



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**LARISSA GIOVANNA CAMPOS SILVA**

**Obtenção de hidrogênio verde via fotoeletrocatalise utilizando  
eletrodos de dióxido de titânio sensibilizados com pontos  
quânticos**

**RECIFE**

**2024**

**LARISSA GIOVANNA CAMPOS SILVA**

**Obtenção de hidrogênio verde via fotoeletrocatalise utilizando  
eletrodos de dióxido de titânio sensibilizados com pontos  
quânticos**

Monografia apresentada ao Departamento de Química  
da UFRPE como parte dos requisitos para obtenção do  
título de Licenciada em Química.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Marcelo Navarro - UFPE

Coorientador: Dr. Denilson V. Freitas - CETENE

RECIFE

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S586o

Silva, Larissa Giovanna Campos

Obtenção de hidrogênio verde via fotoeletrocatalise utilizando eletrodos de dióxido de titânio sensibilizados com pontos quânticos / Larissa Giovanna Campos Silva. - 2024.  
81 f. : il.

Orientador: Marcelo Navarro.

Coorientador: Denilson Freitas.

Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química, Recife, 2024.

1. Fotoanodos. 2. Dióxido de titânio. 3. Pontos quânticos. 4. Hidrogênio verde. I. Navarro, Marcelo, orient. II. Freitas, Denilson, coorient. III. Título

CDD 540

---

# **Obtenção de hidrogênio verde via fotoeletrocatalise utilizando eletrodos de dióxido de titânio sensibilizados com pontos quânticos**

Monografia apresentada ao Departamento de Química da UFRPE como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciada em Química.

Aprovada em: \_\_\_\_\_

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Marcelo Navarro  
DQF/UFPE  
Orientador

---

Prof. Dr. Andre Fernando Lavorante  
Examinador interno - DQ/UFRPE

---

Dra. Lizeth Carolina Mojica Sanchez  
Examinador externo - CETENE

“Dedico este trabalho em memória de Ana Paula Batista e Etiene Rocha, em razão de sempre torcerem por mim e vibrarem por minhas conquistas.”

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por me dar discernimento e sempre ter sido luz para o meu caminho trazendo-me até aqui. Agradeço aos meus pais, por me darem suporte ao longo dessa caminhada repleta de obstáculos. À minha mãe, obrigada por ter sido colo sempre que precisei, e por todo cuidado e paciência ao longo desses anos que não foram fáceis. Mas, conseguimos. Ao meu pai, agradeço por todo o cuidado e por sempre me ajudar. Obrigada, por todas as vezes que me levou e me buscou na universidade, isso fez toda diferença. Gratidão à essa rede de apoio.

Agradeço a vovó e a vovô, por todo amor e carinho, e por me ajudarem e acompanharem meus passos até aqui. Além disso, agradeço a Igor meu primo/irmão pela parceria de sempre. E é claro que a Davi e Yasmin por serem minhas crianças favoritas, e por todas as brincadeiras e, conversas criativas e instigantes que sempre tornaram os dias menos tensos. No mais, agradeço a todos os meus familiares pelo apoio e incentivo. E aos meus amigos por estarem comigo e por todo suporte, vocês são maravilhosos. Obrigada a todos, inclusive para aqueles que foram companhia na minha saga de barro/macaxeira.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Navarro por sempre se mostrar disponível, e por toda a ajuda fornecida. Obrigada por sempre deixar as portas do Laboratório de Eletrossíntese (LES) abertas para mim, mesmo que eu sempre tenha que pedir para abrir (até hoje não aprendi a senha). Assim, agradeço ao LES por ter sido um lugar de muito aprendizado, foi onde vi a síntese dos pontos quânticos pela primeira vez.

Agradeço ao meu orientador de iniciação científica, Dr. Denilson V. Freitas, por ser o melhor orientador que eu poderia ter. Obrigada por me oportunizar ser aspirante à cientista, a IC foi uma das melhores coisas que aconteceu ao longo do meu percurso acadêmico, ela chegou para mim num ano complexo e me trouxe muita alegria. Gratidão por todo aprendizado, todo o tempo dedicado, incentivo e cuidado, também. Obrigada por me soprar coragem e me desafiar a fazer coisas que eu nem sabia que era capaz. Eu realmente sou muito grata à ti, obrigada por ter sido o melhor orientador em linha reta (e em linhas tronchas).

Agradeço a todos da linha de pesquisa em hidrogênio do CETENE. E a Cícero (que é da linha de células solares) agradeço por tanto ter me ajudado no manuseio dos equipamentos no laboratório da microscopia, isso me deu muita autonomia, obrigada por tudo. Agradeço a Felipe por sempre tirar minhas dúvidas e me dá suporte, me ensinando diversas coisas e por sempre dispor do seu tempo. Agradeço a Carol, Sérgio e Leonardo por toda a ajuda, ensinamentos, paciência e disponibilidade. Agradeço aos alunos da pós-graduação que também se disponibilizavam a ajudar, sendo sempre muito solícitos. Em especial, agradeço a Luana que é uma pessoa maravilhosa e fez muito por mim. Esteve comigo desde o começo da IC, e sempre me ajudou, fez diversas colaborações, me deu incentivo e sempre me ensinou coisas sobre ciência e a vida. Obrigada, por ter sido tão parceira e se doar tanto, você é incrível. No mais agradeço a todas as meninas do grupo de H<sub>2</sub>, pelas conversas, comidas, aprendizados e momentos compartilhados. Gratidão a cada um que fez parte da minha rotina laboratorial, vocês foram incríveis e necessários.

Agradeço, ao CETENE e a Profa. Dra. Giovanna Machado, por ter me acolhido e por toda a infraestrutura fornecida, que me possibilitou fazer diversos experimentos e caracterizações, além de ter me propiciado experiências ímpares. Agradeço à UFPE e ao PPGMTR pelas

análises realizadas. Agradeço a FACEPE, por todo auxílio fornecido ao longo da minha IC. E a UFRPE, onde passei tantos anos. Gratidão aos professores pelas aulas e por todas as vivências. Obrigada Ruralinda, por sempre me acolher, me ofertar conhecimento e me alimentar muito bem.

Por fim, deixo meus agradecimentos às linhas de ônibus barro/macaxeira. Fizeram parte da minha trajetória, certas vezes passava mais tempo no ônibus que em aula. Expresso a cada um, que esteve e está comigo, minha enorme gratidão. Muito Obrigada!

## RESUMO

Neste trabalho, fotoanodos compostos por estruturas hierárquicas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) sensibilizados com Pontos Quânticos (PQs) de sulfeto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) foram aplicados na produção fotoeletroquímica de hidrogênio. Os filmes finos foram produzidos sobre um suporte vítreo condutor através de deposição, tratamento térmico e formação das camadas compacta e mesoporosa. Inicialmente, foi realizada a deposição de uma camada compacta de  $\text{TiO}_2$  a partir da adição da solução de diisopropóxido de titânio (TDBA) em 1-butanol, seguido de tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}/60$  min. Em seguida, foi preparada a camada mesoporosa que nos primeiros experimentos foi estudada em função da proporção de  $\text{TiO}_2:\text{EtOH}$ , nas condições 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5. A partir da avaliação dos ganhos fotoeletroquímicos associados à espessura dos filmes e concentração da pasta, a camada mesoporosa foi otimizada quanto ao número de camadas. O eletrodo após receber a camada mesoporosa é tratado termicamente em  $450^\circ\text{C}/30$  min. O desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos exibiu uma dependência em razão da espessura dos filmes, atingindo uma eficiência de  $0,34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  com espessura de  $4,453 \pm 0,096 \mu\text{m}$  após a deposição de 4 camadas na proporção de 1:4, a qual obteve melhor performance. A fim de melhorar a absorção do  $\text{TiO}_2$ , pontos quânticos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  foram aplicados como sensibilizantes. Após a sensibilização, realizada por adsorção química durante 24 h, os eletrodos apresentaram densidade de fotocorrente em aproximadamente  $1,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , valor superior em cerca de 382% em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro. A produção de hidrogênio, a partir das melhores amostras, gerou  $0,12 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\text{TiO}_2$ ) e  $3,81 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\text{TiO}_2@\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), o que comprova a otimização da performance fotoeletroquímica através da sensibilização de filmes mesoporosos de  $\text{TiO}_2$  com semicondutores nanocristalinos.

**Palavras-chave:** Fotoanodos; Dióxido de titânio; Sulfeto de bismuto; Performance fotoeletroquímica; Produção de hidrogênio.

## ABSTRACT

In this work, photoanodes composed of hierarchical structures of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) sensitized with quantum dots (QDs) of bismuth sulfide ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) were applied in the photoelectrochemical water splitting reaction. Thin films were produced on a conductive glass substrate through deposition, heat treatment, and formation of compact and mesoporous layers. Initially, a compact layer of  $\text{TiO}_2$  was deposited by adding a titanium diisopropoxide (TDBA) solution in 1-butanol, followed by heat treatment at  $500\text{ }^\circ\text{C}/60\text{ min}$ . Next, the mesoporous layer was prepared, which in the first experiments was studied depending on the  $\text{TiO}_2\text{:EtOH}$  ratio under conditions 1:2, 1:3, 1:4, and 1:5. Based on the evaluation of the photoelectrochemical gains associated with the film thickness and paste concentration, the mesoporous layer was optimized in terms of the number of layers. After receiving the mesoporous layer, the electrode is heat treated at  $450\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$ . The photoelectrochemical performance of the electrodes exhibited a dependence on the thickness of the films, reaching an efficiency of  $0.34\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  with a thickness of  $4.453 \pm 0.096\text{ }\mu\text{m}$  after the deposition of 4 layers in a ratio of 1:4, which obtained the best performance. To improve the absorption of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  quantum dots were applied as sensitizers. After sensitization, carried out by chemical adsorption for 24 h, the electrodes presented a photocurrent density of approximately  $1.3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , approximately 382 % higher than pure  $\text{TiO}_2$ . Optimization of photoelectrochemical performance was achieved by sensitizing mesoporous  $\text{TiO}_2$  films with nanocrystalline semiconductors, resulting in hydrogen production of  $0.12\text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\text{TiO}_2$ ) and  $3.81\text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\text{TiO}_2\text{@Bi}_2\text{S}_3$ ).

**Keywords:** Photoanodes; Titanium dioxide; Bismuth sulfide; Photoelectrochemical performance; Hydrogen production.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Percentual do uso de energias renováveis e não renováveis no Brasil e no mundo. ....	21
<b>Figura 2.</b> Gráfico representativo da matriz elétrica do Brasil. ....	22
<b>Figura 3.</b> Esquema ilustrativo do H <sub>2</sub> e suas diversas áreas de aplicação. ....	23
<b>Figura 4.</b> Ilustração do esquema experimental de eletrólise da água. ....	26
<b>Figura 5.</b> Demonstração ilustrativa da reação de fotocatalise do TiO <sub>2</sub> . ....	27
<b>Figura 6.</b> Representação da célula fotoeletroquímica descrita pela primeira vez por Fujishima e Honda. ....	28
<b>Figura 7.</b> Esquema representando as bandas de energia e o comportamento eletrônico em semicondutores extrínsecos do tipo “n”. ....	30
<b>Figura 8.</b> Ilustração do diagrama de bandas de energia dos condutores (metais), semicondutores e isolantes. ....	31
<b>Figura 9.</b> Esquemática ilustrativa do Band gap de alguns semicondutores. ....	31
<b>Figura 10.</b> Estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> (a) brookita, (b) anatase e (c) rutilo. ....	32
<b>Figura 11.</b> Ilustração das etapas de funcionamento do <i>spin-coating</i> : deposição, giro ( <i>spin up/spin off</i> ) e evaporação. ....	34
<b>Figura 12.</b> Esquema de transferência de carga em uma heterojunção de semicondutores. ....	36
<b>Figura 13.</b> Representação dos efeitos de confinamento quântico em um PQ. ....	37
<b>Figura 14.</b> Estrutura molecular do ácido 3- mercaptopropiônico, ressaltando os grupos funcionais presentes na molécula. ....	38
<b>Figura 15.</b> Esquema de sensibilização (TiO <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -MPA) e interação entre a base dura do ácido carboxílico do MPA e o ácido duro do Ti <sup>4+</sup> ....	39
<b>Figura 16.</b> Produção dos filmes de c-TiO <sub>2</sub> e m-TiO <sub>2</sub> via spin coating. ....	42
<b>Figura 17.</b> Esquema de preparação dos eletrodos de TiO <sub>2</sub> com múltiplas camadas. ....	43
<b>Figura 18.</b> Célula eletroquímica de cavidade utilizada para síntese dos PQs. ....	44
<b>Figura 19.</b> (A) Esquema da síntese dos PQs na célula eletroquímica de cavidade, com a descrição de todos seus componentes. (B) Esquema aplicado para o tratamento térmico da solução coloidal, sob refluxo. ....	45
<b>Figura 20.</b> Sensibilização dos eletrodos de TiO <sub>2</sub> com os PQs de Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . ....	46
<b>Figura 21.</b> Circuito elétrico equivalente para medida de espectroscopia de impedância. ....	48
<b>Figura 22.</b> Célula fotoeletroquímica utilizada para caracterizações e produção de H <sub>2</sub> . ....	49

