando a estrutura cristalina monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  sintetizado pela técnica SCS. A fim de verificar o tamanho médio do cristalito do material  $\text{BiVO}_4$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico, foi utilizado a equação de *Scherrer* (Cullity e Stock, 1978), equação 1 discutida na seção experimental. Os resultados ilustrados na Tabela 1 mostram que ocorre um aumento no tamanho médio dos cristalitos do material  $\text{BiVO}_4$  com estrutura monoclinica com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 1. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas do  $\text{BiVO}_4$  (plano de difração (112), plano preferencial) em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Temperatura de Calcinação	Parâmetros $\pm$ Desvio Padrão			
	Largura do pico a meia altura ( $^\circ$ )	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )	t (nm)
300 $^\circ\text{C}$	$0,38 \pm 0,04$	$28,77 \pm 0,02$	$14,39 \pm 0,01$	$20,2 \pm 4$
400 $^\circ\text{C}$	$0,39 \pm 0,04$	$28,81 \pm 0,02$	$14,41 \pm 0,01$	$20,0 \pm 4$
500 $^\circ\text{C}$	$0,33 \pm 0,04$	$28,81 \pm 0,02$	$14,41 \pm 0,01$	$24,2 \pm 4$
600 $^\circ\text{C}$	$0,27 \pm 0,04$	$28,77 \pm 0,02$	$14,39 \pm 0,01$	$29,1 \pm 4$

Nas temperaturas de tratamento térmico de 300  $^\circ\text{C}$  e 400  $^\circ\text{C}$  praticamente não ocorre mudança no tamanho dos cristalitos, ( $20,2 \pm 4$ ) nm e ( $20 \pm 4$ ) nm respectivamente, enquanto que a 500  $^\circ\text{C}$  e 600  $^\circ\text{C}$  o tamanho médio dos cristalitos é de ( $24,2 \pm 4$ ) nm e ( $29,1 \pm 4$ ) nm respectivamente. Considerando-se os desvios-padrão, pode-se dizer que a posição dos picos de difração está exatamente no mesmo lugar, e, além disso, só há acréscimo sensível no tamanho do cristalito para tratamento térmico de 600 $^\circ\text{C}$ . Os difratogramas referentes às temperaturas de

tratamento térmico de 150 °C e 200 °C indicam a existência da fase monoclinica de  $\text{BiVO}_4$  juntamente com outras fases secundárias, as fases  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\beta\text{-Bi}_4\text{O}_7$ . Os picos de difração em aproximadamente  $2\theta = 17,6^\circ$ ,  $30,7^\circ$  e  $35,9^\circ$  aos quais estão associados aos planos de difração (002), (210) e (212) respectivamente, demarcados no gráfico da Figura 15 (A), pertencem a fase secundária  $\text{V}_2\text{O}_5$  com sistema cristalino ortorrômbico primitivo (Pnma (62)) e parâmetros de rede  $a = 9,946 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,585 \text{ \AA}$  e  $c = 10,042 \text{ \AA}$  (PDF # 85-2422). Já os picos difratados em aproximadamente  $2\theta = 22,5^\circ$ ,  $32,9^\circ$  e  $37,8^\circ$  aos quais estão associados os planos (221), (112) e (531) respectivamente, pertencem a fase secundária  $\beta\text{-Bi}_4\text{O}_7$  com sistema cristalino tetragonal (C4b2) e parâmetros de rede  $a = 15,50 \text{ \AA}$  e  $c = 5,64 \text{ \AA}$ , (PDF # 74-2352). Através dos difratogramas da Figura 15 (A e B) é possível observar que estas duas fases secundárias estão presentes no produto final até uma temperatura de 200 °C, sendo que em 300 °C as duas fases desaparecem, indicando que ocorre conversão total na fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ .

Os difratogramas dos filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  depositados em substrato de vidro soda-lime com diferentes número de camadas, pela técnica *dip-coating*, estão ilustrados na Figura 16 (A). Todos os filmes foram submetidos a um tratamento térmico entre camadas com uma temperatura de 400 °C por 10 minutos e tratamento térmico final com temperatura de 500 °C por 1 hora. Observa-se que filmes depositados com duas camadas não apresentam os picos de difração do  $\text{BiVO}_4$  com estrutura monoclinica. Neste caso a pequena quantidade de material depositado é insuficiente para difração dos planos cristalográficos da fase em questão. A partir de cinco camadas depositadas já é possível observar os picos de difração referentes à estrutura monoclinica de  $\text{BiVO}_4$ . Assim como o  $\text{BiVO}_4$  obtido na forma de pó, os filmes finos depositados por *dip-coating* com número diferentes de camadas

apresentam o pico de difração  $2\theta = 28,9^\circ$  como mais intenso, associado ao plano (112). Uma estimativa do tamanho médio do cristalito dos filmes com 5, 10, 20 e 30 camadas foi obtida pela equação de *Scherrer* (Cullity e Stock, 1978). Os resultados mostram que o tamanho médio do cristalito para todos os filmes é, aproximadamente,  $(30 \pm 4)$  nm. A Figura 16 (B) ilustra os difratogramas dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  com 20 camadas depositados em substrato de vidro soda-lime com temperatura de tratamento térmico final a  $500^\circ\text{C}$  em diferentes tempos. Observa-se que o aumento do tempo de tratamento térmico provoca um aumento na cristalinidade do filme, conforme observado pela melhor definição e maior intensidade dos picos de difração.

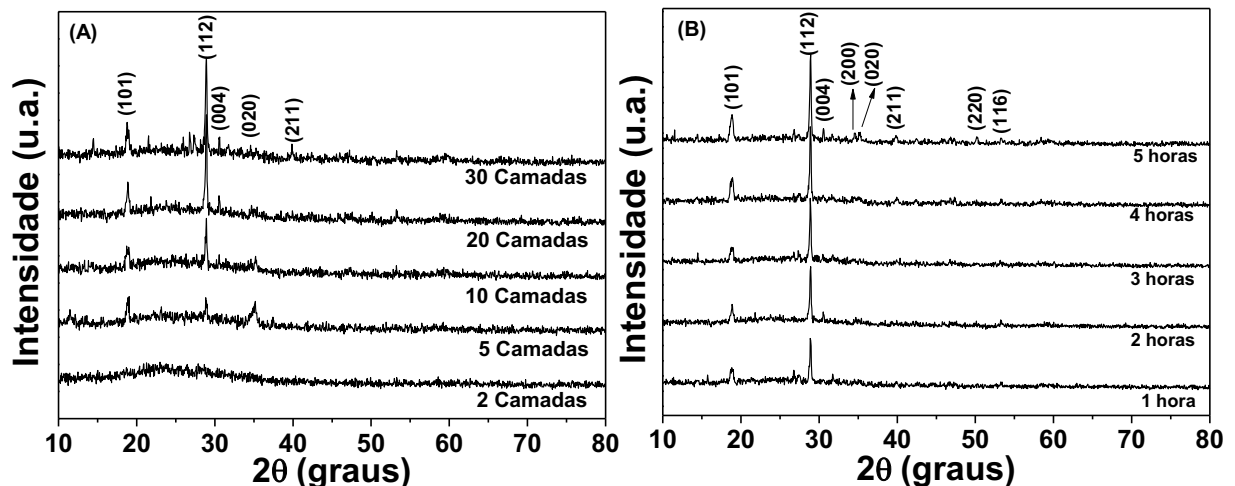


Figura 16. Difratogramas do material  $\text{BiVO}_4$  na forma de filmes finos depositados em substrato de vidro soda-lime: (A) com diferentes camadas e tratamento térmico final a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora, (B) 20 camadas com temperatura de tratamento térmico final a  $500^\circ\text{C}$  e diferentes tempos.

Para avaliar o desempenho eletroquímico do material semiconductor  $\text{BiVO}_4$  na forma de filme fino, o qual será mostrado na seção 4.1.4, o mesmo foi depositado em substrato condutor FTO (óxido de estanho dopado com flúor). O difratograma do filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado com dez camadas de espessura, pela técnica *dip-coating*,

está ilustrado na Figura 17. O filme de  $\text{BiVO}_4$  foi submetido a um tratamento térmico de  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora. É possível observar os picos de difração característicos do suporte FTO, ou seja, do  $\text{SnO}_2$  com estrutura cristalina tetragonal primitiva ( $P4_2/mnm$  (136)) e parâmetros de rede  $a = 4,737 \text{ \AA}$  e  $c = 3,186 \text{ \AA}$  (PDF # 88-0287). O filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado em substrato FTO também apresenta o pico de difração em aproximadamente  $2\theta = 28,9^\circ$  como o mais intenso, que está associado ao plano (112), assim como os filmes depositados em substrato de vidro soda-lime e o material na forma de pó. Os picos difratados confirmam a estrutura cristalina monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ .

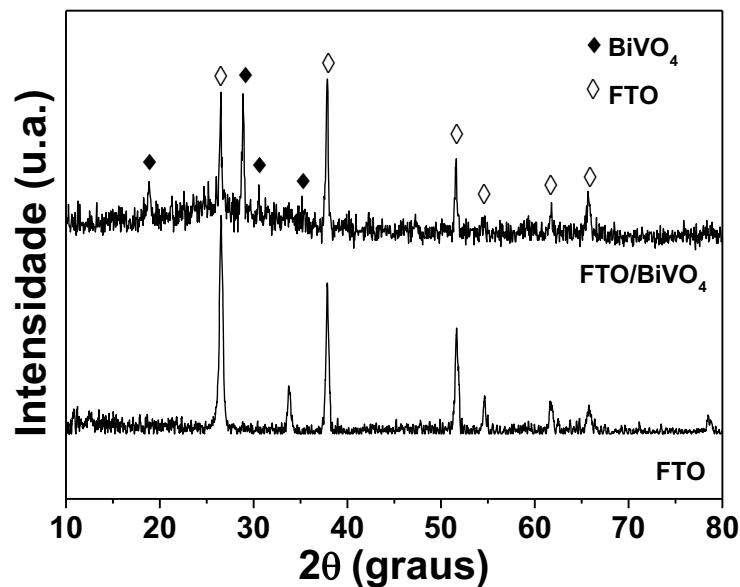


Figura 17. Difratoograma do filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado em substrato condutor FTO com dez camadas de espessura com temperatura de tratamento térmico final de  $500^\circ\text{C}$  por uma hora e o difratoograma do substrato condutor FTO.

#### 4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de se verificar a morfologia dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  em função do tratamento térmico, dois procedimentos foram adotados. Nestes dois

experimentos foram utilizados filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados com 10 camadas em substrato de vidro soda-lime. No primeiro procedimento, o filme de  $\text{BiVO}_4$  com 10 camadas de espessura foi submetido a um tratamento térmico de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. As micrografias com imagens de superfície em diferentes graus de ampliação estão ilustradas na Figura 18.

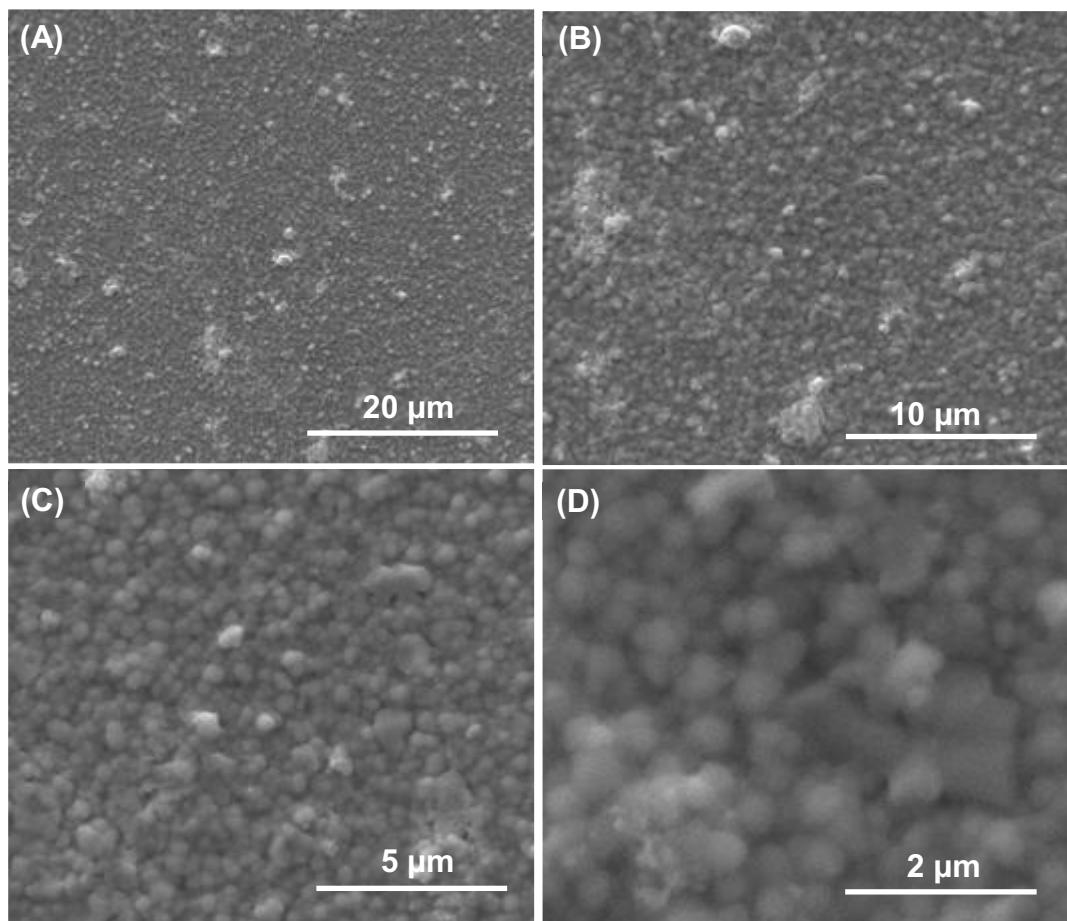


Figura 18. Micrografias da superfície do filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado com 10 camadas, tratado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, em diferentes graus de ampliação: (A) 5000x; (B) 10000x; (C) 20000x e (D) 50000x.

As imagens de superfície sugerem que o filme é composto por um aglomerado de partículas de formato esférico distribuídas em toda a área analisada. Com o auxílio da barra de magnitude, localizada no canto inferior à direita da figura MEV, foi possível estimar o tamanho médio das partículas visíveis, sendo que o



valor estimado é de 350 nm. Como discutido anteriormente o tamanho médio do cristalito do filme de  $\text{BiVO}_4$ , obtido pela equação de *Scherrer* (Cullity e Stock, 1978), é de aproximadamente  $(30 \pm 4)$  nm. Com estes resultados, e a dimensão média das partículas visualizadas pela imagem MEV é formada por unidades menores, nanocristais da fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ .

As imagens de seção transversal do filme em questão, obtidas em diferentes graus de ampliação, estão ilustradas na Figura 19.

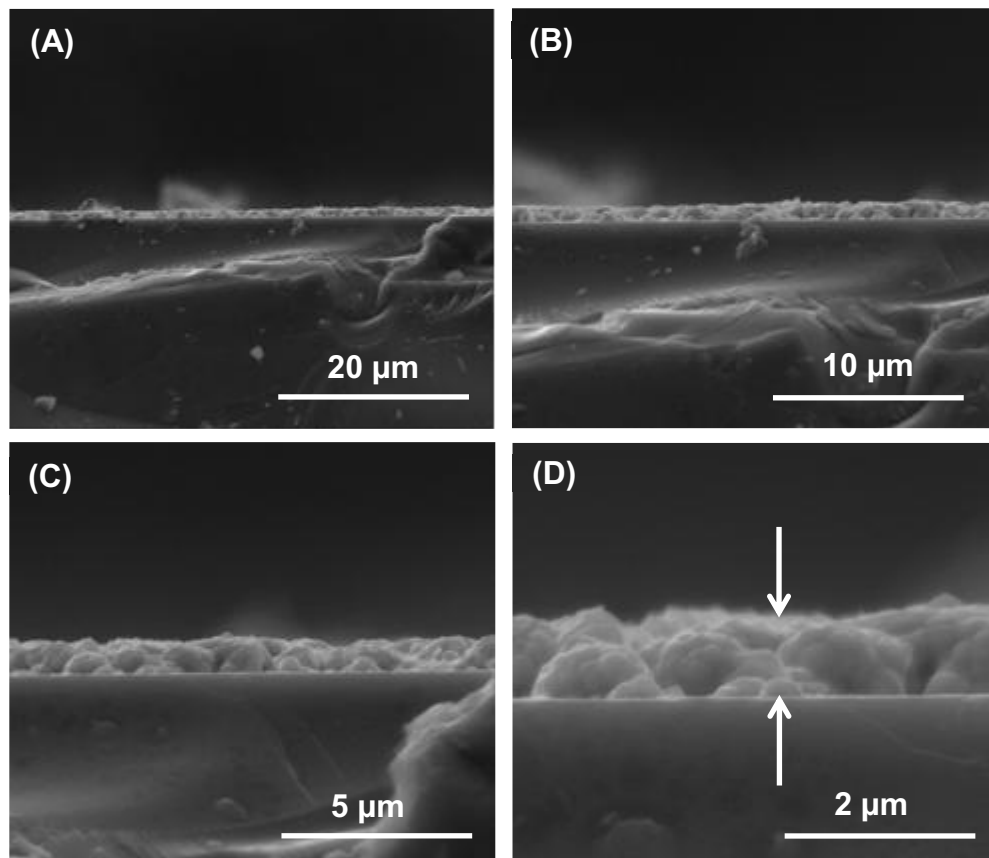


Figura 19. Micrografias da seção transversal do filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado com 10 camadas, tratado a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora, em diferentes graus de ampliação: (A) 5000x; (B) 10000x; (C) 20000x e (D) 50000x.

De maneira geral é possível observar uma homogeneidade na espessura do filme. Utilizando a escala de resolução inserida nas imagens, foi possível calcular

a espessura do filme, sendo que o valor obtido é de aproximadamente 800 nm, conforme observado em detalhe na imagem da Figura 19 (D) pelas setas verticais.

No segundo procedimento, o filme de  $\text{BiVO}_4$  com 10 camadas de espessura foi submetido a um tratamento térmico a 500 °C por 6 horas. As micrografias da superfície do filme, em diferentes graus de ampliação, estão ilustradas na Figura 20.

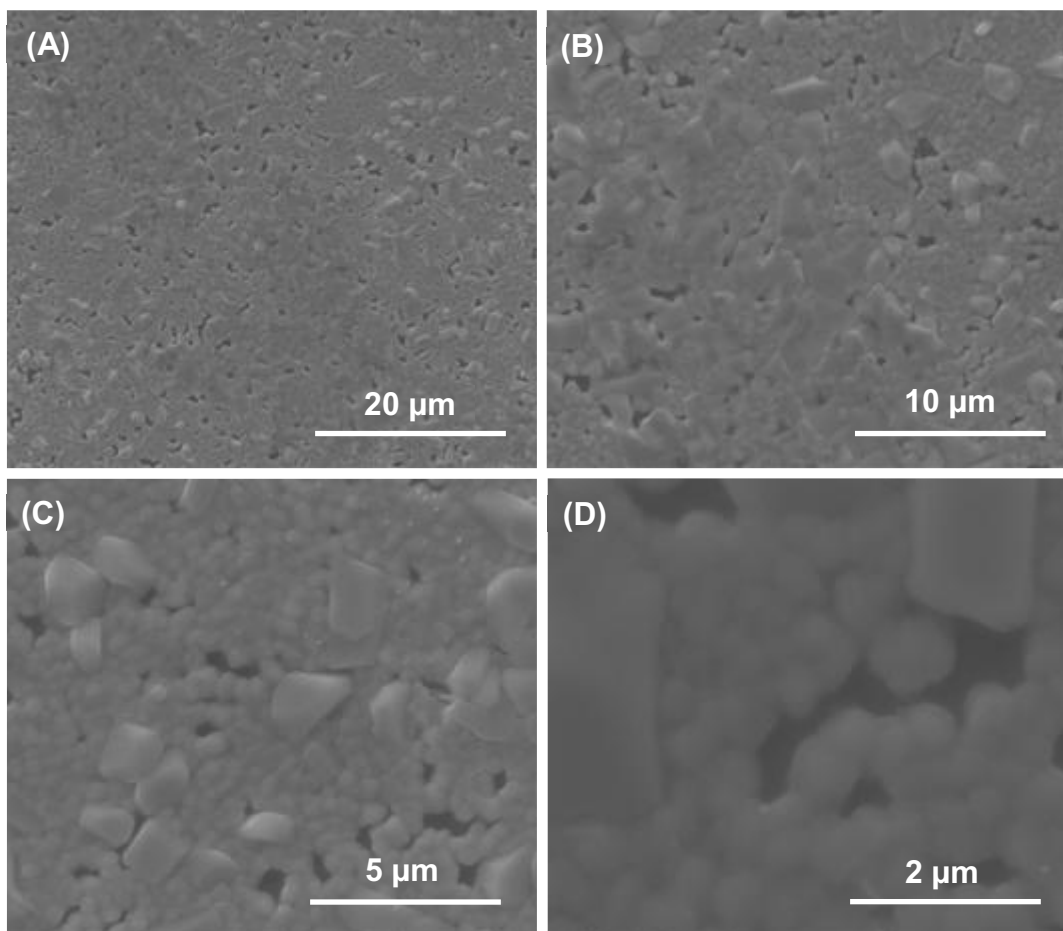


Figura 20. Micrografias da superfície do filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado com 10 camadas, tratado a 500°C por 6 horas, em diferentes graus de ampliação: (A) 5000x; (B) 10000x; (C) 20000x e (D) 50000x.

É possível observar que um tempo prolongado de tratamento térmico leva a um diferente estágio da sinterização do material, ou seja, crescimento mais acentuado dos grãos. Neste caso, é possível observar uma distribuição multimodal

de partículas sobre o substrato: partículas com tamanho médio entre 500 nm – 1  $\mu\text{m}$ . Além disso, observa-se a existência de espaços entre as partículas, indicando que não há um recobrimento homogêneo do substrato.

As imagens de seção transversal do filme em questão, obtidas em diferentes graus de ampliação, estão ilustradas na Figura 21.

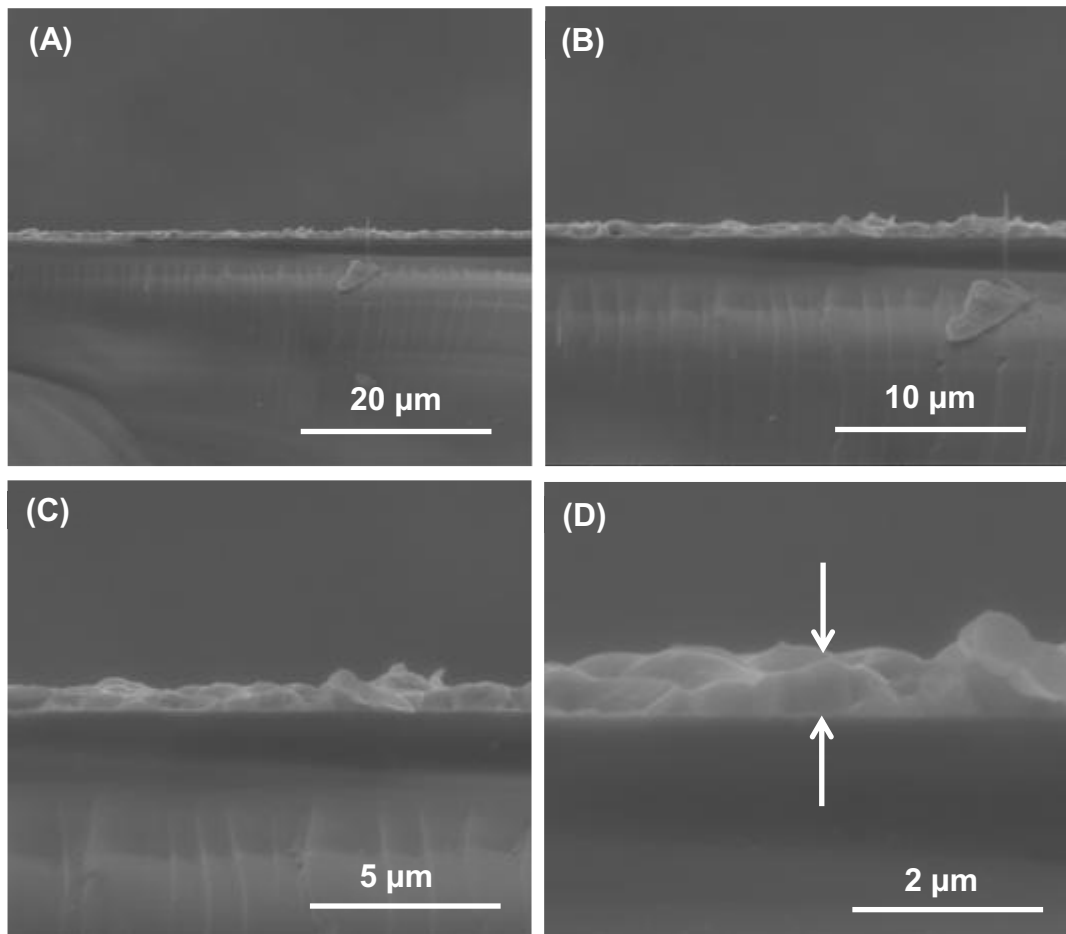


Figura 21. Micrografias da seção transversal do filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado com 10 camadas, tratado a  $500^\circ\text{C}$  por 6 hora, em diferentes graus de ampliação: (A) 5000x; (B) 10000x; (C) 20000x e (D) 50000x.

Observa-se que a espessura do filme não é uniforme, apresentando regiões mais espessas e menos espessas. Esta não uniformidade se deve ao processo de sinterização, observado nas imagens de superfície, onde se verificou a existência de uma distribuição bimodal de partículas e espaços entre as partículas

ocasionando um recobrimento irregular. De maneira geral ocorre uma diminuição da espessura do filme com tempo prolongado de tratamento térmico. Assim, o tempo prolongado não é adequado para tais filmes.

#### 4.1.4. Propriedades Ópticas

Os espectros UV-VIS dos filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  depositados em substrato de vidro soda-lime em diferentes camadas pela técnica dip-coating estão ilustrados na Figura 22. Todos os filmes foram submetidos a um tratamento térmico entre camadas com uma temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 minutos e tratamento térmico final com temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. Os espectros mostram que a quantidade de camadas depositadas não influencia de forma significativa a borda fundamental de absorção óptica, onde os filmes em questão apresentam transição eletrônica entre, aproximadamente,  $(534 \pm 11)\text{ nm}$  e  $(561 \pm 11)\text{ nm}$ , correspondendo à região de luz visível do espectro eletromagnético. Os resultados de absorção óptica para os filmes depositados com diferentes camadas estão ilustrados na Tabela 2. Segundo Kudo e colaboradores (Kudo et al., 1999), esta transição eletrônica está relacionada com a promoção de elétrons do orbital 6s do átomo de bismuto para o orbital 3d do átomo de vanádio, ou ainda pode ocorrer transição eletrônica na região do ultravioleta, que corresponde a promoção de elétrons do orbital 2p do oxigênio para o orbital 3d do átomo de vanádio, conforme diagrama ilustrado na Figura 3.

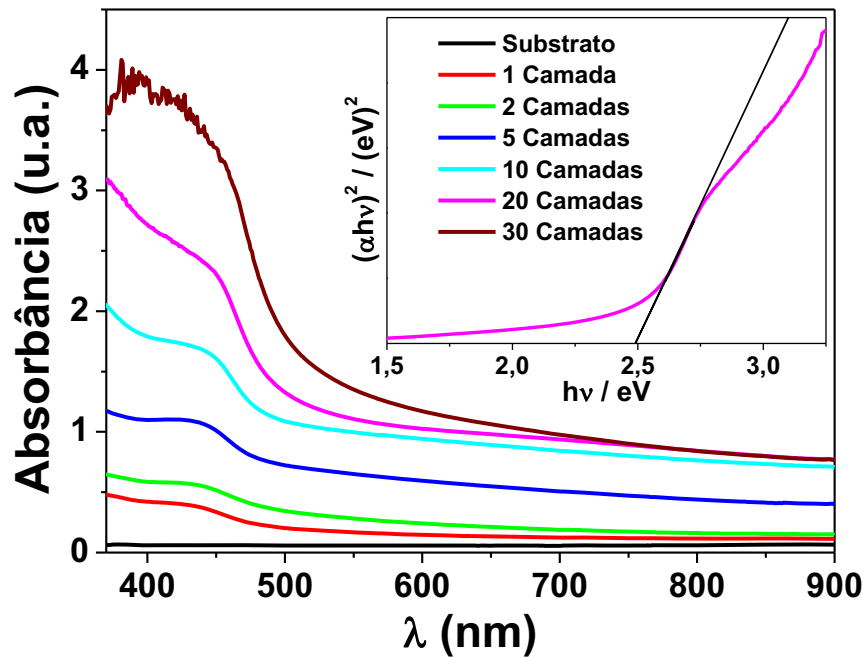


Figura 22. Espectros de absorção óptica dos filmes de BiVO<sub>4</sub> depositados em substrato de vidro soda-lime com diferentes camadas. Todos os filmes foram submetidos a um tratamento térmico entre camadas a 400 °C por 10 minutos e tratamento térmico final a 500 °C por 1 hora. Gráfico inserido: curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$  para o filme depositado com 20 camadas.

