

# RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)  
autor(a), o texto completo desta tese  
será disponibilizado somente a partir  
de 19/10/2021.



UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA



**FABIANA AVOLIO SAYÃO**

**Plataformas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  usadas para depósitos de compostos de níquel e fosforeno aplicados na oxidação fotoeletrocatalítica da Penicilina G, na geração de  $\text{H}_2$  e conversão de  $\text{CO}_2$  em metanol**

**Araraquara-SP  
2020**

**FABIANA AVOLIO SAYÃO**

**Plataformas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  usadas para depósitos de compostos de níquel e fosforeno aplicados na oxidação fotoeletrocatalítica da Penicilina G, na geração de  $\text{H}_2$  e conversão de  $\text{CO}_2$  em metanol**

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Valnice Boldrin

**Araraquara-SP  
2020**

FICHA CATALOGRÁFICA

S274p Sayão, Fabiana Avólio  
Plataformas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  usadas para depósitos de compostos de níquel e fosforeno aplicados na oxidação fotoeletrocatalítica da Penicilina G, na geração de  $\text{H}_2$  e conversão de  $\text{CO}_2$  em metanol / Fabiana Avólio Sayão. – Araraquara/SP : [s.n.], 2020  
122 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Maria Valnice Boldrin

1. Dióxido de titânio. 2. Nanotubos. 3. Fotodegradação. 4. Redução (Química). 5. Penicilina. I. Título.

## CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Plataformas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> usadas para depósitos de compostos de níquel e fosforeno aplicados na oxidação fotoeletrocatalítica de Penicilina G, na geração de H<sub>2</sub> e conversão de CO<sub>2</sub> em metanol"

**AUTORA: FABIANA AVÓLIO SAYÃO**

**ORIENTADORA: MARIA VALNICE BOLDRIN**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> MARIA VALNICE BOLDRIN (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

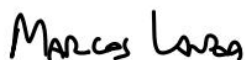


Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> REGINA MASSAKO TAKEUCHI (Participação Virtual)

Faculdade de Ciências Integradas do Pontal / UFU - Ituiutaba

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> CHRISTIANE DE ARRUDA RODRIGUES (Participação Virtual)

Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas / UNIFESP -Diadema



Prof. Dr. MARCOS ROBERTO DE VASCONCELOS LANZA (Participação Virtual)

Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> LUCIANE PIMENTA CRUZ ROMÃO (Participação Virtual)

Departamento de Química / Universidade Federal de Sergipe - UFS - São Cristóvão

Araraquara, 19 de outubro de 2020

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO DA TESE:** "Plataformas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> usadas para depósitos de compostos de níquel e fosforeno aplicados na oxidação fotoeletrocatalítica de Penicilina G, na geração de H<sub>2</sub> e conversão de CO<sub>2</sub> em metanol"

**AUTORA: FABIANA AVÓLIO SAYÃO**

**ORIENTADORA: MARIA VALNICE BOLDRIN**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> MARIA VALNICE BOLDRIN (Participação Virtual)  
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> REGINA MASSAKO TAKEUCHI (Participação Virtual)  
Faculdade de Ciências Integradas do Pontal / UFU - Ituiutaba



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> CHRISTIANE DE ARRUDA RODRIGUES (Participação Virtual)  
Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas / UNIFESP - Diadema

Prof. Dr. MARCOS ROBERTO DE VASCONCELOS LANZA (Participação Virtual)  
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> LUCIANE PIMENTA CRUZ ROMÃO (Participação Virtual)  
Departamento de Química / Universidade Federal de Sergipe - UFS - São Cristóvão

Araraquara, 19 de outubro de 2020

## **DADOS CURRICULARES**

### **DADOS PESSOAIS**

**Nome:** Fabiana Avolio Sayão

**Data de Nascimento:** 23/05/1989

**Naturalidade:** São Paulo-SP

**Nacionalidade:** Brasileira

**Estado civil:** Solteira

**Filiação:** Newton Lara Sayão e Eloise Avolio Sayão

**Citação:** SAYAO, F.A.

### **Endereço Profissional**

Universidade estadual “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP

Instituto de Química – Araraquara

Rua Profº Francisco Degni, 55, Quitandinha – Araraquara, 14800-060, SP- Brasil

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA / TITULAÇÃO**

#### **Doutorado**

Doutorado em Química junto ao Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- UNESP, sob a orientação da Professora Dra. Maria Valnice Boldrin.

Conclusão: Outubro de 2020

Título da tese:

Plataformas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> usadas para depósitos de compostos de níquel e fosforeno aplicados na oxidação fotoeletrocatalítica da Penicilina G, na geração de H<sub>2</sub> e conversão de CO<sub>2</sub> em metanol.

Bolsa concedida: INCT – DATREM (Janeiro de 2020 a Abril de 2020)

## **Mestrado**

Mestrado em Química junto ao Departamento de Química Analítica do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- UNESP, sob a orientação da Professora Dra. Maria Valnice Boldrin.

Conclusão: Janeiro de 2016

Título da tese:

Modificação de eletrodos de carbono vítreo e nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> com aspirinato de cobre (II) para detecção eletroquímica e redução fotoeletrocatalítica de íons nitrito

Bolsa concedida: CNPQ ( Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico)

## **Graduação**

Bacharelado em Química junto ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- UNESP

Monografia realizada junto ao Departamento de Química Analítica, sob a orientação da Professora Dra. Maria Valnice Boldrin e co-orientação Dra. Luciana Nuñez

Conclusão: Julho de 2013

Título do trabalho de conclusão de curso:

Estudo da redução de perclorato e nitrito em eletrodos nanotubulares de Ti/TiO<sub>2</sub>

## **FORMAÇÃO COMPLEMENTAR**

### **Estágio no exterior**

Local: Wake Forest University, Winston-Salem, NC – Estados Unidos

Projeto: “Heterojunção p-n dos semicondutores fosforeno/TiO<sub>2</sub> como fotoanodo para degradação de vinhaça com geração de hidrogênio”, sob a orientação do Profº Dr. Abdou Lachgar do Departamento de Química.

Período: Dezembro de 2018 a Novembro de 2019

Bolsa concedida: PDSE - número do processo: 88881.188709/2018-01

## **ATUAÇÃO PROFISSIONAL**

01/2017 – 09/2018: Analista química responsável na empresa LIQUITEC Análises, Araraquara-SP

## **PRODUÇÃO BIBLIOGRAFICA**

STÜLP, S.; CARDOSO, J. C.; DE BRITO, J. F.; FLOR, J. B. S.; FREM, R. C. G.; SAYÃO, F. A.; ZANONI, M. V. B. An Artificial Photosynthesis System Based on Ti/TiO<sub>2</sub> Coated with Cu(II) Aspirinate Complex for CO<sub>2</sub> Reduction to Methanol. *Electrocatalysis*, v. 8, p. 279-287, 2017.

SAYÃO, F. A.; DA SILVA FLOR, J. B.; FREM, R. C. G.; STULP, S.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Nitrite Reduction Enhancement on Semiconducting Electrode Decorated with Copper(II) Aspirinate Complex. *Electrocatalysis*, v. 7, p. 486-494, 2016.

SAYÃO, F. A.; NUNES, L.; ZANONI, M. V. B. Efficient photoelectrochemical reduction of nitrite to ammonium and nitrogen containing gaseous species using Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubes electrodes. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 7, p. 1153-1160, 2014.

## **TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS**

SAYAO, F.A.; BOLDRIN, M.V.B.; Degradação fotoeletrocatalítica do antibiótico Penicilina G utilizando eletrodo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> modificado com nanopartículas de NiS”, III Workshop INCT DATREM, de 05 a 06 de março de 2020 em Araraquara-SP, Brasil. (Poster)

SAYAO, F.A.; BOLDRIN, M.V.B.; TiO<sub>2</sub> nanotubes electrode decorated with NiS nanoparticles applied as a photoanode for photoelectrocatalytic degradation of penicillin G, 2019 Southeastern Regional Meeting, de 20 a 23 de outubro de 2019 em Savannah-GA, Estados Unidos da América. (Poster)

SAYÃO, F.A.; CARDOSO, J.C.; ZANONI, M.V.B.; Redução fotoeletrocatalítica de íon nitrito sob eletrodos de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> modificado com complexo Aspirinato de Cobre (II), 38<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Águas de Lindóia – SP, Brasil – 2015

SAYÃO, F.A.; NUNES, L; ZANONI, M.V.B.; Redução de nitrito em meio aquoso sobre eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>, 29<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Campos de Jordão – SP , Brasil – 2013

*Aos meus pais, Newton e Eloise,  
que sempre me apoiaram*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha família, meus pais Newton e Eloise, minhas irmãs Camilla e Gabriela e minha avó Dona Dirce, por me incentivar, apoiar e serem meu porto seguro.

À minha orientadora, Maria Valnice Boldrin, por ser uma pessoa tão nobre, pelos todos os seus ensinamentos, incentivos, oportunidades e pela paciência durante minha orientação.

Agradeço ao meu orientador do exterior, Abdou Lachgar, seus colegas, Scott Geyer, Cinthia Day, Marcos Write e todos os alunos que me receberam muito bem e ajudaram no desenvolvimento da minha pesquisa na Wake Forest University.

Agradeço aos professores Nelson Stradiotto, Hideko Yamanaka e Pilar Taboada, por contribuírem para o meu aprendizado cotidiano e principalmente nas reuniões de grupo.

Agradeço as pessoas do grupo de Eletroanalítica (GEAr) pela convivência, conversas, discussões e risadas.

Agradeço aos meus amigos que fez meus dias no laboratório mais prazerosos, Alysson, Lucas, Caio, Rafa Pupim, João Angelo, Lilian, Kallyni, Bia e Rafa Fonseca.

Agradeço à minha segunda família, Xurupitas, por me ajudar indiretamente e diretamente a desenvolver a minha pesquisa.

Agradeço as minhas amigas irmãs, Julia Picolé e Barbara, pela amizade sincera em todos os momentos.

Agradeço ao Sean, por todo apoio, carinho, paciência, por acreditar em mim e por sempre me incentivar a ser uma pessoa melhor.

Agradeço aos meus amigos durante o intercambio, Sonia, Sonali, Beatriz e Ashlyn, pela amizade, carinho e por tornar minha vida mais fácil quando estava longe de casa.

Agradeço aos funcionários do IQ-UNESP de Araraquara pelo bom humor e disposição em ajudar.

A CAPES, FAPESP E CNPq pelo incentivo financeiro.

"When this adventure ends your next one will begin"  
Gorge Ezra – Blind man in Amsterdam  
(2014)

“ Eu tentei 99 vezes e falhei, mas  
na centésima tentativa eu  
consegui, nunca desista de seus  
objetivos mesmo que esses  
pareçam impossíveis, a próxima  
tentativa pode ser a vitoriosa.”

Albert Einstein

## RESUMO

A técnica de fotoeletrocatalise é largamente aplicada na área ambiental, seja para remoção de poluentes em águas, ou na produção de energia limpa. Os eletrodos de  $\text{TiO}_2$  tem sido largamente empregados na fotoeletrocatalise, no entanto a sua heterojunção com outros semicondutores possibilita o melhor desempenho, ampliando a absorção na região visível. No presente trabalho foi estudado as modificações da superfície de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com compostos de níquel e fosforeno para avaliar a fotoatividade no processo de oxidação e de redução, respectivamente. No caso específico da oxidação, os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  foram modificados com  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{NiS}$  e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, reflectância difusa e avaliou o comportamento eletroquímico, no qual a melhor resposta fotoeletrocatalítica apresentada foi com o  $\text{NiS}$ . O eletrodo  $\text{Ti/TiO}_2/\text{NiS}$ , quando irradiado com luz UV-vis, apresentou melhor absorção na região do visível, menor valor de energia de *band gap* (2,91 eV) e maior densidade de fotocorrente ( $5,39 \text{ mA cm}^{-2}$ ). A heterojunção n-p formada pelos semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{NiS}$  favorece a diminuição da energia de *band gap* e a dispersão das cargas fotogeradas ( $e^-/h^+$ ), diminuindo o processo de recombinação. Tendo em vista que antibiótico Penicilina G é considerado um poluente emergente por não possuir monitoramento e os tratamentos de efluentes tradicionais não são adequados para sua remediação. Dessa forma, foi investigado o emprego da fotoeletrocatalise utilizando o eletrodo  $\text{Ti/TiO}_2/\text{NiS}$ , no qual resultou na remoção de 93 % de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  Penicilina G e 59 % de carbono orgânico total (COT), em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (pH 7) aplicando potencial externo de +1,0 V (vs  $\text{Ag|AgCl}$ ) sob irradiação solar. No eletrodo  $\text{Ti/TiO}_2$  modificado com algumas monocamadas de fosforeno foi avaliado o seu emprego na quebra da água (*water splitting*) para geração de  $\text{H}_2$  e na reciclagem de  $\text{CO}_2$  em produtos de maior valor agregado. O eletrodo  $\text{Ti/TiO}_2$  foi coberto com um fino filme de polidopamina, que atua como agente ancorante para as monocamadas de fosforeno. O eletrodo  $\text{Ti/TiO}_2/\text{PDA}/\text{fosforeno}$  foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, difração de raio X, reflectância difusa e comportamento eletroquímico. A modificação sobre o eletrodo  $\text{Ti/TiO}_2$  com o filme de polidopamina e fosforeno, melhora a absorção na região do visível e permite a geração de  $\text{H}_2$  em potenciais menos negativos em relação ao eletrodo  $\text{Ti/TiO}_2$  puro. Sob a incidência de luz visível, a *water splitting* fotoeletrocatalítica sobre o eletrodo  $\text{Ti/TiO}_2/\text{PDA}/\text{fosforeno}$  atingiu a geração de  $2,01 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ , em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$  (pH 6) sob potencial aplicado de -0,2 V (vs  $\text{Ag|AgCl}$ ) durante 1 hora de experimento. Para a redução de  $\text{CO}_2$ , a melhor condição para a sua conversão em metanol foi em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (pH 7) com potencial externo aplicado de -0,8 V (vs  $\text{Ag|AgCl}$ ) sob irradiação solar simulada, alcançando a formação de  $238,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de metanol, sem a geração de  $\text{H}_2$ . Dentro desse contexto, a formação de heterojunção com eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$  tanto com  $\text{NiS}$  e quanto com o fosforeno permitem um melhor desempenho fotocatalítico sob irradiação visível, ampliando a eficiência do processo fotoeletrocatalítico na remoção de poluentes e geração de energia limpa.

**Palavras-chaves:** Fotoeletrocatalise. Nanotubos  $\text{TiO}_2$ . Fosforeno. Compostos de Níquel. Degradação Penicilina G. Geração de  $\text{H}_2$ . Redução de  $\text{CO}_2$ .