<b>Figura 23.</b> Esquema reacional da formação do $\text{TiO}_2$ na fase anatase durante produção da camada compacta. ....	50
<b>Figura 24.</b> Representação dos eletrodos (A) com a camada compacta (c- $\text{TiO}_2$ ) e mesoporosa (mp- $\text{TiO}_2$ ) e (B) apenas com a camada mesoporosa (m- $\text{TiO}_2$ ). ....	51
<b>Figura 25.</b> Espessuras das camadas mesoporosas de $\text{TiO}_2$ em diferentes proporções de $\text{TiO}_2$ :EtOH determinadas por meio da técnica de perfilometria. ....	52
<b>Figura 26.</b> Microscopia eletrônica de varredura da interface entre o FTO/ $\text{TiO}_2$ . ....	53
<b>Figura 27.</b> Micrografias dos fotoeletrodos contendo (A) uma, (B) duas, (C) três, (D) quatro e (E) cinco camadas de $\text{TiO}_2$ sobre o FTO. (F) Micrografia lateral (cross section) do eletrodo de $\text{TiO}_2$ com 4 camadas. ....	54
<b>Figura 28.</b> (A) Difração de raios-X (DRX) e (B) espectro Raman do filme do fotoanodo de $\text{TiO}_2$ após a deposição de quatro camadas mesoporosas. ....	55
<b>Figura 29.</b> (A) Espectros de absorção e (B) gráficos de Tauc para os nanocristais de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA. ....	57
<b>Figura 30.</b> (A) Micrografia obtida por MET, (B) histograma do diâmetro dos nanocristais e (C) difração de raios-X das nanopartículas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . ....	59
<b>Figura 31.</b> Representação da mudança de coloração do eletrodo não-sensibilizado ( $\text{TiO}_2$ ) para o sensibilizado ( $\text{TiO}_2$ @ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). ....	60
<b>Figura 32.</b> Reflectância difusa dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ com diferentes espessuras de camada mesoporosa. ....	61
<b>Figura 33.</b> (A) Região selecionada para estudo do mapeamento elementar. Sinais identificados referentes ao (B) Ti, (C) O, (D) Bi e (E) S. (F) EDS pontual do eletrodo de $\text{TiO}_2$ @ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . ....	62
<b>Figura 34.</b> Difratoograma referente ao $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ e as nanopartículas de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . ....	63
<b>Figura 35.</b> Parâmetros fotoeletroquímicos dos fotoanodos produzidos: (A) Curvas I vs.V. e (B) cronoamperometria em ciclos on/off. Densidade de fotocorrente em função da (C) Espessura da camada e (D) da proporção entre pasta e etanol. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. ....	65
<b>Figura 36.</b> Voltametrias lineares dos eletrodos de (A) $\text{TiO}_2$ e (B) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ na presença e ausência de luz, nos sistemas de 2, 3, 4 e 5 camadas mesoporosas. ....	66
<b>Figura 37.</b> Cronoamperometria dos fotoanodos de $\text{TiO}_2$ (A) na ausência e (B) na presença do $\text{Bi}_2\text{S}_3$ com múltiplas camadas. ....	66
<b>Figura 38.</b> (A) Espectroscopia de impedância e (B) resistências dos eletrodos de $\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ . (C) Densidade de fotocorrente em função do número de camadas. ....	67

<b>Figura 39.</b> Representação gráfica do “tipo vulcão” com materiais que podem ser utilizados como contra-eletródo para evolução de hidrogênio.....	69
<b>Figura 40.</b> Esquema ilustrativo da produção fotoeletroquímica de H <sub>2</sub> .....	71
<b>Figura 41.</b> Cronoamperometria das amostras de TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> @Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> sob irradiação constante para produção de H <sub>2</sub> .....	71
<b>Figura 42.</b> Gráfico da produção fotoeletroquímica de H <sub>2</sub> através dos fotoanodos de TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> @Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> com quatro camadas mesoporosas.....	72

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Esquema da produção de hidrogênio classificado por cores.....	20
Quadro 2. Classificação das nanoestruturas de TiO <sub>2</sub> quanto à algumas morfologias e aplicações.....	29

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABSOLAR: Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica.

AgCl: Cloreto de Prata.

IEA: International Energy Agency.

ALD: Deposição de Camada Atômica.

ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica.

BB: Bragg- Brentano.

BC: Banda de condução.

Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Sulfeto de Bismuto.

BiCl<sub>3</sub>: Cloreto de Bismuto.

BiOCl: Oxicloreto de Bismuto.

BV: Banda de Valência..

CBD: Deposição de Banho Químico.

CCS: Carbon Capture and Storage.

CdS: Sulfeto de Cadmio.

CdSe: Seleneto de Cadmio.

CH<sub>4</sub>: Metano.

CO: Monóxido de Carbono.

CO<sub>2</sub>: Dióxido de Carbono.

c-TiO<sub>2</sub>: Camada Compacta de Dióxido de Titânio.

CVD: Deposição Química/Física de Vapor.

DRX: Difração de raios X.

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva.

Eg: Band Gap.

EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

EPE: Empresa de Pesquisa Energética.

FTO: Óxido de Estanho dopado com Flúor.

GEE: Gases do Efeito Estufa.

GW: Gigawatts.

H<sub>2</sub>: Hidrogênio.

H<sub>2</sub>O: Água.

HCl: Ácido Clorídrico.

IPEA: Instituto de Pesquisa Economia Aplicada.

ITO: Óxido de Índio dopado com Estanho .  
m- TiO<sub>2</sub>: Camada Mesoporosa de Dióxido de Titânio.  
MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão.  
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.  
MPA: Ácido 3 Mercaptopropionico..  
MTFs: Filmes Finos Mesoporosos.  
MW: Megawatts.  
Na<sub>2</sub>S: Sulfeto de sódio.  
Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: Sulfito de Sódio.  
NaCl: Cloreto de Sódio.  
NaHS: Hidrossulfeto de sódio.  
NaOH: Hidróxido de Sódio.  
O<sub>2</sub>: Oxigênio.  
ODS: Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.  
ONU: Organização das Nações Unidas.  
PEC: Célula fotoeletroquímica.  
PEM: Membrana Eletrolítica Polimérica.  
PQ: Pontos Quânticos.  
PROCLIMA: Programa Estadual de Mudanças Climáticas do Estado de São Paulo.  
QDs: Quantum Dots.  
SILAR: Reação e Adsorção de Camadas Iônicas Sucessivas.  
SO: Óxido Sólido.  
TCO: Óxidos Condutores Transparentes.  
TDBA: Diisopropóxido de Titânio Bis-Acetilacetato.  
TiO<sub>2</sub>: Dióxido de Titânio  
TOP: Trioctilfosfina.  
TOPO: óxido de trioctilfosfina.  
UV: Ultravioleta.  
UV-Vis: Ultravioleta-Visível.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	17
2. OBJETIVOS .....	19
2.1 GERAL .....	19
2.2 ESPECÍFICOS .....	19
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
3.1 FONTES DE ENERGIA LIMPA .....	20
3.2 HIDROGÊNIO: UM VETOR ENERGÉTICO RENOVÁVEL .....	22
3.2.1 Produção do H <sub>2</sub> .....	24
3.3 SEMICONDUTORES .....	29
3.3.1 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	32
3.3.3 Sulfeto de bismuto – Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	39
3.3.4 Óxido de estanho dopado com flúor (SnO <sub>2</sub> :F)-FTO.....	40
4. EXPERIMENTAL .....	41
4.1 MATERIAIS.....	41
4.2 PRODUÇÃO DOS ELETRODOS DE TiO <sub>2</sub> .....	41
4.3 ELETROSSÍNTESE DOS PQs DE Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -MPA.....	43
4.4 SENSIBILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE TiO <sub>2</sub> .....	45
4.5 CARACTERIZAÇÃO.....	46
4.6 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	50
5.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE TiO <sub>2</sub> .....	50
5.2 SÍNTESE DOS PQs DE Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -MPA .....	55
5.3 SENSIBILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE TiO <sub>2</sub> COM PQs DE Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - MPA.....	59
5.4 CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DOS FOTOANODOS.....	64
5.5 PRODUÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE H <sub>2</sub> .....	68
6. CONCLUSÕES.....	73
PERSPECTIVAS .....	74
REFERÊNCIAS.....	75

## 1. INTRODUÇÃO

Os desafios relacionados à geração de energia até o ano 2050 e as crescentes demandas em busca da utilização de fontes de energia limpas, resultaram num maior apelo para o H<sub>2</sub> como a solução de longo prazo a fim de promover segurança energética (Atilhan *et al.*, 2021). A produção de H<sub>2</sub> compreende uma das principais áreas de pesquisa mundial em vista da possibilidade de armazenamento energético e enorme densidade energética por massa, apresentando uma quantidade aproximadamente três vezes maior que a gasolina (120 MJ/kg vs. 44 MJ/kg) (Atilhan *et al.*, 2021). Desse modo, com intuito de diminuir a emissão de gases poluentes como o CO<sub>2</sub>, muitos países têm utilizado alternativas renováveis como biomassa, energia eólica e energia solar. Logo, a produção de energia por meio de células solares é um meio de fornecer energia a várias regiões do país e, estudos vêm sendo realizados para que haja a produção de dispositivos fotovoltaicos que convertem luz solar em eletricidade, de maneira eficiente (Vitoret *et al.*, 2017).

A descarbonização é um dos interesses dos setores da economia por meio da utilização do hidrogênio (H<sub>2</sub>), devido ao seu produto de combustão ser puramente água (Scheffe; Haussener; Patzke, 2022). Ademais, de acordo com a Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica (ABSOLAR) o Brasil tem uma das matrizes elétricas mais limpas do mundo, onde nesse sentido, a produção de H<sub>2</sub> por fotoeletrocatalise possui potencial eminente. Na fotoeletrocatalise, o H<sub>2</sub> se origina através da reação de dissociação da água, a partir da aplicação de um potencial em meio a irradiação de luz (Joshi; Dincer; Reddy, 2010). Para isto é utilizado um semicondutor, como por exemplo, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) como fotoanodo. Complementarmente, os elétrons fotogerados são transferidos para o cátodo, fazendo a conversão da luz solar em H<sub>2</sub> no cátodo. Outrossim, o TiO<sub>2</sub> possui boa fotoestabilidade e estabilidade química, além de possuir baixa toxicidade e um alto poder oxidante (Shapera; Schleife, 2018).

Como o TiO<sub>2</sub> absorve apenas radiação na região do UV ( $E_g = 3,2$  eV na fase anatase), são necessárias modificações estruturais, onde destaca-se a formação de heterojunções de semicondutores. Através do uso de nanopartículas de semicondutores, sendo aquelas em regime de confinamento quântico chamadas de *quantum dots* (QDs) ou pontos quânticos (PQs), é possível ampliar a absorção de irradiação na região do visível por meio de uma baixa concentração de nanopartículas (Zhang *et al.*, 2014) O sulfeto de bismuto (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) destaca-se

por possuir energia de banda estreita ( $E_g = 1,3$  eV) e aplicações diversas, sendo eficiente na produção de fotoanodos para a produção de  $H_2$  (Abouelela *et al.*, 2023).

Nesse sentido, para ampliar o espectro de absorção do  $TiO_2$  e ampliar o seu desempenho fotoeletroquímico, PQs de  $Bi_2S_3$  estabilizados pelo ácido 3-mercaptopropiônico foram preparados via eletroquímica. E, por conseguinte, aplicados como sensibilizantes em filmes mesoporosos de  $TiO_2$  preparados pela técnica de *spin coating*. Além disso, foram caracterizados em relação as suas propriedades ópticas, estruturais e fotoeletroquímicas a fim de acompanhar os efeitos da sensibilização. Assim, pode-se analisar a eficiência do sistema para aplicação como fotoanodos na produção fotoeletroquímica de  $H_2$ .

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Produzir hidrogênio através da aplicação de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizados com pontos quânticos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  como fotoanodos em um sistema fotoeletrocatalítico.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Otimizar a produção dos filmes mesoporosos de  $\text{TiO}_2$ ;
- Sintetizar Pontos Quânticos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  e caracterizar opticamente e estruturalmente;
- Sensibilizar os eletrodos de  $\text{TiO}_2$  com os Pontos Quânticos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ;
- Determinar os parâmetros fotoeletroquímicos de modo a maximizar a fotocorrente obtida;
- Produzir  $\text{H}_2$  com os eletrodos otimizados.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 FONTES DE ENERGIA LIMPA

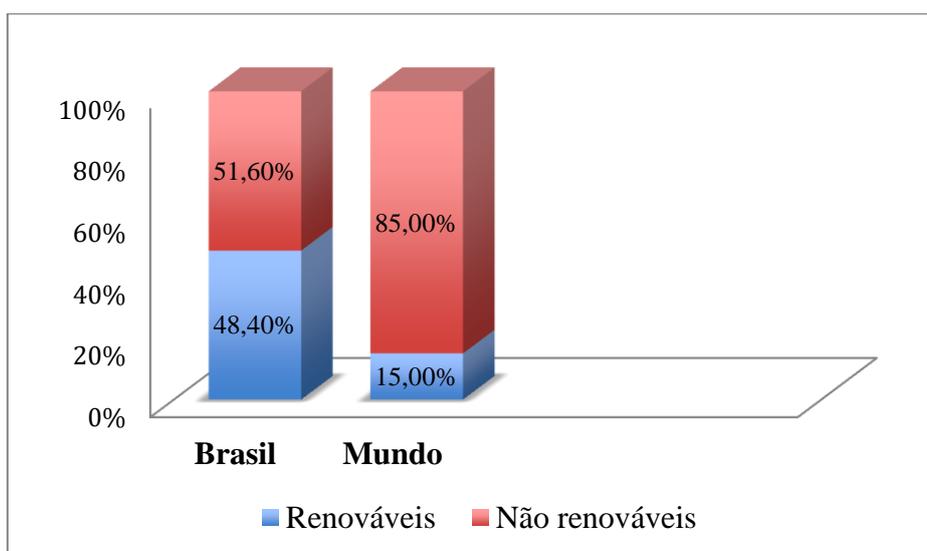
De acordo com o Programa Estadual de Mudanças Climáticas do Estado de São Paulo (PROCLIMA), o aumento no uso de combustíveis fósseis está fortemente ligado à revolução Industrial que eclodiu na Inglaterra em meados do século XVIII. Todavia, a combustão decorrente do seu uso emite gases do efeito estufa (GEE) para o meio ambiente, que combinado aos hábitos cotidianos da vida humana só intensificam o alerta quanto ao aquecimento global. Dados da Agência Internacional de Energia (AIE), divulgados ao fim de 2023, indicam que a demanda energética aumentou 1,3%, em linha com a sua média recente. Além disso, estimam que em 2030 as economias em desenvolvimento irão consumir dois terços dos combustíveis fósseis a nível mundial. Nesse sentido, a descarbonização se torna um dos principais objetivos globais. Portanto, metas são discutidas e desenvolvidas mundialmente para combater as mudanças climáticas, além de garantir segurança energética e qualidade de vida às pessoas tal como dispõe alguns objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU).