A fim de verificar a influência do tempo de tratamento térmico na absorção óptica dos filmes finos de BiVO<sub>4</sub>, o mesmo foi depositado em substrato de vidro soda-lime com 20 camadas, submetido a um tratamento térmico entre camadas a 400 °C por 10 minutos e tratamento térmico final a 500 °C por diferentes tempos. Os espectros UV-VIS dos filmes estão ilustrados na Figura 23. Assim como observado nos filmes depositados com diferentes camadas, os filmes com 20 camadas, submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico, não são influenciados de forma significativa na absorção óptica, pois os filmes em questão apresentam transição eletrônica entre, aproximadamente,  $(503 \pm 12)$  nm e  $(538 \pm 12)$  nm. Os resultados de absorção óptica para estes filmes estão ilustrados na Tabela 3.

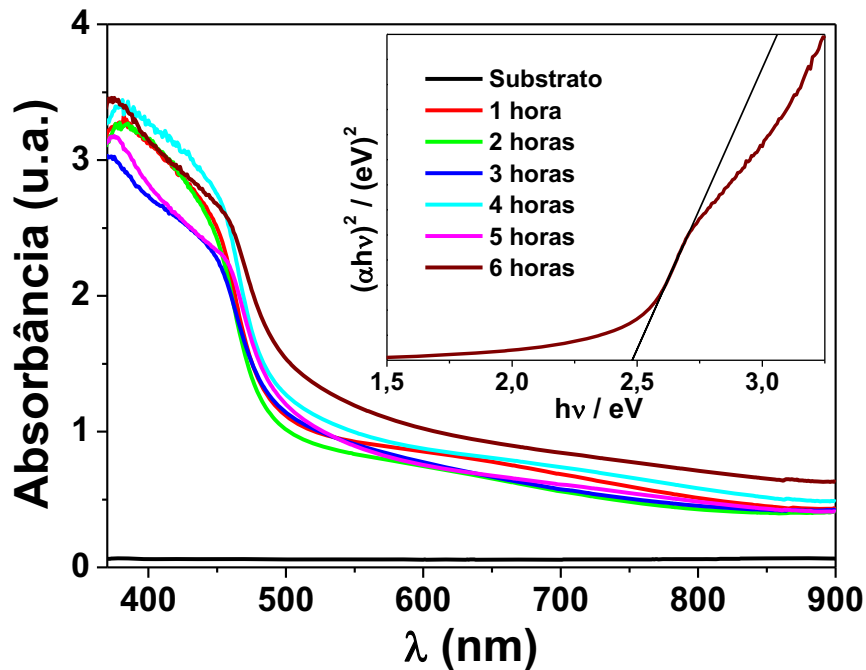


Figura 23. Espectros de absorção óptica dos filmes de BiVO<sub>4</sub> depositados com 20 camadas e tratamento térmico a 500 °C por diferentes tempo. Gráfico inserido: curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$  para o filme com tempo de tratamento térmico de 6 horas.

A relação entre a absorbância e a energia do fóton incidente ( $h\nu$ ) pode ser descrita pela equação 2 mostrada na seção experimental (Butler, 1977). Com relação à equação 2, o valor de  $n$  depende das características de transição do semicondutor, onde para transição direta  $n = 1$  e transição indireta  $n = 4$ . Para o semicondutor BiVO<sub>4</sub> o valor de  $n = 1$  (Zhou et al., 2006). Os valores de *bandgap* para os filmes finos de BiVO<sub>4</sub> podem ser estimados com boa aproximação a partir dos gráficos de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$ , a partir do intercepto da tangente com o eixo “x” conforme abordado nos trabalhos de Zhou e colaboradores (Zhou et al., 2006) e Yu e colaboradores (Yu et al., 2002). O gráfico inserido na Figura 22, de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$ , para o filme depositado com 20 camadas mostra que o valor do *bandgap*, é de aproximadamente  $(2,48 \pm 0,03)$  eV. Os valores de *bandgap* obtidos para os filmes depositados com diferentes camadas estão ilustrados na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros ópticos obtidos por UV-VIS para os filmes de BiVO<sub>4</sub> depositados em substrato de vidro soda-lime com diferentes camadas. Tratamento térmico entre camadas a 400 °C por 10 minutos e tratamento térmico final a 500 °C por 1 hora.

Diferentes Camadas	Absorção Óptica (nm) ± Desvio Padrão	$E_g$ (eV) ± Desvio Padrão
1	534 ± 11	2,51 ± 0,03
2	561 ± 11	2,46 ± 0,03
5	561 ± 11	2,45 ± 0,03
10	551 ± 11	2,46 ± 0,03
20	538 ± 11	2,48 ± 0,03
30	537 ± 11	2,49 ± 0,03

Como mencionado anteriormente, o tempo de tratamento térmico praticamente não influencia de forma significativa na absorção óptica de filmes de BiVO<sub>4</sub> depositados com 20 camadas de espessura. O gráfico inserido na Figura 23, de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$ , para o filme depositado com 20 camadas tratado a 500 °C por um tempo de 6 horas mostra que o valor do *bandgap* é de aproximadamente (2,47 ± 0,04) eV. Os valores de *bandgap* calculados para os filmes com diferentes tempos de tratamento térmico estão sumarizados na Tabela 3, onde observa-se também uma pequena variação nos valores obtidos.

Tabela 3. Parâmetros ópticos obtidos por UV-VIS para os filmes de BiVO<sub>4</sub> depositados em substrato de vidro soda-lime com 20 camadas. Tratamento térmico entre camadas a 400 °C por 10 minutos e tratamento térmico final a 500 °C por diferentes tempos.

Tratamento térmico (h)	Absorção Óptica (nm) ± Desvio Padrão	$E_g$ (eV) ± Desvio Padrão
1	506 ± 12	2,49 ± 0,04
2	503 ± 12	2,57 ± 0,04
3	519 ± 12	2,54 ± 0,04
4	509 ± 12	2,55 ± 0,04
5	523 ± 12	2,51 ± 0,04
6	538 ± 12	2,47 ± 0,04

Os resultados apresentados aqui, tanto com relação ao intervalo de absorção óptica como de estimativa do *bandgap*, para os filmes de BiVO<sub>4</sub>, estão de acordo com alguns trabalhos já publicados, tanto na forma de filmes finos (Zhang et al., 2009; Zhang et al., 2010; Xie et al., 2010; Zhou et al., 2011; Li et al., 2010), quanto na forma de pós nanocristalinos (Tucks e Beck 2007; Yu et al., 2009; Timmaji et al., 2011; Jiang, et al., 2008). Além disso, é importante mencionar que a utilização do substrato de vidro soda-lime para este experimento não influencia na absorção de tais filmes, pois este substrato absorve na região do ultravioleta. Como a absorção do BiVO<sub>4</sub> ocorre na região de luz visível do espectro eletromagnético, a caracterização óptica deste filme pode ser feita, sem maiores problemas, com este substrato.

#### **4.1.5. Propriedades Elétricas**

Algumas propriedades elétricas do semicondutor BiVO<sub>4</sub> foram avaliadas utilizando filmes finos deste material depositados com 10 camadas de espessura em substrato de vidro soda-lime com tratamento térmico final a 500 °C por diferentes tempos (1 hora e 4 horas). Esses filmes foram escolhidos pelo fato de que os mesmos resultaram em amostras com menores valores de resistência, conforme testes usando ponta de prova, realizados antes da deposição dos contatos elétricos. Foram feitas curvas de corrente-voltagem (I vs. V) no escuro, em temperatura ambiente, sob pressão da ordem de 10<sup>-5</sup> torr em um criostato, como discutido na seção experimental. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 24.



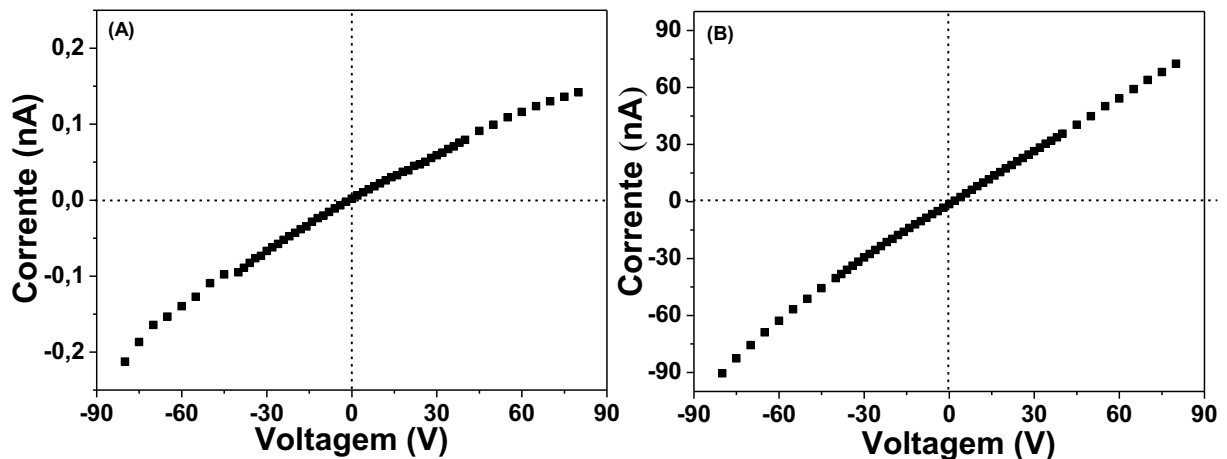


Figura 24. Curvas de Corrente-Voltagem (I vs. V) obtidas em temperatura ambiente. (A) Filme de  $\text{BiVO}_4$  com 10 camadas de espessura e tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. (B) Filme de  $\text{BiVO}_4$  com 10 camadas de espessura e tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.

A linearidade das curvas de Corrente vs. Voltagem e a simetria nas proximidades de  $0\text{ V}$  ressaltam o comportamento ôhmico do sistema contato (de In) - filme. É possível observar que o tempo de tratamento térmico final influencia na condutividade elétrica dos filmes, pois polarizando-se o filme com  $+80\text{ V}$ , a corrente medida é de  $0,14\text{ nA}$  e  $73\text{ nA}$  para o filme tratado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora e 4 horas, respectivamente. Acreditamos que com maior tempo de tratamento térmico aumenta-se a cristalinidade do filme, devido ao aumento do tamanho do cristalito, como já mostrado na seção 4.1.3, o que diminui o número de barreiras de potencial intergranulares, levando a uma maior mobilidade e, portanto, implica diretamente em uma maior condutividade. A resistividade dos filmes pode ser calculada a partir da equação 3 discutida na seção experimental, onde a área do filme que foi submetido a polarização para medir a corrente é de  $5,8 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2$  (largura x espessura). Os valores de resistividade encontrados foram:  $55 \cdot 10^9\ \Omega\text{ cm}$  e  $0,11 \cdot 10^9\ \Omega\text{ cm}$ , para os filmes tratados a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora e 4 horas, respectivamente, numa polarização de  $+80\text{ V}$ . Esses valores são bastante altos para um semicondutor, como será

comentado abaixo. Com um maior tempo de tratamento térmico, neste caso 4 horas, a resistividade do filme diminui em média 500 vezes.

Através destes resultados, observa-se que estes filmes de  $\text{BiVO}_4$  apresentam elevada resistividade elétrica, o que sugere que esta propriedade deve estar associada com o processo de síntese da solução para posterior deposição dos filmes. No caso específico deste trabalho, a técnica de Síntese de Combustão em Solução combinada ao processo de deposição *dip-coating* não são apropriadas para obtenção de filmes de  $\text{BiVO}_4$  com baixa resistividade. Isso se deve ao complexo mecanismo de síntese que envolve esta técnica, onde possivelmente algumas imperfeições podem estar presentes na fase monoclinica do material em questão, principalmente imperfeições no contorno de grãos, resultando nesta elevada resistividade. Resultados semelhantes são encontrados na literatura utilizando outros processos de síntese. Por exemplo, no trabalho de Wang e colaboradores (Wang et al., 2009) os autores avaliaram as propriedades elétricas do  $\text{BiVO}_4$  obtido pelo processo hidrotermal, sendo que a arquitetura do eletrodo para avaliar a resistividade elétrica é semelhante a configuração de eletrodo utilizada em nosso trabalho. As curvas de I-V (corrente-voltagem) mostraram que no escuro o  $\text{BiVO}_4$  apresenta elevada resistividade elétrica, sendo que o eletrodo montado apresentou uma corrente da ordem de  $10^{-9}$  A.

No entanto, para que essa alta resistividade não interfira na caracterização elétrica, e se possa trabalhar com menores valores de resistência da amostra, uma alternativa que está sendo analisada para futuramente ser realizada é a confecção de filmes de  $\text{BiVO}_4$  do tipo sanduiche, ou seja, deposição do  $\text{BiVO}_4$  no meio de dois contatos elétricos. Como as imagens de MEV mostraram que filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados com 20 camadas apresentam uma espessura de 800 nm, filmes

com 10 camadas teriam aproximadamente 400 nm, em média. Sendo assim, na configuração de sanduiche, os elétrons seriam forçados a percorrer esta distância, diminuindo os efeitos adversos da alta resistividade, associados a efeitos indutivos e capacitivos advindos principalmente do contorno de grão, já que para uma resistência tão alta da amostra, o comportamento do material é praticamente de um dielétrico. Naturalmente, as imperfeições devido ao espalhamento nos contornos de grãos, que normalmente agem como uma barreira à passagem de elétrons entre grãos, não seriam eliminados, mas poderiam ser amenizados.

#### **4.1.6. Caracterização Eletroquímica e Fotoeletroquímica**

As propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas do filme fino de  $\text{BiVO}_4$  vem sendo investigadas pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Para estes experimentos, o filme de  $\text{BiVO}_4$  foi depositado em substrato condutor FTO, como mencionado anteriormente na seção experimental. A Figura 25 ilustra o comportamento eletroquímico do filme de  $\text{BiVO}_4$  em solução de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Pelo perfil do voltamograma cíclico é possível observar que o filme em questão apresenta elevada resistividade elétrica, conforme observado pelo processo não reversível, que consiste da oxidação do Fe (II) a Fe (III) em 0,45 V e a redução do Fe (III) a Fe (II) em 0 V, ou seja, reações de oxidação e redução do  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . O processo não reversível, devido a elevada resistividade do filme de  $\text{BiVO}_4$ , implica em uma baixa velocidade de transferência eletrônica e menor coeficiente de difusão do par Fe (II)/Fe(III) na interface eletrodo/solução. Acredita-se que este comportamento resistivo do filme de  $\text{BiVO}_4$  está relacionado com o

processo combinado de síntese, método SCS aliado ao processo de *dip-coating* para a deposição, sendo que as medidas elétricas realizadas neste tipo de filme, quando depositado em substrato de vidro soda-lime já mostraram uma elevada resistividade, como discutido na seção anterior. O comportamento fotoeletroquímico do filme de  $\text{BiVO}_4$  foi avaliado por voltametria cíclica sob irradiação de luz visível pulsada, com pulsos de 5 segundos, em diferentes eletrólitos,  $\text{KCl}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Os voltamogramas cíclicos (mostrado apenas a varredura anódica) estão ilustrados na Figura 26, sendo que o filme em questão apresenta sensibilidade na presença de luz visível para ambos os eletrólitos, onde um salto de corrente é verificado, e também uma queda na corrente quando no escuro, ou seja, quando retirada a fonte de luz, conforme gráficos inseridos nas Figuras 26 (A) e (B).

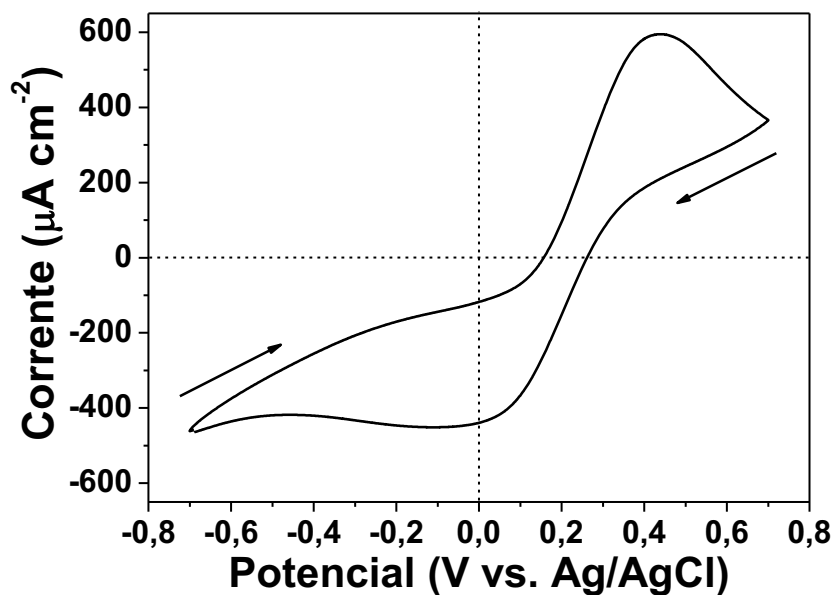


Figura 25. Voltamograma cíclico para o filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado em FTO com 10 camadas de espessura em solução de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

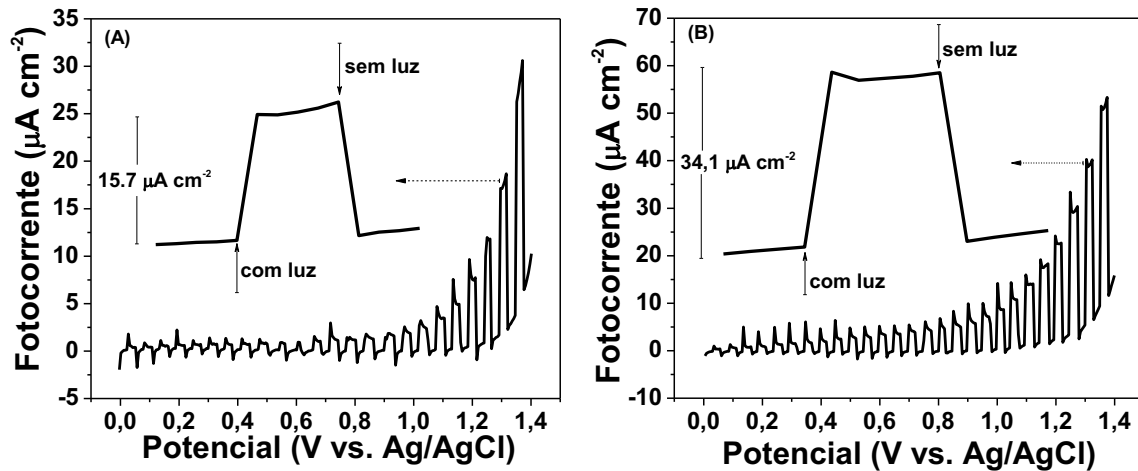


Figura 26. Voltamograma cíclico (varredura anódica) do eletrodo de FTO/ $\text{BiVO}_4$  na presença de luz visível pulsada em eletrólito: (A) KCl e (B)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ambos  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

O aumento da fotocorrente na varredura anódica, com o aumento do potencial aplicado para valores mais positivos, é típico de material semicondutor do tipo-n sensível à luz com comprimento de onda adequado, onde a corrente foto gerada deve migrar para o substrato condutor, no caso o FTO, gerando buracos na superfície do filme para oxidação de água ou compostos orgânicos em solução (Long et al., 2008). Com relação à varredura catódica (curvas que não foram mostradas devido à sobreposição, pois dificultaria a visualização do perfil de fotocorrente em função do potencial) o comportamento é típico de semicondutor do tipo-n, diminuição da corrente fotoinduzida com a diminuição do potencial aplicado, varredura reversa. Comparando os dois eletrólitos, observa-se que em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o filme de  $\text{BiVO}_4$  apresenta maior corrente foto gerada,  $34,1 \mu\text{A cm}^{-2}$  em aproximadamente 1,3 V, enquanto que em KCl a corrente foto gerada foi de  $15,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ , medida no mesmo potencial. Estes resultados apresentados, principalmente a elevada fotocorrente em eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , estão de acordo com alguns trabalhos já publicados utilizando filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  obtidos por outras técnicas e/ou

processos combinados (Luo et al., 2008; Berlung et al., 2011; Su et al., 2011a; Su et al., 2011b). Por exemplo, no trabalho de Berlung e colaboradores, os autores relatam que esta melhor eficiência nas propriedades fotoeletroquímicas de filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  em solução eletrolítica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , quando comparada com solução de KCl, deve estar associado ao fato de que íons sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) são mais facilmente oxidados na interface eletrodo/solução do que íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e água, facilitando os processos de transferência de carga na interface (Berlung et al., 2011). Uma comparação dos valores de fotocorrente obtidos nesse trabalho em eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pode ser feita com relação ao trabalho de Kho e colaboradores (Kho et al., 2011), por exemplo. Os autores depositaram filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  por *spray pirólise* em substrato condutor ITO. Resultados obtidos por voltametria cíclica em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mostraram que a corrente fotogerada, em aproximadamente 0,8 V, é de  $3 \mu\text{A cm}^{-2}$  (Kho et al., 2011). Usando praticamente nas mesmas condições experimentais, exceto pelo uso do substrato condutor, que em nosso trabalho foi o FTO, os valores de corrente fotogerada em ambos os casos estão nas mesmas magnitudes, e no caso de nosso trabalho, o valor da fotocorrente é maior, aproximadamente  $5,3 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

A estabilidade da fotocorrente gerada foi avaliada por cronoamperometria nas duas soluções utilizadas, KCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , com um potencial controlado em 1,4 V vs. Ag/AgCl. O fotocronoamperograma ilustrado na Figura 27 (A), mostra o perfil de decaimento da fotocorrente em solução de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Observa-se uma perda de 70 % na fotocorrente nos primeiros 500 segundos, sendo que após este tempo a corrente fotoinduzida adquire estabilidade, se mantendo estável até o tempo máximo de 600 segundos. A Figura 27 (B) mostra a estabilidade da fotocorrente nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500 – 600 s), sendo que em média o valor

da fotocorrente é de  $8,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ . O tempo de resposta do eletrodo  $\text{FTO/BiVO}_4$ , tempo necessário para a obtenção da máxima corrente fotoinduzida imediatamente após a iluminação do sistema, é uma informação fotoeletroquímica muito importante para a utilização do eletrodo em uma aplicação de interesse tecnológico. O tempo de resposta, calculado a partir da fotocorrente estável no intervalo de 545–555 s, conforme visualizado na Figura 27 (C), é de 1300 ms. Além disso, observa-se que a fotocorrente se mantém estável após atingir o valor máximo, aproximadamente  $16,87 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

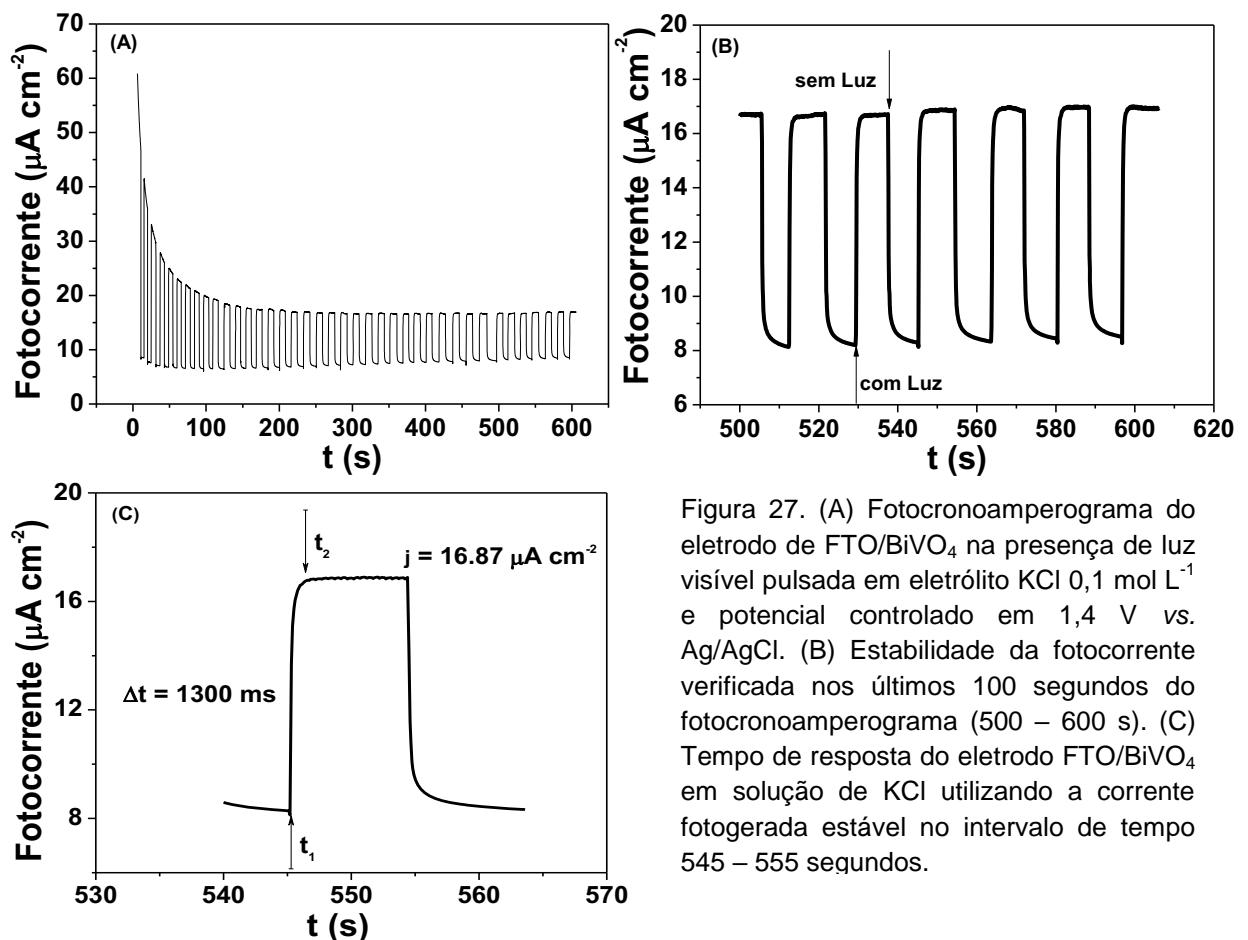


Figura 27. (A) Fotocronoamperograma do eletrodo de  $\text{FTO/BiVO}_4$  na presença de luz visível pulsada em eletrólito  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e potencial controlado em  $1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . (B) Estabilidade da fotocorrente verificada nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500 – 600 s). (C) Tempo de resposta do eletrodo  $\text{FTO/BiVO}_4$  em solução de  $\text{KCl}$  utilizando a corrente fotogerada estável no intervalo de tempo 545 – 555 segundos.

A estabilidade do eletrodo  $\text{FTO/BiVO}_4$  em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pode ser avaliada através do fotocronoamperograma da Figura 28. Pelo perfil de

decaimento da fotocorrente, Figura 28 (A), observa-se uma perda de 60 % na fotocorrente nos primeiros 300 segundos, sendo que após este tempo a corrente foto induzida adquire estabilidade, se mantendo estável até o tempo máximo de 600 segundos. A Figura 28 (B) mostra a estabilidade da fotocorrente nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500 – 600 s), sendo que em média o valor obtido da fotocorrente é de  $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ . O tempo de resposta para o eletrodo FTO/BiVO<sub>4</sub> em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Figura 28 (C), é de 440 ms, tempo necessário para a fotocorrente adquirir o valor máximo ao ser irradiado com a luz visível. No entanto, observa-se que quando a fotocorrente atinge um valor máximo ( $j_i = 24,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) ela não se estabiliza neste valor de corrente, decaindo para  $23,5 \mu\text{A cm}^{-2}$  ( $j_f$ ), o que acarreta uma perda de 4 %. Este decaimento da fotocorrente é um parâmetro que pode ser importante, e portanto, deverá ser investigado com maiores detalhes em trabalhos futuros.