## ABSTRACT

The photoelectrocatalysis technique is widely applied in the environment, removing pollutants in water, and producing clean energy. TiO<sub>2</sub> electrodes have been extensively used on photoelectrocatalysis, however their heterojunction with other semiconductors can improve performance increasing absorption on visible light. In the present work, the surface modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes with nickel compounds and phosphorene was studied in order to evaluate photoactivity in oxidation and reduction, respectively. In the case of oxidation, TiO<sub>2</sub> nanotubes were modified with Ni<sup>0</sup>, NiO, and NiS. They were characterized by scanning electronic microscopy, reflectance diffuse, and electrochemistry. The best performance was Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS electrode that demonstrated better absorption on visible light, lower value of band gap energy (2.91 eV), and higher current density (5.39 mA cm<sup>-2</sup>) when irradiated with UV-vis light. The heterojunction n-p formed by semiconductors TiO<sub>2</sub> and NiS favors the reduction of band gap energy and the dispersion of photogenerated charges (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), decreasing the recombination processes. Inside that antibiotic Penicillin G is considered emergent pollutants because it doesn't have any monitoring and traditional effluent treatments are not suitable for its remediation. It was investigated the use of photoelectrocatalysis utilizing Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS electrodes for Penicillin G degradation. Resulting in the removal of 93 % of 10 mg L<sup>-1</sup> Penicillin G, and 59 % of total organic carbon. In the conditions of 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7) applying potential of +1.0 V (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl) under solar irradiation. On the other hand, Ti/TiO<sub>2</sub> electrode modified with some layers of phosphorene had its use evaluated on water splitting, for H<sub>2</sub> generation, and CO<sub>2</sub> recycling to products with higher value added. First, Ti/TiO<sub>2</sub> electrode was covered with thin poly dopamine film, as an adherent agent for phosphorene layers. The Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/phosphorene electrode was characterized by scanning electronic microscopy, X ray diffraction, reflectance diffuse, and electrochemistry. The modification over the Ti/TiO<sub>2</sub> electrode with poly dopamine film and phosphorene increases absorption on visible light and allows generation of H<sub>2</sub> in a lower negative potential compared to pure Ti/TiO<sub>2</sub> electrode. Under visible light, photoelectrocatalytic water splitting over Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/phosphorene reached generation of 2.0 μmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>, in 0.1 NaCl (pH 6) under applied potential of -0.2 V (vs Ag|AgCl 4 mol L<sup>-1</sup> KCl) during 1 hour of experiment. For CO<sub>2</sub> reduction, the best condition for CO<sub>2</sub> conversion on methanol was in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7) applying potential of -0.8 V (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup>) under solar irradiation. In this condition, it was formed 238,1 μmol L<sup>-1</sup> methanol, without H<sub>2</sub> generation. Within this context, heterojunction formation between TiO<sub>2</sub> with both NiS and phosphorene allowed better photocatalytic performance under visible light, increasing the photoelectrocatalytic process efficiency on the pollutant removal and generation of clean energy.

**Keywords:** Photoelectrocatalysis. TiO<sub>2</sub> nanotubes. Phosphorene. Nickel compounds. Penicillin G degradation. Generation of H<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> reduction.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1:** Representação esquemática das bandas de energia dos materiais isolantes (a), condutores (b) e semicondutores (c). \_\_\_\_\_ **24**

**Figura 2:** Representação esquemática das bandas de energia dos semicondutores do tipo n (a) tipo p (b). \_\_\_\_\_ **25**

**Figura 3:** Posição das bandas de valência e condução dos semicondutores selecionados, em pH 0 e à nível de eletrodo normal de hidrogênio (NHE) em eV. \_\_\_\_\_ **26**

**Figura 4:** Esquema representativo do mecanismo da fotocatálise, utilizando um semicondutor tipo n. \_\_\_\_\_ **27**

**Figura 5:** Esquema das bandas energéticas dos semicondutores do tipo n (a - c) e tipo p (d - f), antes (a, d) e depois (b, e) do equilíbrio eletroquímico e sobre aplicação de irradiação (c, f). \_\_\_\_\_ **29**

**Figura 6:** Voltamograma de varredura linear para um típico fotoeletrodo de semicondutor do tipo n sob irradiação de uma luz e no escuro e representações esquemáticas das bandas energéticas do fotoeletrodo quando  $E > E_{fb}$  (Região I),  $E \approx E_{fb}$  (Região II) e  $E < E_{fb}$  (Região III). \_\_\_\_\_ **30**

**Figura 7:** Representação esquemática da separação de carga fotogeradas da heterojunção do Tipo I (a), heterojunção Tipo II (b), heterojunção n-p (c), junção com esquema Z direta (d) e junção de Schottky (e). \_\_\_\_\_ **34**

**Figura 8:** Esquema de reator fotoeletroquímico de inox com um compartimemeto, utilizado para as medidas de fotoatividade dos eletrodos e degradação dos antibióticos, sendo: (A) janela de quartzo, (B) eletrodo de trabalho, (C) eletrodo de referência e (D) contra-eletrodo. \_\_\_\_\_ **44**

**Figura 9:** Imagem de microscopia de varredura eletrônica obtidas para os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> (a), Ti/TiO<sub>2</sub>/Ni<sup>0</sup> (c), Ti/TiO<sub>2</sub>/NiO (c) e Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS (d). \_\_\_\_\_ **47**

**Figura 10:** Espectro de dispersão de energia por raios-X dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub>/NiO (a), Ti/TiO<sub>2</sub>/NiO (b) e Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS (c). \_\_\_\_\_ **47**

**Figura 11:** Difratoograma de raio-X do eletrodos Ti/TiO<sub>2</sub> (a), Ti/TiO<sub>2</sub>/Ni<sup>0</sup> (b), Ti/TiO<sub>2</sub>/NiO e Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS. \_\_\_\_\_ **48**

**Figura 12:** Espectros de absorbância normalizadas obtidos para os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> (a), Ti/TiO<sub>2</sub>/NiO (b), Ti/TiO<sub>2</sub>/NiO (c) e Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS (d). \_\_\_\_\_ **49**

**Figura 13:** Curva de Tauc, a partir da reflectância difusa utilizando o modelo de Kubelka-Munk, para os eletrodos Ti/TiO<sub>2</sub>, Ti/TiO<sub>2</sub>/NiO, Ti/TiO<sub>2</sub>/NiO, Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS. A inserção mostra a tendência da energia de band gap. \_\_\_\_\_ **51**

**Figura 14:** Voltamograma de varredura linear de eletrodos Ti/TiO<sub>2</sub> (a), Ti/TiO<sub>2</sub>/Ni<sup>0</sup> (b), Ti/TiO<sub>2</sub>/NiO (c) e Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS (d) em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> varrendo entre os potenciais de -0,5 a +1,5 V vs Ag/AgCl (3 mol L<sup>-1</sup> KCl) com velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>, sob irradiação UV-vis e no escuro (e). \_\_\_\_\_ **52**

**Figura 15:** Esquema proposto do mecanismo da fotogeração de cargas para a heterojunção n-p do eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS. \_\_\_\_\_ **55**

**Figura 16:** Estrutura química do antibiótico Penicilina G (a). Cromatograma obtido para 10 mg L<sup>-1</sup> de Penicilina G em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e pH 7 (a). Curva de calibração por CLAE-EM para antibiótico Penicilina G (c) \_\_\_\_\_ **57**

**Figura 17:** Estudo do pH inicial da solução eletrolítica aplicada na degradação fotoeletrocatalítica de 10 mg L<sup>-1</sup> Penicilina G, em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com a variação do pH em 5 (a), 6 (b) e 7 (c), sobre eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS aplicando potencial de +0,5 V (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis. \_\_\_\_\_ **58**

**Figura 18:** Estudo do potencial aplicado na degradação fotoeletrocatalítica de 10 mg L<sup>-1</sup> Penicilina G, em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e pH 7, sobre eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS variando o potencial aplicado em +0,1 (a), +0,3 (b), +0,5 (c) e + 1,0 V (d) (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis. \_\_\_\_\_ **60**

**Figura 19:** Comparação dos tipos de irradiação na degradação fotoeletrocatalítica de 10 mg L<sup>-1</sup> Penicilina G, em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e pH 7, sobre eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS aplicando potencial em + 1,0 V (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis (a) e simulação solar (b). \_\_\_\_\_ **61**

**Figura 20:** Comparação entre os eletrodos Ti/TiO<sub>2</sub> (a) e Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS (b) na degradação fotoeletrocatalítica de 10 mg L<sup>-1</sup> Penicilina G, em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e pH 7, aplicando potencial em + 1,0 V (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis. \_\_\_\_\_ **62**

**Figura 21:** Comparação entre as técnicas de fotólise (F), fotocátalise (FC) e fotoeletrocátalise (FEC) na degradação de 10 mg L<sup>-1</sup> Penicilina G em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e pH 7, sob irradiação UV-vis. Para a FC e FEC foi empregado o eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS como semicondutor, e o potencial aplicado de +1,0 (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl) para a FEC. \_\_\_\_\_ **64**

**Figura 22:** Rota da degradação fotoeletrocatalítica do antibiótico Penicilina G. \_\_\_\_\_ **65**

**Figura 23:** Vista das laterais das conformações de (a) cadeira e (b) zig-zag; (c) vista superior da estrutura do fosforeno. \_\_\_\_\_ **71**

**Figura 24:** Esquema de reator fotoeletroquímico de teflon de um compartimento, utilizado para as medidas de fotoatividade dos eletrodos e geração de hidrogênio, sendo: (I) vista interna e (II) vista externa do reator, onde (a) eletrodo de trabalho, (b) eletrodo de referência e (c) contra eletrodo, (d) janela de quartzo e (e) coletor de gás. \_\_\_\_\_ **75**

**Figura 25:** Esquema de reator fotoeletroquímico de inox com um compartimento, utilizado para as medidas de fotoatividade dos eletrodos e degradação do antibiótico Penicilina G, sendo: (A) janela de quartzo, (B) eletrodo de trabalho, (C) eletrodo de referência e (D) contra eletrodo. \_\_\_\_\_ **76**

**Figura 26:** Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> (a), Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA (b), Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno (c e d). \_\_\_\_\_ **78**

**Figura 27:** Espectroscopia por dispersão de energia por raios-X (a) e mapeamento do elemento fósforo (b) sobre eletrodo de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno. \_\_\_\_\_ **79**

**Figura 28:** Difratoograma de raios-X do fosforeno e dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> e Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno. \_\_\_\_\_ **80**

**Figura 29:** Espectros de absorção UV-vis normalizados obtidos para os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> (a), Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA (b) e Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno (c). \_\_\_\_\_ **80**

**Figura 30:** Curva de Tauc, a partir da reflectância difusa utilizando o modelo de Kubelka-Munk, para os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> (a), Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA (b) e Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno (c). A inserção mostra a tendência da energia de band gap. \_\_\_\_\_ **81**

**Figura 31:** Voltamograma de varredura linear realizadas com o eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno no escuro (a) e sob irradiação de luz UV-vis (b), em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl (pH 6) aplicando uma varredura de potencial entre +0,2 a 1,3 V (vs Ag|AgCl) com velocidade de 10 mV s<sup>-1</sup>. Comparando com o eletrodo de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> na ausência (c) e presença de irradiação UV-vis (d), sob as mesmas condições. \_\_\_\_\_ **82**

**Figura 32:** Gráfico de Nyquist em par redox de 5,0 mol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>-3/-4</sup>. para Ti/TiO<sub>2</sub> (a), Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA (b) e Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno (c). \_\_\_\_\_ **84**

**Figura 33:** Gráficos de Mott-Schottky para Ti/TiO<sub>2</sub> (a) Ti/PDA/fosforeno (b), utilizando a solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito \_\_\_\_\_ **85**

**Figura 34:** Esquema de diagrama de alinhamento das bandas energéticas dos semicondutores TiO<sub>2</sub> (tipo n) e fosforeno (tipo p). \_\_\_\_\_ **86**

**Figura 35:** Cromatograma de CG-DCT do produto de 60 minutos de fotoeletrolise da água (water splitting) sobre eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno em 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl e pH 6, sob irradiação UV e aplicando potencial de - 0,2 V vs Ag/AgCl. \_\_\_\_\_ **87**

**Figura 36:** Estudo do potencial aplicado sobre o eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno para geração de H<sub>2</sub> via fotoeletrocatalise em 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl (pH 6), aplicando potencial de -0,2, -0,4 e -0,6 V (vs Ag|AgCl 4 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis. \_\_\_\_\_ **89**

**Figura 37:** Estudo do pH da solução inicial para geração de H<sub>2</sub> via fotoeletrocatalise em 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl variando o pH em 2, 4 e 6 e aplicando potencial de -0,2 V (vs Ag|AgCl 4 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis. \_\_\_\_\_ **90**

**Figura 38:** Comparação do tipo de irradiação incidente sobre o eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno para geração de H<sub>2</sub> via fotoeletrocatalise em 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl (pH 6), aplicando potencial de -0,2 V (vs Ag|AgCl 4 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis e visível. \_\_\_\_ **91**

**Figura 39:** Comparação entre os eletrodos Ti/TiO<sub>2</sub> e Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno para geração de H<sub>2</sub> via fotoeletrocatalise em 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl (pH 6), aplicando potencial de -0,2 V (vs. Ag|AgCl 4 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis. \_\_\_\_\_ **92**

**Figura 40:** Comparação entre as técnicas de fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise na geração de H<sub>2</sub> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl (pH 6) e sob irradiação UV-vis. \_\_\_\_\_ **93**

**Figura 41:** Voltamograma de varredura linear para o eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno no escuro (a) e sob irradiação UV/Vis (b) com CO<sub>2</sub> dissolvido (c) na solução eletrolítica 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, varrendo entre os potenciais de + 0,2 e - 1,3 V vs Ag|AgCl ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ). \_\_\_\_ **94**

**Figura 42:** Curvas de calibração por CG-TDC para H<sub>2</sub> (I) e por CG-FID para CH<sub>3</sub>OH (II). \_\_\_\_ **95**

**Figura 43:** Produtos gerados pela redução fotoeletrocatalítica de CO<sub>2</sub> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 6) saturada com CO<sub>2</sub> dissolvido, sobre eletrodo TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno aplicando o potencial de -0,6 V (vs Ag|AgCl) e sob irradiação UV-vis. \_\_\_\_\_ **96**

**Figura 44:** Efeito do potencial sobre os produtos gerados pela redução fotoeletrocatalítica de CO<sub>2</sub> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 6) saturada com CO<sub>2</sub> dissolvido, sobre eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno aplicando o potencial de 0,0 V, -0,2 V, -0,4 V, -0,6 V, -0,8 V e -1,0 V (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis \_\_\_\_\_ **97**

**Figura 45:** Efeito do pH da solução eletrolítica inicial sobre os produtos gerados pela redução fotoeletrocatalítica de CO<sub>2</sub> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada com CO<sub>2</sub> dissolvido, variando o pH em 2, 4, 6 e 7, sobre eletrodo TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno aplicando o potencial de -0,8 V (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis. \_\_\_\_\_ **98**

**Figura 46:** Comparação do tipo da irradiação incidida ao sistema fotoeletrocatalítico sobre os produtos gerados pela redução fotoeletrocatalítica de CO<sub>2</sub> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7) saturada com CO<sub>2</sub> dissolvido, sobre eletrodo TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno aplicando o potencial de -0,8 V (vs. Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl) e sob irradiação UV-vis e solar simulada. \_\_\_\_\_ **100**