Os ODS buscam extinguir a pobreza além de proteger o meio ambiente e o clima, assegurando que as pessoas, de todo o mundo, sejam capazes de usufruir de paz e de prosperidade. Ao todo existe um conjunto de 17 objetivos que contribuem no intuito de contemplar a Agenda 2030 em todos os países. Essa agenda é um plano de ação que instiga os países a cumprirem os objetivos que almejam principalmente a erradicação da pobreza, o que, segundo o plano de ação, é essencial para o desenvolvimento sustentável (Nações Unidas, Brasil). Outrossim, cada país elabora suas metas e indicadores para cada um desses ODS. Entretanto, no sentido de contribuir na corrida em busca da descarbonização e baseado na necessidade de diversificar a matriz energética global e diminuir o uso de combustíveis fósseis, o objetivo de desenvolvimento 7 ganha destaque. Uma vez que, almeja “garantir o acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos” (Nações Unidas Brasil), nesse sentido um dos indicadores brasileiros para a meta 7.2, que pretende até 2030 aumentar a presença de fontes renováveis na matriz energética global, é manter elevada a participação de fontes renováveis na matriz energética nacional, como afirma o Instituto de Pesquisa Economia Aplicada (IPEA).

De acordo com a Empresa de Pesquisa em Energia (EPE), a matriz energética é o conjunto de fontes usadas para suprir a demanda energética de um determinado lugar.

Segundo dados da EPE, a matriz energética mundial é constituída, em sua grande parte, por fontes não renováveis como o petróleo e seus derivados (29,5%), gás natural (23,7%) e carvão (26,8%). Por outro lado, fontes renováveis como solar, geotérmica e eólica somam 2,5% da matriz energética global. No entanto, o cenário brasileiro é diferente visto que quase metade da matriz energética nacional é composta por fontes renováveis, tornando o país uma das matrizes energéticas mais limpas do mundo, como mostra a Figura 1.

**Figura 1.** Percentual do uso de energias renováveis e não renováveis no Brasil e no mundo.



Fonte: Adaptado de Empresa de Pesquisa Energética-EPE (2024).

O contexto energético nacional melhora ainda mais, quando se trata de matriz elétrica. Segundo a EPE, a matriz elétrica corresponde a todas as fontes que se utilizam para geração de energia elétrica, e no Brasil fontes renováveis como hídrica, solar e eólica são maioria se comparada às não- renováveis. Esses dados, apresentados na Figura 2, evidenciam que o país detém de uma matriz elétrica ainda mais limpa que a energética, pois é predominantemente renovável. De acordo com o Ministério de Minas e Energia (Brasil, 2023), as fontes renováveis promoveram o aumento de 3,3 gigawatts (GW) da matriz elétrica brasileira até o mês de abril de 2023. Conforme dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), a ampliação na capacidade instalada foi de aproximadamente 3.343,1 megawatts (MW) nos meses iniciais do ano de 2023. Tal que, 49,15% são advindos de usinas eólicas e 37,19% de fotovoltaicas.

**Figura 2.** Gráfico representativo da matriz elétrica do Brasil.



Fonte: ABSOLAR (2023).

Dados da ANEEL apontam que usinas eólicas e solares somam 90,4% do crescimento na matriz elétrica nacional. Dessa forma, diante do cenário atual de transição energética a utilização de fontes como estas, se torna uma alternativa bastante promissora. Principalmente, em função da energia solar uma vez que, conforme o Atlas Brasileiro de Energia Solar (2017), o nordeste brasileiro possui uma das maiores taxas de irradiação solar da América do sul sendo uma rota estratégica e favorável à geração de energia fotovoltaica. Porém, considerando o caráter intermitente do sol se faz necessário a conversão do excedente energético em espécies químicas armazenáveis. De tal modo, o H<sub>2</sub> vem a ser uma possibilidade em potencial para armazenamento de energia e posteriores aplicações.

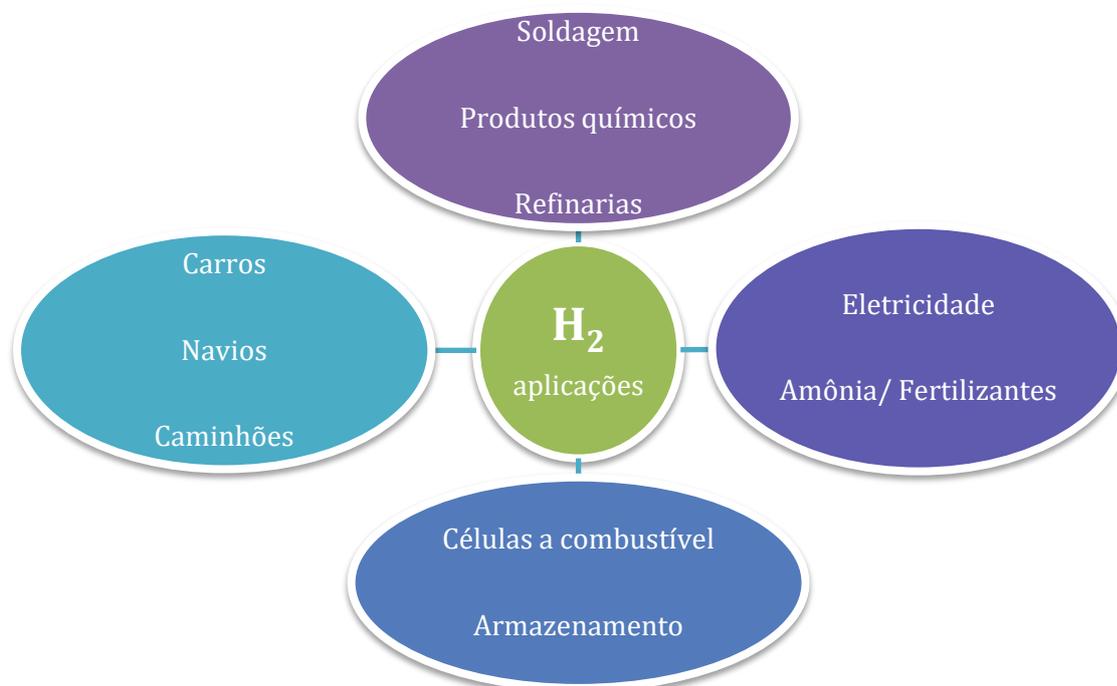
### 3.2 HIDROGÊNIO: UM VETOR ENERGÉTICO RENOVÁVEL

Teorias indicam que os estoques petrolíferos, descobertos e explorados, mantenham-se por cerca de meio século. Nesse sentido, com a diminuição dos reservatórios haverá futuramente um aumento exorbitante nos preços desta matéria-prima para usos em geração de energia. Em face do exposto, a latente utilização do H<sub>2</sub> como vetor energético está cada vez mais se destacando mundialmente. O uso e armazenagem deste elemento fornecem perspectivas para futuras aplicações energéticas (Bezerra *et. al*, 2019).

A demanda energética depende majoritariamente de fontes não renováveis, gerando altos níveis de dióxido de carbono e contribuindo nas mudanças climáticas. Em contrapartida, a combustão de  $H_2$  não gera poluentes. O  $H_2$  está largamente presente no universo e libera 120,7 kJ/g em energia, sendo este um alto valor energético em contraponto aos combustíveis mais utilizados. O  $H_2$  é considerado o combustível do futuro, sendo um vetor importante na diminuição da emissão de poluentes ambientais e na transição energética (Haryanto *et.al*, 2005).

O  $H_2$  como fonte de energia apresenta uma vasta aplicabilidade privilegiando muitos setores, como mostra a Figura 3. Esse vetor energético está inserido no processo de refinamento do petróleo, nas indústrias químicas, siderúrgicas e de alimentos participando desde a produção de amônia e metanol, à hidrogenação do óleo. Além disso, é amplamente utilizado em células a combustível e armazenamento de energia, gerada por fontes com caráter intermitente. O  $H_2$  é muito utilizado na siderurgia para produção de aço, o que aumenta ainda mais a necessidade de se utilizar fontes renováveis e não poluentes, visto que esse setor é um dos grandes responsáveis por emissão direta de  $CO_2$  (Paiva,2022).

**Figura 3.** Esquema ilustrativo do  $H_2$  e suas diversas áreas de aplicação.



Fonte: Adaptado de Pereira e Mascaro (2021).

Ainda que o setor químico fabrique e utilize cerca de 60 milhões de toneladas de  $H_2$  anualmente, a inserção deste componente como fonte energética apresenta alguns desafios.

Uma vez que é necessário usufruir de fontes renováveis e que não tenham o CO<sub>2</sub> como subproduto no processo de produção. Tendo em vista que, dados evidenciam que por exemplo, com a produção de uma tonelada de H<sub>2</sub> pela reforma do metano é liberado pouco mais de 10 toneladas de dióxido de carbono. Isso torna a geração de H<sub>2</sub> pouco amigável ambientalmente, nesse sentido se discute sobre as diversas formas de produção desse elemento bem como as vantagens e desvantagens tendo em vista a matéria-prima e o processo de fabricação (Preuster, *et. al*, 2016).

### 3.2.1 Produção do H<sub>2</sub>

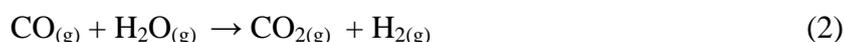
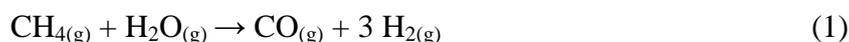
Existem várias formas de produzir H<sub>2</sub>, conforme o Quadro 1, que se diferem de acordo com a matéria-prima utilizada, método de produção e subprodutos gerados. Contudo, a maior parte do H<sub>2</sub> produzido é oriundo de combustíveis fósseis, o que não contribui com a descarbonização causando grandes impactos e custos ambientais (Cheng; Lee, 2022).

**Quadro 1.** Esquema da produção de hidrogênio classificado por cores.

Cor	Fonte Energética	Processo de Produção	Subproduto
Verde	Renováveis	Eletrólise	-
Amarelo	Rede elétrica	Eletrólise	-
Rosa	Nuclear	Eletrólise	Lixo Nuclear
Azul	Gás Natural	Reforma (CCS)	CO <sub>2</sub> capturado
Turquesa	Gás Natural	Pirólise	Carbono
Cinza	Gás Natural	Reforma	CO <sub>2</sub>
Marrom	Carvão	Gaseificação	CO <sub>2</sub>

Fonte: Adaptado de Cheng; Lee, 2022.

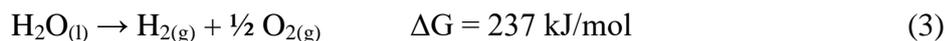
O H<sub>2</sub> cinza é produzido por reforma a vapor. Este é o método mais comum no que se refere a geração de hidrogênio obtido a partir de combustíveis fósseis, como o gás natural. Neste método, o metano se enquadra dentre os principais combustíveis utilizados. O processo de reforma ocorre sob altas temperaturas (700 e 900 °C) e sob alta pressão (2,5 Mpa) (Liao, *et al.*, 2012). A reforma a vapor acontece em duas etapas, conforme expressam as equações (1) e (2), descritas por Liao et al. (2012).



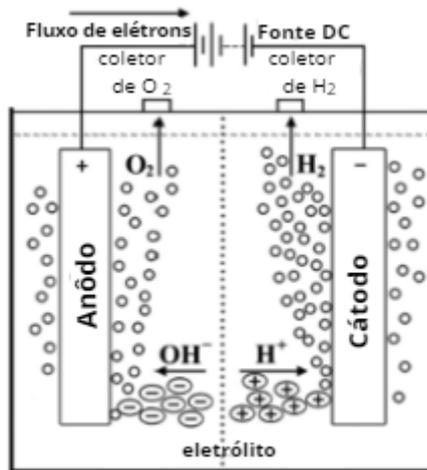
Estes processos de reforma, ainda que sejam economicamente mais viáveis, demandam muita energia. Dessa forma, não são a rota mais interessante para produção de hidrogênio visto que não é sustentável, e faz uso de fontes esgotáveis de energia. Ademais, podem ser utilizadas várias fontes energéticas na produção de hidrogênio por reforma a vapor como gás natural, metanol, etanol, entre outros (Grewe *et. al*, 2016).