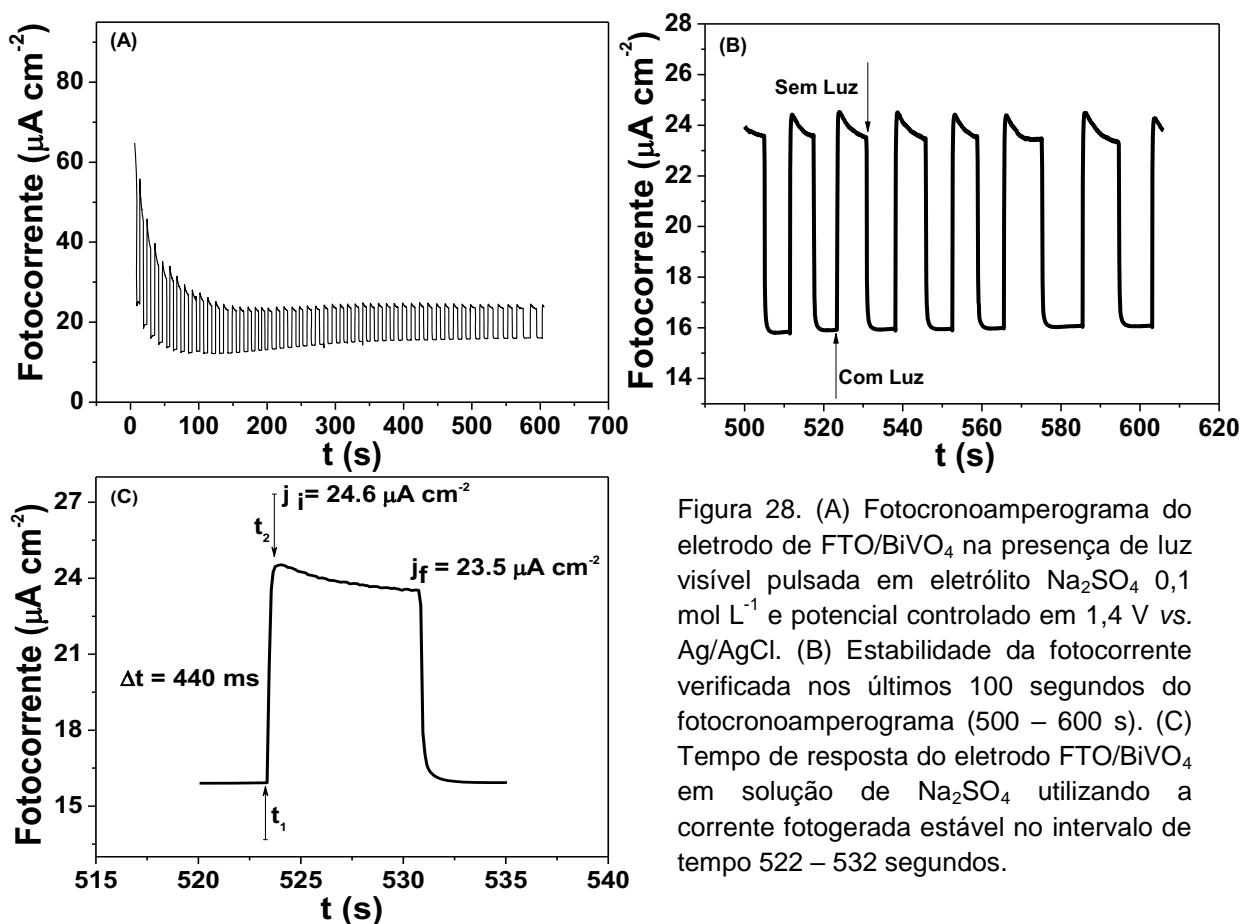


Figura 28. (A) Fotocronoamperograma do eletrodo de FTO/BiVO<sub>4</sub> na presença de luz visível pulsada em eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e potencial controlado em 1,4 V vs. Ag/AgCl. (B) Estabilidade da fotocorrente verificada nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500 – 600 s). (C) Tempo de resposta do eletrodo FTO/BiVO<sub>4</sub> em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizando a corrente fotogerada estável no intervalo de tempo 522 – 532 segundos.



Apesar dos valores da fotocorrente serem praticamente iguais nos diferentes eletrólitos, aproximadamente  $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ , em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o eletrodo FTO/ $\text{BiVO}_4$  alcança uma estabilidade na fotocorrente em um menor tempo e em um patamar de corrente um pouco superior quando comparado com a solução de KCl. Considerando as Figuras 27 (B) e 28 (B), que correspondem aos perfis de fotocorrente estabilizada nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma, em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o eletrodo de FTO/ $\text{BiVO}_4$  alcança uma estabilidade com um valor máximo da fotocorrente de  $23,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ , considerando a perda de 4 % na estabilização da fotocorrente, enquanto que em KCl o valor máximo da fotocorrente é de  $16,87 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

Com relação ao tempo de resposta do eletrodo, observa-se que o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é o melhor eletrólito para sistemas fotoeletroquímicos utilizando eletrodos de FTO/ $\text{BiVO}_4$ , quando comparado com solução de KCl, pois apesar da fotocorrente não se manter estável após o tempo de resposta, 440 ms, o percentual de perda da fotocorrente é relativamente baixo e, no geral, o eletrodo responde de forma mais rápida e alcança um maior patamar de fotocorrente. Estes resultados obtidos, referentes à estabilidade da fotocorrente e/ou melhor desempenho em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , estão de acordo com alguns trabalhos já publicados utilizando eletrodos de  $\text{BiVO}_4$  obtidos por outras técnicas associadas a outros processos de deposição de filmes finos (Long et al., 2008; Luo et al., 2011; Berlung e et al., 2011; Silva et al., 2012).

#### 4.1.7. Análise de Desempenho Eletroquímico e Fotoeletroquímico

A degradação eletroquímica e fotoeletroquímica do azul de metileno pelo filme de  $\text{BiVO}_4$ , solução com concentração inicial de  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em eletrólito  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , foi realizada através da técnica cronoamperométrica, com potencial controlado em  $1,4 \text{ V}$ . O nível de degradação foi analisado através dos espectros de absorção da solução de azul de metileno após degradação eletroquímica, tanto no escuro como na presença de luz visível contínua (degradação fotoeletroquímica). Esses resultados estão ilustrados na Figura 29.

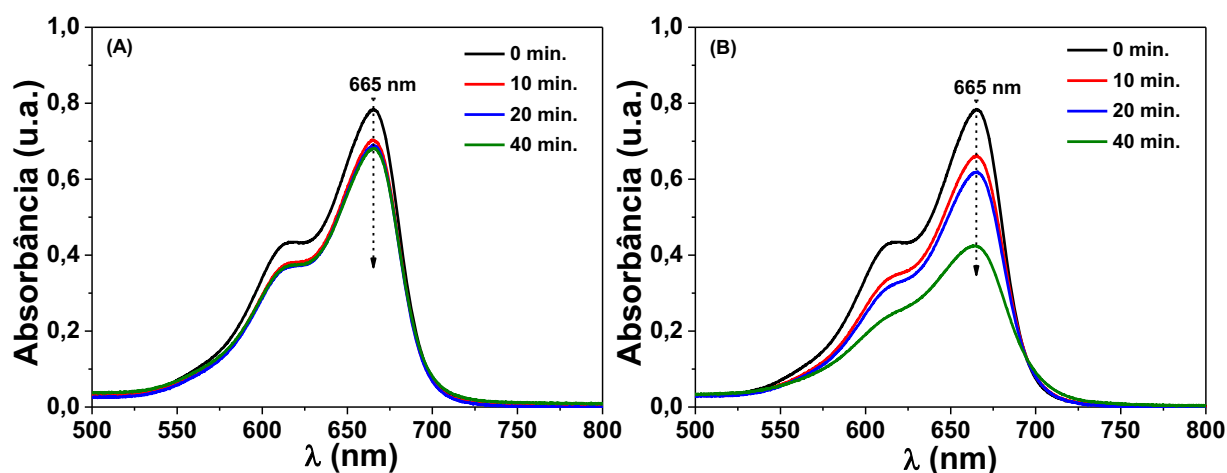


Figura 29. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após cronoamperometria a  $1,4 \text{ V}$  em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz visível contínua ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ).

Observa-se que o filme de  $\text{BiVO}_4$  é eletroativo frente a degradação do azul de metileno, tanto no escuro (Figura 29 (A)), quanto na presença de luz (Figura 29 (B)), conforme pode-se verificar pela diminuição da absorção deste composto orgânico. Tomando-se como parâmetro a variação da absorção em  $665 \text{ nm}$ , no escuro, o respectivo filme consegue degradar  $11 \%$  da solução do azul de metileno num tempo máximo de  $40$  minutos, e na presença de luz visível contínua, o

respectivo filme consegue degradar 46 %. Estes resultados, porcentagem de degradação, estão sumarizados na Tabela 4 e inseridos no gráfico da Figura 30. Tem sido relatado que ambas as formas de degradação, eletroquímica e fotoeletroquímica, são mais eficientes quando comparados com a fotocatalise (degradação sob efeito da luz) onde o catalisador normalmente está na forma de pó, dispersos no material a ser degradado (Zhou et al., 2011). Esta maior eficiência do processo eletroquímico é devido ao fato de que o potencial aplicado ao sistema, que no caso é um eletrodo de trabalho formado por um material semicondutor, força o escoamento dos elétrons ao contra-eletrodo, levando à separação física da região de existência desses portadores e, portanto, podendo suprimir o processo de recombinação dos pares elétron-buraco. Em relação ao processo fotoeletroquímico, a melhor eficiência é atribuída à combinação do efeito da irradiação de luz visível com o potencial aplicado nos filmes, o que não é possível quando o catalisador está na forma de pó. A incidência de luz aumenta a geração de portadores de cargas e, como mencionado acima, o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e contra-eletrodo força o escoamento dos elétrons fotogerados no eletrodo de trabalho ao contra-eletrodo do sistema eletroquímico, evitando o rápido processo de recombinação dos pares elétron-buraco. Sendo assim, a densidade de buracos fotogerados na superfície do eletrodo é relativamente elevada, o que pode oxidar moléculas de água a radicais do tipo  $\text{OH}^{\bullet}$ , os quais promovem a oxidação do azul de metileno, ou seja, o ataque ao grupo cromóforo da molécula provocando sua descoloração, ou ainda os buracos fotogerados podem também oxidar diretamente o azul de metileno, implicando em uma maior eficiência eletrocínética.

A Figura 30 mostra a diminuição da concentração do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica em função do tempo de reação.

O gráfico inserido na nessa figura ilustra o percentual de degradação num tempo de 40 minutos. Como já mencionado, a degradação do azul de metileno pelo filme de  $\text{BiVO}_4$  sob efeito de luz (degradação fotoeletroquímica) se mostra mais eficiente que degradação no escuro (degradação eletroquímica). O perfil das curvas de degradação,  $\ln(\text{Abs}_t/\text{Abs}_0)$  vs.  $t$ , sugere que ambos os processos seguem cinética de pseudo-primeira ordem (Long et al., 2008; Luo et al., 2011). A constante de velocidade da reação ( $k_{obs}$ ) pode ser obtida através da equação 6, discutida na seção experimental, onde o coeficiente angular da curva  $\ln(\text{Abs}_t/\text{Abs}_0)$  vs.  $t$  fornece diretamente o valor de  $k_{obs}$ .

Os parâmetros cinéticos obtidos, percentual de degradação e  $k_{obs}$ , estão ilustrados na Tabela 4. Observa-se que a taxa de degradação do azul de metileno pelo filme de  $\text{BiVO}_4$  sob efeito da luz visível é aproximadamente 6 vezes maior que a taxa de degradação pelo mesmo filme no escuro,  $150 \cdot 10^{-4}/\text{min.}$  e  $26 \cdot 10^{-4}/\text{min.}$ , respectivamente.

Tabela 4. Parâmetros cinéticos obtidos através da reação de degradação do azul de metileno pelo filme de  $\text{BiVO}_4$  em diferentes eletrólitos

Eletrodos	Solução de $\text{KCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$		Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	
	$K_{obs}/\text{min}$	Degradação em 40 min (%)	$K_{obs}/\text{min}$	Degradação em 40 min (%)
FTO/ $\text{BiVO}_4$ (Escuro)	$26 \cdot 10^{-4}$	11	$31 \cdot 10^{-4}$	13
FTO/ $\text{BiVO}_4$ (Luz)	$150 \cdot 10^{-4}$	46	$172 \cdot 10^{-4}$	50

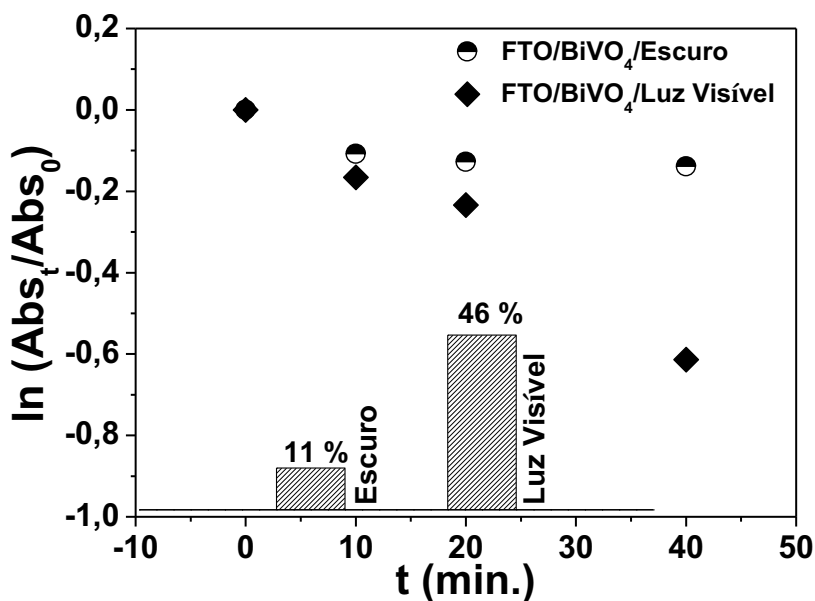


Figura 30. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pelo filme de BiVO<sub>4</sub> em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inserido no gráfico está o percentual de degradação após o tempo de reação de 40 minutos.

Para avaliar a influência do eletrólito na cinética de degradação do azul de metileno pelo filme de BiVO<sub>4</sub>, o procedimento executado acima foi realizado utilizando solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os espectros de absorção da solução de azul de metileno (10 μmol L<sup>-1</sup>) após degradação eletroquímica no escuro e na presença de luz visível contínua (degradação fotoeletroquímica) estão ilustrados na Figura 31. Observa-se que o filme de BiVO<sub>4</sub> também é eletroativo em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> frente a degradação do azul de metileno, tanto no escuro (Figura 31 (A)), quanto na presença de luz (Figura 31 (B)), conforme diminuição da banda de absorção do composto orgânico. Porém, observa-se que em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o filme de BiVO<sub>4</sub> apresenta maior eletroatividade.

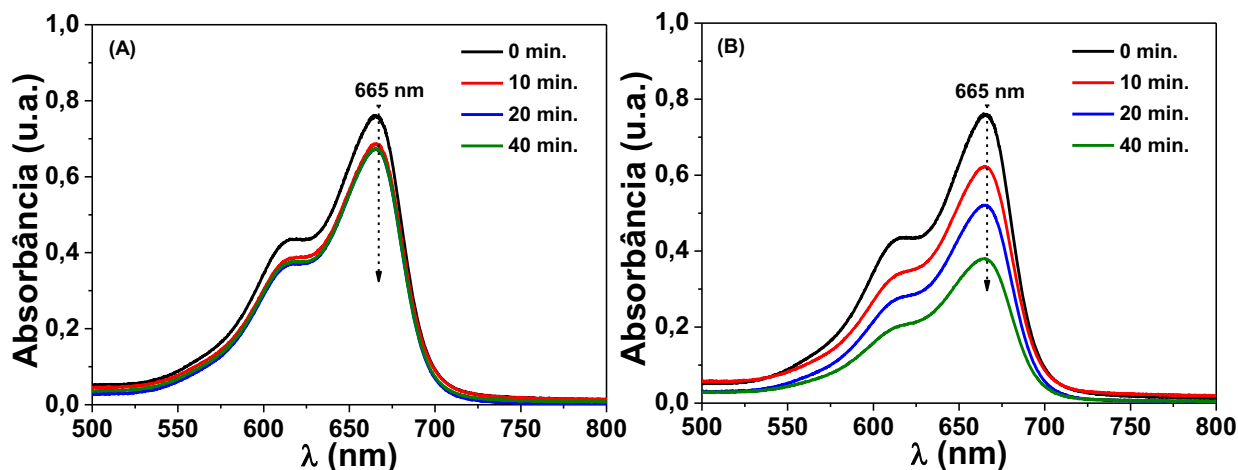


Figura 31. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após cronoamperometria a  $1,4 \text{ V}$  em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz visível contínua ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ).

Tomando-se novamente como parâmetro a absorção em  $665 \text{ nm}$ , o respectivo filme consegue degradar no escuro,  $13 \%$  da solução do azul de metileno num tempo máximo de  $40$  minutos, e na presença de luz visível contínua, a degradação chega a  $50 \%$ . Estes resultados, porcentagem de degradação, também estão sumarizados na Tabela 4 e inseridos no gráfico da Figura 32. Assim como em solução de  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a degradação do azul de metileno em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  também segue cinética de pseudo-primeira ordem, e os parâmetros cinéticos obtidos, percentual de degradação e  $k_{obs}$ , estão ilustrados na Tabela 4. Observa-se que a taxa de degradação do azul de metileno pelo filme de  $\text{BiVO}_4$  sob efeito da luz visível é aproximadamente  $6$  vezes maior que a taxa de degradação pelo mesmo filme no escuro,  $31 \cdot 10^{-4} / \text{min.}$  e  $172 \cdot 10^{-4} / \text{min.}$ , respectivamente. Diante desses resultados, observa-se que o semicondutor  $\text{BiVO}_4$  apresenta elevada atividade fotoeletrocatalítica frente a degradação do azul de metileno.

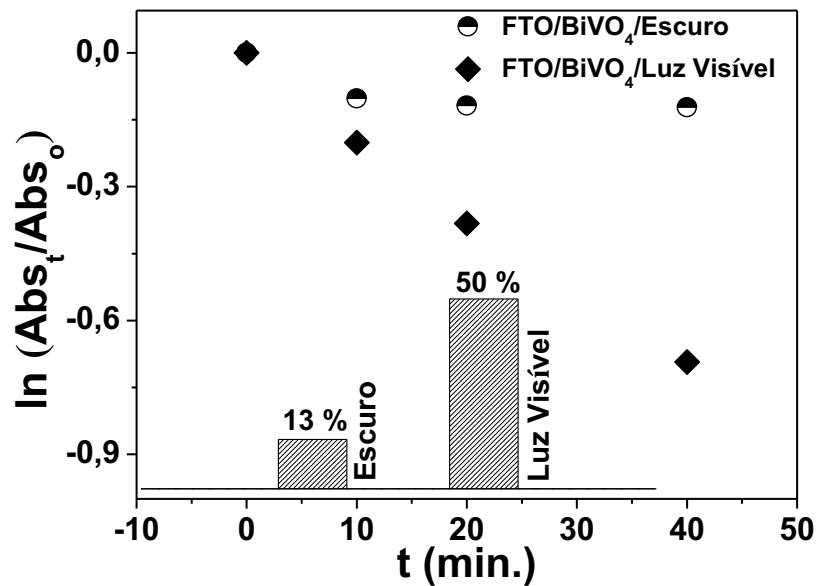
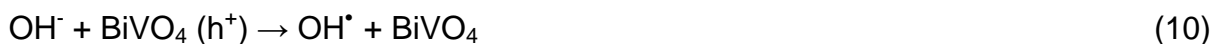


Figura 32. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pelo filme de BiVO<sub>4</sub> em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inserido no gráfico está o percentual de degradação após o tempo de reação de 40 minutos.

Esses resultados estão em boa concordância com alguns trabalhos já publicados utilizando filmes finos e pó nanocristalinos de BiVO<sub>4</sub> obtidos por diferentes técnicas, aplicando a degradação por fotocatalise e/ou fotoeletrocatalise (Zhang, et al., 2007; Jiang et al., 2008; Xu et al., 2008; Jiang et al., 2009a; Jiang et al., 2009b). Um possível mecanismo de reação pode ser descrito para a fotoeletrodegradação do azul de metileno pelo BiVO<sub>4</sub>, considerando a mineralização total da respectiva molécula orgânica. Conforme discutido por Long e colaboradores (Long et al., 2008) a corrente fotogerada migra para o substrato condutor FTO gerando buracos (h<sup>+</sup>) na superfície do filme de BiVO<sub>4</sub>. A elevada densidade dos buracos fotogerados na superfície do filme pode oxidar a água interfacial em diferentes espécies, chegando até o radical altamente reativo OH<sup>•</sup>. Acredita-se que este radical altamente reativo possa degradar o azul de metileno a gás carbônico e água, mineralização total, conforme sequência de reações, 8 – 11, mostradas abaixo (Cruz e Pérez, 2010):



Outro possível mecanismo para degradação do azul de metileno seria pela sensibilização do composto orgânico (azul de metileno) pela luz visível. A irradiação de luz visível pode provocar a excitação de elétrons  $\pi$  da molécula (elétrons compartilhados em ligações duplas ou triplas) levando a mesma a um estado excitado. Esta molécula excitada reage com a superfície injetando elétrons na mesma, deixando a superfície rica em elétrons, conforme sequência de reações, 12 – 18, mostradas abaixo (Cruz e Pérez, 2010):



Como o  $\text{BiVO}_4$  apresenta habilidade para geração de oxigênio através da quebra parcial da molécula de água, quando irradiado com luz visível (Sayama et al., 2006; Luo et al., 2011; Kho et al., 2011; Berglund et al., 2011), este segundo possível mecanismo de reação pode ocorrer simultaneamente ao primeiro



mecanismo proposto, ambos adaptados do trabalho de Cruz e Pérez (Cruz e Pérez, 2010).

No entanto, é importante ressaltar que nesse trabalho, a degradação do azul de metileno foi acompanhada por espectroscopia UV-VIS. Logo, apenas a coloração da solução foi verificada, ou seja, uma descoloração da solução degradada foi observada. Como discutido acima, os radicais  $\text{OH}^\bullet$  gerados na interface eletrodo/solução através da oxidação da água por buracos ( $\text{h}^+$ ) promovem essa descoloração da solução, atacando os grupos cromóforos da molécula, responsáveis pela cor do composto. O ataque ao grupo cromóforo pode levar a total mineralização, conforme mecanismos ilustrados anteriormente, ou podem levar a outros subprodutos.

## 4.2. Semicondutor NiO

### 4.2.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Uma avaliação de TG-DTA foi feita a partir de uma amostra de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  na forma de pó, utilizada para estudar a formação da fase de NiO, e os resultados estão ilustrados na Figura 33. A perda de massa da amostra de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  é acompanhada por alguns estágios, apresentando uma perda total de massa de aproximadamente 30 %, sendo que essa pequena perda de massa está associada com o simples processo de obtenção do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , o processo de co-precipitação discutido na seção experimental. Sendo assim, esta baixa perda de massa é devido, basicamente, a eliminação de grupos nitratos e água.

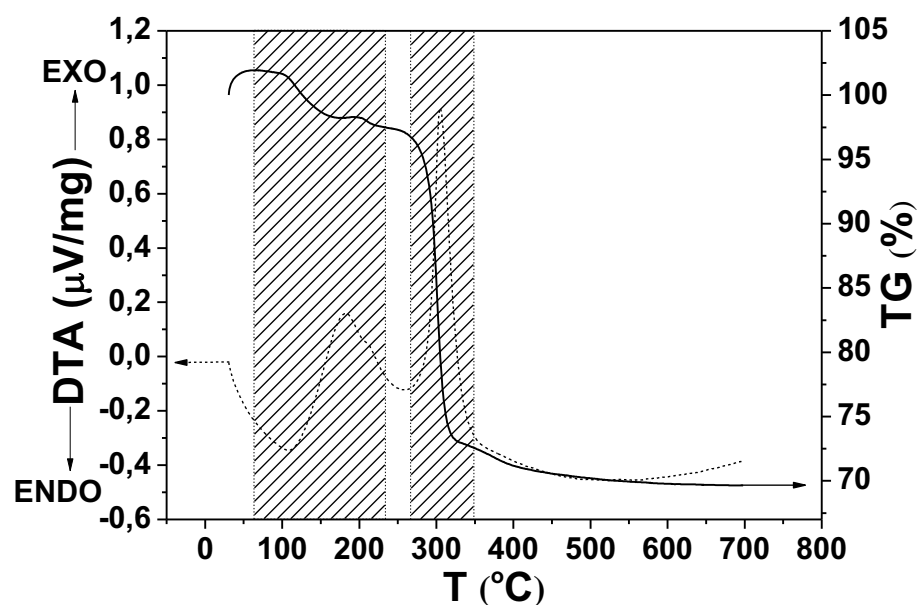


Figura 33. Curva de TG (linha sólida) e curva de DTA (linha pontilhada) para a amostra de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  na forma de pó obtida pela técnica de co-precipitação.

A curva de DTA mostra um pico endotérmico em aproximadamente 108 °C, primeira região hachurada, que pode estar associado a evaporação de água livre e água adsorvida (Yong et al., 2006). Dois picos exotérmicos são observados em aproximadamente 182 °C (primeira região hachurada) e 305 °C (segunda região hachurada). Estes dois processos podem estar associados à decomposição da fase Ni(OH)<sub>2</sub>, sendo que em 182 °C ocorre a eliminação de impurezas do tipo nitrato e grupos hidroxila que são intercalados entre as lamelas do referido hidróxido durante sua formação e em 305 °C ocorre a formação da fase NiO, conversão total da fase Ni(OH)<sub>2</sub> → NiO (Han et al., 2004; Purushothaman e Muralidharan, 2009; Zhu et al., 2011). Assim como discutido anteriormente, para o caso dos resultados de TG-DTA do material BiVO<sub>4</sub>, estes resultados fornecem informações importantes para a obtenção de fase cristalina de NiO, principalmente a temperatura adequada para o tratamento térmico da amostra, neste caso a fase β-Ni(OH)<sub>2</sub> obtida pelo processo de co-precipitação. Pela curva de DTA, observa-se que a conversão da fase β-Ni(OH)<sub>2</sub> na fase cristalina de NiO ocorre a partir de 305 °C. Com base nesses resultados, as temperaturas de 350 °C, 450 °C e 550 °C foram escolhidas para o tratamento térmico final dos filmes, a fim de assegurar a formação desta fase, a fase cúbica de corpo centrado, como dominante nos filmes. Os resultados de TG-DTA obtidos neste trabalho estão de acordo com trabalhos já publicados (Han et al., 2004; Li et al., 2008b; Liu et al., 2011). Por exemplo, no trabalho de LI e colaboradores (Li et al., 2008b), utilizando a técnica de co-precipitação, a conversão do Ni(OH)<sub>2</sub> em NiO ocorre em aproximadamente 380°C acompanhado de uma perda de massa total de aproximadamente 22 %. Já no trabalho de HAN e colaboradores (Han et al., 2004), utilizando o método de microemulsão, a formação do NiO ocorre em

aproximadamente 314 °C, com uma perda de massa total de aproximadamente 30%.

#### 4.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

O material semiconductor NiO na forma de pó foi obtido através da calcinação, em diferentes temperaturas, do Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo processo de co-precipitação, conforme discutido em detalhes na seção 3.2. Os difratogramas das amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> com diferentes temperaturas de tratamento térmico estão ilustrados na Figura 34.

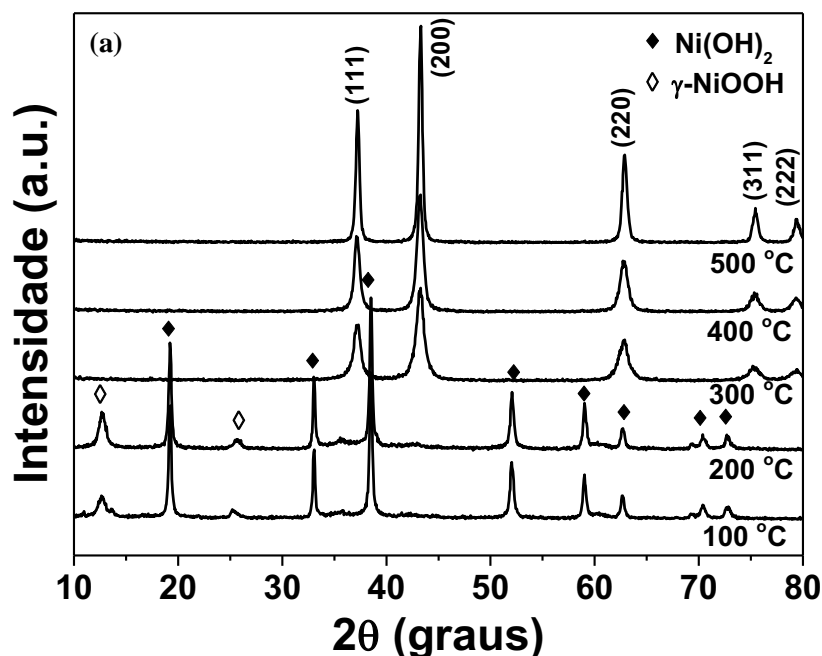


Figura 34. Difratogramas da amostra de Ni(OH)<sub>2</sub> na forma de pó que foram submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico final por um tempo de quatro horas.