**Figura 47:** Produtos gerados pela redução de CO<sub>2</sub> por fotoeletrocatalise empregando os eletrodos Ti/TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7) saturada com CO<sub>2</sub> dissolvido, sob irradiação UV-vis e aplicando o potencial de -0,8 V (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl). \_\_\_\_\_ **101**

**Figura 48:** Produtos gerados pela redução de CO<sub>2</sub> por fotoeletrocatalise e por fotocatalise, em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7), sobre eletrodo TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno sob irradiação UV-vis e aplicando o potencial de -0,8 V (vs Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl). \_\_\_\_\_ **102**

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Valores de potencial de flat band estimados pelos cálculos do método de Butler para os eletrodos estudados. \_\_\_\_\_ **53**

**Tabela 2:** Resultados obtidos no estudo de pH inicial da solução eletrolítica na degradação de 10 mg L<sup>-1</sup> antibiótico Penicilina G, na remoção do COT e sua constante de velocidade (pseudo primeira ordem) da degradação calculada, após 60 minutos de experimento. \_\_\_\_\_ **58**

**Tabela 3:** Resultados obtidos no estudo de potencial aplicado na degradação de 10 mg L<sup>-1</sup> antibiótico Penicilina G, na remoção do COT e sua constante de velocidade (pseudo primeira ordem) da degradação calculada, após 60 minutos de experimento. \_\_\_\_\_ **60**

**Tabela 4:** Resultados obtidos na comparação dos tipos de irradiação na degradação de 10 mg L<sup>-1</sup> antibiótico Penicilina G, na remoção do COT e sua constante de velocidade da degradação (pseudo primeira ordem) calculada, em 30 e 60 minutos de experimento. \_\_\_\_\_ **61**

**Tabela 5:** Resultados obtidos na comparação dos tipos de irradiação na degradação de 10 mg L<sup>-1</sup> antibiótico Penicilina G, na remoção do COT e sua constante de velocidade da degradação (pseudo primeira ordem) calculada, em 60 minutos de experimento. \_\_\_\_\_ **63**

**Tabela 6:** Resultados obtidos na comparação das técnicas na degradação de 10 mg L<sup>-1</sup> antibiótico Penicilina G, na remoção do COT e sua constante de velocidade da degradação (pseudo primeira ordem) calculada, em 60 minutos de experimento. \_\_\_\_\_ **64**

## LISTA DE ABREVIACÃO

FEC – Fotoeletrocatalise  
FC – Fotocatalise  
F – Fotólise  
SC – Semicondutor  
 $E_{bg}$  – Energia de Band Gap  
 $E_f$  – Nível de Fermi  
BV – Banda de Valência  
BC – Banda de condução  
 $e^-$  – Elétron  
 $h^+$  – Buraco  
•OH – Radical Hidroxila  
ads – Adsorvido  
 $E_{fb}$  – Energia de flat band  
E – Potencial  
g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> –  
DAS® –  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
DRX – Difração de raios X  
CLAE-EM – Cromatografia Líquida de alta resolução acoplada ao espectro de massas  
CG – Cromatografia Gasosa  
TCD – Detector de Condutividade Térmica  
FID – Detector de Ionização de Chamas  
ACN – Acetonitrila  
COT – Carbono orgânico total  
CI – Carbono Inorgânico  
CT – Carbono Total  
RTC – Resistência de Transferência de Carga  
EDX – Espectroscopia por Dispersão de raios X  
R – Reflectância Difusa  
 $\alpha$  – Coeficientes de absorção  
KM – Kubelka-Munk  
LOD – Limite de Detecção  
LOQ – Limite de Quantificação  
 $R^2$  – Coeficiente de determinação  
k – Constante de Velocidade

## SUMÁRIO

|                                                                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 Introdução</b>                                                                                                                            | <b>24</b> |
| <b>1.1 Fundamentos da fotocatalise</b>                                                                                                         | <b>24</b> |
| <b>1.2 Fotoeletrocatalise.</b>                                                                                                                 | <b>28</b> |
| <b>1.3 Eletrodos de nanotubos de TiO<sub>2</sub></b>                                                                                           | <b>31</b> |
| <b>1.4 Heterojunção</b>                                                                                                                        | <b>32</b> |
| 1.4.1 Heterojunção do Tipo I                                                                                                                   | 33        |
| 1.4.2 Heterojunção do Tipo II                                                                                                                  | 33        |
| 1.4.3 Heterojunção n-p                                                                                                                         | 35        |
| 1.4.4 Junção com esquema Z direto                                                                                                              | 35        |
| 1.4.5 Junção de Schottky                                                                                                                       | 36        |
| <b>2 Objetivo</b>                                                                                                                              | <b>37</b> |
| <b>3 Capítulo I</b>                                                                                                                            | <b>38</b> |
| <b>3.1 Introdução</b>                                                                                                                          | <b>38</b> |
| 3.1.1 Penicilina G                                                                                                                             | 38        |
| 3.1.2 Oxidação fotoeletrocatalítica de compostos orgânicos                                                                                     | 39        |
| 3.1.2 Compostos de níquel em processos fotoeletrocatalíticos                                                                                   | 40        |
| <b>3.2 Objetivo</b>                                                                                                                            | <b>41</b> |
| <b>3.3 Procedimento experimental</b>                                                                                                           | <b>42</b> |
| 3.3.1 Preparação dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO <sub>2</sub>                                                                             | 42        |
| 3.3.1.1 Decoração dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO <sub>2</sub> com nanopartículas de Ni <sup>0</sup> (TiO <sub>2</sub> /Ni <sup>0</sup> ) | 42        |
| 3.3.1.2 Decoração dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO <sub>2</sub> com nanopartículas de NiO (TiO <sub>2</sub> /NiO)                          | 43        |
| 3.3.1.3 Decoração dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO <sub>2</sub> com nanopartículas de NiS (TiO <sub>2</sub> -NiS)                          | 43        |
| 3.3.2 Caracterização dos eletrodos                                                                                                             | 43        |
| 3.3.3 Degradação fotoeletrocatalítica do antibiótico Penicilina G                                                                              | 44        |
| 3.3.3.1 Monitoramento da degradação da Penicilina G                                                                                            | 45        |

|                                                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.4 Resultados e discussão</b>                                                                               | <b>46</b> |
| 3.4.1 Caracterização                                                                                            | 46        |
| 3.4.1.1 Morfologia                                                                                              | 46        |
| 3.4.1.2 Reflectância Difusa dos eletrodos Ti/TiO <sub>2</sub> modificados com Ni <sup>0</sup> , NiO e NiS       | 49        |
| 3.4.1.3 Comportamento fotoeletroquímico                                                                         | 52        |
| 3.4.1.4 Mecanismo da geração de cargas fotogeradas sobre o eletrodo Ti/TiO <sub>2</sub> /NiS                    | 54        |
| 3.4.2 Degradação do antibiótico Penicilina G por fotoeletrocatalise                                             | 55        |
| 3.4.2.1 Monitoramento da degradação de Penicilina G                                                             | 55        |
| 3.4.2.2 Estudo do efeito do pH                                                                                  | 56        |
| 3.4.2.3 Estudo da influência do potencial                                                                       | 59        |
| 3.4.2.4 Comparação dos tipos de irradiação                                                                      | 60        |
| 3.4.2.5 Comparação entre os eletrodos Ti/TiO <sub>2</sub> e Ti/TiO <sub>2</sub> /NiS                            | 62        |
| 3.4.2.6 Comparação entre fotoeletrocatalise, fotocatalise e fotólise                                            | 63        |
| 3.4.2.7 Rota de degradação fotoeletrocatalítica do antibiótico Penicilina G                                     | 65        |
| <b>3.5 Considerações parcial</b>                                                                                | <b>66</b> |
| <b>4 Capítulo II</b>                                                                                            | <b>67</b> |
| <b>4.1 Introdução</b>                                                                                           | <b>67</b> |
| 4.1.1 Geração de H <sub>2</sub> por fotoeletrocatalise                                                          | 67        |
| 4.1.2 Redução fotoeletrocatalítica de CO <sub>2</sub>                                                           | 68        |
| 4.1.3 Fosforeno                                                                                                 | 70        |
| <b>4.2 Objetivo</b>                                                                                             | <b>72</b> |
| <b>4.3 Procedimento experimental</b>                                                                            | <b>72</b> |
| 4.3.1 Fosforeno                                                                                                 | 72        |
| 4.3.2 Preparação do eletrodo de nanotubos Ti/TiO <sub>2</sub> modificado com monocamadas de fosforeno           | 73        |
| 4.3.3 Caracterização do eletrodo Ti/TiO <sub>2</sub> /PDA/fosforeno                                             | 73        |
| 4.3.4 Geração de H <sub>2</sub> por fotoeletrocatalise empregando o eletrodo Ti/TiO <sub>2</sub> /PDA/fosforeno | 74        |
| 4.3.4.1 Monitoramento da geração de H <sub>2</sub>                                                              | 75        |

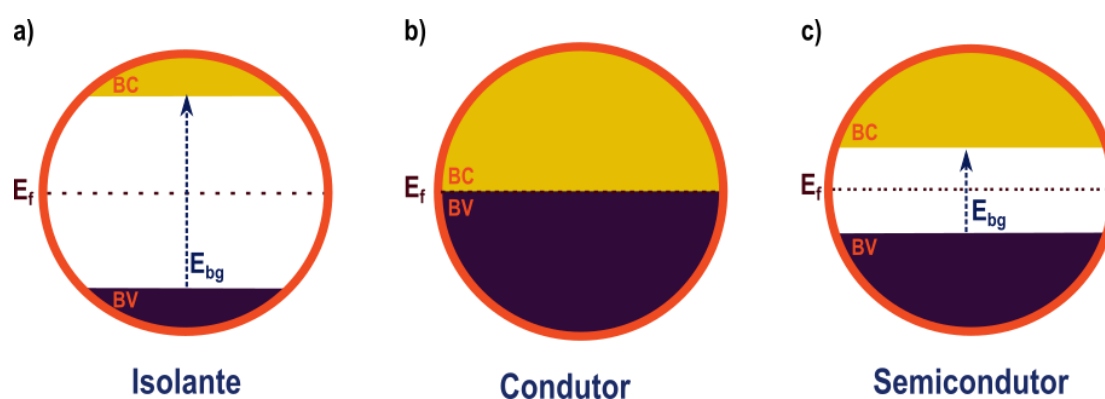
|                                                                                                                                                 |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.5 Redução fotoeletrocatalítica de CO <sub>2</sub>                                                                                           | 75         |
| 4.3.5.1 Monitoramento dos produtos gerados na redução fotoeletrocatalítica de CO <sub>2</sub>                                                   | 76         |
| <b>4.4 Resultados e discussão</b>                                                                                                               | <b>77</b>  |
| 4.4.1 Caracterização do eletrodo Ti/TiO <sub>2</sub> /PDA/fosforeno                                                                             | 77         |
| 4.4.1.1 Morfologia                                                                                                                              | 77         |
| 4.4.1.2 Fotoatividade do eletrodo de Ti/TiO <sub>2</sub> /PDA/Fosforeno                                                                         | 80         |
| 4.4.1.3 Comportamento fotoeletroquímico                                                                                                         | 82         |
| 4.4.2 Geração de H <sub>2</sub> via water splitting pela técnica de fotoeletrocatalise com o uso do eletrodo Ti/TiO <sub>2</sub> /PDA/fosforeno | 87         |
| 4.4.2.1 Efeito do potencial                                                                                                                     | 88         |
| 4.4.2.2 Efeito do pH                                                                                                                            | 89         |
| 4.4.2.3 Comparação do tipo de irradiação                                                                                                        | 90         |
| 4.4.2.4 Comparação entre os eletrodos Ti/TiO <sub>2</sub> e Ti/TiO <sub>2</sub> /PDA/fosforeno                                                  | 91         |
| 4.4.2.5 Comparação entre as técnicas                                                                                                            | 92         |
| 4.4.3 Redução fotoeletrocatalítica de CO <sub>2</sub> sobre o eletrodo Ti/TiO <sub>2</sub> /PDA/fosforeno                                       | 94         |
| 4.4.3.1 Monitoramento dos produtos gerados pela redução fotocatalítica do CO <sub>2</sub>                                                       | 95         |
| 4.4.3.2 Influência do potencial aplicado                                                                                                        | 96         |
| 4.4.3.3 Efeito do pH da solução eletrolítica inicial                                                                                            | 97         |
| 4.4.3.4 Efeito da irradiação                                                                                                                    | 99         |
| 4.4.3.5 Comparação entre os eletrodos Ti/TiO <sub>2</sub> e Ti/TiO <sub>2</sub> /PDA/fosforeno                                                  | 100        |
| 4.4.3.6 Comparação entre as técnicas                                                                                                            | 101        |
| <b>4.5 Considerações parcial</b>                                                                                                                | <b>102</b> |
| <b>5 Conclusão</b>                                                                                                                              | <b>104</b> |
| <b>6 Referências</b>                                                                                                                            | <b>105</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A fotoeletrocatalise (FEC) é uma técnica que tem demonstrado eficácia em tratamentos de efluentes e na geração de energia limpa (BESSEGATO *et al.*, 2015). A técnica combina o uso da irradiação sobre um semicondutor (fotocatálise heterogênea) responsável pela geração de cargas ( $h^+/e^-$ ) e concomitante aplicação de um potencial externo para melhorar a separação das cargas fotogeradas. Apresenta-se a seguir uma breve introdução sobre os fundamentos da técnica.

### 1.1 Fundamentos da fotocatalise

Em material condutor, os orbitais dos átomos estão tão próximos que sua sobreposição gera regiões quase contínuas de energia, formando a chamada banda de energia do elétron (BARD; STRATMANN, 2007). O semicondutor (SC) no seu estado fundamental a 0 K comporta como isolante, uma vez que os elétrons da camada valência ocupam o nível de energia mais baixo (LUMO - do inglês *Lowest Unccupied Molecular Orbital*), a banda de valência (BV), contudo, o nível mais alto de energia (HOMO – do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*), a banda de condução (BC), fica desocupada. A diferença entre essas bandas é chamada de energia de *band gap* ( $E_{bg}$ ) e o nível de Fermi ( $E_f$ ) pode ser definido como potencial eletroquímico de um elétron em um material (BUENO *et al.*, 2019). Desta maneira, os materiais podem ser classificados como isolantes, condutores e semicondutores (SC), dependendo da sua energia de *band gap*. A Figura 1 esquematiza a classificação.

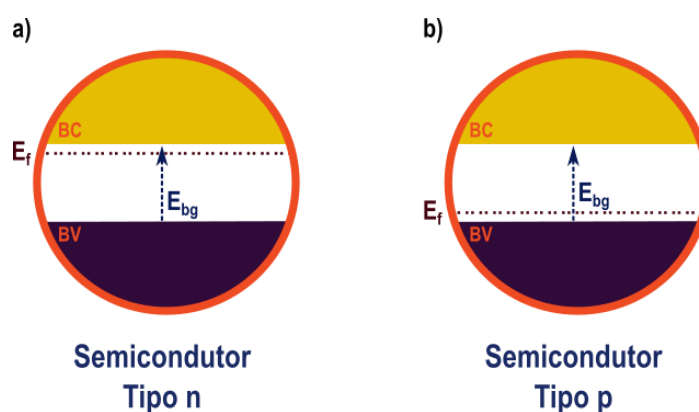


**Figura 1:** Representação esquemática das bandas de energia dos materiais isolantes (a), condutores (b) e semicondutores (c).