O H<sub>2</sub> azul, assim como o cinza, também é produzido por reforma. Contudo, ainda que não seja de fato essencialmente limpo, o hidrogênio azul colabora na diminuição da emissão de CO<sub>2</sub>. Da mesma forma que o hidrogênio cinza, o azul também é produzido a partir de hidrocarbonetos, e como é possível ver no Quadro 1, possui o CO<sub>2</sub> como subproduto. No entanto, o CO<sub>2</sub> produzido é capturado e estocado no subsolo, antes que atinja a atmosfera. Atualmente, a produção de H<sub>2</sub> azul vem sendo considerada uma alternativa muito válida. Pois ainda que a CCS, sigla em inglês para *Carbon Capture and Storage* que significa captura e armazenamento do carbono, seja um processo caro, em comparação aos altos investimentos necessários para o H<sub>2</sub> verde, acaba tornando-se um método mais viável economicamente. Entretanto, não é o mais interessante do ponto de vista ambiental (Lara; Richter, 2023). Vale-se ressaltar que este é o método que produzirá o maior volume de hidrogênio na tentativa de mitigação do hidrogênio cinza nos próximos anos.

O H<sub>2</sub> verde é produzido sem emissão de CO<sub>2</sub>, através do uso de fontes renováveis. Para isso, o método de eletrólise da água é utilizado. Esse método consiste na quebra da molécula de água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> sob o uso da eletricidade. Hoje, estão em funcionamento aproximadamente 8 GW da capacidade em eletrolisadores. Há vários tipos de eletrolisadores tais como: alcalinos, de óxido sólido (SO) e de membrana eletrolítica polimérica (PEM). Assim como células à combustível, os eletrolisadores se constituem por um ânodo e um cátodo que se separam por meio do material eletrolítico (Rasul *et. al*, 2022). A eletrólise ocorre conforme a Figura 4, em um sistema constituído por um ânodo e um cátodo que se conectam por meio de uma fonte de energia externa, submergidos em um eletrólito. Sob aplicação de um fluxo contínuo de energia, os elétrons se deslocam da fonte de energia DC até o cátodo, onde são absorvidos por prótons gerando átomos de hidrogênio. Nesse processo, os íons H<sup>+</sup> se deslocam em direção ao cátodo, já os íons OH<sup>-</sup> fluem para o ânodo. Utiliza-se um diafragma na divisão dos compartimentos. Além disso, coletores de hidrogênio e oxigênio são utilizados, para capturar esses gases que se originam no cátodo e ânodo, respectivamente (Santos; Sequeira; Figueiredo, 2013). A equação geral de eletrólise da água, que ocorre sob aplicação de potencial externo ( $E_0 = -1.23 \text{ V vs. NHE}$ ) é descrita na Eq. 3.



**Figura 4.** Ilustração do esquema experimental de eletrólise da água.



Fonte: Adaptado de Santos; Sequeira; Figueiredo, 2013.

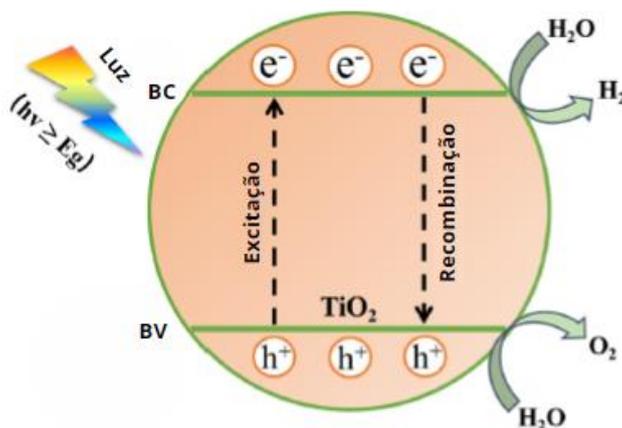
Todavia, o  $\text{H}_2$  verde proporciona diversos benefícios como a armazenagem energética associada ao uso de fontes renováveis, tornando-o um vetor de energia sustentável, somado ao fato de sua produção não emitir GEE ou outros subprodutos indesejáveis, sendo este um vetor energético muito promissor. Em países como o Brasil, que possuem boa parte da matriz energética constituída por fontes renováveis, existe uma vasta possibilidade de montar uma infraestrutura com valores mais acessíveis principalmente apostando em energia eólica e solar fotovoltaica (Lara; Richter, 2023). Dessa forma, estimativas indicam que os gastos associados à produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água seriam reduzidos em cerca de 70% até a próxima década, favorecendo iminentemente a produção de hidrogênio verde. Nesse sentido, se espera que até 2040 o comércio de eletrolisadores de hidrogênio tenha aumentado cerca de 1000 vezes no mercado mundial (Osman *et. al*, 2021). Para produção do hidrogênio verde existem além do método tradicional: eletrólise, os métodos assistidos por luz que são: fotocatalise e fotoeletrocatalise.

A fotocatalise corresponde a reações que acontecem quando expostas à luz e na presença de um semicondutor. Os semicondutores são os substratos utilizados na absorção da luz, catalisando a reação química da quebra da molécula de água. Esses semicondutores são denominados fotocatalisadores. A fotocatalise é um fenômeno que culmina na geração de um par elétron-buraco formado a partir da presença de um semicondutor sob a irradiação de luz. Desse modo, existem dois tipos de fotocatalise: homogênea e heterogênea. Na fotocatalise

homogênea o semiconductor e o reagente estão numa mesma fase, já na heterogênea eles estão em diferentes fases (Ameta, *et al.*, 2018).

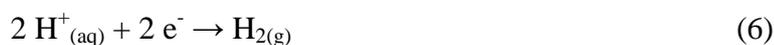
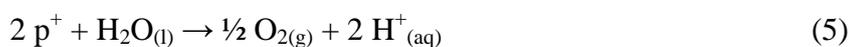
Na reação de produção de H<sub>2</sub> o fotocatalisador é irradiado pela luz do sol ou por simuladores solares, de forma que os elétrons são excitados e migram da banda de valência (BV) para banda de condução (BC). No entanto, essa reação deixa lacunas carregadas positivamente na banda de valência. Dessa maneira, ocorre a recombinação de uma parte dos elétrons, e a outra porção de elétrons da interface atuam como agentes redutores gerando H<sub>2</sub>, como ilustrado na Figura 5 (Liu, *et al.*, 2022).

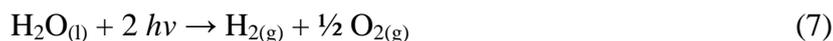
**Figura 5.** Demonstração ilustrativa da reação de fotocatalise do TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Liu et al., 2022.

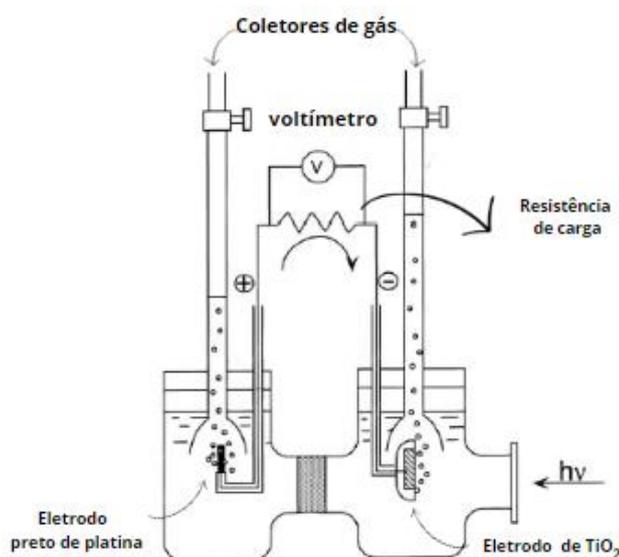
Fujishima e Honda (1972) estudaram a fotoeletrolise da água usando irradiação solar, assim como acontece na reação fotoquímica realizada pelas plantas, a fotossíntese. Ambos montaram uma célula eletroquímica onde o eletrodo de TiO<sub>2</sub> se ligava a um eletrodo de platina por meio de um fluxo externo de energia (Fig.6). Quando o TiO<sub>2</sub> foi irradiado, a corrente foi transferida do eletrodo de platina ao eletrodo de TiO<sub>2</sub> a partir do potencial externo. Com isso, o sentido da corrente mostrou que a oxidação acontece no eletrodo de TiO<sub>2</sub> e a redução no eletrodo platinado. Com isso, foi proposto que a dissociação da água pode ser feita através da luz visível formando H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, sem adição de potencial externo conforme tais equações citadas por Fujishima e Honda (1972):





As equações apresentam as reações que ocorrem, respectivamente, quando o eletrodo de  $\text{TiO}_2$  é excitado pela luz (Eq.4), culminando na reação que acontece no eletrodo de  $\text{TiO}_2$  (Eq.5) e no eletrodo de platina (Eq. 6) A equação global da reação está descrita na Eq. 7.

**Figura 6.** Representação da célula fotoeletroquímica descrita pela primeira vez por Fujishima e Honda.



Fonte: Adaptado de Fujishima et al., 2000.

A decomposição da água em oxigênio e hidrogênio decorre ao apenas irradiar luz em um fotoeletrodo de uma célula fotoeletroquímica. Contudo, na ausência de potencial aplicado, os processos de recombinação de portadores de cargas ocorrem, levando a perdas energéticas. Com isso, é preciso aplicar um potencial elétrico externo para auxiliar os elétrons no deslocamento até o contra eletrodo, onde a água é reduzida para produção de  $\text{H}_2$ . Para aplicação do potencial, uma excelente alternativa vem a ser o uso de fonte renováveis. Além disso, a fotoeletrocatalise possibilita o emprego de potenciais inferiores a 1,23 V (energia mínima necessária para divisão da  $\text{H}_2\text{O}$ ), o que comparado à eletrólise reflete um bom ganho energético (Moya, 2016).

Em razão da recombinação dos elétrons foto gerados na banda de condução e das lacunas na banda de valência, há uma maior dificuldade para alcançar a dissociação da água em hidrogênio, usando um fotocatalisador imerso em água destilada. Dessa forma, a fim de melhorar a eficiência fotocatalítica agentes de sacrifício são utilizados como agentes redutores, no intuito de sofrerem oxidação ao invés da água, ou seja, elétrons são doados para

a BV intensificando a produção de H<sub>2</sub> (Ni, *et al*, 2007). Portanto, se utilizam vários agentes de sacrifício como o par de íons S<sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> que são exemplos de eletrólitos inorgânicos utilizados em processos fotoeletrocatalíticos.

Os métodos assistidos por luz, ainda que partam de um mesmo princípio eletroquímico, discernem em alguns pontos. A fotocatalise é um processo mais simples, visto que não precisa adicionalmente de um filme depositado, e possui uma área superficial maior favorecendo a reação fotocatalítica. Além disso, o método de fotocatalise não precisa da aplicação de um potencial externo, mas em contrapartida na fotoeletrocatalise a fotocorrente e a produção de hidrogênio crescem expressivamente, o que somado ao fato de se poder fazer o uso de diferentes materiais para que a polarização interna seja obtida pelo fotoanodo, aumenta as vantagens da fotoeletrocatalise. Tendo em vista isso, o método fotoeletroquímico tende a apresentar melhores resultados (Liao;Huang;Wu , 2012). Esses métodos são bastante utilizados para armazenamento de energia e limpeza ambiental, como a produção de H<sub>2</sub> e a fotodegradação de poluentes orgânicos e inorgânicos (Fujishima *et al.*, 2007).

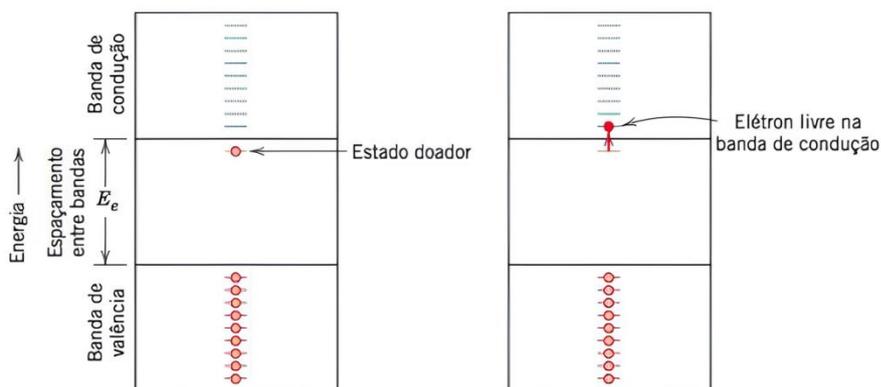
### 3.3 SEMICONDUTORES

Um semicondutor é caracterizado por ter sua condutividade elétrica controlada pela temperatura, de forma que sob temperaturas mais baixas possuem menor condutividade e em condições de alta temperatura possuem ganho de condutividade. Contudo, impurezas também influenciam no comportamento condutor de um material desse tipo. Semicondutores sem impurezas consideráveis, são chamados de "intrínsecos" enquanto semicondutores dopados com impurezas, são chamados de "extrínsecos". Ao se adicionar impurezas, o padrão de ligação do semicondutor é modificado, esses aditivos colocados para controlar a concentração do transportador eletrônico são chamados de "dopantes". Na dopagem ocorre a troca de átomos e sua estrutura eletrônica básica original, por outros com uma maior ou menor quantidade de partículas negativas (Rockett, 2008).