Observa-se que a formação do NiO como fase dominante, ocorre a partir de tratamento térmico da amostra a 300 °C, pois no difratograma estão presentes apenas picos de difração desta fase. Nesta temperatura de tratamento térmico há conversão total da fase cristalina do Ni(OH)<sub>2</sub> na fase cristalina do NiO. Além disso, com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre um aumento da cristalinidade do material, o qual pode ser verificado pelo aumento da intensidade e pela melhor definição dos picos difratados. Os picos difratados das amostras tratadas a 300°C, 400°C e 500°C, que aparecem em aproximadamente  $2\theta = 37,2^\circ$ ,  $43,3^\circ$ ,  $62,8^\circ$ ,  $75,4^\circ$  e  $79,4^\circ$ , que estão associados na figura aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente, comprovam a estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) do material, com grupo espacial Fm3m (225) e parâmetros de rede  $a = 4,179 \text{ \AA}$  (PDF # 78-0423).

A fim de se verificar o tamanho médio do cristalito do material NiO com o aumento da temperatura de tratamento térmico, foi utilizado a equação de *Scherrer* (Cullity e Stock, 1978). Os resultados ilustrados na Tabela 5 mostram que ocorre um aumento no tamanho médio dos cristalitos do material NiO com estrutura cúbica de face centrada com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos foi utilizado o pico de difração em  $2\theta = 43,3^\circ$ , associado ao plano cristalográfico (200), ou seja, o plano de difração que corresponde ao pico mais intenso. Como discutido na seção 3.2, o Ni(OH)<sub>2</sub> foi obtido por um simples processo de co-precipitação em meio aquoso e em seguida, o respectivo hidróxido foi deixado em estufa a 80 °C por quatro horas. Através dos difratogramas ilustrados na Figura 34, observa-se que nas amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> tratadas a 100 °C e 200 °C por quatro horas não ocorre mudança estrutural, pois os picos difratados em aproximadamente  $2\theta = 19,2^\circ$ ,  $33,1^\circ$ ,  $38,5^\circ$ ,  $52,0^\circ$ ,  $59,1^\circ$ ,  $60,4^\circ$ ,

62,6°, 69,0°, 70,0° e 72,8°, associados aos planos cristalográficos (001), (100), (101), (102), (110), (003), (111), (200), (103) e (201) respectivamente, comprovam a estrutura cristalina hexagonal, com grupo espacial P3m1 (164) e parâmetros de rede  $a = 3,126 \text{ \AA}$  e  $c = 4,605 \text{ \AA}$ , conforme observado pela comparação com a ficha cristalográfica (PDF # 14-0117). É possível observar ainda uma fase secundária nestas duas amostras, a fase  $\gamma$ -NiOOH, conforme picos demarcados na Figura 34. Os picos de difração em aproximadamente  $2\theta = 12,7^\circ$ ,  $25,7^\circ$ , associados aos planos cristalográficos (003) e (006) respectivamente, sugerem a presença da estrutura cristalina hexagonal da fase  $\gamma$ -NiOOH com parâmetros de rede  $a = 2,818 \text{ \AA}$  e  $c = 20,569 \text{ \AA}$  (PDF # 06-0075).

Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas do NiO (plano de difração (200), plano preferencial) em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Temperatura de Calcinação	Parâmetros $\pm$ Desvio Padrão			
	Largura do pico a meia altura ( $^\circ$ )	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )	t (nm)
300 $^\circ\text{C}$	$0,98 \pm 0,2$	$43,26 \pm 0,03$	$21,63 \pm 0,01$	$8,10 \pm 5$
400 $^\circ\text{C}$	$0,76 \pm 0,2$	$43,24 \pm 0,03$	$21,62 \pm 0,01$	$10,50 \pm 5$
500 $^\circ\text{C}$	$0,43 \pm 0,2$	$43,30 \pm 0,03$	$21,65 \pm 0,01$	$18,50 \pm 5$

Os difratogramas dos filmes finos de NiO depositados em substrato de vidro soda-lime com 5, 10 e 20 camadas de espessura, pela técnica *dip-coating* estão ilustrados na Figura 35.

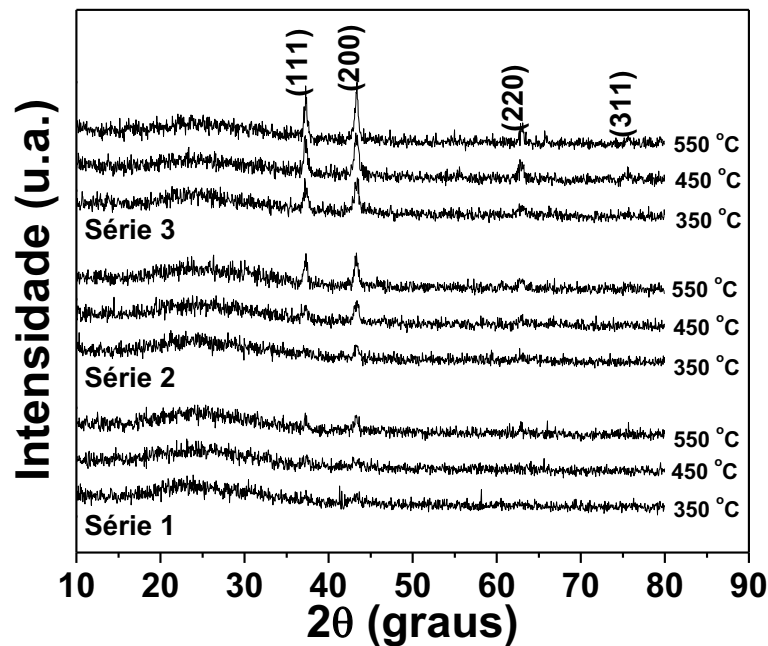


Figura 35. Difratomogramas dos filmes de NiO depositados em substrato de vidro soda-lime com 5 (Série 1), 10 (Série 2) e 20 (Série 3) camadas de espessura e diferentes temperaturas de tratamento térmico final por um tempo máximo de 1 hora.

Para cada uma dessas espessuras, os filmes foram submetidos a três temperaturas diferentes de tratamento térmico final, por um tempo máximo de uma hora. Na Figura 35 (Série 1) estão ilustrados os difratogramas dos filmes depositados com 5 camadas. O filme tratado a 350 °C apresenta baixa cristalinidade, sendo possível identificar apenas o pico de difração em  $2\theta = 43,3^\circ$ , que corresponde ao plano (200). Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, é possível observar uma maior cristalinidade do filme, conforme se verifica pelo aumento na intensidade e definição dos picos difratados.

Com relação aos filmes depositados com 10 e 20 camadas, Figura 35 (Série 2) e (Série 3), respectivamente, observa-se que os difratogramas apresentam maior intensidade dos picos difratados, além de uma maior definição, o que pode estar associado com a maior quantidade de material depositado. Ainda é possível observar que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico final, ocorre um

aumento na intensidade dos picos, o que deve estar associado com o aumento na cristalinidade do material. Esses filmes de NiO são caracterizados pelos picos no difratograma em aproximadamente  $2\theta = 37,2^\circ$ ;  $43,3^\circ$ ;  $63^\circ$  e  $75,6^\circ$  associados aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311) respectivamente, que comprovam a estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) do material, com grupo espacial Fm3m (225) e parâmetros de rede  $a = 4,179 \text{ \AA}$  (PDF # 78-0423). Novamente a equação de Scherrer (Cullity e Stock, 1978) foi utilizada para calcular o tamanho médio dos cristalitos. Os resultados obtidos, listados na Tabela 6, mostram que, para todos os filmes, com o aumento da temperatura de tratamento térmico final, ocorre um aumento no tamanho médio dos cristalitos.

Tabela 6. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas do NiO (plano de difração (200), plano preferencial) depositados com diferentes camadas e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Temperatura de Calcinação	Parâmetros $\pm$ Desvio Padrão			
	Largura do pico a meia altura ( $^\circ$ )	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )	t (nm)
350 $^\circ\text{C}$ (Série 1)	$0,74 \pm 0,2$	$43,3 \pm 0,05$	$21,65 \pm 0,04$	$10,7 \pm 5$
450 $^\circ\text{C}$ (Série 1)	$0,67 \pm 0,2$	$43,2 \pm 0,05$	$21,60 \pm 0,04$	$11,9 \pm 5$
550 $^\circ\text{C}$ (Série 1)	$0,29 \pm 0,2$	$43,3 \pm 0,05$	$21,65 \pm 0,04$	$20,9 \pm 5$
350 $^\circ\text{C}$ (Série 2)	$0,66 \pm 0,09$	$43,2 \pm 0,05$	$21,60 \pm 0,04$	$12,1 \pm 2$
450 $^\circ\text{C}$ (Série 2)	$0,56 \pm 0,09$	$43,3 \pm 0,05$	$21,65 \pm 0,04$	$14,2 \pm 2$
550 $^\circ\text{C}$ (Série 2)	$0,44 \pm 0,09$	$43,3 \pm 0,05$	$21,65 \pm 0,04$	$18,0 \pm 2$
350 $^\circ\text{C}$ (Série 3)	$0,64 \pm 0,09$	$43,4 \pm 0,05$	$21,70 \pm 0,02$	$12,4 \pm 3$
450 $^\circ\text{C}$ (Série 3)	$0,52 \pm 0,09$	$43,3 \pm 0,05$	$21,65 \pm 0,02$	$15,3 \pm 3$
550 $^\circ\text{C}$ (Série 3)	$0,41 \pm 0,09$	$43,3 \pm 0,05$	$21,65 \pm 0,02$	$19,2 \pm 3$

Para avaliar o desempenho eletroquímico do material semicondutor NiO na forma de filme fino, o mesmo foi depositado em substrato condutor FTO (óxido de



estanho dopado com flúor) com dez camadas de espessura via processo *dip-coating*. O difratograma do filme com tratamento térmico final de 350 °C por uma hora está ilustrado na Figura 36. Observam-se os picos típicos de difração do suporte FTO ( $\text{SnO}_2$  com estrutura cristalina tetragonal primitiva, PDF # 88-0287). Com relação ao filme de NiO, o pico de maior intensidade está em aproximadamente  $2\theta = 43,3^\circ$ , ao qual está associado ao plano de difração (200). O perfil de difração desse filme é semelhante ao perfil de difração dos filmes depositados em substrato de vidro soda-lime e das amostras na forma de pó, sendo que os picos difratados confirmam a estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) do NiO.

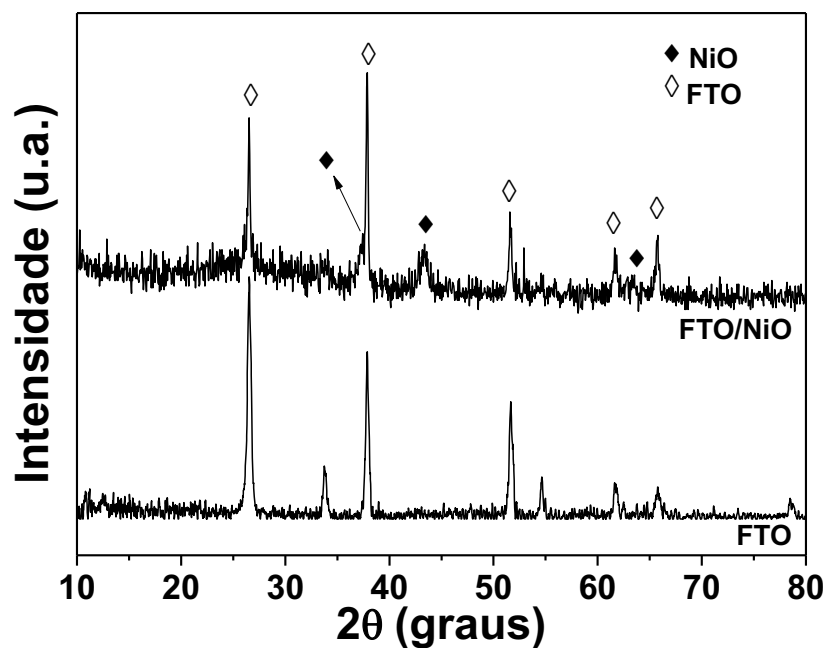


Figura 36. Difratograma do filme de NiO depositado em substrato condutor FTO com dez camadas de espessura, temperatura de tratamento térmico final de 500°C por uma hora e o difratograma do substrato condutor FTO.

### 4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens MEV do filme de NiO depositado em substrato de vidro soda-lime com 20 camadas de espessura e submetido a um tratamento térmico final por 1 hora a 350 °C estão ilustradas na Figura 37. Basicamente dois tipos de regiões são visualizadas na Figura 37 (A): algumas regiões bastante homogêneas, vistas com maior detalhes na Figura 37 (C), e algumas regiões bastante irregulares, formadas por pequenas placas distribuídas de maneira aleatória, conforme observado com maior detalhe na Figura 37 (B). Com relação à região homogênea, Figura 37 (C), observa-se uma distribuição uniforme das partículas com formato esférico. A Figura 37 (D) mostra uma imagem da seção transversal do filme, onde se observa uma razoável homogeneidade na espessura, a qual possui aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ . No entanto, essa espessura está relacionada com a região observada na Figura 37 (B). Outra imagem de seção transversal está inserida na Figura 37 (A), onde se observa uma não homogeneidade na espessura, onde a região mais espessa mede aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  e a região menos espessa mede 500 nm. Essa região menos espessa corresponde à imagem vista com mais detalhes na Figura 37 (C).

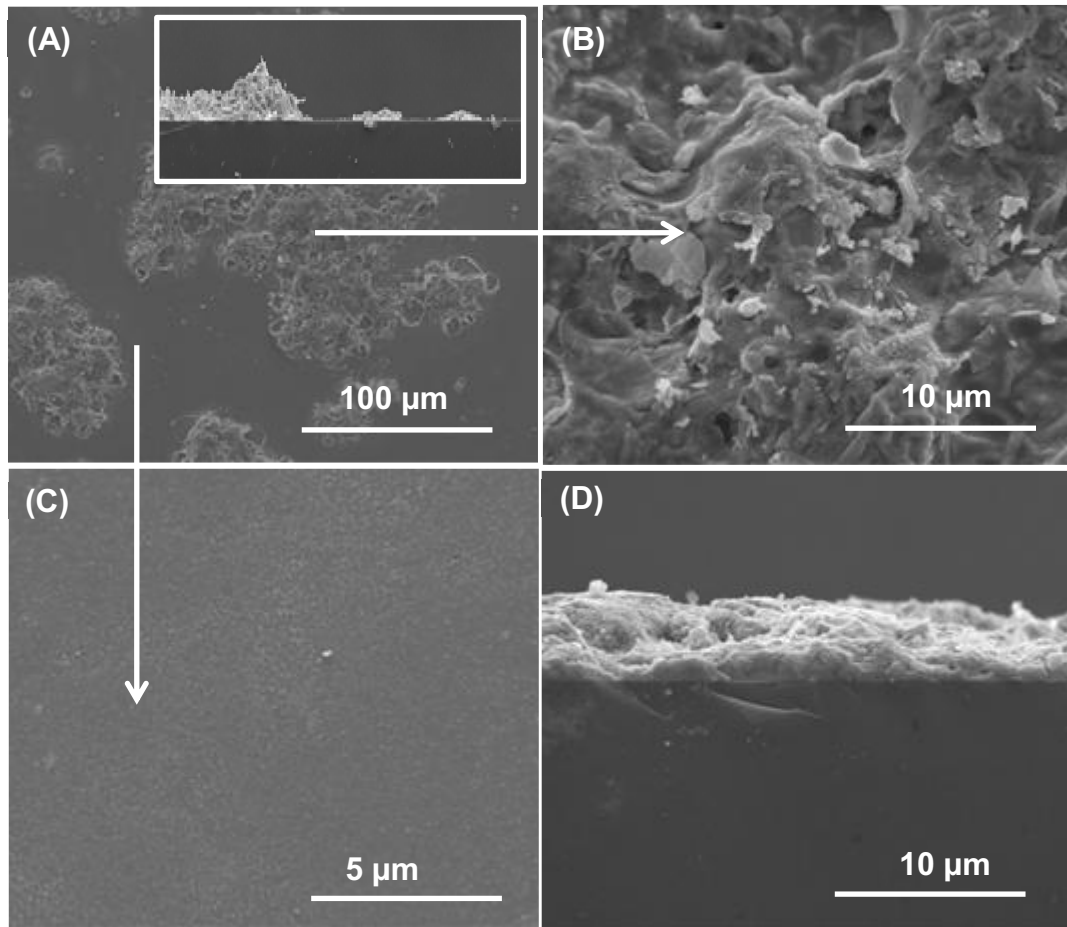


Figura 37. Micrografias do filme de NiO, tratado a 350°C por 1 hora, em diferentes graus de ampliação: (A) 1000x; (B) 10000x; (C) 20000x e (D) 10000x.

Esta não homogeneidade na espessura, conforme detalhe inserido na Figura 37 (A) pode afetar as propriedades elétricas do filme em questão, uma vez que a presença das regiões irregulares pode diminuir significativamente o canal de condução e conseqüentemente diminuir a mobilidade eletrônica.

#### 4.2.4. Propriedades Ópticas

Para avaliar as propriedades ópticas do filme de NiO, o mesmo foi depositado em substrato de quartzo. A utilização desse substrato é pelo fato de que substratos de vidro em geral e em particular vidro soda-lime utilizado para várias amostras deste trabalho, absorve próximo a região de absorção do NiO, na região do ultravioleta, sendo assim a qualidade do espectro e a avaliação do *bandgap* do material ficaria comprometida. Na Figura 38 é possível observar o espectro de absorção do filme fino de NiO depositado em quartzo com 20 camadas de espessura e tratamento térmico final a 350 °C por 1 hora. É possível verificar a banda fundamental de absorção do filme fino de NiO, quando comparado o espectro de absorção do filme com o espectro de absorção do substrato. Além disso, uma banda em aproximadamente 240 nm é visualizada para ambos os espectros, conforme linha vertical tracejada inserida no gráfico, indicando que essa banda de absorção deve estar associada a alguma impureza presente no substrato.

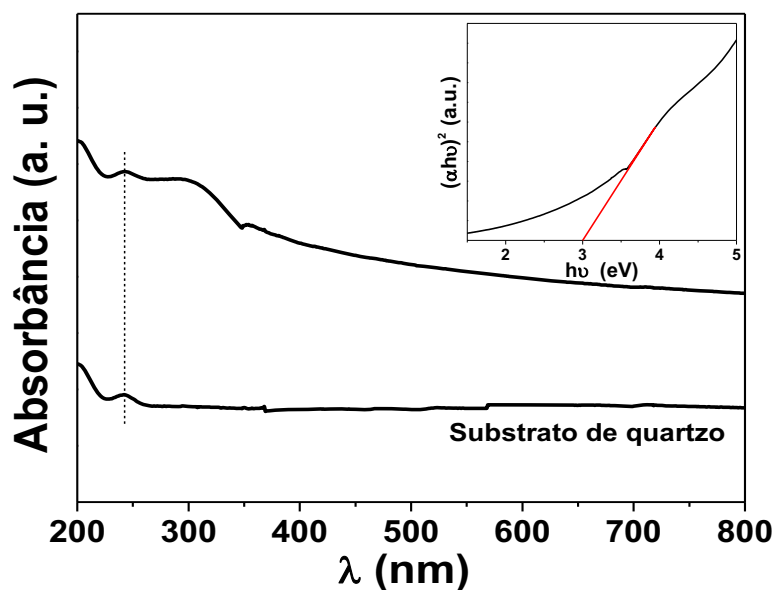


Figura 38. Espectro de absorção óptica do filme de NiO depositado em substrato de quartzo com 20 camadas e tratamento térmico final a 350 °C por 1 hora. Gráfico inserido: curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$  para o cálculo do *bandgap*.

A relação entre a absorvância e a energia do fóton incidente ( $h\nu$ ) pode ser descrita pela equação 3, discutida anteriormente. Considerando a natureza da transição do *bandgap* como direta (Hakim et al., 2009; Gupta et al., 2009), o valor para o filme fino de NiO pode ser estimado com boa aproximação a partir dos gráficos de  $(ah\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$  a partir do intercepto da tangente com o eixo “x” (Hakim et al., 2009; Gupta et al., 2009; Chen et al., 2008). O valor do *bandgap* calculado, gráfico inserido na Figura 37, é de 3,0 eV e está em boa concordância com trabalhos já publicados tanto na forma de filmes finos (Das et al., 2010; Sonavane et al., 2010; Hakim et al., 2009; Gupta et al., 2009; Pejova et al., 2000) obtidos por outras técnicas combinadas com outros processos de deposição, quanto na forma de pó nanocristalino (Zhu et al., 2011; Chen et al., 2008). Por exemplo, no trabalho de Hakim e colaboradores (Hakim et al., 2009) o valor do *bandgap* estimado para filmes finos de NiO depositados por *sputtering* é de 3,11 eV. Em outro trabalho mais recente, Zhu e colaboradores (Zhu et al., 2011) sintetizaram nanopartículas de NiO pelo processo hidrotermal. O valor do *bandgap* estimado para as nanopartículas de NiO é de 3,12 eV.

Com o objetivo de verificar a influência do substrato na absorção óptica da borda fundamental do NiO, o mesmo procedimento descrito anteriormente para o filme em substrato de quartzo foi realizado com substrato de vidro soda-lime. Através dos espectros de absorção visualizados na Figura 39 é possível observar que o substrato de vidro soda-lime influencia de maneira significativa na absorção óptica do filme, pois ocorre quase uma sobreposição dos espectros. O valor do *bandgap* calculado para esse filme, obtido pelo gráfico inserido na Figura 39, é de 3,9 eV, ou seja, uma diferença de quase 1 eV quando comparado com o *bandgap* calculado para o filme depositado em quartzo. Diante desses resultados, conclui-se que para

estudar propriedades ópticas de filmes finos de NiO o melhor substrato a ser utilizado é realmente quartzo, o que proporciona uma maior confiabilidade nas medidas.

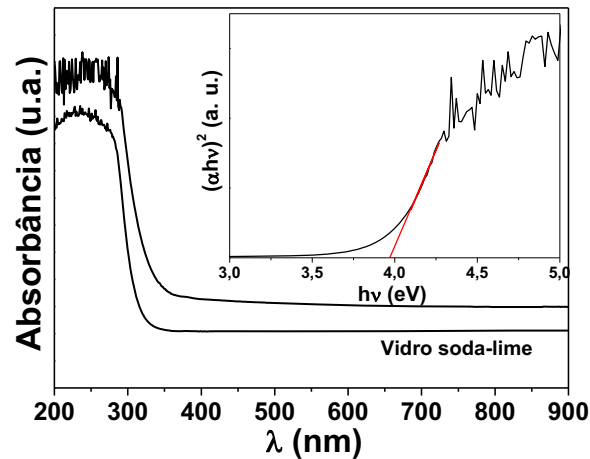


Figura 39. Espectro de absorção óptica do filme de NiO depositado em substrato de vidro soda-lime com 20 camadas e tratamento térmico final a 350 °C por 1 hora. Gráfico inserido: curva de  $(\alpha hv)^2$  vs.  $(hv)$  para o cálculo do *bandgap*.

#### 4.2.5. Propriedades Elétricas

Para uma avaliação de propriedades elétricas do semicondutor NiO foi utilizado o filme depositado com 20 camadas de espessura com tratamento térmico final a 350 °C por 1 hora. A escolha deste filme se deve ao fato de que o mesmo apresentou melhor condutividade em testes preliminares realizados antes da deposição de contatos elétricos.

As curvas de corrente-voltagem ( $I$  vs.  $V$ ) foram realizadas no escuro em diferentes temperaturas sob pressão da ordem de  $10^{-5}$  torr no criostato que foi descrito na seção 3.4.5. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 40. Observa-se um comportamento linear nas curvas  $I$  vs.  $V$ , obtidas em diferentes temperaturas (150 K, 200 K, 250 K e 300 K), ressaltando o comportamento ôhmico

do sistema contato de In + filme. Além disso, é possível observar que, com o abaixamento da temperatura, a resistência do material aumenta, o que é um comportamento típico do semicondutor NiO. Por exemplo, a 150 K, numa polarização de + 80 V, a corrente medida foi de aproximadamente  $3,2 \times 10^{-3} \mu\text{A}$ , enquanto que a 300 K, na mesma polarização, a corrente medida foi de 11  $\mu\text{A}$ , quase quatro ordens de grandeza mais elevada. Os valores de corrente obtidos com polarização de + 80 V para todas as temperaturas estão sumarizadas na Tabela 7. Além disso, são apresentados na Tabela 7 valores de resistividade calculados a partir da equação 3 discutida na seção 3.4.5. Neste caso, foi utilizada a espessura do filme de NiO, aproximadamente 4  $\mu\text{A}$ , onde esse valor corresponde a largura do canal de condução para estimar o valor da resistividade.

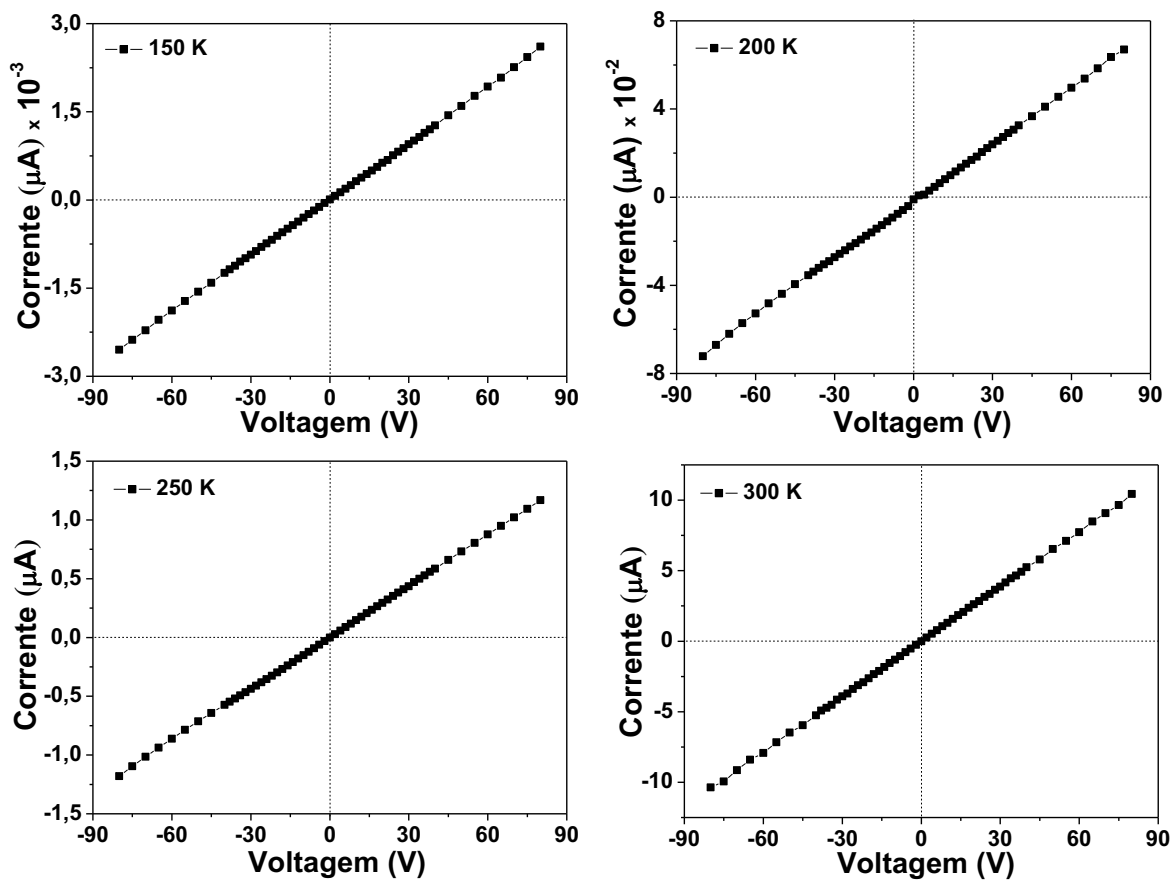


Figura 40. Curvas de Corrente-Voltagem (I vs. V) do filme de NiO, obtidas em diferentes temperaturas.

Tabela 7. Valores de corrente e resistividade obtidos em diferentes temperaturas com polarização de + 80 V.

Polarização do Filme de NiO a + 80 V		
Temperatura (K)	Corrente ( $\mu\text{A}$ )	$\rho$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )
150	$3,2 \times 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^7$
200	$6,7 \times 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^5$
250	1,2	$4,5 \cdot 10^4$
300	11	$5,0 \cdot 10^3$

Através dos dados sumarizados na Tabela 7, observa-se que com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição da resistividade do material, onde em 150 K o valor de resistividade estimado é de  $1,7 \cdot 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ , enquanto que em 300 K o valor foi de  $5,0 \cdot 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ , aproximadamente 3 ordens de magnitude menor. Esses valores de resistividade, incluindo o valor correspondente a mais baixa resistividade,  $5,0 \cdot 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ , ainda são bastante elevados, considerando que a espessura do filme é de 4  $\mu\text{m}$ . Essa espessura, estimada a partir da imagem de seção transversal, deveria proporcionar um canal de condução largo e, portanto, uma baixa resistividade elétrica. No entanto, as imagens MEV (Figura 37) revelam a existência de regiões bastante irregulares e desorientadas, compostas por nanoplacas distribuídas aleatoriamente. Embora existam regiões bastante homogêneas com distribuição uniforme de partículas de formato esférico, a presença das regiões irregulares pode diminuir significativamente o canal de condução e conseqüentemente diminuir a mobilidade eletrônica.