**Fonte:** da autora

Os materiais isolantes apresentam como característica a não condução de eletricidade e/ou calor, isso se dá pelo fato de possuírem uma energia de *band gap* muito grande ( $E_{bg} > 4,0$  eV) e, conseqüentemente, dificulta a passagem dos elétrons da BV para a BC. No entanto, os condutores apresentam facilidade para transportar corrente, devido sua BV e BC se sobreporem, permitindo a livre passagem dos elétrons. Os semicondutores são os intermediários entre isolantes e condutores, apresentando um valor de energia de *band gap* menor ( $E_{bg} < 4,0$  eV), no qual necessita de uma pequena energia externa, tal como a incidência de luz, para auxiliar na excitação dos elétrons da BV para a BC. Existem dois tipos de semicondutores (tipo-n e tipo-p) que se diferenciam pela natureza do seu dopante.

Os semicondutores do tipo n são dopados com elementos que dispõe de elétrons a mais na camada de valência ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{ZnO}$ , por exemplo), no qual esses elétrons excedentes são fracamente ligados aos seus átomos podendo ser facilmente excitados para a BC. Nesses materiais, o nível de Fermi encontra-se aproximadamente -0,1 eV em relação à BC, como estado doador (Figura 2-a). Enquanto, os semicondutores do tipo p possuem dopantes com déficit de elétrons ( $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{SiO}_2$ , por exemplo), sendo assim os buracos ( $h^+$ ) são os majoritários na superfície, promovendo o nível de Fermi próximo a BV ( $\approx +0,1$  eV), atuando receptor de elétrons (Figura 2-b) (TAN; ABDI; NG, 2019).

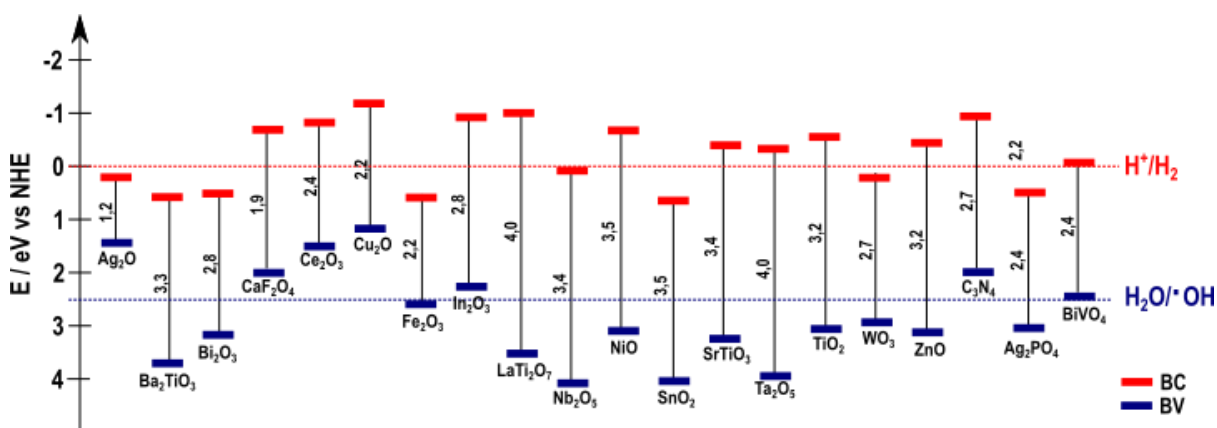


**Figura 2:** Representação esquemática das bandas de energia dos semicondutores do tipo n (a) tipo p (b).

**Fonte:** da autora

Um semicondutor como propriedade de fotocatalisador pode ser definido como um material capaz de acelerar uma reação redox pela incidência de irradiação, sem

se alterar no final da reação. No entanto, para que os semicondutores sejam empregados como fotocatalisadores precisam apresentar certas características, tais como estabilidade fotoquímica, insolubilidade em água, não toxicidade, baixo custo e fotoexcitação (PEDANEKAR; SHAIKH; RAJPURE, 2020). Além disso, as bandas de valência e condução do semiconductor devem ser posicionadas adequadamente entre os potenciais das reações redox desejadas. A Figura 3 mostra a posição das bandas dos semicondutores mais utilizados como fotocatalisadores.



**Figura 3:** Posição das bandas de valência e condução dos semicondutores selecionados, em pH 0 e à nível de eletrodo normal de hidrogênio (NHE) em eV.

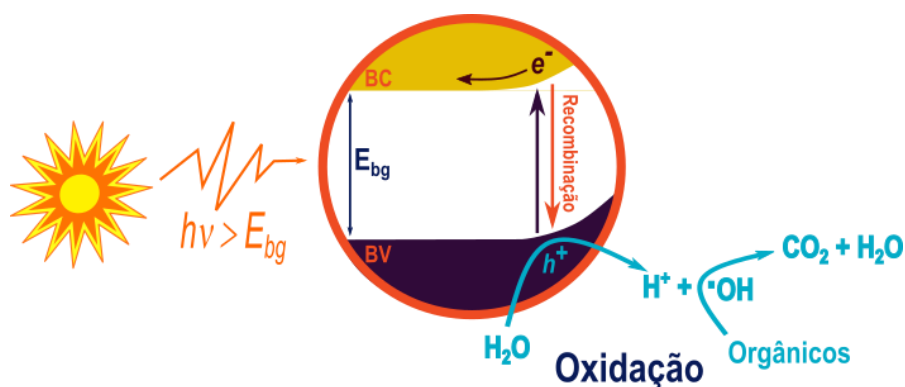
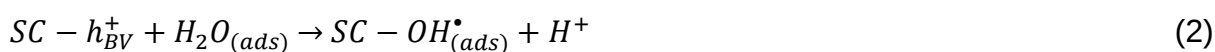
**Fonte:** adaptado de Ullah et al, 2018.

Deste modo, para que o semiconductor seja um bom fotocatalisador para catalisar reações de oxidação, por exemplo, é necessário que a sua BV esteja posicionada abaixo (mais positiva) do potencial redox da reação desejada. Por outro lado, para catalisar as reações de redução a BC deve ser mais alta (mais negativo) do que o potencial da reação em questão. Assim, alguns desses semicondutores possuem o posicionamento apropriado para realizar tanto a reação de oxidação da H<sub>2</sub>O em radical hidroxila ( $\bullet$ OH), quanto reação de redução da H<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub>, o que é essencial para sua aplicação na fotocatalise e fotoeletrocatalise (BESSEGATO *et al.*, 2015; ULLAH *et al.*, 2018).

A técnica de fotocatalise heterogênea é um processo de oxidação avançado (POA), a qual consiste na fotoexcitação de um semiconductor em solução, sua aplicação é largamente utilizada em tratamentos de efluentes devido suas vantagens de ser não tóxica, possuir baixo custo e ter a capacidade de mineralização completa (MENG; ZHANG; LI, 2015). O semiconductor imerso em uma solução tem suas bandas

energéticas alteradas na interface semiconductor/solução e irá ser abordado em detalhes mais adiante.

O mecanismo da fotocatalise sustenta-se no momento em que o semiconductor sofre a incidência de luz com energia maior que a energia de *band gap* do material, ocorre a separação de cargas ( $e^-/h^+$ ), excitando os elétrons ( $e^-$ ) para a BC, formando buracos ( $h^+$ ) na BV (Figura 4). Os buracos são os responsáveis pela oxidação da água em radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que é um agente oxidante muito potente e pode oxidar compostos orgânicos de modo muito efetivo, conforme demonstrado nas Equações de 1 a 3. Por outro lado, os elétrons na banda de condução podem atuar na redução de compostos presentes em solução ou na redução de oxigênio gerando espécies radicalares (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).



**Figura 4:** Esquema representativo do mecanismo da fotocatalise, utilizando um semiconductor tipo n.  
**Fonte:** da autora.

O tempo necessário para que ocorra as reações de oxidação e redução da água é de ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  segundos, entretanto a separação das cargas ( $e^-/h^+$ ) tem um tempo de vida muito curta ( $10^{-15}$  segundos), dessa forma antes que aconteça as reações redox ocorre o processo de recombinação (GUPTA; RAO, 2017). Nesse processo, o elétron fotoexcitado retorna da BC para BV restabelecendo seu estado fundamental. Portanto, a fotoeletrocatalise tem ganhado destaque por conseguir

minimizar o processo de recombinação, através da junção da fotocatalise com aplicação de processos eletroquímicos (LIANOS, 2017; QI *et al.*, 2016).

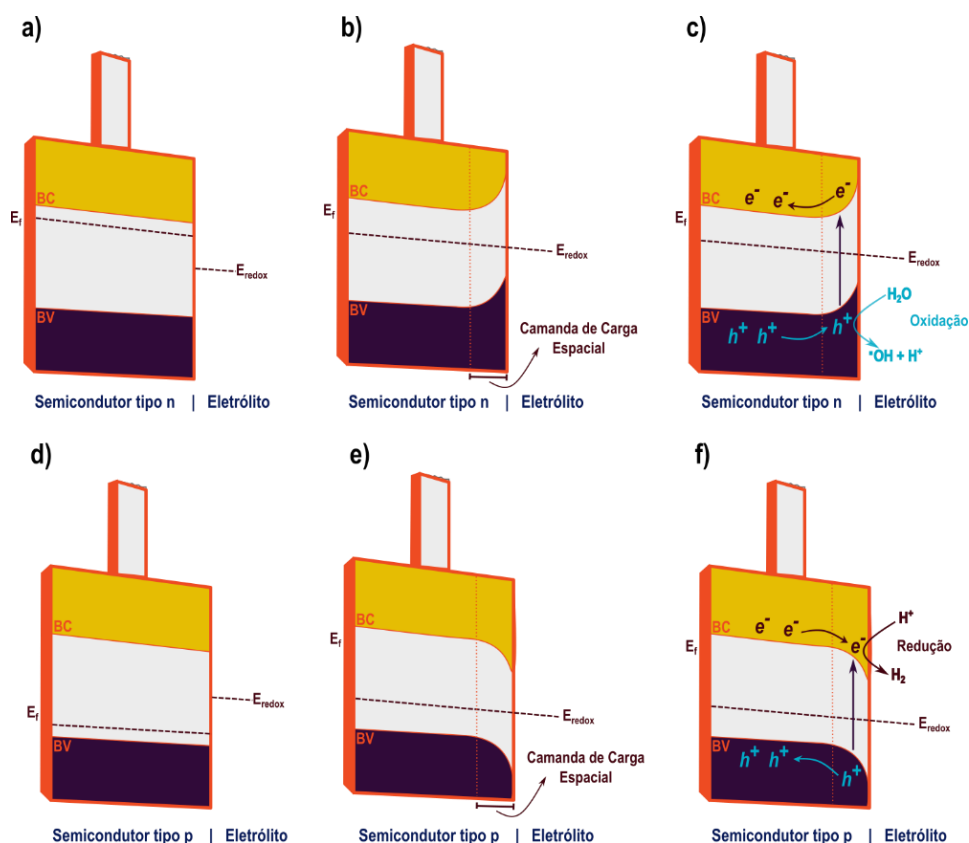
## **1.2 Fotoeletrocatalise.**

A fotoeletrocatalise combina a irradiação de um fotocatalisador imobilizado em um eletrodo (fotoeletrodo) com aplicação de uma diferença de potencial externo. Essa combinação promove uma melhor separação de cargas fotogeradas ( $e^-/h^+$ ) do semicondutor por gerar um gradiente de potencial e, conseqüentemente, o entortamento de banda na interface eletrodo/eletrólito retardando o processo de recombinação (BESSEGATO *et al.*, 2015; LIANOS, 2017; PASCHOAL; ZANONI; ANDERSON, 2009).

O comportamento das bandas do semicondutor muda quando entra em contato com um eletrólito, devido a formação da interface entre o semicondutor (sólido) e a solução. Portanto, quando o semicondutor é submerso no eletrólito, tende a ocorrer o equilíbrio entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial redox da solução, resultando na formação da camada de carga espacial e no entortamento das bandas na interface semicondutor/eletrólito.

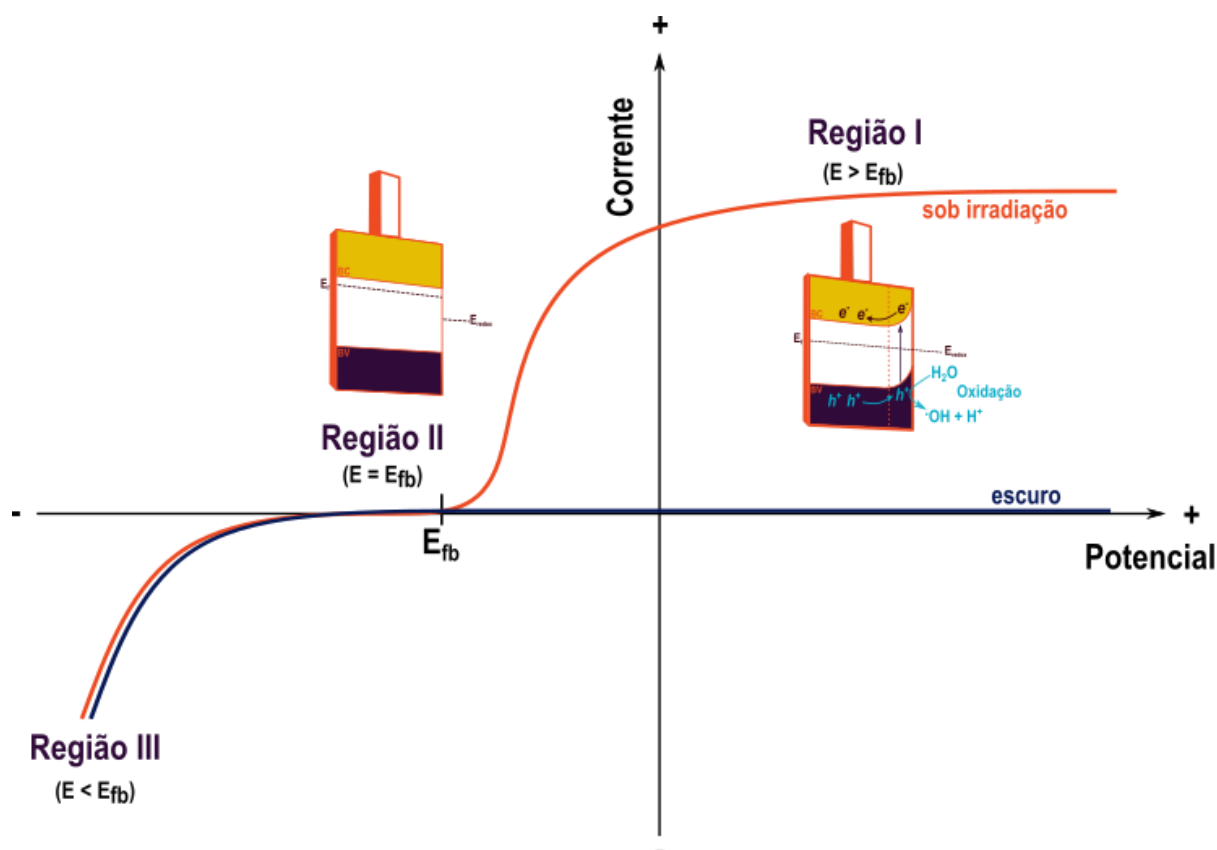
No caso do fotoeletrodo com semicondutor do tipo n, o seu nível de Fermi é mais positivo do que o potencial redox do eletrólito (Figura 5-a). Estes quando entram em equilíbrio (Figura 5-b) e sob irradiação, os elétrons são direcionados para o interior do semicondutor e os buracos são transferidos para a camada de carga espacial na superfície do semicondutor. Desta maneira, as bandas entortam para cima disponibilizando mais buracos para a oxidação do meio (Figura 5-c).