Nos materiais do tipo intrínseco, com o deslocamento de um elétron à banda de condução será causada uma lacuna ou buraco (que pode ser considerado como uma partícula positivamente carregada) na banda de valência, devido à ausência de elétrons (Calister; Rethwisch, 2012). Por definição simples, se há dopagem se trata de semicondutores extrínsecos e se é puro, ou seja, não é dopado, se trata de semicondutores intrínsecos. Os semicondutores extrínsecos são designados em dois tipos: "p" e "n". Conforme Shriver e Atkins (2003, p.135) "semicondutores do tipo p são dopados com átomos que removem elétrons da banda de valência e do tipo n com átomos que adicionam elétrons à banda de

condução” como explicitado na Figura 7, para semicondutores do tipo n. Esses semicondutores são bastante utilizados em diodos, com as chamadas Junções p-n, que favorecem o deslocamento da corrente em um único sentido.

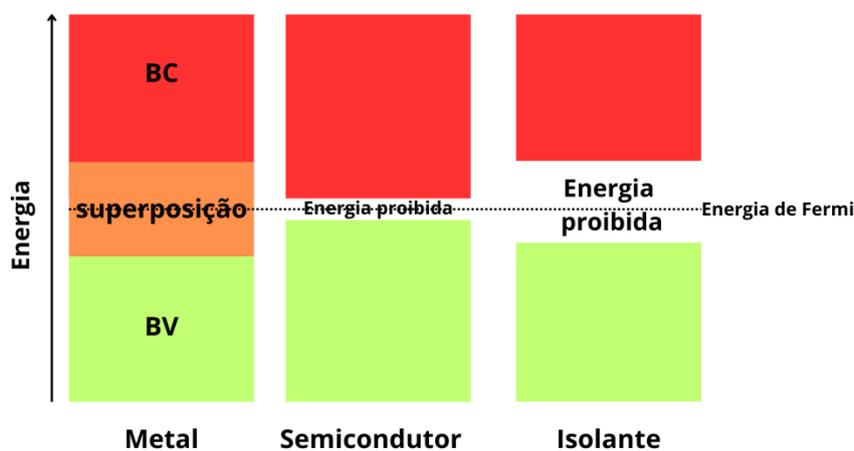
**Figura 7.** Esquema representando as bandas de energia e o comportamento eletrônico em semicondutores extrínsecos do tipo “n”.



Fonte: Calister; Rethwisch, 2012.

Os sólidos possuem em sua estrutura uma grande quantidade de átomos, além de vários orbitais e níveis de energia pouco espaçados. A disposição estrutural desses materiais forma uma banda de orbitais energéticos análogos. Essas bandas de energia contêm partículas carregadas negativamente, os elétrons. Com isso, tem-se a banda de valência que é a banda ocupada mais energética e a banda de condução que é a banda superior, vazia (Miessler; Fischer; Tarr, 2014). Os sólidos, além de semicondutores, são definidos como metais e isolantes, e se diferenciam por suas bandas de energia, e especialmente por seu band gap, ou energia proibida, ( $E_g$ ). O band gap corresponde ao intervalo energético entre duas bandas, seu valor é mensurado em elétron-volts (eV), tal que 1 eV diz respeito à  $96,485 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Adicionalmente, tem-se o nível de Fermi designando o orbital mais alto ocupado à zero absoluto, localizado no centro da banda (Housecroft; Sharpe, 2012).

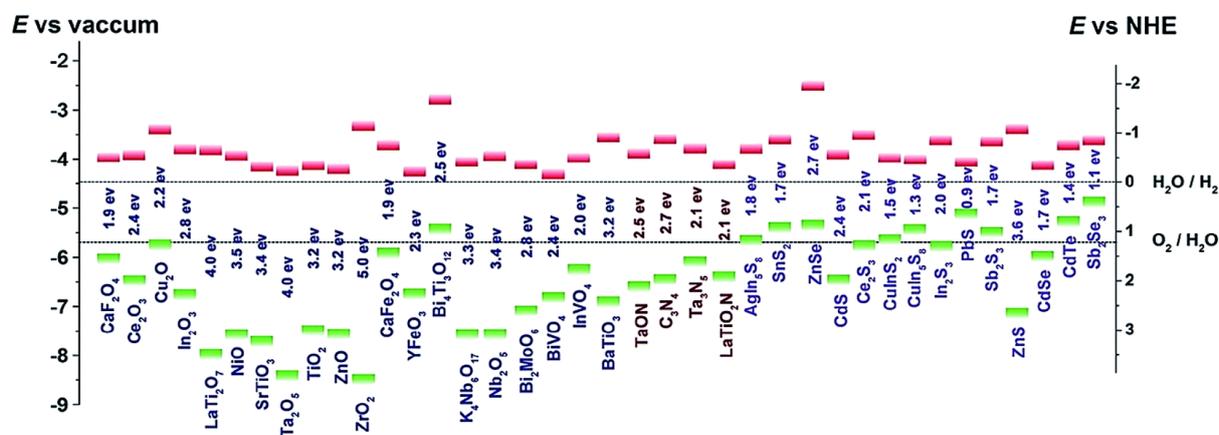
**Figura 8.** Ilustração do diagrama de bandas de energia dos condutores (metais), semicondutores e isolantes.



Fonte: adaptado de Correia *et al* (2017).

Ainda conforme Housecroft e Sharpe (2012), quando um sólido possui uma banda de energia integralmente preenchida separada da banda vazia por um enorme band gap, ele é considerado isolante. Por outro lado, um metal contém uma banda parcialmente preenchida e podendo ser caracterizado pela superposição de uma banda ocupada e uma banda vazia, tal como mostra a Figura 8. Segundo Ameta *et al.* (2018), os semicondutores possuem band gap menor que 5,0 e maior que 1,0 eV. Logo, o posicionamento de banda desses materiais irá definir as suas propriedades como a condutividade elétrica e, por conseguinte as possíveis aplicações. Nesse sentido, o dióxido de titânio devido ao seu gap energético é visto como um bom fotocatalisador, conforme Figura 9.

**Figura 9.** Esquematização ilustrativa do Band gap de alguns semicondutores.

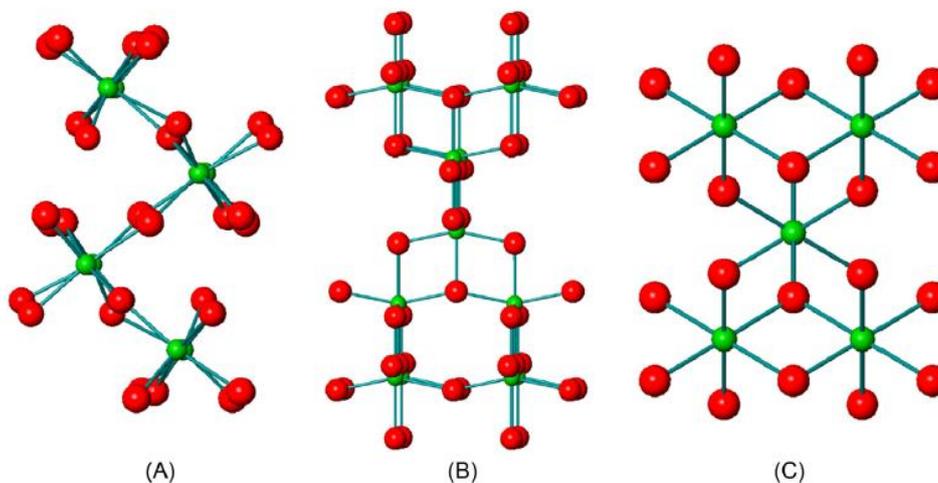


Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, 2020.

### 3.3.1 Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

O TiO<sub>2</sub> é um material com baixo custo e baixa toxicidade. É considerado um semicondutor fotoestável, quimicamente estável e biocompatível. Sua energia de banda varia entre 3,0 a 3,2 eV, absorvendo a luz na faixa de 400 nm, correspondendo a região do ultravioleta (UV). A condutividade do TiO<sub>2</sub> pode variar baseado em sua composição química, considerando os defeitos de oxigênio. O TiO<sub>2</sub> é bastante estudado e utilizado como fotocatalisador (Parrino *et al.*,2021). O uso desse semicondutor como fotocatalisador foi reportado pela primeira vez por Fujishima e Honda (1972), onde foi aplicado na dissociação da molécula de H<sub>2</sub>O. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são promissoras em aplicações fotovoltaicas, método que converte a energia solar em eletricidade, principalmente por suas excelentes propriedades eletrônicas (Parrino *et al.*,2021). O TiO<sub>2</sub> pode ser encontrado em diferentes fases cristalinas (Figs. 10 A-C): Brookita (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal) (Prakash; Prasanth, 2021).

**Figura 10.** Estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub> (a) brookita, (b) anatase e (c) rutilo.



Fonte: Prakash; Prasanth, 2021.

Segundo Shriver e Atkins (2003, p.62), “... a habilidade de adotar diferentes estruturas cristalinas, sob condições diferentes de temperatura e pressão...” é denominada polimorfismo. A estrutura cristalina rutilo é termodinamicamente estável, no entanto sua atividade fotocatalítica comumente é fraca. A anatase que assim como a rutilo é tetragonal, possui o nível de Fermi um pouco mais elevado. Logo, tem uma maior mobilidade eletrônica o que a torna mais apropriada para aplicações em reações fotoquímicas. A brookita em comparação aos outros polimorfos é a menos explorada experimentalmente, devido à dificuldade de

obtenção (Gupta; Tripathi, 2011). A partir dos diversos métodos de síntese, pode-se obter várias morfologias do TiO<sub>2</sub>, conforme mostra o Quadro 2, principalmente na fase rutilo e anatase pela maior facilidade de síntese.

**Quadro 2.** Classificação das nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> quanto à algumas morfologias e aplicações.

<b>Categorias</b>	<b>Morfologias</b>	<b>Aplicações</b>
<b>Esférica</b>	Nanopartículas;	Catálise;
	Nanoesferas;	Sensores;
	Nanoporos.	Eletrônicos.
<b>Alongada</b>	Nanotubos;	Sensores ópticos e biológicos;
	Nanofilamentos;	Sistemas
	Nanofibras.	microeletromecânicos.
<b>Planar</b>	Nanofilmes;	Procedimentos cirúrgicos;
	Nanofolhas;	Anticorrosivos;
	Nanoplacas.	Antibacteriano.

Fonte: Verma; Gangwar; Srivastava, 2017.

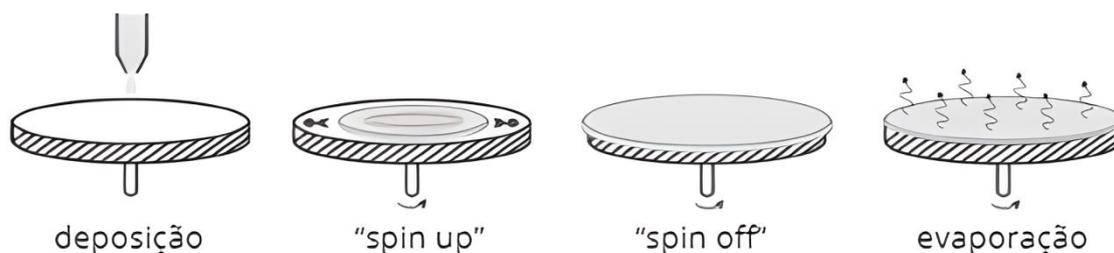
As morfologias variam de 1 à 100 nm, onde os nanotubos, nanofibras e nanopartículas são, por exemplo, as nanoestruturas mais requeridas para aplicações tecnológicas, científicas e industriais (Verma; Gangwar; Srivastava, 2017). Além disso, existem várias rotas eficientes de síntese dessas nanoestruturas como hidrotérmal, métodos sol-gel, métodos assistidos por surfactante, métodos assistidos por micro-ondas, síntese sonoquímica, pirólise de alta temperatura, métodos de eletrofiliação, deposição química/física de vapor (CVD), Métodos Relacionados à Deposição de Camada Atômica (ALD), Deposição por laser pulsado e Métodos de Deposição Eletroquímica, dentre outros (Wang *et. al*, 2014).