A resistividade elétrica do filme de NiO, curva de  $\rho$  vs. T, foi obtida nas mesmas condições experimentais que as curvas I vs. V, no escuro sob pressão da ordem de  $10^{-5}$  torr no criostato que foi descrito na seção 3.4.5. Inicialmente, a temperatura do sistema foi estabilizada em 30 K e em seguida, com taxa de subida da temperatura de 5 K/min, onde a resistência foi medida a cada 3 K, até que a



temperatura do sistema atingisse 300 K. A curva de  $\rho$  vs. T, ilustrada na Figura 41, mostra a existência de dois principais níveis ionizados, um nível raso e um nível mais profundo, ionizado nas proximidades da temperatura ambiente. A energia de ativação do nível mais profundo, obtido através do gráfico de Arrhenius, conforme inserido na Figura 41, é 233 meV. É interessante notar que existem apenas dois níveis ionizados conforme gráfico de Arrhenius: o nível mais profundo, revelado entre aproximadamente 145 – 300 K (considerando  $1000/T$ , até aproximadamente  $7 \text{ K}^{-1}$ ) e um nível bastante raso, revelado entre aproximadamente 30 – 145 K (considerando  $1000/T$ , de aproximadamente  $7 \text{ K}^{-1}$  até  $28 \text{ K}^{-1}$ ). O mecanismo de condução do nível de mais baixa temperatura pode estar associado com a existência de pequenos *polarons* que conduzem por *hopping* termicamente ativado, conforme trabalhos já publicados (Snowden e Saltzburg, 1965; Lunkenheimer et al., 1991; Makhlof, 2008). No entanto, o segundo nível claramente definido dificilmente pode ser associado a um mecanismo de condução devido a grandes polarons na banda 2p do  $\text{O}^{2-}$  como previsto por Adler e Feinleib (Adler e Feinleib, 1970), pois esse mecanismo ocorre na faixa de temperatura de 200 – 1000 K com energia de ativação de 0,6 eV. A energia de ativação obtida aqui, 0,233 eV, a partir do gráfico de Arrhenius (gráfico inserido na Figura 41) no intervalo de temperatura mais alto é bastante diferente do valor obtido por Adler e Feinleib (Adler e Feinleib, 1970). Além disso, o declive do gráfico de Arrhenius se encontra em um intervalo de temperatura menor do que o dominante observado para a condução por grandes polarons. Muito provavelmente, o nível encontrado aqui é devido a vacâncias de  $\text{Ni}^{2+}$  na rede cristalina do NiO que agem como nível aceitador com energia próxima do nível de Fermi, acima da banda de valência (Makhlof, 2008; Biju e Khadar, 2001).

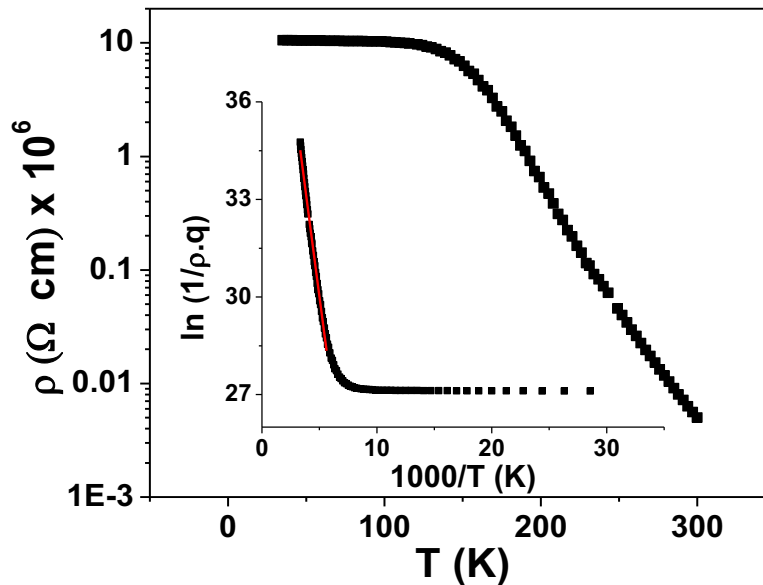


Figura 41. Curva de Resistividade por Temperatura ( $\rho$  vs.  $T$ ) do filme de NiO realizada no escuro. Gráfico inserido: Gráfico de Arrhenius, curva de  $\ln(1/\rho \cdot q)$  vs.  $(1000/T)$ .

A influência de diferentes fontes de luz, com diferentes energias, no comportamento da curva  $\rho$  vs.  $T$  do filme de NiO está ilustrada na Figura 42. Diferentes fontes de luz foram utilizadas para verificar a possibilidade de excitação de portadores de carga, são elas: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG pulsado (266 nm – 10 Hz, com 0,5 MW de potência de pico e 30 mW de potência média), 2) fonte de deutério com espectro amplo na região UV (30 W de potência média), 3) diodo emissor de luz (LED) de InGaN, (comprimento de onda médio em 450 nm e potência média de 15 mW). O procedimento foi o mesmo em todos os casos, com excitação realizada durante 7 min. a 90 K, antes do aumento da temperatura da amostra. O aquecimento da amostra foi feito como descrito para a curva no escuro, Figura 41.

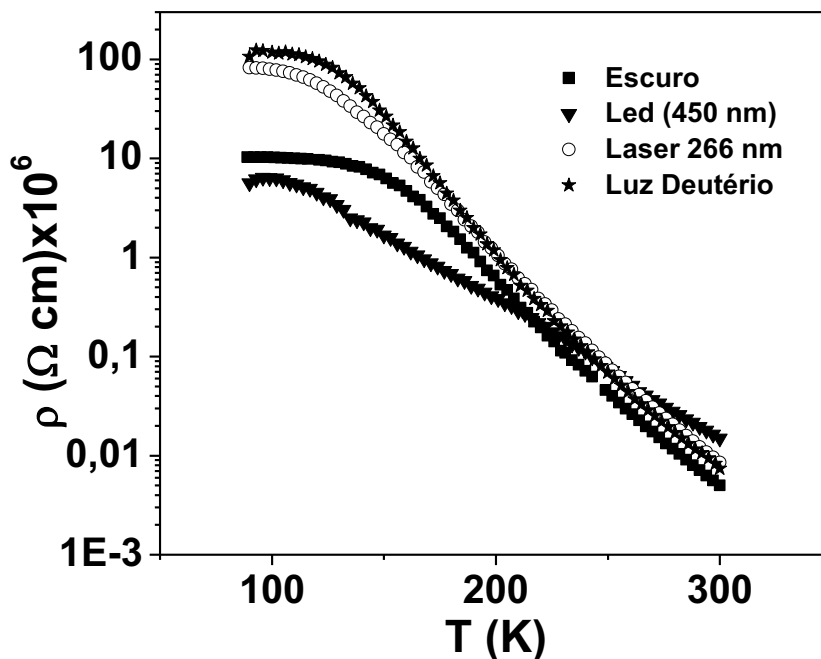


Figura 42. Curvas de Resistividade por Temperatura ( $\rho$  vs. T) do filme de NiO. A iluminação foi feita em 90 K por 7 minutos com diferentes fontes de luz.

A excitação da amostra pelo laser Nd:YAG provocou um aumento da resistividade, conforme ilustrado na Figura 41. Esse aumento na resistividade é bastante inesperado, uma vez que a energia de excitação, aproximadamente 4,5 eV, é maior que a energia do *bandgap* do NiO (3,0 eV), calculado a partir dos resultados de absorção óptica. A influência de luz com energia acima do *bandgap* do NiO é confirmada pela excitação com luz de deutério, com um largo espectro de emissão no ultravioleta, e energia também superior ao *bandgap* de NiO, ao contrário do laser com possui estreito espectro de emissão (praticamente uma linha), mais com o mesmo efeito observado, aumento na resistividade do NiO. Por outro lado, a excitação da amostra por uma fonte de luz com energia abaixo do *bandgap*, nesse caso proveniente do LED, leva a uma diminuição da resistividade.

Para compreender os fenômenos observados, quando a amostra é excitada com diferentes fontes de luz, um diagrama simples das energias envolvidas foi construído e está ilustrado na Figura 43. Na Figura 43 (A) a superfície do NiO é excitada com energia acima de seu *bandgap* e a Figura 43 (B) corresponde a excitação da amostra com energia abaixo de seu *bandgap*.

No primeiro caso, a luz promove a geração de pares elétron-buraco a baixas temperaturas e é também capaz de excitar elétrons do nível  $\text{Ni}^{2+}$ , distante 0,233 eV do topo da banda de valência, para a parte inferior da banda de condução, uma vez que a fonte de luz tem energia suficiente para isso, considerando a distância bastante próxima entre o nível de vacância, nível aceitador  $\text{Ni}^{2+}$ , da banda de valência.

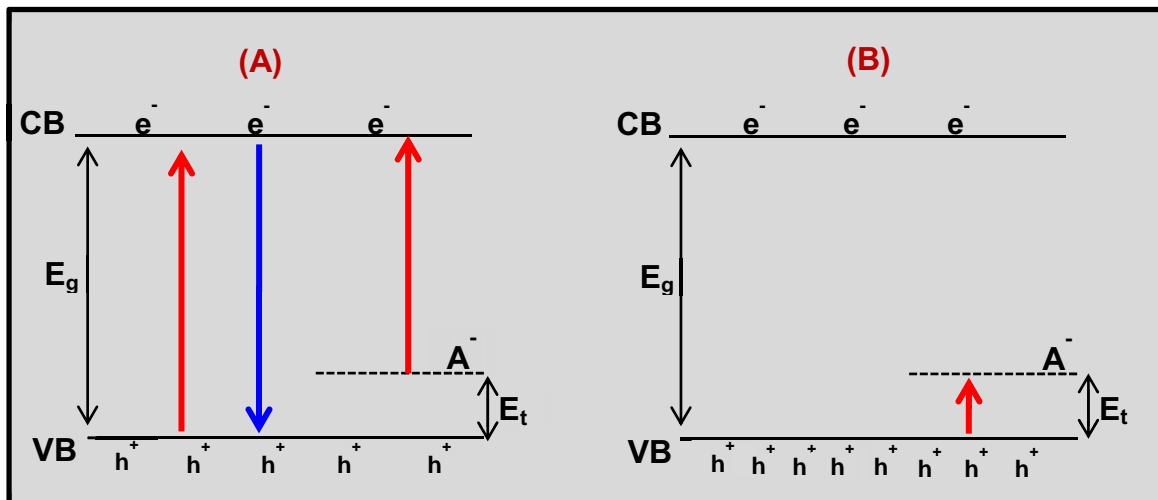


Figura 43. Diagrama de energia para o semicondutor NiO. (A) Excitação do filme com energia acima do *bandgap* e (B) Excitação do filme com energia abaixo do *bandgap*. As setas vermelhas indicam a excitação induzida pela luz e a seta azul indica o processo de recombinação dos pares elétrons-buracos.

Após a remoção da iluminação, retirada da fonte de luz, o número de elétrons foto induzidos na banda de condução juntamente com o número de buracos fotogerados na banda de valência podem se recombinar, uma vez que esse

processo de recombinação de pares elétron-buraco é bastante rápido. O efeito geral desse processo é a existência de um número de buracos inferior ao número inicial no escuro, resultando em uma maior resistividade. Como a temperatura aumenta, os elétrons são lentamente excitados a partir da banda de valência para o nível de vacâncias de  $\text{Ni}^{2+}$ , recuperando a condutividade que a amostra tinha anteriormente a fotoexcitação, nas proximidades da temperatura ambiente, conforme pode ser visualizado na Figura 42. Por outro lado, quando a amostra é excitada com fonte de luz com energia abaixo de seu *bandgap* (o LED InGaN com comprimento de onda médio de 450 nm) o efeito da excitação é ilustrado na Figura 43 (B), onde um aumento na densidade de buracos é obtida devido a simples excitação de elétrons da banda de valência para o nível de vacâncias de  $\text{Ni}^{2+}$ , nível aceitador, uma vez que não há energia suficiente para geração de pares elétron-buracos. Logo, como resultado global é observado uma diminuição da resistividade, devido ao aumento da condutividade do tipo-p.

#### 4.2.6. Caracterização Eletroquímica e Fotoeletroquímica

As propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas dos filmes finos de NiO foram investigadas pela técnica de voltametria cíclica. Para estes experimentos o filme de NiO foi depositado em substrato condutor FTO, como mencionado anteriormente. A Figura 44 ilustra o comportamento eletroquímico do filme de NiO em solução de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Pelo perfil do voltamograma cíclico, acredita-se que com a varredura de potencial deve estar ocorrendo, na interface eletrodo/solução, a conversão do óxido de níquel em hidróxido de níquel, segundo as reações 19 – 20

(Vidotti et al., 2008) mostradas abaixo. Em seguida, ocorre a oxidação do hidróxido na varredura anódica ( $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ ), conforme evidenciado em aproximadamente 0,32V. A redução do  $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$  pode ser verificada em aproximadamente 0,26 V, conforme varredura catódica. Este processo redox reversível (Vidotti et al., 2008) é bastante discutido na literatura, conforme trabalhos de Provazi e colaboradores (Provazi et al., 2001), Silva e colaboradores (Silva et al., 2010).



Mais recentemente, Ratcliff e colaboradores (Ratcliff et al., 2011) evidenciaram a existência de espécies  $\text{NiOOH}$  na superfície de  $\text{NiO}_x$ , mais especificamente na interface eletrodo/solução. Neste trabalho específico, os autores relatam que, através dos resultados obtidos por várias técnicas físicas e químicas, a presença do oxihidróxido de níquel,  $\text{NiOOH}$  na superfície do  $\text{NiO}_x$  melhora a eficiência e aumenta a vida útil do eletrodo.

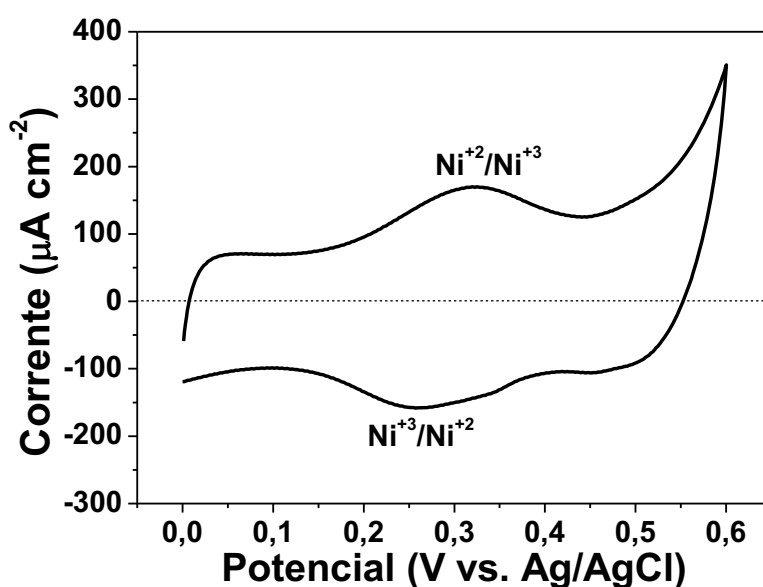


Figure 44. Perfil voltamétrico do filme de NiO em solução de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

É possível também se observar uma elevada corrente capacitiva (corrente gerada pela acumulação de espécies químicas na dupla camada elétrica) nos intervalos de 0 – 0,15 V, implicando em uma elevada área ativa do filme. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por DRX uma vez que o tamanho médio do cristalito do filme calculado pela equação de *Scherrer* está em aproximadamente 20 nm. Além disso, as imagens MEV da Figura 37 revelam uma superfície não homogênea com algumas regiões apresentando elevada porosidade, o que implica em elevada área superficial.

Os perfis voltamétricos do filme de NiO em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> na presença de luz ultravioleta (luz UV) pulsada (pulso de 5 segundos) estão ilustrados na Figura 45. Os voltamogramas cíclicos mostram que o filme em questão apresenta sensibilidade na presença de luz ultravioleta a partir de – 0,15 V ( $E \leq - 0,15$  V). Na presença de luz UV observa-se que a corrente fotogerada aumenta para valores mais negativos e no escuro a corrente volta a um valor menos negativo. Este comportamento é típico de material semicondutor do tipo-p, onde se observa um aumento de corrente para valores mais negativos conforme diminuição do potencial aplicado (polarização em valores mais negativos), conforme discutido no trabalho de He e colaboradores (He et al., 1999). É possível verificar também que praticamente não há diferença significativa entre os perfis dos fotovoltamogramas nos diferentes eletrólitos utilizados, KCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo que em aproximadamente – 0,7 V a corrente fotogerada é de aproximadamente 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para ambos os eletrólitos.

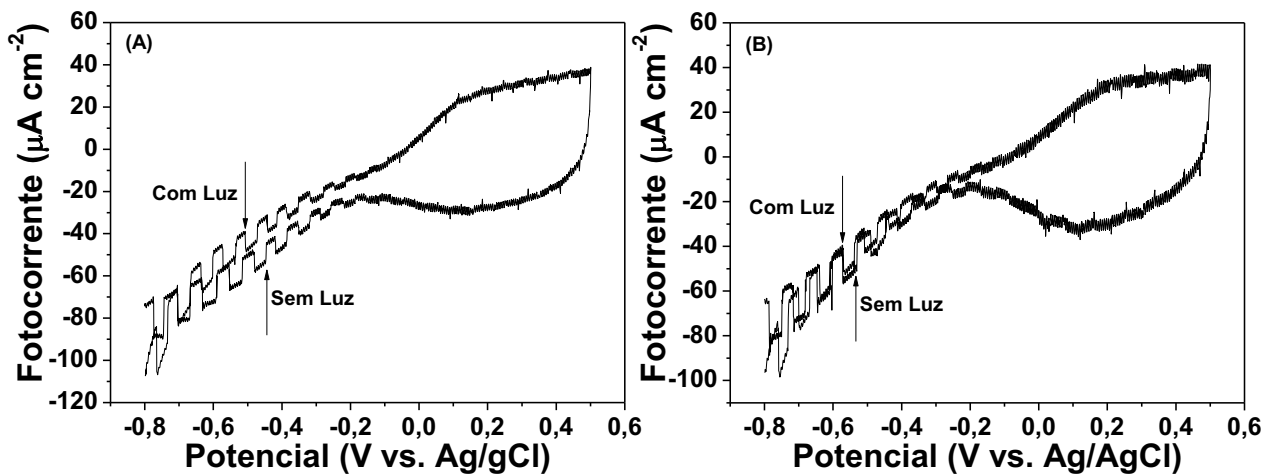


Figure 45. Fotovoltamogramas do filme de NiO em: (A) solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e (B) solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura ( $\nu$ ) em 5 mV s<sup>-1</sup>.

Assim como feito para o filme de BiVO<sub>4</sub>, a estabilidade da fotocorrente gerada foi avaliada por cronoamperometria nas duas soluções utilizadas, KCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com um potencial controlado em - 0,8 V vs. Ag/AgCl. O fotocronoamperograma ilustrado na Figura 46 (A), mostra o perfil de decaimento da fotocorrente em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Observa-se uma perda de 30 % na fotocorrente nos primeiros 500 segundos, sendo que após este tempo a corrente foto-induzida adquire estabilidade, se mantendo estável até o tempo máximo de 600 segundos. A Figura 46 (B) mostra a estabilidade da fotocorrente nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500 – 600 s), sendo que em média o valor da fotocorrente é de 16 μA cm<sup>-2</sup>.



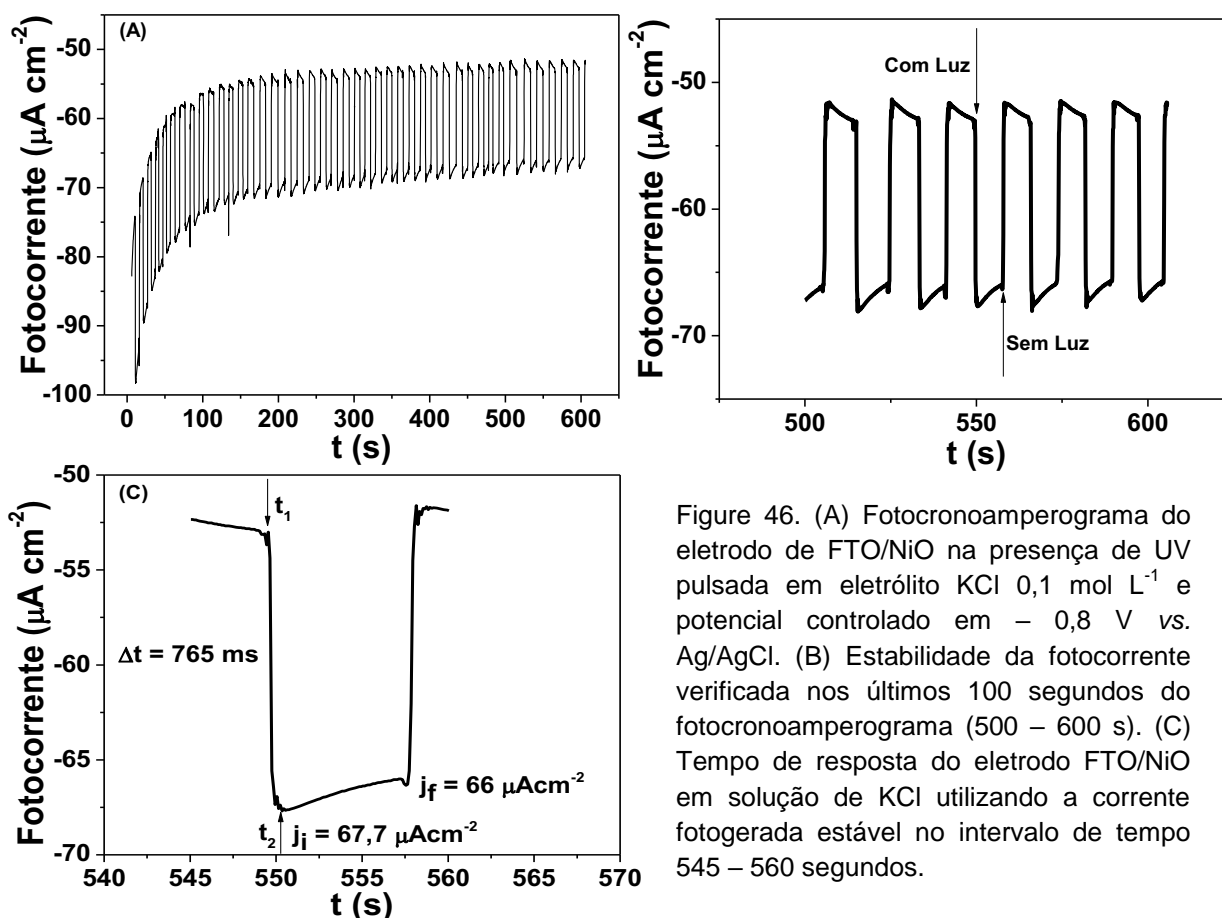


Figure 46. (A) Fotocronoamperograma do eletrodo de FTO/NiO na presença de UV pulsada em eletrólito KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e potencial controlado em - 0,8 V vs. Ag/AgCl. (B) Estabilidade da fotocorrente verificada nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500 – 600 s). (C) Tempo de resposta do eletrodo FTO/NiO em solução de KCl utilizando a corrente fotogerada estável no intervalo de tempo 545 – 560 segundos.

O tempo de resposta do eletrodo FTO/NiO, tempo necessário para a obtenção da máxima corrente fotoinduzida imediatamente após a iluminação do sistema (conforme já discutido anteriormente na secção 4.1.6), calculado a partir da fotocorrente estável no intervalo de 545–560, é de 765 ms, conforme visualizado na Figura 46 (C). Observa-se que quando a fotocorrente atinge um valor máximo ( $j_i = 67,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) ela não se estabiliza neste valor de corrente, decaindo para  $66 \mu\text{A cm}^{-2}$  ( $j_f$ ) (durante o pulso da luz UV por 5 segundos), o que acarreta uma perda de 2,5%.

A estabilidade do eletrodo FTO/NiO em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pode ser avaliada através do fotocronoamperograma da Figura 46. Pelo perfil de decaimento da fotocorrente, Figura 47 (A), observa-se uma perda de 40 % na

fotocorrente nos primeiros 300 segundos, sendo que após este tempo a corrente foto-induzida adquire estabilidade, se mantendo estável até o tempo máximo de 250 segundos. A Figura 47 (B) mostra a estabilidade da fotocorrente nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500 – 600 s), sendo que em média o valor obtido da fotocorrente é de  $16 \mu\text{A cm}^{-2}$ . O tempo de resposta para o eletrodo FTO/NiO em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Figura 47 (C), é de 700 ms. No entanto, observa-se que quando a fotocorrente atinge um valor máximo ( $j_i = 59,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) ela não se estabiliza neste valor de corrente, decaindo para  $58,1 \mu\text{A cm}^{-2}$  ( $j_f$ ), o que acarreta uma perda de 1,7 %.

Apesar dos valores da fotocorrente serem praticamente iguais nos diferentes eletrólitos, em média aproximadamente  $16 \mu\text{A cm}^{-2}$ , em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o eletrodo FTO/NiO alcança uma estabilidade na fotocorrente em um tempo menor, aproximadamente 250 segundos. Já em solução de KCl, apesar da fotocorrente estabilizar em um tempo maior, aproximadamente 500 segundos, a perda de corrente em relação ao valor inicial é 10 % menor do que em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

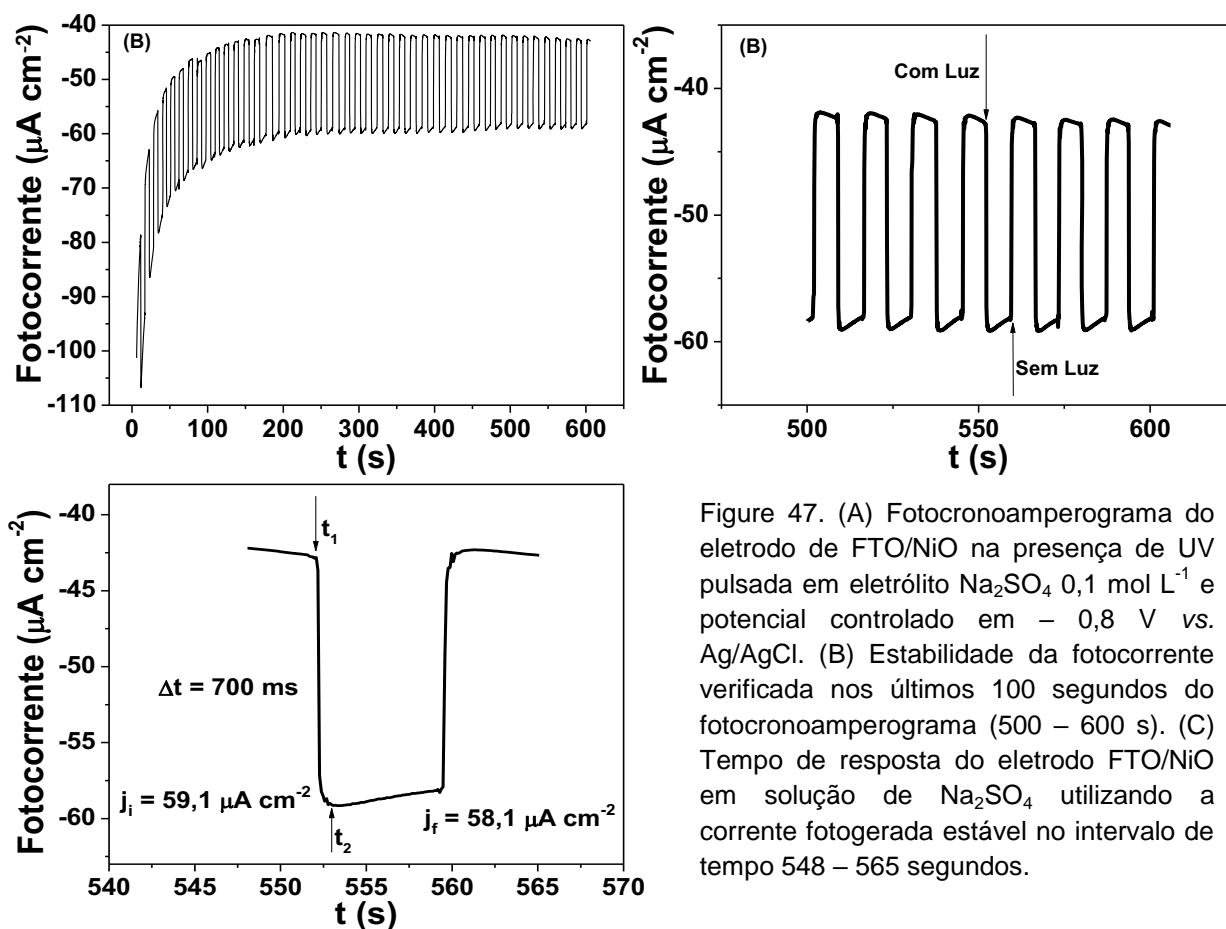


Figure 47. (A) Fotocronoamperograma do eletrodo de FTO/NiO na presença de UV pulsada em eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e potencial controlado em  $-0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . (B) Estabilidade da fotocorrente verificada nos últimos 100 segundos do fotocronoamperograma (500 – 600 s). (C) Tempo de resposta do eletrodo FTO/NiO em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  utilizando a corrente fotogerada estável no intervalo de tempo 548 – 565 segundos.