Os fotoeletródos com semicondutores do tipo p apresentam o fenômeno ao contrário (Figura 5-d a f), as bandas são entortadas para baixo e os elétrons estão mais disponíveis na superfície para redução do eletrólito (ZHANG, Peng; WANG; GONG, 2018).



**Figura 5:** Esquema das bandas energéticas dos semicondutores do tipo n (a - c) e tipo p (d - f), antes (a, d) e depois (b, e) do equilíbrio eletroquímico e sobre aplicação de irradiação (c, f).  
**Fonte:** da autora.

Outro aspecto importante na fotoeletrocatalise é o potencial de *flat band* ( $E_{fb}$ ) que é definido como potencial aplicado onde começa a separação das cargas do fotoeletrodo quando irradiado por luz. Dependendo do potencial aplicado, em relação ao potencial de *flat band*, o comportamento das bandas energéticas do fotoeletrodo pode ser alterado, permitindo a manipulação da disponibilização das cargas ( $e^-/h^+$ ) fotogeradas na superfície do semiconductor (PASCHOAL; ZANONI; ANDERSON, 2009).



**Figura 6:** Voltamograma de varredura linear para um típico fotoeletrodo de semiconductor do tipo n sob irradiação de uma luz e no escuro e representações esquemáticas das bandas energéticas do fotoeletrodo quando  $E > E_{fb}$  (Região I),  $E \approx E_{fb}$  (Região II) e  $E < E_{fb}$  (Região III).  
**Fonte:** da autora.

A Figura 6 representa uma curva típica de voltametria de varredura linear de eletrodo de semiconductor do tipo n, sob a irradiação de luz e no escuro. Na Região I, o potencial aplicado é maior que o potencial de *flat band* ( $E > E_{fb}$ ), mantendo assim a característica natural de fotoanodo, onde o entortamento das bandas são direcionados para cima, disponibilizando mais os buracos e favorecendo a oxidação dos compostos presentes em solução. Sem a incidência de irradiação por luz, a corrente nesta região é desprezível. Entretanto, com o potencial aplicado na iminência do potencial de *flat band* ( $E \approx E_{fb}$ ) (Região II), não ocorre a formação de corrente, tanto sob irradiação por uma luz quanto no escuro, devido a energia aplicada não ser suficiente para excitar os elétrons para a BC. Todavia, quando o potencial aplicado é mais negativo que o potencial de *flat band* ( $E < E_{fb}$ ), como demonstrado na Região III, o semiconductor do tipo n muda de comportamento passando a agir como um fotocátodo, suas bandas tem o entortamento invertido para baixo, resultando nos

elétrons mais disponível na superfície do semicondutor e facilitando as reações de redução do meio que se encontra.

O primeiro relato da técnica de fotoeletrocatalise foi realizado em 1972 com o trabalho de Fujishima e Honda, o qual descreveu a *water splitting* (quebra da água) na geração de O<sub>2</sub> (ânodo) e H<sub>2</sub> (cátodo), através da irradiação com lâmpada UV sobre o fotoeletrodo TiO<sub>2</sub> e aplicando uma diferença de potencial (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Desde então, a busca de novos materiais vem crescendo, com intuito de melhorar a eficiência da técnica perante a luz visível.

### **1.3 Eletrodos de nanotubos de TiO<sub>2</sub>**

Dentre diversos tipos de materiais semicondutores usados na fotoeletrocatalise, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), um semicondutor de tipo n, é o mais utilizado por apresentar diversas vantagens, tais como baixo custo, estabilidade fotoquímica, insolubilidade em água, potencial redox da banda de valência adequado para catalisar diversas reações e resistente a corrosão em ampla faixa de pH (BESSEGATO *et al.*, 2015)

Ao longo dos anos foram desenvolvidas sínteses para a formação de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>, como esfera, fibra, tubo, monocamada e estruturas interconectadas, com intuito de promover melhoria na sua performance fotocatalítica (NAKATA; FUJISHIMA, 2012). As estruturas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> são largamente utilizadas na fotoeletrocatalise devido a formação de uma grande área superficial, permitindo que as reações ocorram na parte interna dos tubos. Além disso, as paredes de espessuras finas dos nanotubos aumentam a transferência de carga, retardando o processo de recombinação, consequentemente favorecendo a realização das reações redox do meio (ZHANG, Qian *et al.*, 2014).

A fim de comprovar o aumento da eficiência fotocatalítica dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>, Quan e seu colaboradores (2005) investigaram a degradação fotoeletrocatalítica do pesticida pentaclorofenol (PCP), comparando o eletrodo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> com o eletrodo de filme de TiO<sub>2</sub>. O eletrodo nanoestruturado apresentou uma melhor performance, sob irradiação UV e potencial externo aplicado de +0,6 V, atingindo 98 % da degradação de PCP em 4h de experimento e sua constante da velocidade foi 85,6 % maior em relação ao eletrodo de filme de TiO<sub>2</sub> (QUAN *et al.*, 2005).

A estrutura de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , como fotocatalisador, é amplamente empregada em tratamento de efluentes e águas, na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, e na geração de  $\text{H}_2$  via *water splitting* (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Ferraz e seus colaboradores (2013) estudaram uma alternativa do tratamento de efluente e águas com a degradação dos corantes azos Vermelho Dispersivo 1, Vermelho Dispersivo 13 e Laranja dispersivo 13, empregando a técnica da fotoeletrocatalise. O eletrodo de nanotubos de  $\text{Ti/TiO}_2$  foi utilizado como fotoanodo e sob irradiação de luz UV e um potencial externo positivo foi a descoloração total dos corantes ocorreu em 5 minutos e após 4 horas de tratamento a quantidade de carbono orgânico total (COT) foi reduzida mais de 87 % do inicial. Dessa forma, foi possível realizar a fotooxidação dos corantes sem que ocorra a geração de produtos nocivos à saúde humana e ao ambiente (FERRAZ *et al.*, 2013).

Os trabalhos de Paschoal *et. al* (2009) e Sayão *et. al* (2014) investigaram a redução fotoeletrocatalítica de íons inorgânicos utilizando o eletrodo de nanotubos de  $\text{Ti/TiO}_2$  como fotocátodo. O trabalho de Paschoal *et. al* (2009) avaliou a redução de íons  $\text{BrO}_3^-$  em  $\text{Br}^-$ , o qual alcançou 70 % de redução utilizando o  $\text{Ti/TiO}_2$  sob irradiação UV-vis com o potencial aplicado de -0,2 V e meio neutro. A redução de íons  $\text{NO}_2^-$  em  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{N}_2$  foi realizada por Sayão *et. al* (2014), sobre o eletrodo  $\text{Ti/TO}_2$  com a incidência de luz UV-vis em solução de pH 7 e aplicação de potencial de -0,2 V, resultando na redução total do íon nitrito (PASCHOAL; ZANONI; ANDERSON, 2009; SAYÃO; NUÑEZ; ZANONI, 2014).

Entretanto, o  $\text{TiO}_2$  puro tem a absorção de radiação UV em comprimentos menores de 380 nm, restringindo a região de ativação em aproximadamente 5% do espectro solar (PELAEZ *et al.*, 2012). Para aumentar a performance fotocatalítica dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  na região do visível, estudos investigando a modificação da sua superfície por meio de heterojunção ou dopagem com co-catalisadores tem ganhado destaque.

#### **1.4 Heterojunção**

A heterojunção consiste na hibridização de dois semicondutores com energia de *band gap* diferentes, mas as posições das bandas de valência e de condução precisam ser compatíveis, com intuito de melhorar o processo de separação de

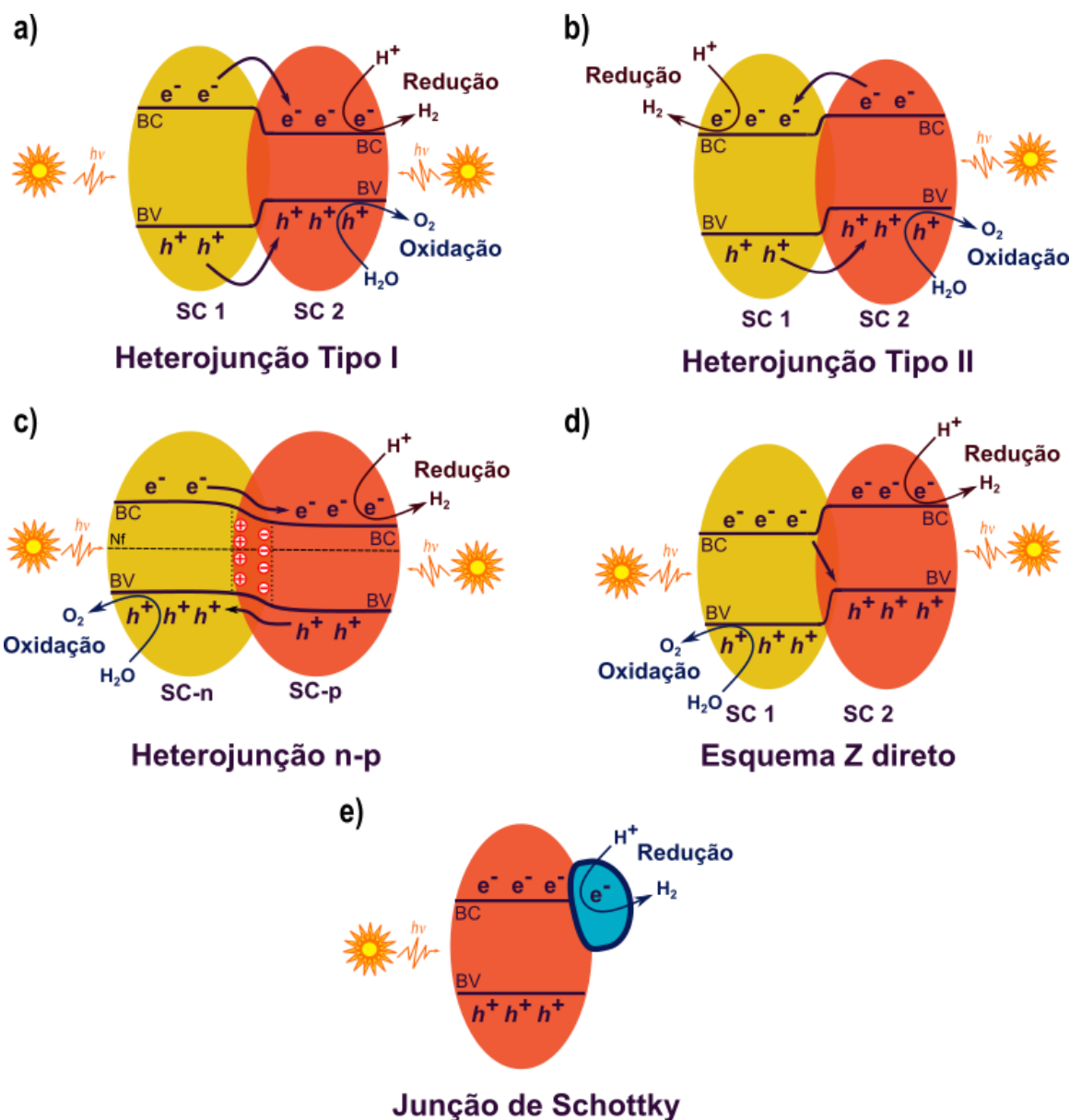
cargas fotogeradas ( $e^-/h^+$ ) e de estender a absorção de irradiação na região do espectro visível (KUMAR *et al.*, 2020). A combinação de semicondutores diferentes pode criar uma junção semicondutora, onde a dinâmica de cargas depende da posição das bandas. De acordo com o nível de energia das bandas de condução e valência e o alinhamento das energias de *band gap* dos semicondutores, as junções podem ser classificadas de diversos modos, tais como a heterojunção Tipo I (Figura 7-a), heterojunção Tipo II (Figura 7-b), heterojunção n-p (Figura 7-c), junção com esquema Z direto (Figura 7-d) e junção de Schottky (Figura 7-e) (LIU, Guohua *et al.*, 2016).

#### **1.4.1 Heterojunção do Tipo I**

A heterojunção Tipo I ocorre quando as BV e BC do semicondutor 1 (SC1), de alta energia de *band gap*, engloba as BV e BC do semicondutor 2 (SC2), de menor energia de *band gap* (Figura 7-a). Os pares  $e^-/h^+$  fotogerados são direcionados para o SC2 devido suas BV e BC estarem em um nível energético mais baixos, em relação ao SC1 (LIU, Guohua *et al.*, 2016). Esse tipo de heterojunção favorece a maior absorção da irradiação visível, entretanto, não apresenta melhora na separação das cargas ( $e^-/h^+$ ), uma vez que ocorre o acúmulo das cargas fotogeradas em apenas um semicondutor (REN; ZENG; ONG, 2019). Sendo assim, a formação da heterojunção do Tipo I não é apropriada para a fotoeletrocatalise.

#### **1.4.2 Heterojunção do Tipo II**

A heterojunção Tipo II permite melhor separação das cargas, pois consiste no acoplamento de dois semicondutores com as bandas de valência e condução escalonadas, as quais possibilitam a condução das cargas fotogeradas ( $e^-/h^+$ ) em direções opostas, minimizando o processo de recombinação (Figura 7-b). Sob incidência de irradiação, os  $h^+$  formados são conduzidos da BV do SC-1 para a BV do SC-2, na qual possui uma posição energética favorável, promovendo o processo de oxidação no SC-2. Com mesmo intuito, os  $e^-$  fotogerados migram do BC do SC-2 para a BC do SC-1, por ser energeticamente favorável, facilitando o processo de redução no SC-1 (BUENO *et al.*, 2019; LIU, Guohua *et al.*, 2016). Desta forma, a separação espacial das cargas ( $e^-/h^+$ ) faz com que a heterojunção do Tipo II seja desejada para fotocatalisadores.