### 3.3.1.1 Filmes finos de TiO<sub>2</sub> produzidos por *spin coating*

*Spin-coating* é um método utilizado para deposição de filmes finos uniformes em superfícies planas através de uma força centrífuga, sendo um método usado para diversos fins como em dispositivos microeletrônicos. A técnica acontece tal como na Figura 11, onde a solução precursora é depositada em uma superfície que fica ao centro em uma área circular, que gira sob alta velocidade por meio da força centrífuga, a fim de espalhar a solução de

forma homogênea. Em síntese, o procedimento ocorre em algumas etapas: deposição, giro/centrifugação (*spin up* e *spin off*) e a evaporação, que acontece durante todo o procedimento. Filmes homogêneos de 1 a 10  $\mu\text{m}$  em espessura são obtidos. A espessura está diretamente relacionada à velocidade e tempo de rotação, além da viscosidade do precursor. Comumente a velocidade de rotação varia entre 500 e 10.000 rpm. Logo, quanto maior a velocidade de rotação, menor a espessura do filme. O *spin-coating* é interessante por ser rápido, utilizar pouco reagente e por produzir um revestimento uniforme. Esse método se torna mais viável que o *dip-coating* quando o suporte utilizado tiver apenas um lado a ser revestido (Bellardita; Yurdakal; Palmisano, 2021).

**Figura 11.** Ilustração das etapas de funcionamento do *spin-coating*: deposição, giro (*spin up/spin off*) e evaporação.



Fonte: Adaptado de Bellardita; Yurdakal; Palmisano, 2021.

Os filmes finos têm uma vantagem quanto ao controle da porosidade (Scala-Benuzzi *et al.*, 2023). Rouquerol *et al.* (1994), sugere que a porosidade diz respeito à razão entre o volume aparente ( $V$ ) da partícula e o total de poros ( $V_p$ ). O tamanho dos poros é uma característica importante dos materiais porosos. Contudo, eles possuem diferentes formas que por vezes são bem irregulares e de diferentes tamanhos. O tamanho do poro corresponde ao seu diâmetro que pode o categorizar em: micro (menores que 2nm), meso (entre 2 e 50 nm) e macroporos (maior que 50 nm).

Filmes finos mesoporosos (MTFs) apresentam espessura mensurável, conjunto de poros amplamente organizados e controláveis, além de uma versatilidade estrutural. Os materiais mesoporosos vêm sendo bastante investigados devido à complexas nanoestruturas formadas. No mais, MTFs conferem uma maior área e funcionalização superficial, um atrativo para desenvolvimento de eletrodos (Scala-Benuzzi *et al.*, 2023). Para a produção dos

filmes finos mesoporosos são geralmente utilizados vidros condutores, como eletrodos, para receber o revestimento.

### 3.3.1.2 Técnicas para ampliar a faixa espectral do TiO<sub>2</sub>

#### 3.3.1.2.1 Dopagem

Existem várias técnicas aplicadas no intuito de melhorar a absorção do TiO<sub>2</sub>, onde a dopagem com íons metálicos é considerada como uma das mais eficazes. Estudos são realizados utilizando íons como Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, W<sup>6+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup> e outros metais (Han; Yu; Cao. 2018). Íons Ge<sup>4+</sup> foram utilizados, por exemplo, por Han *et al.* (2018) preparados a partir do método sol-gel para que se avaliasse a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> com e sem dopagem. Nessa investigação, uma das amostras dopada com o TiO<sub>2</sub> apresentou um aumento em cerca de 3 vezes na sua atividade fotocatalítica, em relação a amostra pura. Dessa maneira, se percebe que a dopagem é um método eficiente em termos de ampliação de desempenho fotocatalítico.

Contudo, dados mostram que a dopagem feita com metais pode gerar instabilidade em termos de temperatura. Ainda que a adição de íons metálicos diminua a energia de ativação do TiO<sub>2</sub>, sua presença é favorável ao surgimento de centros de recombinação para elétrons e lacunas, causando uma diminuição na atividade fotocatalítica (Yalçın *et al.*, 2010). Assim, o uso de impurezas como N, C, S, B e P foram propostas para que se alcance um bandgap mais estreito do TiO<sub>2</sub>. Experimentos mostram que o TiO<sub>2</sub> dopado com ametal apresenta uma boa atividade fotocatalítica. O nitrogênio aparenta se destacar mais em relação aos outros dopantes não metálicos em razão da sua estabilidade e menor energia de ionização, conforme descreve Yalçın *et al.* (2010).

#### 3.3.1.2.2 Homojunções

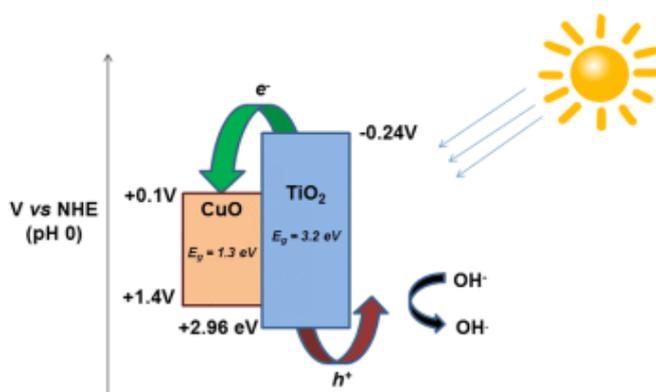
Nos semicondutores, existe uma relação entre níveis energéticos e estrutura cristalina. Nesse sentido, em materiais como o TiO<sub>2</sub> que possui diferentes fases cristalinas é possível realizar homojunções. A homojunção acontece entre semicondutores de mesma composição química mas que devido ao polimorfismo, podem apresentar uma interação entre suas diferentes fases. Dessa forma, em alguns casos pode haver por meio do alinhamento de bandas uma melhora do transporte de cargas. Dessa forma, a fim de melhorar o sistema de separação de cargas, estudos que exploram a homojunção são realizados com o TiO<sub>2</sub> e suas diferentes fases cristalinas, sendo a brookita a estrutura menos explorada pois se considera que sua fotoatividade é baixa (Yuan *et al.*, 2014).

### 3.3.1.2.3 Heterojunções

O dióxido de titânio pode se unir a outro óxido metálico com um adequado posicionamento da energia de banda, a fim de favorecer a separação de carga fotogerada. Assim, uma heterojunção de semicondutores se forma quando ambos os semicondutores são excitados por fótons, para que haja a promoção de elétrons à banda de condução (BC) gerando buracos na banda de valência (BV). Dessa forma, acontece a transferência de carga de um semicondutor para outro, onde o sentido varia conforme a posição relativa das bandas de valência e de condução em ambos os semicondutores. Utilizar semicondutores que absorvam na região do visível para se unir a semicondutores com maiores  $E_g$ , a exemplo do  $\text{TiO}_2$ , numa heterojunção é uma rota estratégica para que semicondutores que possuem alto band gap, ampliem seu desempenho (Dozzi; Selli, 2021).

O  $\text{TiO}_2$  enquanto um fotocatalisador que possui boa estabilidade, vem sendo aplicado em sistemas de heterojunção com calcogenetos metálicos como o sulfeto de cádmio (CdS), para geração fotocatalítica de hidrogênio, e como o seleneto de cádmio (CdSe) para fotorredução de  $\text{CO}_2$ . Sistemas heteroestruturados com CdS, CdSe e outros calcogenetos metálicos, que segundo Wen *et al.* (2017) são semicondutores nanocristalinos denominados *quantum dots* (QDs), tem sido bastante aplicados frente ao seu bom alinhamento de banda associado à alta transferência de elétrons sob luz visível incidente (yuan *et al.*, 2014), conforme a Figura 12.

**Figura 12.** Esquema de transferência de carga em uma heterojunção de semicondutores.

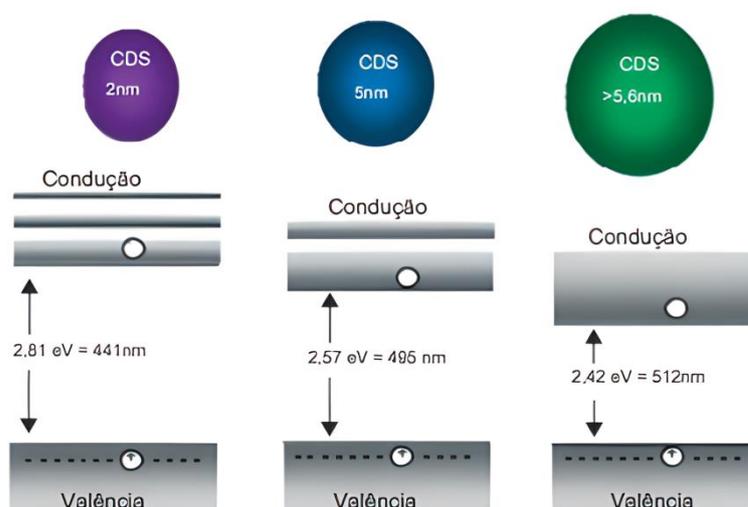


Fonte: Moniz; Tang, 2015.

### 3.3.1.2.4 Sensibilização com Pontos Quânticos (PQs)

Os quantum dots (QDs), ou pontos quânticos (PQs), são semicondutores cristalinos coloidais, em escala nanométrica com partículas entre 1 a 10 nm e que, também, se caracterizam pelo efeito de confinamento quântico (Wen *et al*, 2017). Esse efeito está associado à quantização dos níveis energéticos, influenciando nos valores de gap ( $E_g$ ) do material. Para grande parte dos semicondutores, esse efeito pode ser visualizado quando o tamanho das partículas diminui alguns nanômetros (Reiss; Protière; Li, 2009), o que pode ser observado na Figura 13. Esses efeitos de quantização são dependentes do raio do éxciton de Bohr. Logo, o confinamento quântico influencia nas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas dos PQs, influenciando nas diversas aplicações nanotecnológicas desde a biomedicina a sistemas fotovoltaicos, o que ao longo dos anos vem despertando bastante interesse devido à fácil produção, custo razoável e alta performance. Para preparação desses pontos quânticos como sensibilizantes, formando heterojunções, existem várias rotas de síntese como as rotas *in situ* e *ex situ*, onde nesta ocorre a pré-síntese da solução coloidal (Balkus, 2013; Jun; Careem; Arof, 2013).

**Figura 13.** Representação dos efeitos de confinamento quântico em um PQ.



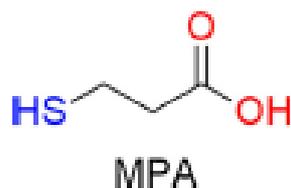
Fonte: Adaptado de Mansur, 2010.

Dentre os métodos *in situ* podem ser citados a deposição por banho químico (CBD) e a adsorção e reação sucessiva da camada iônica (SILAR). O CBD é um método onde soluções aniônicas e catiônicas, contidas num único reator, reagem gradualmente em dada condição como num processo de aquecimento rápido ou em determinadas condições

atmosféricas. Sendo bastante passível de escalonamento por ser um método químico mais básico. Por outro lado, tem uma desvantagem, a dificuldade quanto ao controle no tamanho das partículas e, por conseguinte, de suas propriedades. Já o método SILAR é uma metodologia em que soluções aniônicas e catiônicas são colocadas em dois reatores, geralmente béqueres, distintos. Desse modo os filmes semicondutores são submersos de maneira alternada em ambas as soluções. Logo, entre as duas metodologias a SILAR se torna mais interessante que a CBD, pois apresenta resultados quase que estequiométricos (Jeong *et al.*, 2014).

Além disso, outros métodos consistem na pré-síntese dos PQs, chamados de *ex situ*. Um método muito aplicado é de adsorção por ligantes bifuncionais, onde nessa técnica o PQ é adsorvido na superfície dos filmes utilizando agentes estabilizantes. Os estabilizantes como ácido mercaptopropiônico (MPA), trioctilfosfina (TOP) e óxido de trioctilfosfina (TOPO) controlam a forma, tamanho e propriedade óptica da estrutura das nanopartículas. Nessas sínteses aquosas a solução aquosa pode ser aquecida havendo um maior controle de dispersão molecular e conseqüentemente do tamanho das nanopartículas. Para essa metodologia é importante fazer o uso da espectroscopia UV/Vis e outras técnicas, para que se acompanhe o comportamento dos semicondutores. Uma vez que foi feita a síntese do quantum dot, os semicondutores com uma energia de banda mais larga, como o  $\text{TiO}_2$ , são imersos na solução contendo ligantes moleculares bifuncionais, tal qual o MPA (Fig 14). Uma vez imersos, uma extremidade do ligante e seu grupo funcional, serão conectados ao semicondutor da superfície, enquanto a outra extremidade vai estar livre para se ligar ao PQ. Os agentes estabilizantes contribuem eficazmente na dispersão e estabilidade dos PQs. Para que a adsorção seja realizada, o eletrodo com o semicondutor deve ficar imerso na solução coloidal por horas ou dias, o que torna esse processo mais demorado que os métodos *in situ* apresentados (Jun; Careem; Arof, 2013).

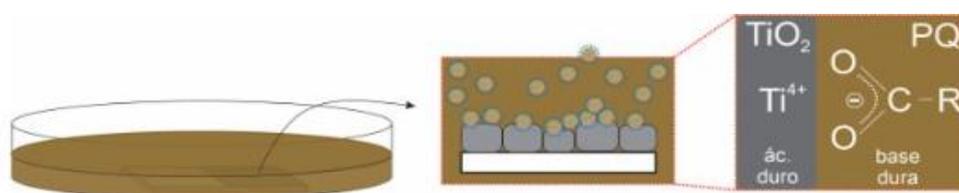
**Figura 14.** Estrutura molecular do ácido 3- mercaptopropiônico, ressaltando os grupos funcionais presentes na molécula.



Fonte: Passos *et al.* (2016).