Com relação ao tempo de resposta do eletrodo, observa-se que em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o eletrodo FTO/NiO responde de forma mais rápida, 700 ms. Além disso, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ocorre uma perda de 1,7 % na corrente fotogerada no tempo de 700 ms, enquanto que em KCl ocorre uma perda de 2,5 % no tempo de 765 ms.

#### 4.2.7. Análise de Desempenho Eletroquímico e Fotoeletroquímico

A análise de desempenho do filme de NiO foi realizada utilizando uma solução de azul de metileno com concentração inicial de  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em diferentes eletrólitos, KCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ambos na mesma concentração, assim como descrito na seção 4.1.7. A degradação do azul de metileno foi realizada através da técnica cronoamperométrica com potencial controlado em  $-0,8 \text{ V}$ .

O nível de degradação do respectivo composto orgânico foi medido por intermédio dos espectros de absorção da solução após degradação eletroquímica no escuro e na presença de luz UV contínua (degradação fotoeletroquímica). Através dos espectros de absorção, ilustrados na Figura 48, observa-se que o filme de NiO é eletroativo frente a degradação do azul de metileno, tanto no escuro (Figura 48 (A)), quanto na presença de luz (Figura 48 (B)), conforme diminuição da absorção do composto orgânico, tomando-se como parâmetro a magnitude da absorção em aproximadamente  $665 \text{ nm}$ . No escuro, o filme consegue degradar 45 % da solução do azul de metileno num tempo máximo de 40 minutos, e na presença de luz UV contínua, o filme consegue degradar 60 %.

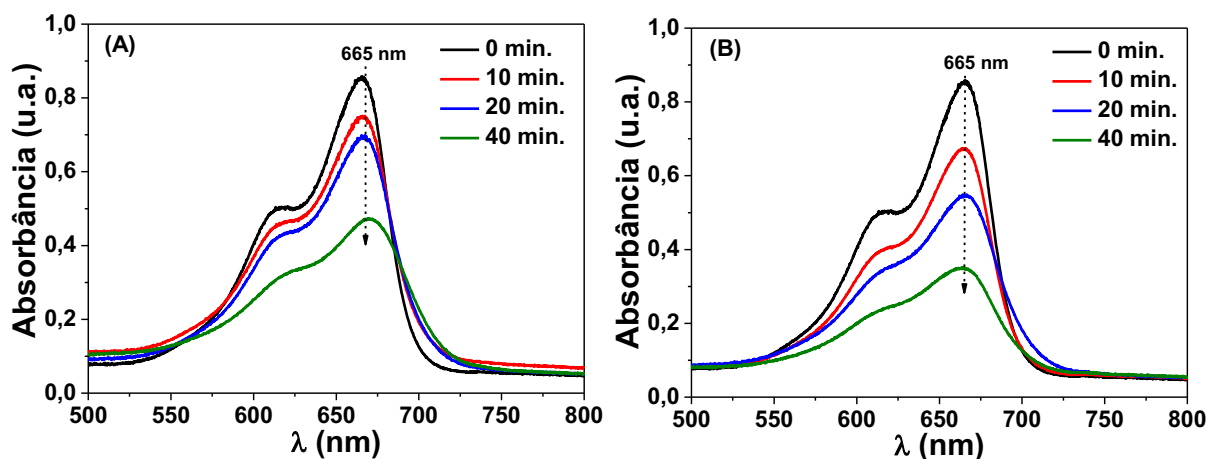


Figure 48. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após cronoamperometria a  $-0,8 \text{ V}$  em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz UV contínua.

Estes resultados, porcentagem de degradação, estão sumarizados na Tabela 8 e inseridos no gráfico da Figura 49, a qual mostra a diminuição da concentração do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica em função do tempo de reação. O gráfico inserido nesta Figura ilustra o percentual de degradação, percentual obtido pela diminuição da banda de absorção do azul de metileno em 665 nm, num tempo de 40 minutos. O percentual de degradação sob efeito de luz UV contínua é maior do que a degradação feita no escuro. Estes resultados estão de acordo com a discussão realizada na seção 4.1.7, onde a degradação fotoeletroquímica se mostrou mais eficiente que a degradação eletroquímica (Zhou et al., 2011). No entanto, observa-se que o efeito da luz não é muito pronunciado, pois a diferença entre os percentuais de degradação, no escuro e na presença de luz, é pequena, principalmente quando comparado com os resultados obtidos para  $\text{BiVO}_4$ , conforme discussão na seção 4.1.7.

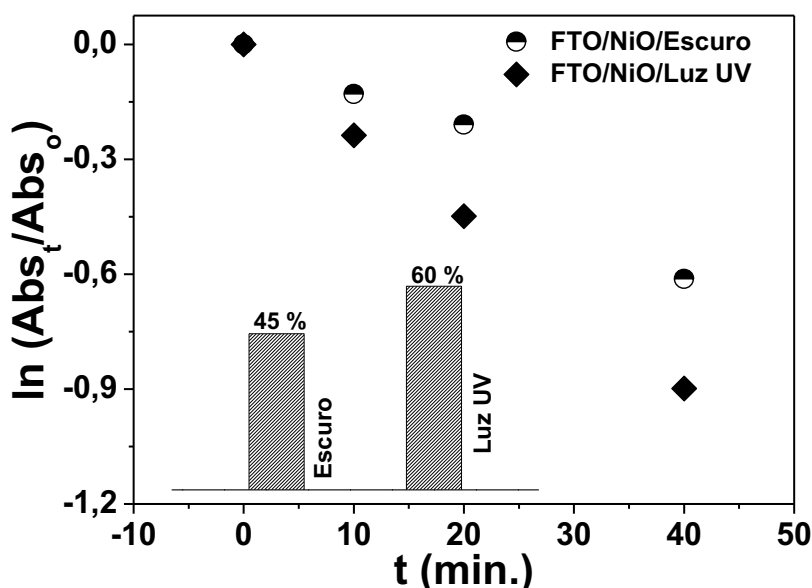


Figura 49. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pelo filme de NiO em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inserido no gráfico está o percentual de degradação após o tempo de reação de 40 minutos.

Como já mencionado, a degradação do azul de metileno pelo filme de NiO sob efeito de luz (degradação fotoeletroquímica) se mostra mais eficiente que degradação no escuro (degradação eletroquímica). O perfil das curvas de degradação, gráfico de  $\ln(Abs_t/Abs_0)$  vs.  $t$ , sugere que ambos os processos seguem cinética de pseudo-primeira ordem (Long et al., 2008; Luo et al., 2011). A constante de velocidade da reação ( $k_{obs}$ ) pode ser obtida através da equação 6, onde o coeficiente angular da curva  $\ln(Abs_t/Abs_0)$  vs.  $t$  fornece diretamente o valor de  $k_{obs}$ . Os parâmetros cinéticos obtidos, percentual de degradação e  $k_{obs}$ , estão ilustrados na Tabela 8. Sob efeito da luz UV o valor de  $k_{obs}$  calculado é de  $223.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , enquanto que no escuro o valor calculado de  $k_{obs}$  é de  $152.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ .

Tabela 8. Parâmetros cinéticos obtidos através da reação de degradação do azul de metileno pelo filme de NiO em diferentes eletrólitos.

Eletrodos	Solução de KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>		Solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	
	$K_{obs}/\text{min}$	Degradação em 40min (%)	$K_{obs}/\text{min}$	Degradação em 40min (%)
FTO/NiO (Escuro)	$152.10^{-4}$	45	$19.10^{-4}$	9
FTO/NiO (Luz UV)	$223.10^{-4}$	60	$169.10^{-4}$	50

Para avaliar a influência do eletrólito na cinética de degradação do azul de metileno pelo filme de NiO, o procedimento executado acima foi realizado utilizando outro eletrólito, ou seja, uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os espectros de absorção da solução de azul de metileno (10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) após degradação eletroquímica no escuro e na presença de luz UV contínua (degradação fotoeletroquímica) estão ilustrados na Figura 50. É possível observar que o filme em questão também é eletroativo nesse eletrólito frente à degradação do azul de

metileno, tanto no escuro (Figura 50 (A)), quanto na presença de luz (Figura 50 (B)), conforme diminuição da absorção do composto orgânico em aproximadamente 665 nm.

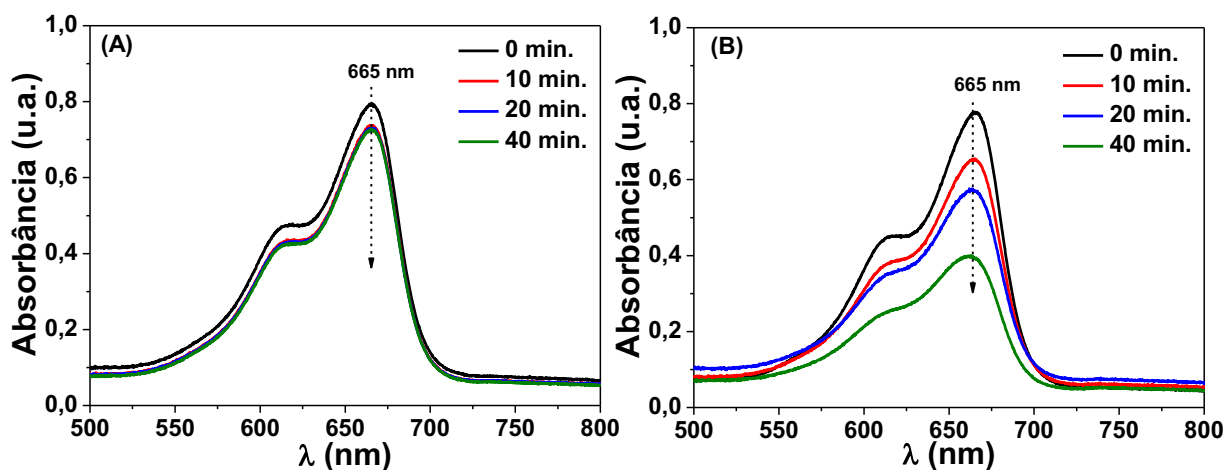


Figure 50. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após cronoamperometria a  $-0,8 \text{ V}$  em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz UV contínua.

Porém, nesse eletrólito específico, ou seja, a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o filme de NiO apresenta menor eletroatividade. Os experimentos realizados no escuro mostram que o filme de NiO consegue degradar apenas 9 % da solução do azul de metileno num tempo máximo de 40 minutos, conforme diminuição da banda de absorção do composto em torno de 665 nm. Já na presença de luz UV contínua, o percentual de degradação é maior, sendo que esse filme consegue degradar 50 %. Os percentuais de degradação em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  estão sumarizados na Tabela 8 e inseridos no gráfico da Figura 51. Assim como em solução de  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a degradação do azul de metileno em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  também segue cinética de pseudo-primeira ordem (Long et al., 2008; Luo et al., 2011), e os parâmetros cinéticos obtidos, percentual de degradação e  $k_{obs}$ , também estão ilustrados na Tabela 8. Observa-se que a taxa de degradação do azul de metileno pelo filme de NiO sob

efeito da luz UV é aproximadamente 9 vezes maior que a taxa de degradação pelo mesmo filme no escuro,  $169 \cdot 10^{-4} \text{ min.}^{-1}$  e  $19 \cdot 10^{-4} \text{ min.}^{-1}$ , respectivamente. Nesse experimento, diferentemente do anterior quando o composto orgânico foi degradado em solução de KCl, o efeito da luz UV, ou seja, a incidência de luz UV no filme de NiO, é bastante significativa, conforme os valores de  $k_{obs}$ , pois na presença de luz a degradação é 9 vezes maior quando no escuro. Com relação a estes resultados obtidos, ou seja, degradação do azul de metileno pelo filme de NiO em diferentes eletrólitos, observa-se um comportamento bastante diferente quando comparado a degradação feita pelo semicondutor  $\text{BiVO}_4$ , pois nesse caso, da degradação pelo filme de NiO, observou-se que o efeito da luz é relevante apenas em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pois no escuro o percentual de degradação do azul de metileno pelo NiO foi de apenas 9 %, enquanto que na presença de luz UV contínua, o percentual de degradação foi de 50%.

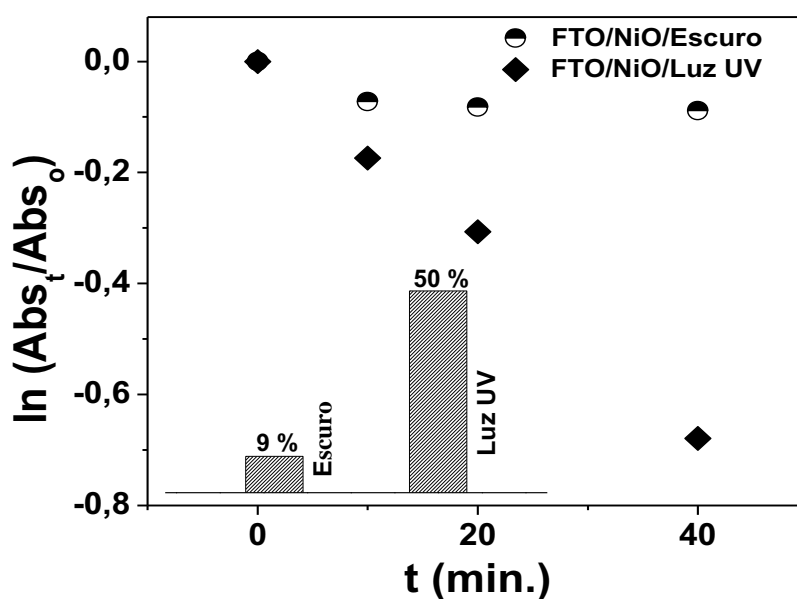


Figura 51. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pelo filme de NiO em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$ . Inserido no gráfico está o percentual de degradação após o tempo de reação de 40 minutos.



Observa-se que em solução de KCl, o efeito da luz parece não ser predominante para a degradação do composto orgânico em questão. Acreditamos que nesse caso, o potencial aplicado ao sistema deve ser considerado, ou seja, o potencial aplicado de - 0,8 V vs. Ag/AgCl. Com esse potencial negativo (- 0,8 V) aplicado ao sistema para degradação, os processos de superfície são inversos aos que ocorrem na superfície do BiVO<sub>4</sub>, ou seja, na degradação do referido composto orgânico pelo filme de BiVO<sub>4</sub> quando o potencial aplicado é positivo, 1,4 V. Então, na superfície do semicondutor NiO deve estar ocorrendo reações químicas de redução, enquanto que reações de oxidação ocorrem no contra-eletrodo, no caso o fio de platina. Sendo assim, a água deve estar sendo oxidada a radicais altamente reativos do tipo OH<sup>•</sup> na superfície do fio de platina, enquanto que, supostamente, o azul de metileno esteja sendo reduzido na superfície do NiO, reduzido totalmente ou parcialmente. Porém, como a solução eletrolítica é rica em íons cloreto, devem estar ocorrendo também na superfície do contra-eletrodo, reações de oxidação de íons cloreto a cloro ativo, conforme sequência de reações mostradas abaixo, 21 – 23, adaptadas do trabalho de Panizza e colaboradores (Panizza et al., 2007).



Além do cloro ativo, pode ser formado também ácido hipocloroso e íons hipoclorito, sendo que estas espécies também apresentam elevado potencial de oxidação. Neste sentido, estas espécies podem contribuir também para a degradação do azul de metileno, juntamente com o radical hidroxila (OH<sup>•</sup>). Além

disso, deve estar ocorrendo também a redução do azul de metileno na superfície do NiO. Esta redução pode ser direta, via superfície, ou indireta, via radicais livres em solução. Estas reações simultâneas, formação de diversos radicais reativos, pode explicar o elevado percentual de degradação do azul de metileno pelo eletrodo FTO/NiO em solução de KCl. Alguns resultados semelhantes são encontrados nos trabalhos de Panizza e colaboradores (Panizza et al., 2007), Martínez-Huitle e Brillas (Martínez-Huitle e Brillas, 2009) e mais recentemente no trabalho de Méndez-Martínez e colaboradores (Méndez-Martínez, et al., 2012).

### 4.3. Heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>

Nesta seção serão apresentados alguns resultados relevantes referentes à heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>, os quais credenciam a heterojunção p-n como uma nova proposta para atuar na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso devido à elevada eficiência fotoeletroquímica apresentada.

#### 4.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Filmes finos de BiVO<sub>4</sub> e NiO foram depositados em substrato condutor FTO, formando um eletrodo com heterojunção p-n. Os filmes foram depositados numa configuração em que o eletrodo era composto por 20 camadas, sendo 10 camadas do NiO sobre o substrato, seguido por 10 camadas do BiVO<sub>4</sub> sobre o filme de NiO, como discutido na seção 3.3, formando a heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>. O espectro de difração de raios-x da amostra formada pela heterojunção p-n está ilustrado na Figura 52 (A). Para comparação, são reproduzidos os difratogramas dos filmes isolados na Figura 52 (B). No geral é possível observar os picos de difração referentes aos dois filmes em questão, conforme demarcados no gráfico e comparados com as respectivas fichas cristalográficas (PDF # 75-1867, estrutura monoclinica para o BiVO<sub>4</sub> e PDF # 78-0423, estrutura cúbica de face centrada para o NiO), estando também condizentes com os difratogramas dos filmes isolados da Figura 52 (B). Além disso, é possível observar os picos de difração do substrato FTO (filme de SnO<sub>2</sub> dopado com flúor).

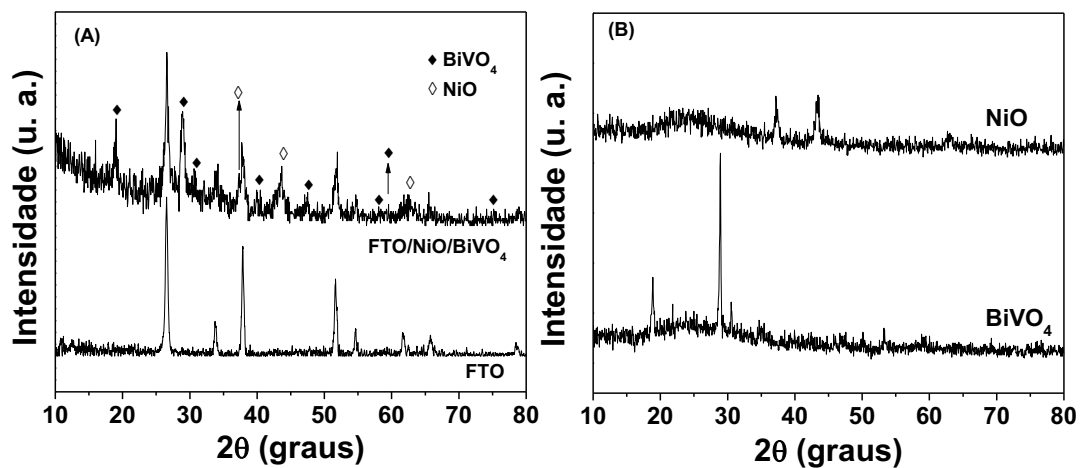


Figura 52. (A) Difratograma da heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> e (B) difratograma dos filmes de NiO e BiVO<sub>4</sub>, para comparação.

#### 4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens MEV da heterojunção p-n podem ser visualizadas na Figura 53. As imagens de superfície, Figuras 52 (A), 53 (B) e 53 (C), mostram uma distribuição uniforme das partículas do BiVO<sub>4</sub> de formato esférico sobre o filme de NiO e uma não uniformidade no tamanho das partículas. A Figura 53 (D) mostra uma imagem da seção transversal do filme, onde se observa o filme de NiO logo acima do substrato de vidro soda-lime e o filme de BiVO<sub>4</sub> sobre o filme de NiO, conforme as setas inseridas na Figura, sendo que a espessura do filme de BiVO<sub>4</sub> é aproximadamente 400 nm, enquanto que a espessura do filme de NiO é de aproximadamente 550 nm.

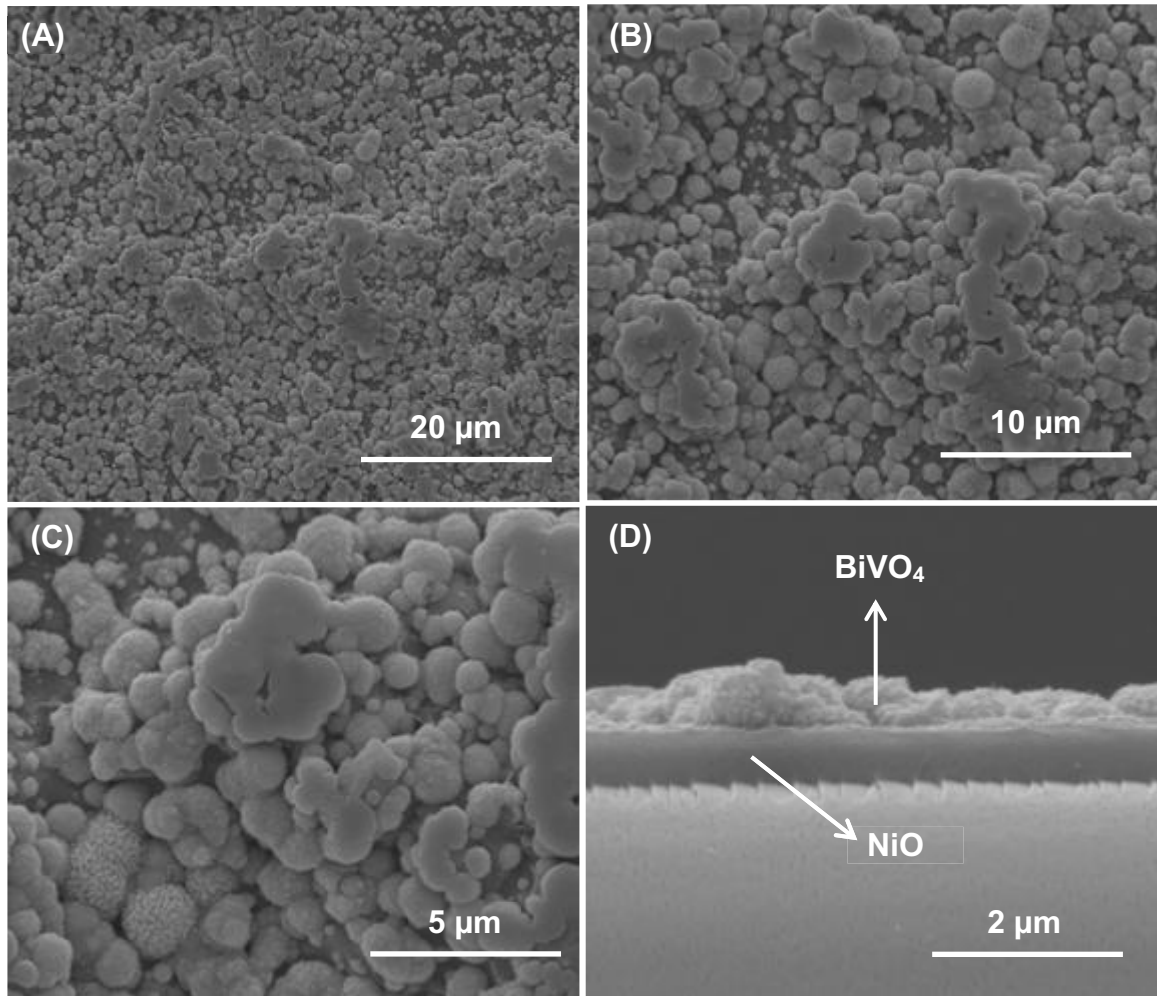


Figura 53. Micrografias da heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> obtidas em diferentes graus de ampliação: (A) 2000x; (B) 5000x; (C) 10000x e (D) 50000x.

Esses valores obtidos de espessura dos filmes estão de acordo com os resultados de MEV obtidos para os filmes depositados de forma isolada sobre o substrato de vidro soda-lime, conforme discussões nas seções 4.1.3 e 4.2.3 para o BiVO<sub>4</sub> e NiO, respectivamente. Par ao filme de NiO depositado de forma isolada sobre o substrato de vidro soda-lime, a espessura estimada é de 4 μm. Porém, observou-se que existe uma não uniformidade na espessura do mesmo, onde algumas regiões do filme apresenta uma espessura de aproximadamente 500 nm, que nesse caso é comparável com a espessura de 550 nm na Figura 53 (D). Já o

filme de  $\text{BiVO}_4$  na heterojunção apresenta, praticamente, a mesma espessura do filme isolado.

### 4.3.3. Análise de Desempenho Eletroquímico e Fotoeletroquímico

Para avaliar o desempenho fotoeletroquímico da heterojunção p-n, filmes finos de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$  foram depositados em substrato condutor FTO, conforme mencionado anteriormente.

A degradação eletroquímica e fotoeletroquímica do azul de metileno pelo eletrodo com heterojunção foi conduzida de maneira semelhante aos eletrodos com os materiais  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$  isolados, seção 4.1.7 e 4.2.6, respectivamente. Os espectros de absorção da solução de azul de metileno após degradação eletroquímica no escuro e na presença de luz UV e luz visível (degradação fotoeletroquímica) em solução de  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  estão ilustrados na Figura 54.

Nesse experimento, além da incidência de luz UV, foi utilizada também a luz visível para excitação da amostra, e ainda, o potencial aplicado ao sistema para degradação foi de  $-0,8 \text{ V}$ . Através dos espectros de absorção do azul de metileno ilustrados na Figura 54, observa-se que a heterojunção é eletroativa frente à degradação do azul de metileno tanto no escuro, quanto na presença de luz UV e luz visível.

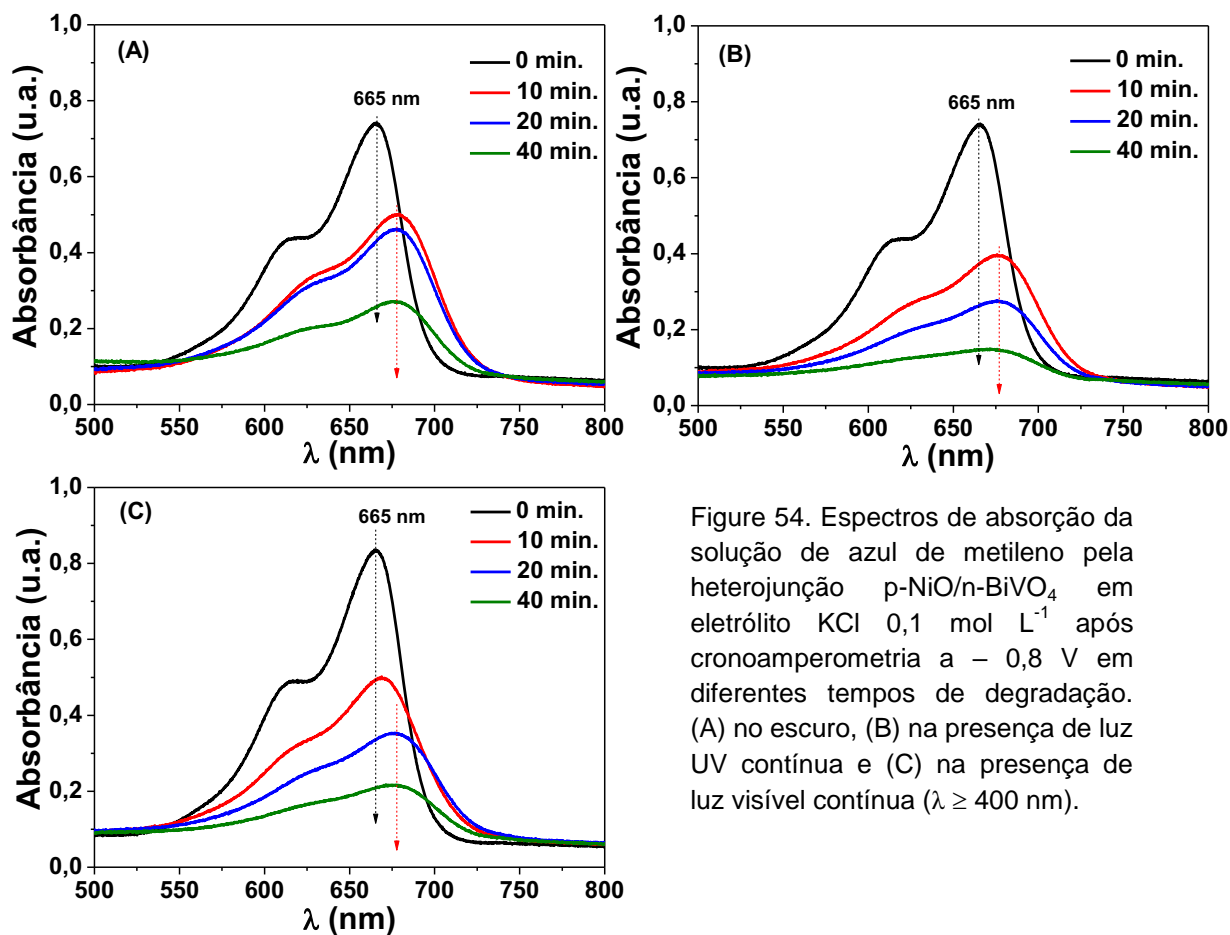


Figure 54. Espectros de absorção da solução de azul de metileno pela heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> em eletrólito KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> após cronoamperometria a -0,8 V em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz UV contínua e (C) na presença de luz visível contínua ( $\lambda \geq 400$  nm).