**Figura 7:** Representação esquemática da separação de carga foto geradas da heterojunção do Tipo I (a), heterojunção Tipo II (b), heterojunção n-p (c), junção com esquema Z direta (d) e junção de Schottky (e).

**Fonte:** adaptado de LIU et al., 2016.

O trabalho de Hongxing e seus colaboradores (2018) investigou a eficiência fotoeletrocatalítica do acoplamento entre os semicondutores do tipo n  $TiO_2$  e  $BiVO_4$ , via eletrodeposição, visando melhorar a absorção de luz visível do  $TiO_2$  e a separação de carga do  $BiVO_4$ . A deposição de  $BiVO_4$  sobre o  $TiO_2$  aumenta significativamente a absorção na região visível, mesmo em curtos períodos de deposição, e apresentou uma densidade de fotocorrente de  $0,336 \text{ mA cm}^{-2}$ , sob irradiação visível e potencial

aplicado de +0,6 V (vs SCE). O acoplamento BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti formou uma heterojunção do Tipo II, a qual mostrou ser eficaz na separação das cargas através da irradiação de luz visível (HONGXING; QIUPING; YUEHUI, 2018).

#### **1.4.3 Heterojunção n-p**

O acoplamento entre um semicondutor do tipo n e outro do tipo p forma uma heterojunção n-p, nesse tipo de junção ocorre a formação de um campo elétrico interfacial devido a diferença dos níveis de Fermi dos semicondutores. Quando os semicondutores são acoplados sucede a migração de cargas, os e<sup>-</sup> excedentes do SC-n são direcionados para o SC-p, tornando uma espécie positiva, e os h<sup>+</sup> são orientados inversamente, transformando em uma espécie negativa, até que haja o equilíbrio entre os níveis de Fermi, formando assim o campo elétrico interfacial, como mostrado na Figura 7-c. No momento que a irradiação incide a heterojunção n-p, os e<sup>-</sup> fotogerados são transferidos para o SC-p, favorecendo a redução das espécies presentes no meio, e os h<sup>+</sup> são conduzidos para o SC-n, promovendo os processos de oxidação. (HOU *et al.*, 2016; KU; LIN; HOU, 2011).

A degradação fotoeletrocatalítica do antibiótico Ciproflaxacin foi descrita por Koiki e colegas (2020) utilizando a heterojunção n-p, TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O, como fotoanodo. O Cu<sub>2</sub>O foi eletrodepositado sobre nanotubos de TiO<sub>2</sub>, possibilitando maior absorção de energia na região do visível e uma melhor separação de carga, atingindo a densidade de fotocorrente de 0,16 mA cm<sup>-2</sup>, três vezes maior do que os nanotubos de TiO<sub>2</sub> puro. Deste modo, a fotodegradação do antibiótico foi realizada aplicando o potencial de +1,5 V e sob incidência de luz visível, resultando na remoção de 75% da Ciproflaxacin após 4 horas de tratamento (KOIKI *et al.*, 2020).

#### **1.4.4 Junção com esquema Z direto**

A Junção esquema Z direto possui a configuração de escalonamento das bandas similar da heterojunção do Tipo II, entretanto os seus mecanismos de transferência das cargas diferem (Figura 7-d). No caso do esquema Z direto, os e<sup>-</sup> fotogerados no SC-1 recombina-se com os h<sup>+</sup> formados em SC-2, em razão do posicionamento da BC do SC-1 e da BV do SC-2 serem próximas. Assim, os e<sup>-</sup> do SC-2 ficam disponíveis para promover a redução e os h<sup>+</sup> do SC-1 para oxidação, melhorando a separação espacial das cargas fotogeradas. Em vista disso, o esquema

Z direto é mais termodinamicamente favorável do que heterojunção do Tipo II, por causa da atração eletrostática entre as cargas  $e^-/h^+$  (LIU, Guohua *et al.*, 2016; REN; ZENG; ONG, 2019).

Bi e seus colaboradores (2020) reportaram a degradação fotocatalítica do corante rhodamina B usando semicondutores  $TiO_2/g-C_3N_4$  sob luz visível. A heterojunção formada foi de esquema Z direta, obtendo uma melhor separação de carga, observada pela alta densidade de fotocorrente em relação aos semicondutores puros, e foi notado uma melhor e mais intensa absorção na região do visível. Com uso do  $TiO_2/g-C_3N_4$  foi possível degradar 96,3 % do corante rhodamina B sob irradiação visível em 160 minutos.

#### **1.4.5 Junção de Schottky**

A heterojunção entre um semicondutor e partícula metálica, normalmente metais nobres, é chamada de junção de Schottky. O nível de Fermi do semicondutor se iguala com o da partícula metálica, resultando na diminuição da energia necessária para a fotoativação do material e permitindo a maior absorção de irradiação na região visível. Ademais, a separação das cargas fotogeradas aumenta devido o trapeamento dos elétrons pela partícula metálica, reduzindo o processo de recombinação (HU, Haihua *et al.*, 2019; YIN *et al.*, 2016).

Almeida e Zaroni (2014) investigaram a degradação do corante Vermelho ácido 29 utilizando eletrodo de nanotubos de  $TiO_2$  decorado com nanopartículas de Pt, via eletrodeposição. O eletrodo  $TiO_2/Pt$  melhora a absorção na região do visível e diminui o valor de energia de *band gap* em relação ao nanotubos de  $TiO_2$  puro. Após 120 minutos de fotoeletrocatalise foi obtida a remoção total da coloração e 92 % do carbono orgânico total (ALMEIDA; ZANONI, 2014).

Dentro deste contexto, a investigação da modificação do eletrodo de nanotubos de  $TiO_2$  através de uma heterojunção, com intuito de aumentar a separação das cargas fotogerados e sua absorção na região do visível, é de grande interesse para melhorar a eficiência dos processos fotoeletrocatalíticos nas aplicação da degradação de poluentes emergentes, geração de energia e conversão de  $CO_2$ .

## 5 CONCLUSÃO

No primeiro capítulo foi investigada a fotoatividade dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> modificados com Ni<sup>0</sup>, NiO e NiS, com intuito de melhorar a absorção na região do visível. O NiS apresentou o melhor desempenho em relação aos demais estudados. A heterojunção n-p formada no eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS permitiu maior absorção no visível, menor energia de band gap e melhor separação das cargas fotogeradas, diminuindo o processo de recombinação. Em seguida, seu desempenho foi avaliado na degradação fotoeletrocatalítica do antibiótico Penicilina G, um poluente emergente, removendo 100% do antibiótico e do carbono orgânico total, sob irradiação UV-vis. Portanto, o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>/NiS, sob irradiação solar, empregado na técnica fotoeletrocatalise pode ser uma alternativa no tratamento de efluentes para a remoção de poluentes emergentes.

O capítulo II estudou a modificação do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> com um material 2D, recentemente descoberto com ótimas propriedades óptica e elétrica, o fosforeno. O eletrodo sintetizado Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno possui eficiência fotocatalítica muito elevada na região do visível, em relação ao Ti/TiO<sub>2</sub> puro. Sua aplicação na redução fotoeletrocatalítica da água permitiu a geração máxima de 3,57  $\mu\text{mol L}^{-1}$  H<sub>2</sub> sob a irradiação UV, mas foi possível observar a formação de 2,01  $\mu\text{mol L}^{-1}$  H<sub>2</sub> quando irradiada por lâmpada de luz visível. Neste contexto, a redução de CO<sub>2</sub> sobre o eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>/PDA/fosforeno tem a preferência para a formação de metanol, atingindo a geração de 457,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e 238,1  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , utilizando a irradiação UV e solar, respectivamente. Dessa forma, modificação do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> aumenta a eficiência fotocatalítica permitindo a remediação do CO<sub>2</sub> e a formação de H<sub>2</sub> podendo ser utilizado como fonte de energia.

## 6 REFERÊNCIAS

ABE, J. O.; POPOOLA, A. P.I.; AJENIFUJA, E.; POPOOLA, O. M. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 44, no. 29, p. 15072–15086, 2019. DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.

AKHTAR, Meysam; ANDERSON, George; ZHAO, Rong; ALRUQI, Adel; MROCZKOWSKA, Joanna E.; SUMANASEKERA, Gamini; JASINSKI, Jacek B. Recent advances in synthesis, properties, and applications of phosphorene. **npj 2D Materials and Applications**, vol. 1, no. 1, p. 1–12, 2017. DOI 10.1038/s41699-017-0007-5. Available at: <http://www.nature.com/articles/s41699-017-0007-5>.

ALMEIDA, Lucio C.; ZANONI, Maria V.B. Decoration of Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubes with Pt nanoparticles for enhanced UV-Vis light absorption in photoelectrocatalytic process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 25, no. 3, p. 579–588, 2014. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140034>.

ARSLAN-ALATON, Idil; CAGLAYAN, Ali Efe. Ozonation of Procaine Penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics. vol. 59, p. 31–39, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.014>.

AZARPIRA, Anahita; LUBLOW, Michael; STEIGERT, Alexander; BOGDANOFF, Peter; GREINER, Dieter; KAUFMANN, Christian A.; KRÜGER, Martin; GERNERT, Ullrich; VAN DE KROL, Roel; FISCHER, Anna; SCHEDEL-NIEDRIG, Thomas. Efficient and Stable TiO<sub>2</sub>:Pt-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Composite Photoelectrodes for Visible Light Driven Hydrogen Evolution. **Advanced Energy Materials**, vol. 5, no. 12, p. 1–9, 2015. <https://doi.org/10.1002/aenm.201402148>.

BANTI, C N; KETIKIDIS, I; HADJIKAKOU, S K; HATZIDIMITRIOU, A G; GRZEŚKIEWICZ, A M. Inorganica Chimica Acta Study of penicillin degradation mechanism upon interaction with silver (I) ions. **Inorganica Chimica Acta**, vol. 509, no. April, p. 119683, 2020. DOI 10.1016/j.ica.2020.119683. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119683>.

BARD, Allen J.; STRATMANN, Martin. Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry. *In: Encyclopedia of Electrochemistry*. Weinheim, Germany: [s. n.], 2007. p. 410.

BASHEER, Al Arsh; ALI, Imran. Water photo splitting for green hydrogen energy by green nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 44, no. 23, p. 11564–11573, 2019. DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.03.040. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.040>.

BERANEK, Radim. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**, vol. 2011, no. Iv, p. 80–83, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/786759>.

BESSEGATO, Guilherme Garcia; GUARALDO, Thaís Tasso; BRITO, Juliana Ferreira De; BRUGNERA, Michelle Fernanda; ZANONI, Maria Valnice Bondrin. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. **Electrocatalysis**, vol. 6, p. 415–441, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0259-9>.

BLANCO-VEGA, M. P.; GUZMÁN-MAR, J. L.; VILLANUEVA-RODRÍGUEZ, M.; MAYA-TREVIÑO, L.; GARZA-TOVAR, L. L.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; HINOJOSA-REYES, L. Photocatalytic elimination of bisphenol A under visible light using Ni-doped TiO<sub>2</sub> synthesized by microwave assisted sol-gel method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol. 71, no. May, p. 275–282, 2017. DOI 10.1016/j.mssp.2017.08.013. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.013>.

BOUTAHIR, M.; EL MAJDOUB, S.; RAHMANI, AH.; FAKRACH, B.; CHADLI, H.; RAHMANI, AH. Electronic properties of phosphorene nanoribbons. **Energy Procedia**, vol. 139, no. 15, p. 207–210, Dec. 2017. DOI 10.1016/j.egypro.2017.11.197. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00126E>.

BRITO, Juliana Ferreira de; HUDARI, Felipe Fantinato; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Photoelectrocatalytic performance of nanostructured p-n junction NtTiO<sub>2</sub>/NsCuO electrode in the selective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol at low bias potentials. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, vol. 24, no. July 2017, p. 81–88, 2018. DOI 10.1016/j.jcou.2017.12.008. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.12.008>.

BRITO, Juliana Ferreira de; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. On the application of Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO n-p junction semiconductor: A case study of electrolyte, temperature and potential influence on CO<sub>2</sub> reduction. **Chemical Engineering Journal**, vol. 318, p. 264–271, 2017. DOI 10.1016/j.cej.2016.08.033. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.033>.

BUENO, Romero; LOPES, Osmando; CARVALHO, Kele; RIBEIRO, Caue; MOURÃO, Henrique. SEMICONDUCTORES HETEROESTRUTURADOS: UMA ABORDAGEM SOBRE OS PRINCIPAIS DESAFIOS PARA A OBTENÇÃO E APLICAÇÃO EM PROCESSOS FOTOQUÍMICOS AMBIENTAIS E ENERGÉTICOS. **Química Nova**, vol. 42, no. 6, p. 661–675, 2019. DOI 10.21577/0100-4042.20170372. Available at: [http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=6928&nomeArquivo=RV20190055.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6928&nomeArquivo=RV20190055.pdf).

BUTLER, M. A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, vol. 48, no. 5, p. 1914, 1977. DOI 10.1063/1.323948. Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/48/5/10.1063/1.323948>.

CARNEIRO, Patricia A.; OSUGI, Marly E.; SENE, Jeosadaque J.; ANDERSON, Marc A.; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes. **Electrochimica Acta**, vol. 49, no. 22-23 SPEC. ISS., p. 3807–3820, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.057>.

CHEN, Yuxuan; SHI, Tingting; LIU, Pengyi; MA, Xinguo; SHUI, Lingling; SHANG, Chaoqun; CHEN, Zhihong; WANG, Xin; KEMPA, Krzysztof; ZHOU, Guofu. Insights into the mechanism of the enhanced visible-light photocatalytic activity of black phosphorus/BiVO<sub>4</sub> heterostructure: A first-principles study. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 6, no. 39, p. 19167–19175, 2018. <https://doi.org/10.1039/c8ta07321j>.

CHESHIDEH, Hamed; NASIRPOURI, Farzad. Cyclic voltammetry deposition of nickel nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanotubes and their enhanced properties for electro-oxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 797, no. November 2016, p. 121–133, Jul. 2017. DOI 10.1016/j.jelechem.2017.05.024. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665717303855>.

CHOE, Hyunjun; JOO, Jeong Chan; CHO, Dae Haeng; KIM, Min Hoo; LEE, Sang Hyun; JUNG, Kwang Deog; KIM, Yong Hwan. Efficient CO<sub>2</sub>-reducing activity of NAD-dependent formate dehydrogenase from *Thiobacillus* sp. KNK65MA for formate production from CO<sub>2</sub> gas. **PLoS ONE**, vol. 9, no. 7, p. 14–16, 2014. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0103111>.

CORMA, Avelino; GARCIA, Hermenegildo. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> for fuel production: Possibilities and challenges. **Journal of Catalysis**, vol. 308, p. 168–175, Dec. 2013. DOI 10.1016/j.jcat.2013.06.008. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951713002248>.

CORTES, M.A.L.R.M.; MCMICHAEL, S.; HAMILTON, J.W.J.; SHARMA, P.K.; BROWN, A.; BYRNE, J.A. Photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with TiNT. **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol. 108, p. 104900, Mar. 2020. DOI 10.1016/j.mssp.2019.104900. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800119314295>.