Nesse método de adsorção, os materiais se ligam devido à tendência reacional de estabilidade associada à teoria da dureza de ácidos e bases de Pearson. Onde ácidos duros tendem a se ligar a bases duras, enquanto ácidos moles tendem a se ligar a bases moles. Desse modo, ácidos e bases duras são menos polarizáveis e propiciam interações eletrostáticas, enquanto ácidos e bases moles propiciam interações covalentes (Shriver; Atkins, 2003). Nesse caso, interações eletrostáticas é o que ocorre na adsorção assistida por ligantes que ocorre entre o  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  em MPA, tal como ilustra a figura 15.

**Figura 15.** Esquema de sensibilização ( $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA) e interação entre a base dura do ácido carboxílico do MPA e o ácido duro do  $\text{Ti}^{4+}$ .



Fonte: A autora (2024).

### 3.3.3 Sulfeto de bismuto – $\text{Bi}_2\text{S}_3$

O bismuto é o mais pesado (208.980 g/mol) dentre os elementos químicos estáveis da tabela periódica. Ainda que seja considerado um metal pesado, não oferece riscos à saúde ou ao meio ambiente. O bismuto vem sendo muito utilizado, pois, diferente de metais como o chumbo, é atóxico e não carcinogênico. Com o aumento da necessidade de preservar o meio ambiente, a busca pelo uso de reagentes ambientalmente amigáveis também aumentou, e o bismuto ganhou notoriedade por ter exatamente esse perfil. Diversos compostos de bismuto (III) são oferecidos comercialmente e a preços acessíveis, como o cloreto de bismuto que como grande parte dos reagentes constituídos por bismuto é um sólido cristalino (Leonard; Wieland; Mohan; 2002).

Ao longo dos anos, estudos foram realizados utilizando vários PQs, como CdS, CdSe e  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Todavia, dentre esses semicondutores, o sulfeto de bismuto é um diferencial, justamente por ser ecologicamente sustentável. O  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  possui alto grau de absorção além de um band gap adequado (1,3 eV), absorvendo a maior parte do espectro de luz visível. Li *et al*, mostra que um fotoanodo de  $\text{TiO}_2$  ao ser sensibilizado com  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  pode melhorar efetivamente

seu desempenho fotoeletroquímico, o que é muito vantajoso para aplicações em geração de  $H_2$  (Li *et al.*, 2020).

Freitas *et al.*, (2018), aplicaram pontos quânticos de  $Bi_2S_3$  como sensibilizantes em nanotubos de  $TiO_2$  para geração de  $H_2$ . Os PQs foram sintetizados a partir de um método eletroquímico de síntese, baseado no uso de uma célula eletroquímica de cavidade inicialmente reportada por Passos *et al.*(2016). Logo, a aplicação das nanopartículas de  $Bi_2S_3$  na superfície do  $TiO_2$  nanotubular ampliou o desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos em comparação aos que não foram sensibilizados. Isso, em razão do aperfeiçoamento causado na excitação do elétron na região visível, bem como no deslocamento e separação de carga (Freitas *et al.*,2018).

### 3.3.4 Óxido de estanho dopado com flúor ( $SnO_2:F$ )-FTO

Os óxidos condutores transparentes (TCO), como por exemplo o óxido de índio dopado com estanho,  $In_2O_3:Sn$  (ITO) e o óxido de estanho dopado com flúor,  $SnO_2:F$  (FTO) são muito aplicados por causa da sua transparência óptica na região do visível, além da boa condutividade elétrica. Esses óxidos têm diversas aplicabilidades, desde telas de cristal líquido à produção de eletrodos transparentes, para aplicações fotovoltaicas. O  $SnO_2$  sem dopagem tem uma grande resistividade elétrica, resultado da baixa densidade e mobilidade intrínseca do transportador eletrônico. Dessa forma, frequentemente se utiliza o flúor, F, como dopante. Logo, o FTO é considerado um semiconductor extrínseco do tipo n (Moholkar *et al.*, 2009).

Quando esses óxidos são dopados, as concentrações de transportadores livres são alteradas. Uma vez que, quando o flúor é acrescentado aos filmes de  $SnO_2$ , cada ânion  $F^-$  substitui um ânion  $O^{2-}$  na estrutura e esse ânion substituído insere mais elétrons livres. Em consequência, há um aumento nos elétrons livres e uma diminuição na resistividade. Nesse sentido, o FTO se torna ideal para aplicações fotoeletroquímicas (Benhaoua *et al.*, 2014).

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. O substrato utilizado para a produção dos eletrodos é baseado em uma lâmina de vidro de 2,2 cm de espessura com camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, Solaronix, 7  $\Omega$ ). Foram utilizados os reagentes: Extran® (Merck, neutro), álcool isopropílico (P.A, Cinética reagentes e soluções), acetona (97 %, Dinâmica), diisopropóxido de titânio bis-acetilacetonato (TDBA, 75% em isopropanol, Sigma), 1- Butanol (BuOH, 99,8 %, Sigma), pasta de TiO<sub>2</sub> transparente 18-NRT (Sigma-Aldrich), etanol (EtOH, 99,5 %, Dinâmica), cloreto de bismuto (BiCl<sub>3</sub>, 98,0 %, Sigma-Aldrich), ácido 3-mercaptopropiônico (MPA, > 99,0 %, Sigma), grafite em pó (> 99,95 %, Sigma), enxofre em pó (S<sup>0</sup>, > 99,0 %, Sigma), hidróxido de sódio (NaOH, Dinâmica), ácido clorídrico (HCl, 37 %, VWB chemicals), sulfeto de sódio nonahidratado (Na<sub>2</sub>S•9H<sub>2</sub>O, Sigma), sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Anidro P.A, ACS científica), Cloreto de Sódio (NaCl, P.A-ACS, Êxodo Científica). A água usada na preparação de todas as soluções foi de caráter ultrapuro com resistência de 18,2  $\Omega$ .cm<sup>-1</sup>.

### 4.2 PRODUÇÃO DOS ELETRODOS DE TiO<sub>2</sub>

Inicialmente, o FTO foi cortado em dimensões de 2,0 x 1,0 cm, com o auxílio de uma mesa de corte. Os eletrodos de FTO foram limpos em três etapas, envolvendo o uso de uma solução 10 % v/v de Extran® em água, álcool isopropílico e acetona. Os eletrodos são imersos por 15 minutos, para cada uma das soluções/solventes em um banho ultrassônico (Unique, USC-1600A). Em seguida, foram secos através de um fluxo de nitrogênio e colocados para tratamento por plasma de oxigênio (Pelco EasiGlow™, 1100W) por 15 minutos.

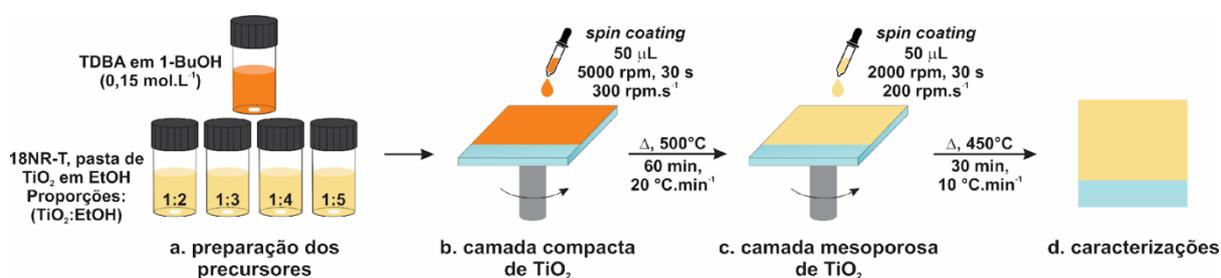
Após a limpeza, é realizada a deposição dos filmes de TiO<sub>2</sub> pela técnica de *spin coating*, utilizando o equipamento Laurell WS- 650SZ- 23NPP/A2. Os filmes são produzidos através da deposição de duas diferentes camadas, denominadas de TiO<sub>2</sub> compacto (c-TiO<sub>2</sub>) e TiO<sub>2</sub> mesoporoso (m-TiO<sub>2</sub>). O processo de deposição está ilustrado na Figura 16. Utilizando de uma fita kapton®, composta por poliimida, foi delimitada a área de deposição dos filmes em 1 cm<sup>2</sup>. Para a deposição da camada de c-TiO<sub>2</sub>, 50  $\mu$ L de uma solução de TDBA 0,15 mol.L<sup>-1</sup> em BuOH são depositados sob o FTO no modo estático. Esse modo consiste na adição da solução no eletrodo ainda parado no equipamento. Após a adição da solução, o *spin coating* é ativado, com velocidade de rotação de 5000 rpm, aceleração de 300 rpm.s<sup>-1</sup> durante

um tempo total de 30 segundos. Os eletrodos após a deposição tem a fita kapton<sup>®</sup> removida e são tratados termicamente numa mufla (Quimis<sup>®</sup>, Q318M21), sob temperatura de 500 °C por 60 minutos, com rampa de 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Uma vez realizado o tratamento térmico da camada de c-TiO<sub>2</sub>, com os eletrodos esfriados à temperatura ambiente, é depositada a camada mesoporosa de m-TiO<sub>2</sub>. Mais uma vez, a fita kapton<sup>®</sup> é colocada para delimitar a área de deposição pois a camada de m-TiO<sub>2</sub> irá por cima da c-TiO<sub>2</sub>. Inicialmente, diferentes razões entre a pasta de titânio transparente e o diluente (EtOH) foram avaliadas na deposição, sendo depositados filmes utilizando soluções nas proporções 1:2, 1:3, 1:4, e 1:5 (TiO<sub>2</sub>: EtOH).

Em razão da avaliação da melhor condição de TiO<sub>2</sub>:EtOH, foram preparados eletrodos desde uma à cinco camadas. Seguindo o mesmo procedimento com o equipamento em modo estático, a solução num volume de 50 µL é adicionada na amostra, com velocidade de 2000 rpm para a rotação e aceleração de 200 rpm.s<sup>-1</sup> por 30 segundos.

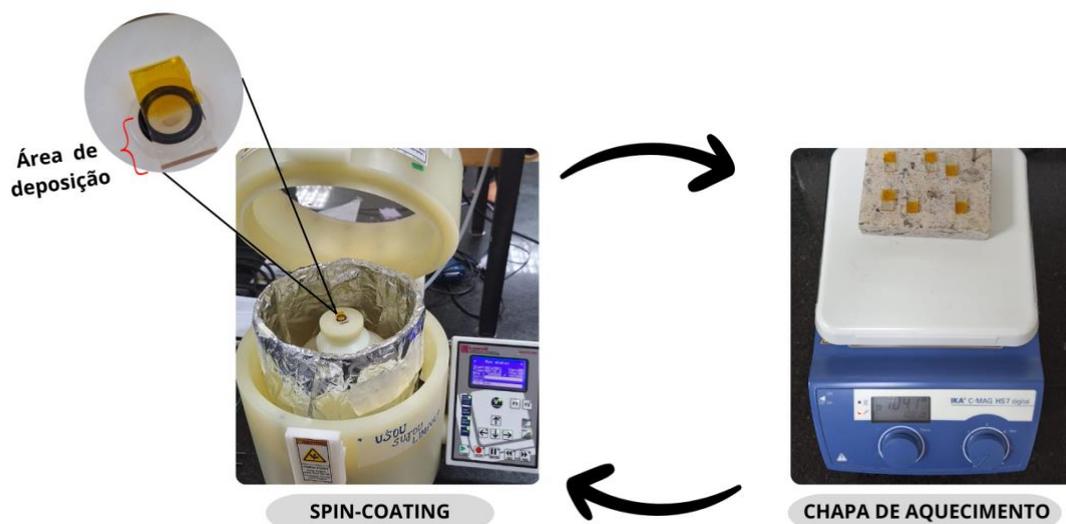
**Figura 16.** Produção dos filmes de c-TiO<sub>2</sub> e m-TiO<sub>2</sub> via spin coating.



Fonte: A autora (2024).

Na produção dos eletrodos com múltiplas camadas de m-TiO<sub>2</sub>, entre cada deposição eles são colocados numa chapa de aquecimento (IKA<sup>®</sup>, C- MAG HS 7 digital) em uma temperatura de 100 °C por 10 minutos para que o etanol evapore e amostra esteja pronta para receber a nova camada, como ilustra a figura 17. Posterior à adição dos filmes, a fita é removida e os eletrodos são tratados termicamente numa temperatura de 450 °C por 30 minutos, com rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Em seguida, são armazenados para a sensibilização e caracterizações.

**Figura 17.** Esquema de preparação dos eletrodos de  $\text{TiO}_2$  com múltiplas camadas.



Fonte: A autora (2024).

#### 4.3 ELETROSSÍNTESE DOS PQs DE $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA

A eletrossíntese dos pontos quânticos de sulfeto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) é realizada através do uso da célula eletroquímica de cavidade, como ilustrado na Figura 18. A célula de cavidade, como aplicada na síntese, é dividida em três compartimentos: anódico, catódico e central. A montagem do compartimento catódico, também chamado de macroeletrodo de grafite, consiste na prensagem de uma mistura de enxofre elementar com pó de grafite na razão molar de  $1/50$  ( $\text{S}^0/\text{C}_{\text{graf}}$ ) contra uma barra de grafite, utilizada como contato elétrico. Para isso, são utilizados 1,6 mg de  $\text{S}^0$  ( $5,09 \times 10^{-5}$  mol) e 50 mg de  $\text{C}_{\text{graf}}$  ( $4,88 \times 10^{-3}$  mol), compactados por 10 minutos com o auxílio de uma barra de grafite de mesmo diâmetro da cavidade e de uma bateria para a prensagem, de massa igual a 2,18 kg ( $P = 3,2 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). A separação dos compartimentos catódico e central se dá através da adição de um disco de vidro sinterizado ( $d = 10 \text{ mm}$ ), previamente sonicado em solução  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  sob o pó previamente prensado.