No escuro, após um tempo de 40 minutos, o eletrodo p-n conseguiu degradar 64 % do composto orgânico, e na presença de luz UV e visível, iluminada sobre o BiVO<sub>4</sub> (pois na configuração do eletrodo as 10 camadas do BiVO<sub>4</sub> ficaram por cima das 10 camadas do NiO), após o mesmo tempo de reação, o eletrodo p-n atinge um percentual de degradação bastante satisfatório, 81 % e 75 %, respectivamente. Os percentuais de degradação estão ilustrados na Tabela 9. Com relação aos espectros de absorção da solução degradada do azul de metileno, Figura 54, observa-se um deslocamento da banda de absorção em 665 nm do respectivo composto orgânico para aproximadamente 675 nm. Este deslocamento

da banda de absorção pode estar associado com a mudança na conformação eletrônica do referido composto, possivelmente provocado por ataques de íons  $\text{Cl}^-$ .

Tabela 9. Parâmetros cinéticos obtidos através da reação de degradação do azul de metileno pelo eletrodo com heterojunção p-n ( $\text{p-NiO/n-BiVO}_4$ ) em diferentes eletrólitos.

Eletrodo	Solução de $\text{KCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$		Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	
	$K_{obs}/\text{min}$	Degradação em 40 min (%)	$K_{obs}/\text{min}$	Degradação em 40 min (%)
FTO/p-n (Escuro)	$239 \cdot 10^{-4}$	64	$17 \cdot 10^{-4}$	8
FTO/p-n (Luz UV)	$395 \cdot 10^{-4}$	81	$150 \cdot 10^{-4}$	46
FTO/p-n (Luz Visível)	$338 \cdot 10^{-4}$	75	$135 \cdot 10^{-4}$	43

A Figura 55 mostra a diminuição da concentração do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica em função do tempo de reação e os percentuais de degradação inseridos no gráfico. O perfil das curvas de degradação sugere que ambos os processos seguem cinética de pseudo-primeira ordem, como já observado anteriormente para os eletrodos de  $\text{FTO/BiVO}_4$  e  $\text{FTO/NiO}$ . Os parâmetros cinéticos obtidos, percentual de degradação e  $k_{obs}$ , estão sumarizados na Tabela 9. Os valores da constante de velocidade são  $239 \cdot 10^{-4}/\text{min}$ ,  $395 \cdot 10^{-4}/\text{min}$  e  $338 \cdot 10^{-4}/\text{min}$ , para degradação no escuro, com incidência de luz UV e com incidência de luz visível, respectivamente. Estes elevados valores de  $k_{obs}$  destacam a boa performance da heterojunção p-n frente a degradação do composto orgânico em questão. É importante ressaltar que o efeito do potencial aplicado ao sistema para degradação do composto orgânico, que no caso foi de  $-0,8 \text{ V}$ , é mais significativo do que o efeito da incidência de luz UV e luz visível, conforme já discutido na seção 4.2.6. Porém, isso não mascara esse elevado percentual de degradação da heterojunção p-n, pois nessa superfície a possível formação de



espécies altamente reativas, tais como íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OCl}^-$  e  $\text{OH}^\bullet$ , os quais devem estar contribuindo para degradação do azul de metileno (Panizza et al., 2007).

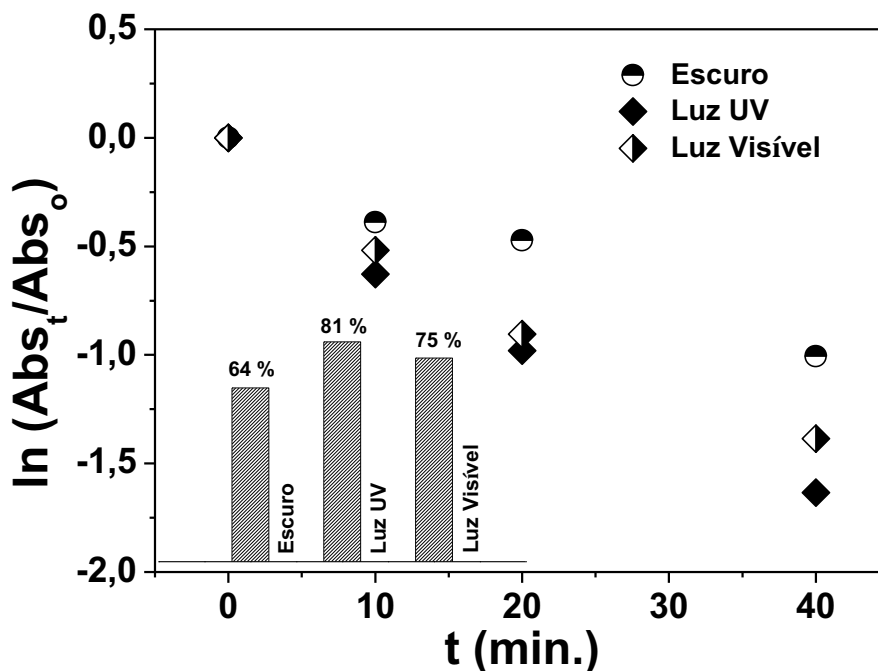


Figura 55. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pela heterojunção p-n em solução de  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Ao lado está o percentual de degradação do azul de metileno após o tempo de reação de 40 minutos.

Para verificar a influência do eletrólito na degradação do azul de metileno pela heterojunção, o mesmo procedimento acima descrito foi realizado utilizando uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os espectros de absorção da solução de azul de metileno após degradação eletroquímica no escuro e na presença de luz UV e luz visível estão ilustrados na Figura 56. Assim como observado em eletrólito de  $\text{KCl}$ , a heterojunção também é eletroativa frente à degradação do azul de metileno em eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . No entanto, observa-se que em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o percentual de degradação pela heterojunção no escuro é bastante baixo, apenas 8 %, conforme diminuição da banda de absorção do referido composto orgânico em

aproximadamente 665 nm medido num tempo máximo de 40 minutos. Sob incidência de luz, o percentual de degradação é maior, 46 % e 43 %, quando o filme p-n é irradiado com luz UV e luz visível, respectivamente. Neste caso observa-se que o efeito da luz é bastante significativo, apresentando elevada eficiência em comparação com a degradação feita no escuro.

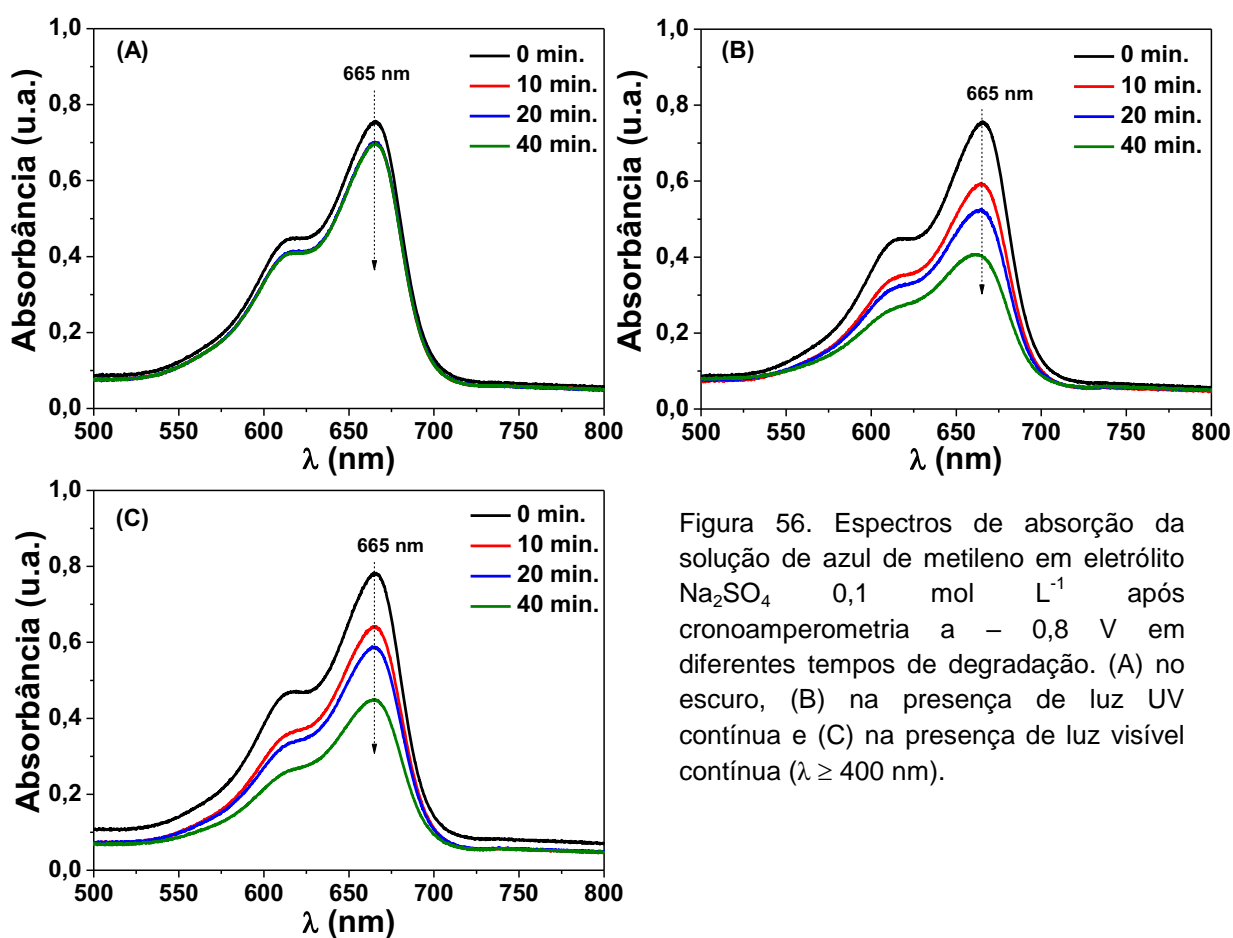


Figura 56. Espectros de absorção da solução de azul de metileno em eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> após cronoamperometria a - 0,8 V em diferentes tempos de degradação. (A) no escuro, (B) na presença de luz UV contínua e (C) na presença de luz visível contínua ( $\lambda \geq 400$  nm).

A Figura 57 mostra a diminuição da concentração do azul de metileno após reação de degradação função do tempo e os percentuais de degradação, que estão inseridos nessa Figura. O perfil das curvas de degradação sugere que ambos os processos seguem cinética de pseudo-primeira ordem, e os valores obtidos da constante de velocidade, os quais estão sumarizados na Tabela 9, são  $17 \cdot 10^{-4}$ /min,

$150 \cdot 10^{-4}/\text{min}$  e  $135 \cdot 10^{-4}/\text{min}$ , para degradação no escuro, com incidência de luz UV e com incidência de luz visível, respectivamente. Estes elevados valores de  $k_{obs}$  corroboram a boa performance da heterojunção p-n frente a degradação do composto orgânico em questão, sob efeito da incidência de luz.

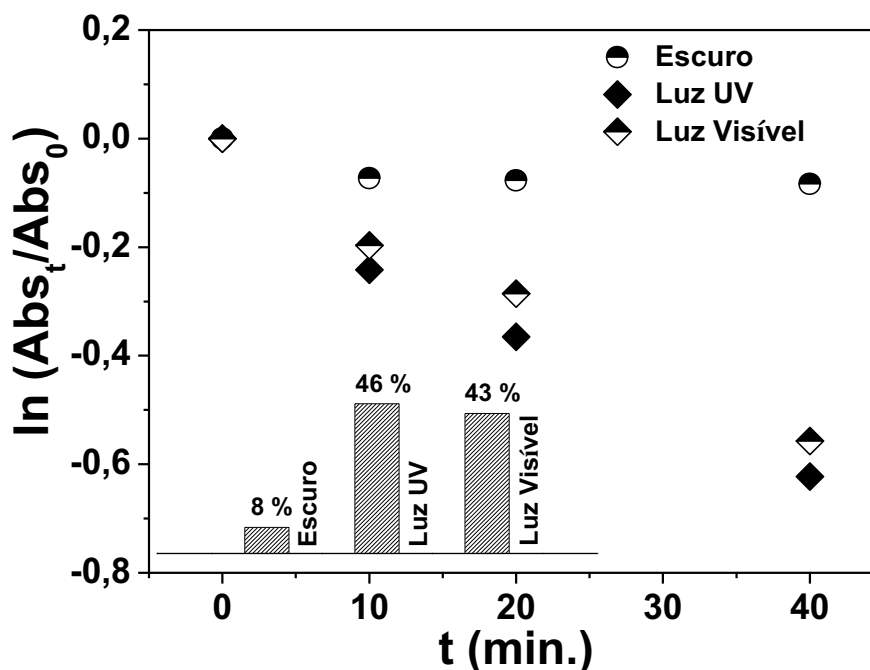


Figura 57. Diminuição da concentração molar do azul de metileno após degradação eletroquímica e fotoeletroquímica pela heterojunção p-n em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Ao lado está o percentual de degradação do azul de metileno após o tempo de reação de 40 minutos.

Diante destes resultados de degradação do azul de metileno em diferentes eletrólitos pela heterojunção p-n, p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>, sob efeito da irradiação de luz de diferentes energias, luz visível e luz ultravioleta, observa-se que a heterojunção p-n, nas configurações mencionadas para arquitetura do eletrodo, se apresenta como uma boa alternativa de materiais fotocatalíticos para aplicação em fotocatalise e fotoeletrocatalise.

Como já discutido na literatura (Long et al., 2006; Long et al., 2008; Jiang et al., 2009b; Lee, et al., 2009; Ren et al., 2010; Ben-Xia et al., 2011; Chen et al.,

2011; Guan et al., 2011; Hong et al., 2011; Myung et al., 2011; Su et al., 2011b; Liu et al., 2012), uma das vantagens da combinação de materiais semicondutores do tipo-n e do tipo-p é a formação de uma heterojunção p-n, que através de um campo elétrico interno ao material, reduz a probabilidade de recombinação dos pares elétron-buraco. Isso implica em um maior rendimento quântico e, conseqüentemente, uma maior eficiência nos processos catalíticos.

Um diagrama de potencial ilustrando o processo de separação de portadores de carga para a heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> pode ser visualizado na Figura 58, adaptado do trabalho de Guan e colaboradores (Guan et al., 2011).

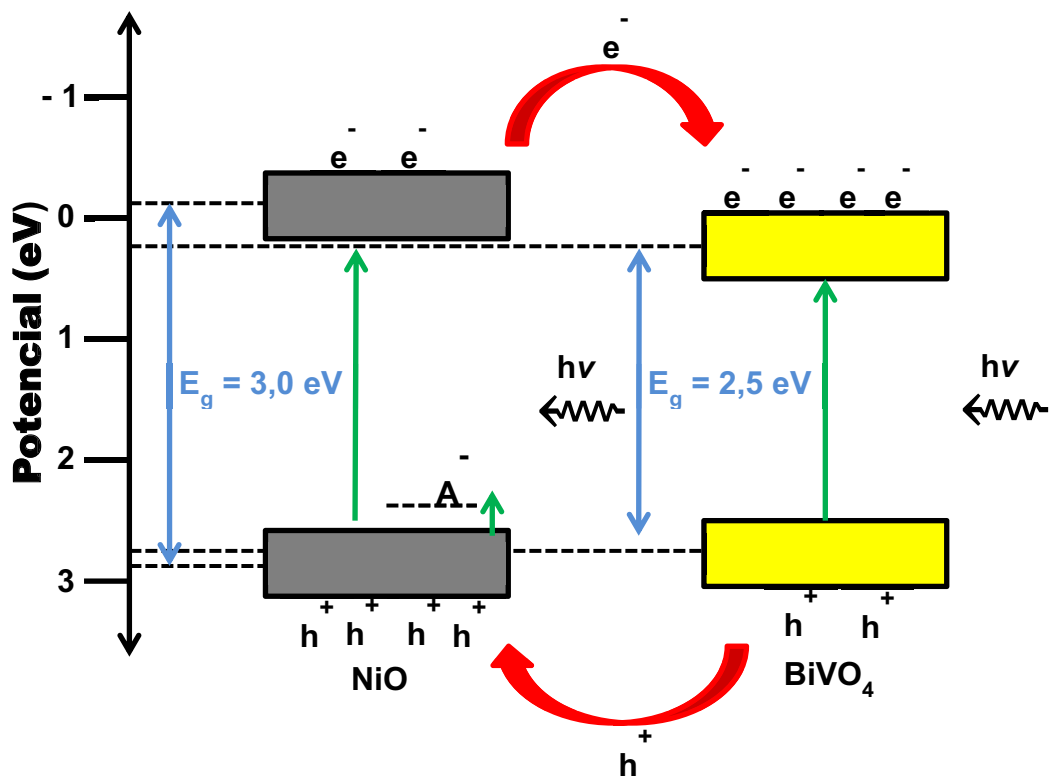


Figura 58. Diagrama de níveis de energia ilustrando o processo de separação de portadores de carga para a heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>.

Através do diagrama da Figura 58, que pode ser relacionado com o potencial termodinâmico da quebra da molécula da água, redução e oxidação,

medido em eV, é possível observar o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência para ambos os materiais, calculadas a partir das equações empíricas 7 e 8 (Guan et al., 2011; Su et al., 2011a; Su et al., 2011b):

$$E_{VB} = X - E^e + 0,5 E_g \quad (7)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (8)$$

Onde,  $E_{VB}$  é a energia que corresponde ao máximo da banda de valência,  $E_{CB}$  é a energia que corresponde ao mínimo da banda de condução,  $X$  é a eletronegatividade do semicondutor,  $E^e$  é a energia dos elétrons livres na escala do hidrogênio (4,5 eV) e  $E_g$  é a energia do *bandgap*. Como eletronegatividade do  $\text{BiVO}_4$  é 6,04 eV (Guan et al., 2011) e seu *bandgap* calculado é de 2,5 eV, os valores de  $E_{VB}$  e  $E_{CB}$  são 2,79 eV e 0,29 eV, respectivamente. Para o  $\text{NiO}$ , com eletronegatividade de 5,91 eV (Chen et al., 2010) e *bandgap* calculado de 3,0 eV, os valores de  $E_{VB}$  e  $E_{CB}$  são 2,91 eV e - 0,09 eV, respectivamente. Através desses valores foi possível construir o diagrama de bandas de energia da Figura 58. Observa-se que sob incidência de luz, ocorre geração de pares elétron-buraco em ambos os filmes, conforme setas verdes, sendo que no filme de  $\text{NiO}$  ocorre também a ionização do nível aceitador (banda 3d do  $\text{Ni}^{2+}$ ), localizado a 0,233 eV do máximo da banda de valência. Considerando a arquitetura da heterojunção p-n, um acúmulo de cargas deve estar ocorrendo na interface  $\text{NiO}/\text{BiVO}_4$ , e pelas posições das bordas da banda de valência e da banda de condução dos dois materiais, além do potencial negativo aplicado ao eletrodo (- 0,8 V), buracos podem estar migrando para a superfície do  $\text{NiO}$  e elétrons sendo injetados na superfície do  $\text{BiVO}_4$ . O resultado geral desse processo é a redução da probabilidade de recombinação dos

pares elétron-buraco, o que explicaria a elevada atividade fotoeletrocatalítica da heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>. Como consequência dessa inibição do processo de recombinação, a superfície do BiVO<sub>4</sub>, rica em elétrons, pode provocar reações de redução na interface BiVO<sub>4</sub>/solução, sendo que moléculas do azul de metileno podem estar sendo reduzidas, o que de alguma maneira provoca sua descoloração pela quebra de ligações duplas da molécula, ou seja, ataque a grupos cromóforos, além da redução de moléculas de água e íons sulfato e cloreto, pois esses íons reduzidos podem atacar a molécula do azul de metileno, aumentando a eficiência do processo como um todo. Essa explicação sobre a elevada atividade eletrocatalítica e fotoeletrocatalítica da heterojunção p-n, que no caso desse trabalho é p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>, é baseada em alguns resultados previamente publicados, abordando esses mesmos materiais, mais em configurações diferentes de heteroestrutura (Long et al., 2006; Long et al., 2008; Jiang et al., 2009b; Lee, et al., 2009; Ren et al., 2010; Wang et al., 2010; Ben-Xia et al., 2011; Chen et al., 2011; Guan et al., 2011; Hong et al., 2011; Myung et al., 2011; Su et al., 2011b; Tsai et al., 2011; Liu et al., 2012; Widjonarko et al., 2012), uma vez que, até onde sabemos, não há trabalhos publicados que abordem tal estratégia de arquitetura de heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub>. Uma razoável comparação pode ser feita com o trabalho de Guan e colaboradores (Guan et al., 2011) onde os autores avaliaram as propriedades fotoeletroquímicas de uma heterojunção p-n, com os semicondutores p-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e n-BiVO<sub>4</sub>. Essa comparação é adequada uma vez que o *bandgap* do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E<sub>g</sub> = 2,9 eV) é próximo ao *bandgap* do NiO (E<sub>g</sub> = 3,0 eV), além de apresentarem valores de eletronegatividade semelhantes. Sendo assim, as posições relativas das bordas da banda de valência e da banda de condução são semelhantes para ambos os materiais na configuração p-n com o BiVO<sub>4</sub>. No trabalho de Guan e colaboradores os

autores verificaram a total degradação da Rodamina B (100 % degradada) em meio aquoso num tempo de 12 horas pela heterojunção p-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-BiVO<sub>4</sub>, sendo que apenas o BiVO<sub>4</sub> conseguiu degradar, no mesmo tempo, aproximadamente 60 %. Os autores relatam que este resultado superior da heterojunção frente a degradação da Rodamina B em meio aquoso é atribuído a redução do efeito de recombinação dos portadores de carga, implicando diretamente em uma elevada eficiência do processo fotoeletrocatalítico.

Comparando os resultados obtidos por Guan e colaboradores (heterojunção p-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-BiVO<sub>4</sub> com os resultados obtidos em nosso trabalho, observa-se que a heterojunção p-NiO/n-BiVO<sub>4</sub> apresenta uma maior eficiência fotoeletroquímica, pois em eletrólito de KCl consegue degradar 64 % da solução do azul de metileno no escuro, 81 % na presença de luz UV e 75 % na presença de luz visível, em apenas 40 minutos. Em eletrólito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, os resultados também são superiores aos obtidos por Guan e colaboradores, considerando o tempo total de reação.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho ressaltam as propriedades dos respectivos materiais semicondutores  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}$  obtidos pelas técnicas SCS e co-precipitação combinadas ao processo de deposição via molhamento (*dip-coating*). No geral, os resultados mostram que estes materiais, tanto isolados quanto na forma de heterojunção p-n, se apresentam como materiais alternativos para serem utilizados na construção e arquitetura de eletrodos semicondutores para aplicação em fotoeletrocatalise, podendo ser utilizados tanto na descontaminação de ambientes aquáticos, degradação de poluentes orgânicos, quanto na geração de energia limpa pela quebra da molécula da água. Além disso, é importante ressaltar que as técnicas utilizadas neste trabalho para obtenção destes materiais na forma de filmes finos nanocristalinos, são técnicas que apresentam baixo custo, fácil execução e principalmente, fornecem materiais de boa qualidade, com suas propriedades intrínsecas preservadas.

Como mencionado acima, os resultados apresentados aqui foram bastante satisfatórios. No entanto, a continuidade deste projeto de pesquisa é fundamental para o entendimento de algumas propriedades destes materiais, as quais estão relacionadas com aplicação em fotoeletrocatalise. Por exemplo, alguns estudos envolvendo as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria em diferentes eletrólitos, sob irradiação de luz visível, ajudarão a compreender melhor o decaimento da fotocorrente, a qual deve estar relacionada com reações na interface eletrodo/solução.



## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Nesta seção são apresentados os artigos que foram publicados e/ou submetidos, até o momento, utilizando os resultados obtidos nessa presente tese de doutoramento, assim como resumos publicados em anais de congressos:

### 1. Artigos Publicados

- ✓ M. R. da Silva, L. H. Dall'Antonia, L. V. A. Scalvi, D. I. dos Santos, L. O. Ruggiero, A. Urbano. Deposition and characterization of BiVO<sub>4</sub> thin films and evaluation as photoanodes for methylene blue degradation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, p. 2016-2025, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-012-1765-9>
- ✓ M. R. da Silva, L. V. A. Scalvi, L. H. Dall'Antonia, D. I. dos Santos. Deposition and photo-induced electrical resistivity of dip-coating NiO thin films from co-precipitation process. **Artigo submetido ao Solid State Science em Agosto de 2012.**

### 2. Resumos Publicados em Anais de Congressos:

- ✓ M. R. da Silva, L. P. Ravaro, A. Andrade, L. H. Dall'Antonia, L. V. A. Scalvi, L. O. Ruggiero. Investigation of electrical and optical properties of semiconductor compound BiVO<sub>4</sub>. In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramados-RS. X Brazilian MRS Meeting, 2011.
- ✓ R. Afonso, A. C. Lucilha, M. R. da Silva, L. V. A. Scalvi, W. J. Barreto, L. H. Dall'Antonia. Síntese de fotoanodos de BiVO<sub>4</sub> e NiO com aplicação em fotoeletrocatalise. In: XX Congresso Ibero-Americano de Eletroquímica (SIBAE), 2012, Fortaleza-CE.
- ✓ M. R. da Silva, L. V. A. Scalvi, L. H. Dall'Antonia. Investigation of electrical properties of NiO thin films obtained by combination of co-precipitation and dip-coating processes. In: 7 th International Symposium on advanced Materials and Nanostructures, 2012, Sorocaba-SP, p. P120-P120.

- ✓ M. R. da Silva, A. C. Lucilha, L. V. A. Scalvi, L. H. Dall'Antonia. Heterojunction p-NiO n-BiVO<sub>4</sub> Photoanodes Electrodes Design. In: 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Electrochemistry for Advanced Materials, Technologies and Instrumentation, 2012, Prague, Czech Republic.
  
- ✓ M. R. da Silva, R. Afonso, L. H. Dall'Antonia, L. V. A. Scalvi. Photoelectrochemical Degradation of Methylene Blue by FTO BiVO<sub>4</sub> Electrode Photoanode. In: 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Electrochemistry for Advanced Materials, Technologies and Instrumentation, 2012, Prague, Czech Republic.

## REFERENCIAS

ADLER, D., FEINLEIB, J. Electrical and Optical Properties of Narrow-Band Materials. *Physical Review B*, v. 2, n. 8, p. 3112-3134, 1970.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

BEN-XIA, L., YAN-FEN, W., TONG-XUAN, LIU. Adjustable Synthesis and Visible-Light Responsive Photocatalytic Performance of  $V_2O_5 \cdot xH_2O$ - $BiVO_4$  Nanocomposites. *Acta Physica Sinica*, v. 27, p. 2946-2952, 2011.

BERGLUND, S. P., FLAHERTY, D. W., HAHN, N. T., BARD, A. J., MULLINS, C. B. Photoelectrochemical Oxidation of Water Using Nanostructured  $BiVO_4$  Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 3794-3802, 2011.

BHATTACHARYA, A. K., MALLICK, K. K., HARTRIDGE, A. Phase Transitions in  $BiVO_4$ . *Materials Letters*, v. 30, p. 7-13, 1997.

BIJU, V., KHADAR, M. A. DC Conductivity of Consolidated Nanoparticles of NiO. *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 21-33, 2001.

BUTLER, M. A. Photoelectrolysis and Physical Properties of the Semiconducting Electrode  $WO_2$ . *Journal of Applied Physics*, v. 48, p. 1914, 1977.

CASTILLO, N. C., HEEL, A., GRAULE, T., PULGARIN, C. Flame-Assisted Synthesis of Nanoscale, Amorphous and Crystalline, Spherical  $BiVO_4$  with Visible-Light Photocatalytic Activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 95, p. 335-347, 2010.