COWAN, Alexander J.; DURRANT, James R. Long-lived charge separated states in nanostructured semiconductor photoelectrodes for the production of solar fuels. **Chemical Society Reviews**, vol. 42, no. 6, p. 2281–2293, 2013. <https://doi.org/10.1039/c2cs35305a>.

DAI, Jun; ZENG, Xiao Cheng. Bilayer phosphorene: Effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, vol. 5, no. 7, p. 1289–1293, 2014. <https://doi.org/10.1021/jz500409m>.

DEBLONDE, Tiphanie; COSSU-LEGUILLE, Carole; HARTEMANN, Philippe. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, vol. 214, no. 6, p. 442–448, 2011. DOI 10.1016/j.ijheh.2011.08.002. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>.

DENG, Yexin; LUO, Zhe; CONRAD, Nathan J.; LIU, Han; GONG, Yongji; NAJMAEI, Sina; AJAYAN, Pulickel M.; LOU, Jun; XU, Xianfan; YE, Peide D. Black phosphorus-monolayer MoS<sub>2</sub> van der Waals heterojunction p-n diode. **ACS Nano**, vol. 8, no. 8, p. 8292–8299, 2014. <https://doi.org/10.1021/nn5027388>.

DU, C.; WANG, X.; CHEN, W.; FENG, S.; WEN, J.; WU, Y. A. CO<sub>2</sub> transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis. **Materials Today Advances**, vol. 6, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100071>.

FAISAL, M.; HARRAZ, Farid A.; ISMAIL, Adel A.; EL-TONI, Ahmed Mohamed; AL-SAYARI, S. A.; AL-HAJRY, A.; AL-ASSIRI, M. S. Novel mesoporous NiO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination. **Ceramics International**, vol. 44, no. 6, p. 7047–7056, 2018. DOI 10.1016/j.ceramint.2018.01.140. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.140>.

FAJRINA, Nur; TAHIR, Muhammad. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 44, no. 2, p. 540–577, 2019. DOI 10.1016/j.ijhydene.2018.10.200. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>.

FAN, Wenqing; LAI, Qinghua; ZHANG, Qinghong; WANG, Ye. Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 115, no. 21, p. 10694–10701, 2011. <https://doi.org/10.1021/jp2008804>.

FARAJI, Monireh; YOUSEFI, Mahdieh; YOUSEFZADEH, Samira; ZIRAK, Mohammad; NASERI, Naimeh; JEON, Tae Hwa; CHOI, Wonyong; MOSHFEGH, Alireza Z. Two-dimensional materials in semiconductor photoelectrocatalytic systems for water splitting. **Energy and Environmental Science**, vol. 12, no. 1, p. 59–95, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8ee00886h>.

FERRAZ, E. R.A.; OLIVEIRA, G. A.R.; GRANDO, M. D.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V.B.; OLIVEIRA, D. P. Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples. **Journal of Environmental Management**, vol. 124, p. 108–114, 2013. DOI 10.1016/j.jenvman.2013.03.033. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.033>.

FUJISHIMA, a; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, vol. 238, no. 5358, p. 37–38, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.

GUO, Chunmei; CHEN, Yi; CHEN, Jinfu; WANG, Xiaojun; ZHANG, Guangqing; WANG, Jingxiu; CUI, Wenfeng; ZHANG, Zhongzhi. Bioresource Technology Combined hydrolysis acidification and bio-contact oxidation system with air-lift tubes and activated carbon bioreactor for oilfield wastewater treatment. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, vol. 169, p. 630–636, 2014. DOI 10.1016/j.biortech.2014.07.018. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.018>.

GUO, Jin; FU, Wuyou; YANG, Haibin; YU, Qingjiang; ZHAO, Wenyan; ZHOU, Xiaoming; SUI, Yongming; DING, Juan; LI, Yangen; CHENG, Shuli; LI, Minghui. A NiO/TiO<sub>2</sub> junction electrode constructed using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for highly efficient photoelectrocatalytic visible light activations. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 43, no. 24, 2010. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/24/245202>.

GUPTA, Uttam; RAO, C. N.R. Hydrogen generation by water splitting using MoS<sub>2</sub> and other transition metal dichalcogenides. **Nano Energy**, vol. 41, no. July, p. 49–65, 2017. DOI 10.1016/j.nanoen.2017.08.021. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.021>.

HAFEEZ, Hafeez Yusuf; LAKHERA, Sandeep Kumar; NARAYANAN, Naresh; HARISH, Subramaniam; HAYAKAWA, Yasuhiro; LEE, Byeong Kyu; NEPPOLIAN, Bernaurdshaw. Environmentally Sustainable Synthesis of a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/rGO Ternary Photocatalyst: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst for High Production of Hydrogen (Solar Fuel). **ACS Omega**, vol. 4, no. 1, p. 880–891, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03221>.

HE, Xinghou; WANG, Anzhi; WU, Pian; TANG, Shibiao; ZHANG, Yong; LI, Lei; DING, Ping. Photocatalytic degradation of microcystin-LR by modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A review. **Science of the Total Environment**, vol. 743, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140694>.

HOMEM, Vera; SANTOS, Lúcia. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices e A review. **Journal of Environmental Management**, vol. 92, no. 10, p. 2304–2347, 2011. DOI 10.1016/j.jenvman.2011.05.023. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>.

HONGXING, Dong; QIUPING, Liu; YUEHUI, He. Preparation of nanoporous BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti film through electrodeposition for photoelectrochemical water splitting. **Royal Society Open Science**, vol. 5, no. 9, 2018. <https://doi.org/10.1098/rsos.180728>.

HOU, Libo; LI, Shuo; LIN, Yanhong; WANG, Dejun; XIE, Tengfeng. Photogenerated charges transfer across the interface between NiO and TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photocatalytic degradation: A surface photovoltage study. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 464, p. 96–102, 2016. DOI 10.1016/j.jcis.2015.11.019. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.019>.

HU, Haihua; QIAN, Degui; LIN, Ping; DING, Zixuan; CUI, Can. Oxygen vacancies mediated in-situ growth of noble-metal (Ag, Au, Pt) nanoparticles on 3D TiO<sub>2</sub> hierarchical spheres for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 45, no. 1, p. 629–639, 2019. DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.10.231. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.231>.

HU, Wei; LIN, Lin; ZHANG, Ruiqi; YANG, Chao; YANG, Jinlong. Highly Efficient Photocatalytic Water Splitting over Edge-Modified Phosphorene Nanoribbons. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 139, no. 43, p. 15429–15436, 2017. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08474>.

HUANG, Jiasheng; SHI, Zhisheng; DONG, Xinfu. Nickel sulfide modified TiO<sub>2</sub> nanotubes with highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity. **Journal of Energy Chemistry**, vol. 25, no. 1, p. 136–140, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.007>.

IEA. Key World Energy Statistics 2020. 2020. **Statistics report**. DOI 10.1787/key\_energ\_stat-2020-en. Available at: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>. (IEA (2020), Key World Energy Statistics 2020, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>).

JANG, Jum Suk; CHOI, Sun Hee; KIM, Dong Hyun; JANG, Ji Wook; LEE, Kyung Sub; LEE, Jae Sung. Enhanced photocatalytic hydrogen production from water - methanol solution by nickel intercalated into titanate nanotube. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 113, no. 20, p. 8990–8996, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp900653r>.

JAYABAL, Subramaniam; WU, Jian; CHEN, Jiaye; GENG, Dongsheng; MENG, Xiangbo. Metallic 1T-MoS<sub>2</sub> nanosheets and their composite materials: Preparation, properties and emerging applications. **Materials Today Energy**, vol. 10, p. 264–279, 2018. DOI 10.1016/j.mtener.2018.10.009. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.009>.

KHANDELWAL, Apratim; MANI, Karthick; KARIGERASI, Manohar Harsha; LAHIRI, Indranil. Phosphorene – The two-dimensional black phosphorous: Properties, synthesis and applications. **Materials Science and Engineering: B**, vol. 221, p. 17–34, Jul. 2017. DOI 10.1016/j.mseb.2017.03.011. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.011>.

KOIKI, Babatunde A.; ORIMOLADE, Benjamin O.; ZWANE, Busisiwe N.; NKOSI, Duduzile; MABUBA, Nonhlangabezo; AROTIBA, Omotayo A. Cu<sub>2</sub>O on anodised TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: A heterojunction photoanode for visible light assisted electrochemical degradation of pharmaceuticals in water. **Electrochimica Acta**, vol. 340, p. 135944, 2020. DOI 10.1016/j.electacta.2020.135944. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135944>.

KOSMULSKI, Marek. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. vol. 99, p. 255–264, 2002. .

KOU, Liangzhi; MA, Yandong; SMITH, Sean C.; CHEN, Changfeng. Anisotropic ripple deformation in phosphorene. **Journal of Physical Chemistry Letters**, vol. 6, no. 9, p. 1509–1513, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00522>.

KU, Young; LIN, Chia Nan; HOU, Wei Ming. Characterization of coupled NiO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 349, no. 1–2, p. 20–27, 2011. DOI 10.1016/j.molcata.2011.08.006. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.006>.

KUMAR, Ashutosh; KHAN, Musharib; HE, Juhua; LO, Irene M.C. Recent developments and challenges in practical application of visible–light–driven TiO<sub>2</sub>–based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review. **Water Research**, vol. 170, p. 115356, 2020. DOI 10.1016/j.watres.2019.115356. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115356>.

LI, Likai; YU, Yijun; YE, Guo Jun; GE, Qingqin; OU, Xuedong; WU, Hua; FENG, Donglai; CHEN, Xian Hui; ZHANG, Yuanbo. Black phosphorus field-effect transistors. **Nature Nanotechnology**, vol. 9, no. 5, p. 372–377, 2014. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35>.

LI, Lixin; GUO, Chunhai; AI, Lianfeng; DOU, Caiyun; WANG, Guizhen; SUN, Hanwen. Research on degradation of penicillins in milk by  $\beta$ -lactamase using ultra-performance liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Dairy Science**, vol. 97, no. 7, p. 4052–4061, Jul. 2014. DOI 10.3168/jds.2014-7952. Available at: <http://dx.doi.org/10.3168/jds.2014-7952>.

LI, Yawei; CHAN, Siew Hwa; SUN, Qiang. Heterogeneous catalytic conversion of CO<sub>2</sub>: A comprehensive theoretical review. **Nanoscale**, vol. 7, no. 19, p. 8663–8683, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5nr00092k>.

LIANG, Zheng; LI, Junqi; HE, Xuanmeng; NIU, Lijun; XU, Xiaotao. Fabrication of p-NiO nanoparticles/n-TiO<sub>2</sub> nanospheres photocatalysts and their photocatalytic performance for degradation of Rh B. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 21, no. 11, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4670-7>.

LIANOS, Panagiotis. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 210, p. 235–254, 2017. DOI 10.1016/j.apcatb.2017.03.067. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.067>.

LIN, Yu Jung; CAO, Wen Zhi; YANG, Tong Ou; FENG, Chun Hua; CHANG, Chang Tang. Deciphering the effect of citric acid on arsenic adsorption with phosphorene in aqueous solution. **Sustainable Environment Research**, vol. 1, no. 1, p. 1–8, 2019. <https://doi.org/10.1186/s42834-019-0021-8>.

LINSEBIGLER, Amy L; LU, Guangquan; YATES, John T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, vol. 95, no. 3, p. 735–758, May 1995. DOI 10.1021/cr00035a013. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a013>.

LIU, Guohua; DU, Kang; HAUSSENER, Sophia; WANG, Kaiying. Charge Transport in Two-Photon Semiconducting Structures for Solar Fuels. **ChemSusChem**, vol. 9, no. 20, p. 2878–2904, 2016. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600773>.

LIU, Han; DU, Yuchen; DENG, Yexin; YE, Peide D. Semiconducting black phosphorus: Synthesis, transport properties and electronic applications. **Chemical Society Reviews**, vol. 44, no. 9, p. 2732–2743, 2015. <https://doi.org/10.1039/c4cs00257a>.

LIU, Han; NEAL, Adam T.; ZHU, Zhen; LUO, Zhe; XU, Xianfan; TOMÁNEK, David; YE, Peide D. Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. **ACS Nano**, vol. 8, no. 4, p. 4033–4041, 2014. <https://doi.org/10.1021/nn501226z>.

MANAIA, Célia M.; MACEDO, Gonçalo; FATTA-KASSINOS, Despo; NUNES, Olga C. Antibiotic resistance in urban aquatic environments: can it be controlled? **Applied Microbiology and Biotechnology**, vol. 100, no. 4, p. 1543–1557, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-7202-0>.

MATSUMOTO, Yasumichi. Photoelectrochemical Properties of the Zn-Ti-Fe Spinel Oxides. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 133, no. 4, p. 711, 1986. <https://doi.org/10.1149/1.2108660>.

MENG, Xiangchao; ZHANG, Zisheng; LI, Xingang. Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol. 24, p. 83–101, 2015. DOI 10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.003. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.003>.

MILIĆ, Nataša; MILANOVIĆ, Maja; LETIĆ, Nevena Grujić; SEKULIĆ, Maja Turk; RADONIĆ, Jelena; MIHAJLOVIĆ, Ivana; MILORADOV, Mirjana Vojinović. Occurrence of antibiotics as emerging contaminant substances in aquatic environment. **International Journal of Environmental Health Research**, vol. 23, no. 4, p. 296–310, Aug. 2013. DOI 10.1080/09603123.2012.733934. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09603123.2012.733934>.

MOLLAVALI, M.; FALAMAKI, C.; ROHANI, S. High performance NiS-nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for water reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 41, no. 14, p. 5887–5901, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.100>.

NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol. 13, no. 3, p. 169–189, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.

NGUYEN, Duc-Trung; NGUYEN, Chinh-Chien; ST-JEAN, Mathieu; CHABOT, Stéphane; KALIAGUINE, Serge; DO, Trong-On. All in One: Contributions of Ni Dopants and Ni/NiS Dual Cocatalysts to the Enhanced Efficiency of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for the Degradation of Organic Pollutants. **ACS Applied Nano Materials**, vol. 1, no. 12, p. 6864–6873, 28 Dec. 2018. DOI 10.1021/acsanm.8b01693. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.8b01693>.

NIE, Xin; CHEN, Jiangyao; LI, Guiying; SHI, Huixian; ZHAO, Huijun; WONG, Po-keung; AN, Taicheng. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotube photoanode and its application in photoelectrocatalytic degradation of model environmental pharmaceuticals. no. October, 2012. <https://doi.org/10.1002/jctb.3992>.

PASCHOAL, Fabiana Maria Monteiro; ZANONI, Maria Valnice Bondrin; ANDERSON, Marc A. Photoelectrocatalytic Removal of Bromate Using Ti / TiO<sub>2</sub> Coated as a Photocathode. vol. 43, no. 19, p. 7496–7502, 2009. .

PEDANEKAR, R. S.; SHAIKH, S. K.; RAJPURE, K. Y. Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. **Current Applied Physics**, vol. 20, no. 8, p. 931–952, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>.

PELAEZ, Miguel; NOLAN, Nicholas T; PILLAI, Suresh C; SEERY, Michael K; FALARAS, Polycarpus; KONTOS, Athanassios G; DUNLOP, Patrick S M; HAMILTON, Jeremy W J; BYRNE, J Anthony; SHEA, Kevin O; ENTEZARI, Mohammad H; DIONYSIOU, Dionysios D. Applied Catalysis B : Environmental A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications &. “**Applied Catalysis B, Environmental**,” vol. 125, p. 331–349, 2012. DOI 10.1016/j.apcatb.2012.05.036. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.

PENG, Shaoqin; ZENG, Xianping; LI, Yuexiang. Titanate nanotube modified with different nickel precursors for enhanced Eosin Y-sensitized photocatalytic hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 40, no. 18, p. 6038–6049, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.055>.

PERINI, João Angelo Lima; TORQUATO, Lilian D.Moura; IRIKURA, Kallyni; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Ag/polydopamine-modified Ti/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: A platform for enhanced CO<sub>2</sub> photoelectroreduction to methanol. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, vol. 34, no. August, p. 596–605, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.08.006>.

PHILIPPIDIS, N; SOTIROPOULOS, S; EFSTATHIOU, A; POULIOS, I. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO<sub>2</sub> / Ti electrodes. vol. 204, p. 129–136, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.03.007>.

POURETEDAL, H. R.; MOMENZADEH, F. Synthesis, characterization and study of photocatalytic activity of nanocomposites of oxides and sulfides of Ni(II) and Ni(III). **Bulgarian Chemical Communications**, vol. 47, no. 1, p. 59–65, 2015. .

QI, Yuhang; XU, Qun; WANG, Yun; YAN, Bo; REN, Yumei; CHEN, Zhimin. CO<sub>2</sub>-Induced Phase Engineering: Protocol for Enhanced Photoelectrocatalytic Performance of 2D MoS<sub>2</sub> Nanosheets. **ACS Nano**, vol. 10, no. 2, p. 2903–2909, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00001>.

QIAO, Jingsi; KONG, Xianghua; HU, Zhi Xin; YANG, Feng; JI, Wei. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. **Nature Communications**, vol. 5, p. 1–7, 2014. <https://doi.org/10.1038/ncomms5475>.

QIN, Shiyue; XIN, Feng; LIU, Yuande; YIN, Xiaohong; MA, Wei. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in methanol to methyl formate over CuO–TiO<sub>2</sub> composite catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 356, no. 1, p. 257–261, 2011. DOI 10.1016/j.jcis.2010.12.034. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979710014141>.

QUAN, Xie; YANG, Shaogui; RUAN, Xiuli; ZHAO, Huiming. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. **Environmental Science and Technology**, vol. 39, no. 10, p. 3770–3775, 2005. <https://doi.org/10.1021/es048684o>.

RAJAMANICKAM, D.; DHATSHANAMURTHI, P.; SHANTHI, M. Enhanced photocatalytic efficiency of NiS/TiO<sub>2</sub> composite catalysts using sunset yellow, an azo dye under day light illumination. **Materials Research Bulletin**, vol. 61, p. 439–447, 2015. DOI 10.1016/j.materresbull.2014.09.095. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.095>.

RAN, Jingrun; ZHU, Bicheng; QIAO, Shi Zhang. Phosphorene Co-catalyst Advancing Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production. **Angewandte Chemie - International Edition**, vol. 56, no. 35, p. 10373–10377, 2017. <https://doi.org/10.1002/anie.201703827>.

REN, Yijie; ZENG, Deqian; ONG, Wee Jun. Interfacial engineering of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based metal sulfide heterojunction photocatalysts for energy conversion: A review. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, vol. 40, no. 3, p. 289–319, 2019. DOI 10.1016/s1872-2067(19)63293-6. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63293-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63293-6).

RIVERA-UTRILLA, José; SÁNCHEZ-POLO, Manuel; FERRO-GARCÍA, María Ángeles; PRADOS-JOYA, Gonzalo; OCAMPO-PÉREZ, Raúl. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, vol. 93, no. 7, p. 1268–1287, 2013. DOI 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>.

RUDENKO, A. N.; KATSNELSON, M. I. Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, vol. 89, no. 20, p. 1–5, 2014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.201408>.

SAGHAFINIA, M Sadegh; EMADIAN, S Mehdi; VOSSOUGH, M. Performances Evaluation of Photo-Fenton Process and Sonolysis for the Treatment of Penicillin G Formulation Effluent. vol. 8, no. November, p. 202–208, 2011. DOI 10.1016/j.proenv.2011.10.033. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2011.10.033>.

SAYÃO, Fabiana A.; NUÑEZ, Luciana; ZANONI, Maria V B. Efficient photoelectrochemical reduction of nitrite to ammonium and nitrogen containing gaseous species using Ti/TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 25, no. 7, p. 1153–1160, 2014. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140091>.

SONG, Jia; WANG, Jing; LIN, Xiaoyu; HE, Jingfu; LIU, Hualei; LEI, Yongpeng; CHU, Zengyong. Black Phosphorus/TiO<sub>2</sub> Composite Photoanode with Enhanced Photoelectrical Performance. **ChemElectroChem**, vol. 4, no. 9, p. 2373–2377, 2017. <https://doi.org/10.1002/celec.201700220>.

SUN, Bin; ZHOU, Guowei; GAO, Tingting; ZHANG, Huaijin; YU, Haohai. NiO nanosheet/TiO<sub>2</sub> nanorod-constructed p-n heterostructures for improved photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, vol. 364, p. 322–331, 2016. DOI 10.1016/j.apsusc.2015.12.158. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.158>.

SZANIAWSKA, Ewelina; RUTKOWSKA, Iwona A.; SETA, Ewelina; TALLO, Indrek; LUST, Enn; KULESZA, Pawel J. Photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub>: Stabilization and enhancement of activity of copper(I) oxide semiconductor by over-coating with tungsten carbide and carbide-derived carbons. **Electrochimica Acta**, vol. 341, p. 136054, 2020. DOI 10.1016/j.electacta.2020.136054. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136054>.

TAKAO, Yukihiro; ASAHINA, Hideo; MORITA, Akira. Electronic Structure of Black Phosphorus in Tight Binding Approach. **Journal of the Physical Society of Japan**, vol. 50, no. 10, p. 3362–3369, 1981. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.50.3362>.

TAN, Hui Ling; ABDI, Fatwa F.; NG, Yun Hau. Heterogeneous photocatalysts: An overview of classic and modern approaches for optical, electronic, and charge dynamics evaluation. **Chemical Society Reviews**, vol. 48, no. 5, p. 1255–1271, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8cs00882e>.

TENKYONG, Tenzin; SAHAYA SELVA MARY, J.; PRAVEEN, B.; PUGAZHENDHI, K.; SHARMILA, D. J.; SHYLA, J. Merline. Structural modulation and band gap optimisation of electrochemically anodised TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol. 83, no. December 2017, p. 150–158, 2018. DOI 10.1016/j.mssp.2018.04.032. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.032>.

TORQUATO, Lilian D.Moura; PASTRIAN, Fabián A.C.; PERINI, João A.Lima; IRIKURA, Kallyni; ANA, Ana Paula; DE OLIVEIRA-FILHO, Antonio G.S.; CÓRDOBA DE TORRESI, Susana I.; ZANONI, Maria V.Boldrin. Relation between the nature of the surface facets and the reactivity of Cu<sub>2</sub>O nanostructures anchored on TiO<sub>2</sub>NT@PDA electrodes in the photoelectrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 261, no. June 2019, p. 118221, 2020. DOI 10.1016/j.apcatb.2019.118221. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118221>.

ULLAH, Habib; TAHIR, Asif A; BIBI, Salma; MALLICK, Tapas K; KARAZHANOV, Smagul Zh. Applied Catalysis B : Environmental Electronic properties of  $\beta$  -TaON and its surfaces for solar water splitting. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 229, no. February, p. 24–31, 2018. DOI 10.1016/j.apcatb.2018.02.001. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.001>.

UPLANE, M. M.; MUJAWAR, S. H.; INAMDAR, A. I.; SHINDE, P. S.; SONAVANE, A. C.; PATIL, P. S. Structural, optical and electrochromic properties of nickel oxide thin films grown from electrodeposited nickel sulphide. **Applied Surface Science**, vol. 253, no. 24, p. 9365–9371, Oct. 2007. DOI 10.1016/j.apsusc.2007.05.069. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943320700774X>.

VACCA, Annalisa; MAIS, Laura; MASCIA, Michele; USAI, Elisabetta Maria; PALMAS, Simonetta. Design of Experiment for the Optimization of Pesticide Removal from Wastewater by Photo-Electrochemical Oxidation with TiO<sub>2</sub> Nanotubes. **Catalysts**, vol. 10, no. 5, p. 512, 7 May 2020. DOI 10.3390/catal10050512. Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/5/512>.

VARGAS-BERRONES, Karla; BERNAL-JÁCOME, Luis; DÍAZ DE LEÓN-MARTÍNEZ, Lorena; FLORES-RAMÍREZ, Rogelio. Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study -Nonylphenol-. **Science of the Total Environment**, vol. 726, p. 138493, 2020. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.138493. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138493>.

WANG, Lu; SOFER, Zdenek; PUMERA, Martin. Voltammetry of Layered Black Phosphorus: Electrochemistry of Multilayer Phosphorene. **ChemElectroChem**, vol. 2, no. 3, p. 324–327, 2015. <https://doi.org/10.1002/celc.201402363>.

WANG, Xiao Tian; LI, Yan; ZHANG, Xu Qiang; LI, Jian Feng; LI, Xue; WANG, Cheng Wei. Design and fabrication of NiS/LaFeO<sub>3</sub> heterostructures for high efficient photodegradation of organic dyes. **Applied Surface Science**, vol. 504, no. June 2019, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144363>.

WU, Jiahao; HUANG, Shaolong; JIN, Zhengyuan; CHEN, Jiaqi; HU, Liang; LONG, Yaojia; LU, Jianguo; RUAN, Shuangchen; ZENG, Yu-Jia. Black phosphorus: an efficient co-catalyst for charge separation and enhanced photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Materials Science**, vol. 53, no. 24, p. 16557–16566, 20 Dec. 2018. DOI 10.1007/s10853-018-2830-2. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-018-2830-2>.

XU, Kang; WANG, Liang; XU, Xun; DOU, Shi Xue; HAO, Weichang; DU, Yi. Two dimensional bismuth-based layered materials for energy-related applications. **Energy Storage Materials**, vol. 19, no. January, p. 446–463, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.021>.

XU, You; XU, Rong. Nickel-based cocatalysts for photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, vol. 351, p. 779–793, 2015. DOI 10.1016/j.apsusc.2015.05.171. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.171>.

YIN, Yunchao; LIU, Enzhou; LI, Hua; WAN, Jun; FAN, Jun; HU, Xiaoyun; LI, Juan; TANG, Chunni; PU, Chenchen. Fabrication of plasmonic Au/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with enhanced photoelectrocatalytic activities. **Ceramics International**, vol. 42, no. 8, p. 9387–9395, 2016. DOI 10.1016/j.ceramint.2016.02.157. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.157>.

YONG, Xu; SCHOONEN, Martin A.A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. **American Mineralogist**, vol. 85, no. 3–4, p. 543–556, 2000. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>.

YUAN, Jing; ZHANG, Jing Jie; YANG, Man Ping; MENG, Wang Jun; WANG, Huan; LU, Jia Xing. CuO nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> with high efficiency for CO<sub>2</sub> electrochemical reduction to ethanol. **Catalysts**, vol. 8, no. 4, 2018. <https://doi.org/10.3390/catal8040171>.

ZENG, Min. Influence of TiO<sub>2</sub> surface properties on water pollution treatment and photocatalytic activity. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, vol. 34, no. 3, p. 953–956, 2013. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.3.953>.

ZHANG, Jiali; XIONG, Zhaokun; WEI, Jian; SONG, Yonghui; REN, Yuezhong; XU, Dongyao; LAI, Bo. Catalytic ozonation of penicillin G using cerium-loaded natural zeolite ( CZ ): E ffi cacy , mechanisms , pathways and toxicity assessment. **Chemical Engineering Journal**, vol. 383, no. June 2019, p. 123144, 2020. DOI 10.1016/j.cej.2019.123144. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123144>.

ZHANG, Peng; WANG, Tuo; GONG, Jinlong. Current Mechanistic Understanding of Surface Reactions over Water-Splitting Photocatalysts. **Chem**, vol. 4, no. 2, p. 223–245, Feb. 2018. DOI 10.1016/j.chempr.2017.11.003. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2451929417304710>.

ZHANG, Qian; ZHU, Jinwei; WANG, Ying; FENG, Jiangtao; YAN, Wei; XU, Hao. Electrochemical assisted photocatalytic degradation of salicylic acid with highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes. **Applied Surface Science**, vol. 308, p. 161–169, 2014. DOI 10.1016/j.apsusc.2014.04.125. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.125>.

ZHANG, Shicong; YE, Haonan; HUA, Jianli; TIAN, He. Recent advances in dye-sensitized photoelectrochemical cells for water splitting. **EnergyChem**, , p. 100015, 2019. DOI 10.1016/j.enchem.2019.100015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100015>.

ZHANG, Siyu; ZHANG, Xuejiao; LEI, Lei; YU, Xue Feng; CHEN, Jingwen; MA, Chuanxin; WU, Fengchang; ZHAO, Qing; XING, Baoshan. pH-Dependent Degradation of Layered Black Phosphorus: Essential Role of Hydroxide Ions. **Angewandte Chemie - International Edition**, vol. 58, no. 2, p. 467–471, 2019. <https://doi.org/10.1002/anie.201809989>.

ZHANG, Yongke; JIN, Zhiliang; YUAN, Hong; WANG, Guorong; MA, Bingzhen. Well-regulated nickel nanoparticles functional modified ZIF-67 (Co) derived Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CdS p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Applied Surface Science**, vol. 462, no. April, p. 213–225, 2018. DOI 10.1016/j.apsusc.2018.08.081. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.081>.

ZHANG, Yu; WANG, Huanwen; LUO, Zhongzhen; TAN, Hui Teng; LI, Bing; SUN, Shengnan; LI, Zhong; ZONG, Yun; XU, Zhichuan J.; YANG, Yanhui; KHOR, Khiam Aik; YAN, Qingyu. An Air-Stable Densely Packed Phosphorene–Graphene Composite Toward Advanced Lithium Storage Properties. **Advanced Energy Materials**, vol. 6, no. 12, p. 1–9, 2016. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600453>.

ZHANG, Yuyuan; HU, Huawen; KANG, Wanwen; QIU, Guojian; LIANG, Ruiyin; DENG, Lifang; YUAN, Haoran. Enhancing hydrogen evolution by photoelectrocatalysis of water splitting over a CdS flowers-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube array film on the Ti foil substrate. **Ceramics International**, vol. 46, no. 11, p. 17606–17613, Aug. 2020. DOI 10.1016/j.ceramint.2020.04.062. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884220310063>.