CHEN, X., ZHANG, Z., SHI, C., LI, X. Controlled Synthesis of Hierarchically Porous  $\beta$ - $Ni(OH)_2$  Microspheres and NiO Nanoparticles with the Optical Property of NiO Nanoparticles. *Materials Letters*, v. 62, p.346-351, 2008.

CHEN, X., SHEN, S., GUO, L., MAO, S. S. Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, v. 110, p. 6503-6570, 2010.

CHEN, C-J., LIAO, C-H., HSU, K-C., WU, Y-T., WU, J. C. S. P-N Junction Mechanism on Improved  $NiO/TiO_2$  Photocatalyst. *Catalysis Communications*, v. 12, p. 1307-1310, 2011.

CRUZ, A. M., PÉREZ, U. M. G. Photocatalytic Properties of  $BiVO_4$  Prepared by the Co-Precipitation Method: Degradation of Rhodamine B and Possible Reaction Mechanisms under Visible Irradiation. *Materials Research Bulletin*, v. 45, p.135-141, 2010.

CULLITY, B. D., STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2ed, Addison Wesley Publishing Company, 1978.

DALL'ANTONIA, L. H., TACCONI, N. R., CHANMANEE, W., TIMMAJI, H., MYUNG, N., RAJESHWAR, K. Electrosynthesis of Bismuth Vanadate Photoelectrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 13, n. 5, p.D29-D32, 2010.

DAS, N. S., SAHA, B., THAPA, R., DAS, G. C., CHATTOPADHYAY, K. K. Bandgap Widening of Nanocrystalline Nickel Oxide Thin Films via Phosphorus Doping. *Physica E*, v. 42, p. 1377-1382, 2010.

DENG, X. Y., CHEN, Z. Preparation of Nano-NiO by Ammonia Precipitation and Reaction in Solution and Competitive Balance. *Materials Letters*, v. 58, p. 276-280, 2004.

DIRKSEN, J. A., DUVAL, K., RING, T. A. NiO Thin-film Formaldehyde Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 80, n. 2, p. 106-115, 2001.

DUNKLE, S. S., HELMICH, R. J., SUSLICK, K. S. BiVO<sub>4</sub> as a Visible-Light Photocatalyst Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C letters*, v. 113, p. 11982, 2009.

FARIA, I. C. Eletrocromismo em Filmes Finos de Óxido de Níquel. Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas, 1997.

FOX, M. A., DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 341-357, 1993.

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

FUJISHIMA, A. Discovery and Applications of Photocatalysis-Creating a Comfortable Future by Making Use of Light Energy. *Japan Nanonet Bulletin*, v. 44, n. 12, p. 1-3, 2005.

FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D. A. Heterogeneous Photocatalysis: Fromwater Photolysis to Applications in Environmental Cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2664-2672, 2007.

FUKUZUMI, S., KATO, S., SUENOBU, T. Combination of Visible-Light Responsive Heterogeneous and Homogeneous Photocatalysts for Water Oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 17960-17963, 2011.

GE, L. Novel Pd/BiVO<sub>4</sub> Composite Photocatalysts for Efficient Degradation of Methyl Orange under Visible Light Irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 107, p. 465-470, 2008.

GONDAL, M. A., SAYEED, M. N., SEDDIGI, Z. Laser Enhanced Photo-Catalytic Removal of Phenol from Water Using p-type NiO Semiconductor Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 83-89, 2008.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature*, v. 414, p. 338-344, 2001.

GUAN, M-L., MA, D-K., HU, S-W., CHEN, Y-J., HUANG, S-M. From Hollow Olive-Shaped BiVO<sub>4</sub> to n-p Core-Shell BiVO<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microspheres: Controlled Synthesis and Enhanced Visible-Light-Responsive Photocatalytic Properties. *Inorganic Chemistry*, v. 50, p. 800-805, 2011.

GUPTA, R. K., GHOSH, K., KAHOL, P. K. Fabrication and Characterization of NiO/ZnO p-n Junctions by Pulsed Laser Deposition. *Physica E*, v. 41, p. 617-620, 2009.

HAKIM, A., HOSSAIN, J., KHAN, K. A. Temperature Effect on the Electrical Properties of Undoped NiO Thin Films. *Renewable Energy*, v. 34, p. 2625-2629, 2009.

HAMEED, A., GONDAL, M. A. Production of Hydrogen-Rich Syngas Using p-type NiO Catalyst: a Laser-Based Photocatalytic Approach. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 233, p. 35-41, 2005.

HAN, D.Y., Yang, H. Y., Shen, C. B., Zhou, X., Wang F. H. Synthesis and Size Control of NiO Nanoparticles by Water-in-oil Microemulsion. *Powder Technology*, v. 147, p. 113-116, 2004.

HAYATA, K., GONDALB, M. A., KHALEDA, M. M., AHMEDC. S. Effect of Operational Key Parameters on Photocatalytic Degradation of Phenol Using Nano Nickel Oxide Synthesized by Sol-Gel Method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 336, p. 64-71, 2011.

HE, J., LINDSTROM, H., HAGFELDT, A., LINDQUIST, S-E. Dye-Sensitized Nanostructured p-Type Nickel Oxide Film as a Photocathode for a Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 8940-8943, 1999.

HIROTA, K., KOMATSU, G., YAMASHITA, M., TAKEMURA. H., YAMAGUCHI, O. Formation, Characterization and Sintering of Alkoxy-Derived Bismuth Vanadate. *Materials Research Bulletin*, v. 27, n. 9, p. 823-830, 1992.

HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HONG, S. J., LEE, S., JANG, J. S., LEE, J. S. Heterojunction BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> Electrodes for Enhanced Photoactivity of Water Oxidation. *Energy Environmental Science*, v. 4, p. 1781-1787, 2011.

HOTOVY, I., HURAN, J., SPIESS, L., CAPKOVIC, R., HASCİK, S. Preparation and Characterization of NiO Thin Films for Gas Sensor Applications. *Vacuum*, v. 58, p. 300-307, 2000.

JANG, W-L., LU, Y-M., HWANG, W-S., CHEN, W-C. Electrical Properties of Li-Doped NiO Films. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, p. 503-509, 2010.

JIANG, H-Q., ENDO, H., NATORI, H., NAGAI, M., KOBAYASHI, K. Fabrication and Photoactivities of Spherical-Shaped  $\text{BiVO}_4$  Photocatalysts Through Solution Combustion Synthesis Method. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2955-2962, 2008.

JIANG, H-Q., ENDO, H., NATORI, H., NAGAI, M., KOBAYASHI, K. Fabrication and Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over  $\text{CuO/BiVO}_4$  Composite under Visible-Light Irradiation. *Materials Research Bulletin*, v. 44, p. 702, 2009a.

JIANG, H-Q., NAGAI, M., KOBAYASHI, K. Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Methylene Blue over  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$  Composite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 479, p. 821-827, 2009b.

KANG, J. K., RHEE, S. W., Chemical Vapor Deposition of Nickel Oxide Films from  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{O}_2$ . *Thin Solid Films*, v. 391, p. 57-61, 2001.

KHO, Y. K., TEOH, W, Y., IWASE, A., MÄDLER, L., KUDO, A., AMAL, R. Flame Preparation of Visible-Light-Responsive  $\text{BiVO}_4$  Oxygen Evolution Photocatalysts with Subsequent Activation via Aqueous Route. *Applied Materials & Interfaces*, v. 3, p. 1997-2004, 2011.

LEE, Y-M., LAI, C-H. Preparation and Characterization of Solid n- $\text{TiO}_2/\text{p-NiO}$  Heterojunction Electrodes for All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Solid-State Electronics*, v. 53, p. 1116-1125, 2009.

KUDO, A., OMORI, K., KATO, H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline  $\text{BiVO}_4$  Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, p. 11459-11467, 1999.

KUDO, A., MISEKI, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, v. 38, 253-278, 2009.

LEE, Y-M., HSU, C-H., CHEN, H-W. Structural, Optical, and Electrical Properties of p-type NiO Films and Composite  $\text{TiO}_2/\text{NiO}$  Electrodes for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Applied Surface Science*, v. 255, p. 4658-4663, 2009.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A.M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 671-698, 1993.

LI, G., ZHANG, D., YU, J. C. Ordered Mesoporous  $\text{BiVO}_4$  through Nanocasting: A Superior Visible Light-Driven Photocatalyst. *Chemistry of Materials*, v. 20, p. 3983-3992, 2008a.

LI, Q. Y., WANG, R. N., NIE, Z. R., WANG, Z. H., WEI, Q. Preparation and Characterization of Nanostructured  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and NiO Thin Films by a Simple Solution Growth Process. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 320, p. 254-258, 2008b.

- LI, M., ZHAO, L., GUO, L. Preparation and Photoelectrochemical Study of BiVO<sub>4</sub> Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 7127-7133, 2010.
- LIM, A. R., LEE, K. H., CHOH, S. H. Domain Wall of Ferroelastic BiVO<sub>4</sub> Studied by Transmission Electron Microscopy. *Solid State Communications*, v. 83, p. 185-186, 1992.
- LIM, A. R., CHOH, S. H., JANG, M. S. Prominent Ferroelastic Domain Walls in BiVO<sub>4</sub> Crystal. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 7, p. 7309, 1995.
- LIM, A. R., JEONG, S-Y. Ferroelastic Phase Transition of BiVO<sub>4</sub> Single Crystals with Prominent W -Domain Walls by Stress-Strain Hysteresis Measurements. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 21, n. 9, p. 915-920, 2010.
- LIU, H., NAKAMURA, R., NAKATO, Y. Promoted Photo-oxidation Reactivity of Particulate BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst Prepared by a Photoassisted Sol-gel Method. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 152, n. 11, p. G856, 2005.
- LIU, W., CAO, L., SU, G., LIU, H., WANG, X., ZHANG, L. Ultrasound Assisted Synthesis of Monoclinic Structured Spindle BiVO<sub>4</sub> Particles with Hollow Structure and its Photocatalytic Property. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 17, p. 669-674, 2010.
- LIU, B., YANG, H., ZHAO, H., AN, L., ZHANG, L., SHI, R., WANG, L., BAO, L., CHEN, Y. Synthesis and Enhanced Gas-Sensing Properties of Ultralong NiO Nanowires Assembled with NiO Nanocrystals. *Sensors and Actuators B*, v. 156, p. 251-262, 2011.
- LIU, Y., YU, Y-X., ZHANG, W-D. Photoelectrochemical Properties of Ni-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Electrodeposition. *Electrochimica Acta*, v. 59, p. 121-127, 2012.
- LONG, M., CAI, W., CAI, J., ZHOU, B., CHAI, X., WU, Y. Efficient Photocatalytic Degradation of Phenol over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> Composite under Visible Light Irradiation. *Journal of the Physical Chemistry B*, v. 110, p. 20211-20216, 2006.
- LONG, M. C., CAI, W. M., KISCH, H. Visible Light Induced Photoelectrochemical Properties of n-BiVO<sub>4</sub> and n-BiVO<sub>4</sub>/p-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 548-554, 2008.
- LUNKENHEIMER, P., LOIDL, A., OTTERMANN, C. R., BANGE, K. Correlated Barrier Hopping in NiO Films. *Physical Review Letters*, v. 44, n. 11, p. 5927-5930, 1991.
- LUO, H., MUELLER, A. H., McCLESKEY, T. M., BURRELL, A. K., BAUER, E., JIA, Q. X. Structural and Photoelectrochemical Properties of BiVO<sub>4</sub> Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 6099-6102, 2008.

LUO, W., YANG, Z., LI, Z., ZHANG, J., LIU, J., ZHAO, Z., WANG, Z., YAN, S., YU, T., ZOU, Z. Solar Hydrogen Generation from Seawater with a Modified BiVO<sub>4</sub> Photoanode. *Energy & Environmental Science*, v. 4, p. 4046-4051, 2011.

MAKHLOUF, S. A. Electrical Properties of NiO Films Obtained by High-Temperature Oxidation of Nickel. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 3112-3116, 2008.

MAHMOUD, S. A., ALI, S. A., ABDEL-RAHMAN, M., ABDEL-HADY, K. Electrochromic Characterisation of Electrochemically Deposited Nickel Oxide Films. *Physica B: Condensed Matter*, v. 293, p. 125-131, 2000.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., BRILLAS, E. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, p. 105-145, 2009.

MÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J., DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M., ORNELAS-DÁVILA, O., ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P., ARROYO-ABAD, U., SIRÉS, I., BRILLAS, E. Electrochemical Reduction and Oxidation Pathways for Reactive Black 5 Dye Using Nickel Electrodes in Divided and Undivided Cells. *Electrochimica Acta*, v. 59, p. 140-149, 2012.

MILLS, A., DAVIES, R. H., WORSLEY, D. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, v. 22, n. 6, p. 417-425, 1993.

MYUNG, N., HAM, S., CHOI, S., CHAE, Y., KIM, W-G., JEON, Y. G., PAENG, K-J., CHANMANEE, W., TACCONI, N. R., RAJESHWAR, K. Tailoring Interfaces for Electrochemical Synthesis of Semiconductor Films: BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or Composites. *Journal of the Physical Chemistry C*, v. 115, p. 7793-7800, 2011.

NATARAJAN, A., OSKAM, G., SEARSON, P. C. The potential distribution at the semiconductor/solution interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 7793-7799, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. Heterogeneous Photocatalysis and its Environmental Applications. *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA BRETT, A. M., BRETT, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.

PANIZZA, M., BARBUCCI, A., RICOTTI, R., CERISOLA, G. Electrochemical Degradation of Methylene Blue. *Separation and Purification Technology*, v. 54, n. 3, p. 382-387, 2007.

PARK, J-Y., AHN, K-S., NAH, Y-C., SHIM, H-S. Electrochemical and Electrochromic Properties of Ni Oxide Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 31, p. 323-328, 2004.

PEJOVA, B., KOCAREVA, T., NAJDOSKI, M., GROZDANOV, I. A Solution Growth Route to Nanocrystalline Nickel Oxide Thin Films. *Applied Surface Science*, v. 165, p. 271-278, 2000.



PÉREZ, U. M. G., SEPULVEDA-GUZMAN, S., CRUZ, A. M., MÉNDEZ, U. O. Photocatalytic Activity of BiVO<sub>4</sub> Nanospheres Obtained by Solution Combustion Synthesis Using Sodium Carboxymethylcellulose. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 335, p. 169-175, 2011.

PINEIZ, T. F. Matrizes Semicondutoras GaAs e SnO<sub>2</sub> Dopado com Terras-Raras Ce ou Eu: Investigação do Transporte Elétrico. Dissertação de Mestrado. UNESP, Bauru, 2009.

PROVAZI, K., GIZ, M. J., DALL'ANTONIA, L. H., TORRESI, S. I. C. The Effect of Cd, Co and Zn as Additives on Nickel Hydroxide Opto-Electrochemical Behaviour. *Journal of Power Sources*, v. 102, p. 224-232, 2001.

PRUDEN, A. L., OLLIS, D. F. Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water. *Journal of Catalysis*, v. 82, p. 404-417, 1983.

PURUSHOTHAMAN, K. K., MURALIDHARAN, G. The Effect of Annealing Temperature on the Electrochromic Properties of Nanostructured NiO Films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 93, p. 1195-1201, 2009.

QAMAR, M., GONDAL, M. A., YAMANI, Z. H. Synthesis of Nanostructured NiO and its Application in Laser-Induced Photocatalytic Reduction of Cr(VI) from Water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 341, p. 83-88, 2011.

RAJESHWAR, K. Hydrogen Generation at Irradiated Oxide Semiconductor–Solution Interfaces. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, p. 765-787, 2007.

RAJESHWAR, K., TACCONI, N. R. Solution Combustion Synthesis of Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion and Environmental Remediation. *Chemical Society Reviews*, v. 38, p. 1984-1998, 2009.

RATCLIFF, E. L., MEYER, J., STEIRER, K. X., GARCIA, A., BERRY, J. J., GINLEY, D. S., OLSON, D. C., KAHN, A., ARMSTRONG, N. R. Evidence for near-Surface NiOOH Species in Solution-Processed NiOx Selective Interlayer Materials: Impact on Energetics and the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, v. 23, p. 4988–5000, 2011.

RAVARO, L. P., SANTOS, D. I., SCALVI, L. V. A. Effect of pH of Colloidal Suspension on Crystallization and Activation Energy of Deep Levels in SnO<sub>2</sub> Thin Films Obtained via sol–gel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 70, p. 1312-1316, 2009.

RAVARO, L. P., SCALVI, L. V. A. Influence of pH of Colloidal Suspension on the Electrical Conductivity of SnO<sub>2</sub> thin Films Deposited Via Sol-Gel-Dip-Coating. *Materials Research*, v. 14, n. 1, p. 113-117, 2011.

REDDY, A. M., REDDY, A. S., LEE, K-S., REDDY, P. S. Effect of Oxygen Partial Pressure on the Structural, Optical and Electrical Properties of Sputtered NiO Films. *Ceramics International*, v. 37, p. 2837-2843, 2011.

REGUIG, B. A., KHELIL, A., CATTIN, L., MORSLI, M. BERNEDE, J. C., Properties of NiO Thin Films Deposited by Intermittent Spray Pyrolysis Process. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 4330-4334, 2007.

REN, L., ZENG, Y-P., JIANG, D. The Improved Photocatalytic Properties of P-type NiO Loaded Porous TiO<sub>2</sub> Sheets Prepared via Freeze Tape-Casting. *Solid State Sciences*, v. 12, p. 138-143, 2010.

SATO, H., MINAMI, T., TAKATA, S., YAMADA, T. Transparent Conducting p-type NiO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*, v. 236, p. 27-31, 1993.

SAYAMA, K., NOMURA, A., ZOU, Z., ABE, R., ABEB, Y., ARAKAWA, H. Photoelectrochemical Decomposition of Water on Nanocrystalline BiVO<sub>4</sub> Film Electrodes under Visible Light. *Chemical Communications*, n. 23, p. 2908-2909, 2003.

SAYAMA, K., NOMURA, A., ARAI, T., SUGITA, T., ABE, R., YANAGIDA, M., OI, T., IWASAKI, Y., ABE, Y., SUGIHARA, H. Photoelectrochemical Decomposition of Water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on Porous BiVO<sub>4</sub> Thin-Film Electrodes under Visible Light and Significant Effect of Ag Ion Treatment. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 11352-11360, 2006.

SHANG, M., WANG, W., SUN, S., REN, J., ZHOU, L., ZHANG, L. Efficient Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Contaminant by Spindle-like PANI/BiVO<sub>4</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 20228-20233, 2009.

SHARMA, P. K., FANTINI, M. C. A., GORESTEIN, A. Synthesis, Characterization and Electrochromic Properties of NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> Thin Film Prepared by Sol-Gel Method. *Solid State Ionics*, v. 113, p. 457-463, 1998.

SHAIGAN, N., IVEY, D. G., CHEN, W. Electrodeposition of Ni/LaCrO<sub>3</sub> Composite Coatings for Solid Oxide Fuel Cell Stainless Steel Interconnect Applications. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 155, n. 4, p. D278, 2008.

SILVA, M. R., ÂNGELO, A. C. D., DALL'ANTONIA, L. H. Hidróxido de Níquel Suportado em Carbono: Um Catalisador De Baixo Custo para a Eletro-oxidação de Álcoois em Meio Alcalino. *Química Nova*, v. 10, p. 2027, 2010.

SILVA, M. R., DALL'ANTONIA, L. H., SCALVI, L. V. A., SANTOS, D. I., RUGGIERO, L. O., URBANO, A. Deposition and Characterization of BiVO<sub>4</sub> Thin Films and Evaluation as Photoanodes for Methylene Blue Degradation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, p. 2016-2025, 2012.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5.ed., São Paulo: Bookman, 2002.

SNOWDEN, D. P., SALTZBURG, H. Hopping Conduction in NiO, *Physical Review Letters*, v. 14, n. 13, p. 497-499, 1965.

SONAVANE, A. C., INAMDAR, A. I., SHINDE, P. S., DESHMUKH, H. P., PATIL, R. S., PATIL, P. S. Efficient Electrochromic Nickel Oxide Thin Films by Electrodeposition. *Journal of alloys and Compounds*, v. 489, p. 667-673, 2010.

SU, J., GUO, L., BAO, N., GRIMES, C. A. Nanostructured  $WO_3/BiVO_4$  Heterojunction Films for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Letters*, v. 11, p. 1928-1933, 2011a.

SU, J., ZOU, X-X., LI, G-D., WEI, X., YAN, C., WANG, Y-N., ZHAO, J., ZHOU, L-J., CHEN, J. S. Macroporous  $V_2O_5-BiVO_4$  Composites: Effect of Heterojunction on the Behavior of Photogenerated Charges. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 8064-8071, 2011b.

SWAGTEN, H. J., STRIJKERS, G. J., BLOEMEN, P. J., WILLEKENS, M. M., JONGE, W. J. Enhanced Giant Magnetoresistance in Spin-Valves Sandwiched Between Insulating NiO. *Physical Review B*, v. 53, p.9108-9114, 1996.

SZE, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, 1985.

TAGHIPOUR, F., SOZZI, A. Modeling and Design of Ultraviolet Reactors for Disinfection By-Product Precursor Removal. *Desalination*, v. 176, p. 71-80, 2005.

TIMMAJI, H. K., CHANMANEE, W., TACCONI, N. R., RAJESHWAR. K. Solution Combustion Synthesis of  $BiVO_4$  Nanoparticles: Effect of Combustion Precursors on the Photocatalytic Activity. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 14, p. 95-105, 2011.

TOKUNAGA, S., KATO, H., KUDO, A. Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal  $BiVO_4$  with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties. *Chemistry Materials* v. 13, p. 4624-4628, 2001.

TOULBOUL, M., VACHON, C. The  $Bi_2O_3-V_2O_5$  System and Crystal Data about Some Bismuth Vanadates. *Thermochimica Acta*, v. 133, p. 61-66, 1988.

TRYK, D. A., FUJISHIMA, A., HONDA, K. Recent Topics in Photoelectrochemistry: Achievements and Future Prospects. *Electrochimica Acta*, v. 45 p. 2363-2376, 2000.

TSAI, S-Y., HON, M-H., LU, Y-M. Fabrication of transparent p-NiO/n-ZnO heterojunction devices for ultraviolet photodetectors. *Solid-State Electronics*, v. 63, p. 37-41, 2011.

TUCKS, A., BECK, H. P. The Photochromic Effect of Bismuth Vanadate Pigments: Investigations on the Photochromic Mechanism. *Dyes Pigments* v. 72, n. 2, p. 163-177, 2007.

TURKY, A. M. Electrical Surface and Catalytic Properties of NiO as Influenced by Doping with CuO and  $Ag_2O$ . *Applied Catalysis A: General*, v. 247, p. 83-93, 2003.

VIDOTTI, M., SILVA, M. R., SALVADOR, R. P., TORRESI, S. I. C., DALL'ANTONIA, L. H. Electrocatalytic Oxidation of Urea by Nanostructured Nickel/Cobalt Hydroxide Electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 4030-4034, 2008.

- VIDOTTI, M., TORRESI, R., TORRESI, S. I. C. Eletrodos Modificados por Hidróxido de Níquel: Um Estudo de Revisão Sobre Suas Propriedades Estruturais e Eletroquímicas Visando Suas Aplicações em Eletrocatalise, Eletrocromismo e Baterias Secundárias. *Química Nova*, v. 33, p. 2176-2186, 2010.
- WALSH, A., YAN, Y., HUDA, M. N., AL-JASSIM, M. M., WEI, S-H. Band Edge Electronic Structure of  $\text{BiVO}_4$ : Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. *Chemistry of Materials*, v. 21, p. 547-551, 2009.
- WALTER, M. G., WARREN, E. L., MCKONE, J. R., BOETTCHER, S. W., MI, Q., SANTORI, E. A., LEWIS, N. S. Solar Water Splitting Cells. *Chemical Reviews*, v. 110, p. 6449-6473, 2010.
- WANG, S-F., SHI, L-Y., FENG, X., MA, S-R. Eutectic Assisted Synthesis of Nanocrystalline NiO through Chemical Precipitation. *Materials Letters*, v. 61, p. 1549-1551, 2007.
- WANG, F., SHAO, M., CHENG, L., HUA, J., WEI, X. The Synthesis of Monoclinic Bismuth Vanadate Nanoribbons and Studies of Photoconductive, Photoresponse, and Photocatalytic Properties. *Materials Research Bulletin*, v. 44, p.1687-1691, 2009.
- WANG, Z., LI, Z., SUN, J., ZHANG, H., WANG, W., ZHENG, W., WANG C. Improved Hydrogen Monitoring Properties Based on p-NiO/n-SnO<sub>2</sub> Heterojunction Composite Nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p.6100-6105, 2010.
- WENDLANT, W. W. *Thermal Methods of Analysis*. 2nd ed. New York: John Wiley-Interscience, p. 505, 1974.
- WIDJONARKO, N. E., RATCLIFF, E. L., PERKINS, C. L., SIGDEL, A. K., ZAKUTAYEV, A., NDIONE, P. F., GILLASPIE, D. T., GINLEY, D. S., OLSON, D. C., BERRY, J. J. Sputtered nickel oxide thin film for efficient hole transport layer in polymer–fullerene bulk-heterojunction organic solar cell. *Thin Solid Films*, v. 520, p. 3813-3818, 2012.
- XIE, B., HE, C., CAI, P., XIONG, Y. Preparation of Monoclinic  $\text{BiVO}_4$  Thin Film by Citrate Route for Photocatalytic Application under Visible Light. *Thin Solid Films*, v. 518, p. 1958-1961, 2010.
- XU, H., LI, H., WU, C., CHU, J., YAN, Y., SHU, H., GU, Z. Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of Cu-Loaded  $\text{BiVO}_4$ . *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 877-884, 2008.
- YONG, L., MEI, C., JERRY, R., YIDE, X., WENJIE, S. Glycerol-Mediated Synthesis of Ni and Ni/NiO Core-Shell Nanoparticles. *Materials Letters*, v. 60, p. 750-753, 2006.
- YU, P. C., NAZRI, G., LAMPERT, C. M. Spectroscopic and Electrochemical Studies of Electrochromic Hydrated Nickel Oxide Films. *Solar Energy Materials*, v. 16, p. 1-17, 1987.

YU, J. C., YU, J. G., HO, W. K., JIANG, Z. T., ZHANG, L. Z. Effects of F<sup>-</sup> Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. *Chemistry of Materials*, v. 14, p. 3808-3816, 2002.

YU, J., KUDO, A. Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO<sub>4</sub>. *Advanced Functional Materials*, v. 16, p. 2163, 2006.

YU, J., ZHANG, Y., KUDO, A. Synthesis and Photocatalytic Performances of BiVO<sub>4</sub> by Ammonia Co-Precipitation Process. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, p. 223-228, 2009.

ZHANG, L., CHEN, D., JIAO, X. Monoclinic Structured BiVO<sub>4</sub> Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 2668-2673, 2006.

ZHANG, X., AI, Z., JIA, F., ZHANG, L., FAN, X., ZOU, Z. Selective Synthesis and Visible-Light Photocatalytic Activities of BiVO<sub>4</sub> with Different Crystalline Phases. *Materials Chemistry and Physics*, v. 103, p. 162-167, 2007.

ZHANG, X., CHEN, S., QUAN, X., ZHAO, H. Preparation and Characterization of BiVO<sub>4</sub> Film Electrode and Investigation of its Photoelectrocatalytic (PEC) Ability under Visible Light. *Separation and Purification Technology*, v. 64, p. 309-313, 2009.

ZHANG, X., QUAN, X., CHEN, S., ZHANG, Y. Effect of Si Doping on Photoelectrocatalytic Decomposition of Phenol of BiVO<sub>4</sub> Film under Visible Light. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 914-917, 2010.

ZHAO, Z., LUO, W., LI, Z., ZOU, Z. Density Functional Theory Study of Doping Effects in Monoclinic Clinobisvanite BiVO<sub>4</sub>. *Physics Letters A*, v. 374, p. 4919-4927, 2010.

ZHOU, L., WANG, W. Z., LIU, S. W., ZHANG, L. S., XU, H. L., ZHU, W. A Sonochemical Route to Visible-Light-Driven High-Activity BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 252, p. 120-124, 2006.

ZHOU, L., WANG, W., ZHANG, L., XU, H., ZHU, W. Single-Crystalline BiVO<sub>4</sub> Microtubes with Square Cross-Sections: Microstructure, Growth Mechanism, and Photocatalytic Property. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 13659-13664, 2007.

ZHOU, B., QU, J., ZHAO, X., LIU, H. Fabrication and Photoelectrocatalytic Properties of Nanocrystalline Monoclinic BiVO<sub>4</sub> Thin-Film Electrode. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, p. 151-159, 2011.

ZHU, Z., WEI, N., LIU, H., HE, Z. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> Architectures and their in Situ Thermal Convention to NiO. *Advanced Powder Technology*, v. 22, p. 422-426, 2011.