O compartimento anódico é separado do central por meio de um tubo de vidro contendo uma membrana de Nafion® em sua extremidade. No compartimento anódico, foi adicionado uma rede de aço 304 em meio de uma solução aquosa  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaOH}$ . Ao compartimento central é adicionada a solução precursora de bismuto, constituída pelo  $\text{BiCl}_3$  ( $3,34 \times 10^{-5}$  mol) e o MPA ( $1,22 \times 10^{-3}$  mol), respeitando a proporção molar entre os precursores de  $3/2/72$  ( $\text{S}^{2-}/\text{Bi}^{3+}/\text{MPA}$ ) em pH 7. Para preparar a solução de  $\text{BiCl}_3$ , são pesados 10,6 mg do reagente que é adicionado à um béquer. Posteriormente, são colocados  $104,2 \mu\text{L}$

do MPA, seguido da adição de 1 mL de HCl 1M. Após isso, 10 mL de água ultrapura são adicionados sob agitação magnética para homogeneizar a solução. Sequencialmente, o pH é corrigido com NaOH para 7 com o auxílio do papel indicador de pH (MQuant®). Por fim, após atingir o pH 7, a solução é acrescida com 50 ml de água ultrapura e colocada no compartimento central da célula.

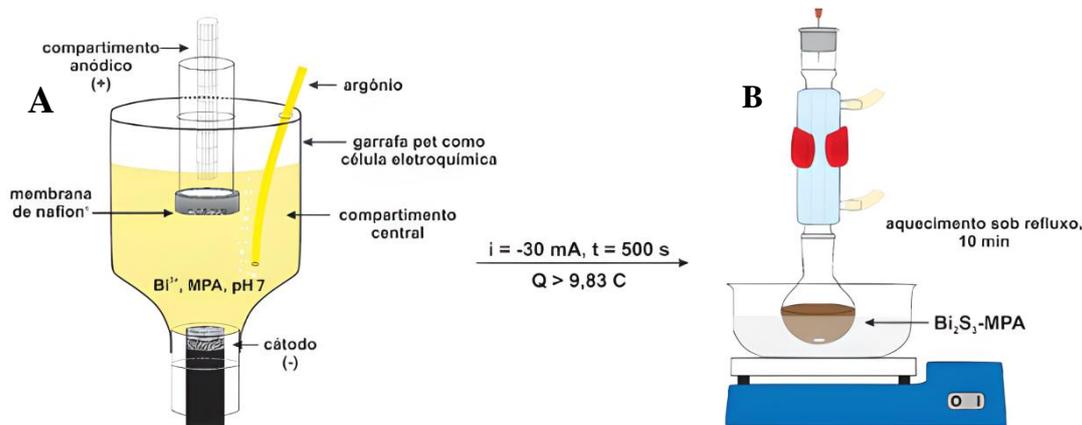
**Figura 18.** Célula eletroquímica de cavidade utilizada para síntese dos PQs.



Fonte: A autora (2024).

Para o processo de eletrossíntese, o enxofre elementar é reduzido eletroquimicamente através do processo de cronopotenciometria, aplicando -30 mA por 500 s. A cronopotenciometria é realizada utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 (Metrohm) utilizando o software Nova 2.1.6. É aplicado um tempo 10 % maior que o teórico para reduzir completamente todo o enxofre adicionado no macroeletrodo de grafite. Após a eletrorredução, os PQs são transferidos para um balão de duas bocas sob refluxo e são tratados termicamente sob refluxo por 10 min para crescimento e homogeneização de seu tamanho(Figura 19).

**Figura 19.** (A) Esquema da síntese dos PQs na célula eletroquímica de cavidade, com a descrição de todos seus componentes. (B) Esquema aplicado para o tratamento térmico da solução coloidal, sob refluxo.

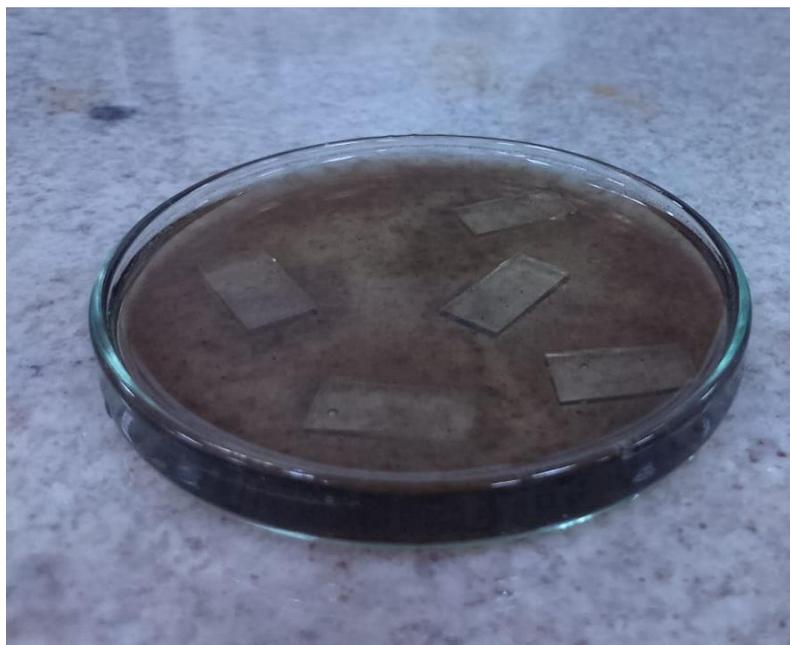


Fonte: A autora (2024)

#### 4.4 SENSIBILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE TiO<sub>2</sub>

Os fotoanodos de TiO<sub>2</sub> foram sensibilizados através do método de adsorção direta, baseada na reação ácido-base de Lewis entre o ácido carboxílico do MPA e os metais presentes no TiO<sub>2</sub>. Com as amostras selecionadas e colocadas em uma placa de petri, foi adicionado um volume suficiente para cobrir os eletrodos utilizando a solução de PQs recém-preparada. As amostras ficaram imersas na solução por um tempo total de 24h sob refrigeração, sem luz e agitação, como ilustra a Figura 20. Ao fim do tempo estabelecido, os fotoanodos foram lavados num béquer, onde segurados com uma pinça metálica são rapidamente colocados e retirados do recipiente que contém água deionizada, de forma que fiquem limpos sem que haja danos ao material adsorvido. Posteriormente, as amostras são secas com fluxo de N<sub>2</sub> e reservadas para as caracterizações e produção de H<sub>2</sub>.

**Figura 20.** Sensibilização dos eletrodos de  $\text{TiO}_2$  com os PQs de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .



Fonte: A autora (2024).

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização óptica dos nanocristais de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA, a espectroscopia de absorção no UV-Vis-NIR foi realizada por meio do espectrofotômetro Agilent 8453. Para isso, 2,0 mL da solução pós- síntese e tratamento térmico dos PQs de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA são adicionados em uma cubeta de quartzo de duas faces lisas e a varredura é realizada de 190 a 1100 nm. Para a difração de raios-X, os nanocristais são precipitados com a utilização de uma centrífuga (Hettich, Rotina 420 R) onde a solução de 50 mL dos pontos quânticos é distribuída em 3 tubos do tipo falcon (50 mL), junto a aproximadamente 25ml de acetona. Uma vez centrifugada, as nanopartículas precipitam e o sobrenadante é removido. Após isso é adicionado etanol, na mesma proporção que se utilizou de acetona e novamente as nanopartículas são centrifugadas. Uma vez que ocorreu a precipitação, o sobrenadante é descartado e as nanopartículas são secas em um forno horizontal (Büchi, B 585 drying) à  $80^\circ\text{C}/30\text{ min}$ . A difratometria de raios-X é realizada utilizando o difratômetro de raios X (DRX)-Rigaku SmartLab SE, com tubo de cobre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), detector HyPix-400, corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. A geometria utilizada nos experimentos é a Bragg-Brentano (BB), com um intervalo angular ( $^\circ$ ) de 10 a  $80^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ .

A morfologia e tamanho dos nanocristais de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA foram determinados através da microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando o FEI Morgagni, utilizando

tensão de aceleração de 80 kV. A preparação das amostras foi realizada através da adição de uma gota da solução de PQs de concentração 1:20 v/v em água em um *grid* de níquel com filme de *holey carbon*. Os grids, sob papel de filtro, foram colocados em uma estufa (Tecnal, TE-393/1) sob 40°C durante duas horas para eliminação da água residual nos grids. Para determinação do tamanho dos nanocristais, foram contados um total de 500 nanocristais, sendo os histogramas determinados através do software ImageJ, versão 2.14.0.

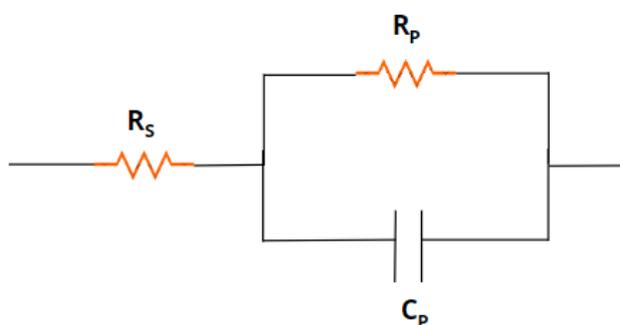
Os filmes de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, foram caracterizados por perfilometria para avaliar a espessura e rugosidade das amostras. O equipamento utilizado foi um perfilômetro Bruker (Dektak XT) com agulha de 12,5 µm. Para uso da técnica foi aplicada no equipamento uma força de 4 mg e 3000 µm de comprimento por 15 segundos. Utilizando esses parâmetros, a amostra é colocada no perfilômetro e a análise é realizada. Além disso, foi feita a análise de espectroscopia de reflectância difusa dos eletrodos de TiO<sub>2</sub> utilizando o equipamento Agilent UV-Vis Cary 300. Para isso se usa uma esfera de integração no modo de reflectância difusa conectada ao equipamento com varredura entre 190 e 850 nm. Com a utilização de espectrômetro FTIR e Raman com microscópio no infravermelho (Bruker, Vertex 70) foi feita a espectroscopia Raman com microscópio Hyperion acoplado e o módulo FT- Raman (RAM II).

A morfologia do m-TiO<sub>2</sub> foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o uso do Microscópio Eletrônico MIRA3 TESCAN (UFPE) com aceleração potencial de 20,0 kV. Para o *cross section* dos eletrodos, foram realizados cortes de aproximadamente 1 cm e os eletrodos foram colocados em porta-amostras em “L” fixados por meio de uma fita de carbono e conectados por meio de tinta condutora de prata. Contudo, para as verificações do “*top view*” (visão do topo), os eletrodos eram dispostos no porta-amostras em seu tamanho original, sem cortes. Além disso, foi feita a análise das espécies químicas contidas na amostra a partir da espectroscopia de dispersão de energia de raio-X (EDS), durante a sessão de MEV.

Ademais, também foram realizadas caracterizações eletroquímicas utilizando uma célula fotoeletroquímica (PEC). As medidas foram feitas com o auxílio do potenciostato/galvanostato AUTOLAB, utilizando o software NOVA 2.1.6. Na disposição dos três eletrodos, utilizou-se um contra-eletrodo de Pt, um eletrodo Ag/AgCl (3 mol.L<sup>-1</sup> KCl) como eletrodo de referência e como eletrodos de trabalho as amostras de FTO/TiO<sub>2</sub> e FTO/TiO<sub>2</sub> sensibilizados com PQs de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. No intuito de aumentar a condutividade da solução e evitar a fotocorrosão dos PQs de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, as medidas foram feitas em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S de concentração 0,35/0,25 mol.L<sup>-1</sup>, onde o eletrólito também teve função de capturador de buracos. Nos testes com simulação do espectro da radiação solar, se utilizou

uma lâmpada de xenônio (250 – 2500 nm) com potência máxima de 300 W, com o filtro AM 1.5 G modelo 81094 padrão ASTM (Newport, Stratford). As medidas eletroquímicas realizadas foram: espectroscopia eletroquímica de impedância (EIE), curvas IxV e cronoamperometria. Utilizando o software NOVA 2.1.1 (Metrohm) a EIE foi realizada em razão da análise do desempenho de transferência de carga entre a interface Ti/TiO<sub>2</sub>-mesoporoso e TiO<sub>2</sub>-mesoporoso/ eletrólito. A técnica foi empregada com a aplicação de luz incidente e pulsos de corrente, em frequências variadas. O comportamento do eletrodo pode ser assimilado tal como ocorre num circuito elétrico, conforme Figura 21.

**Figura 21.** Circuito elétrico equivalente para medida de espectroscopia de impedância.



Fonte: A autora (2024).

Os testes de curva de corrente (I) vs potencial (V) dos eletrodos são feitos com e sem irradiação solar, sendo realizada uma varredura de potencial de 0,26 V à -0,8V. Assim, é possível entender a atividade fotocatalítica do sistema através da corrente gerada.

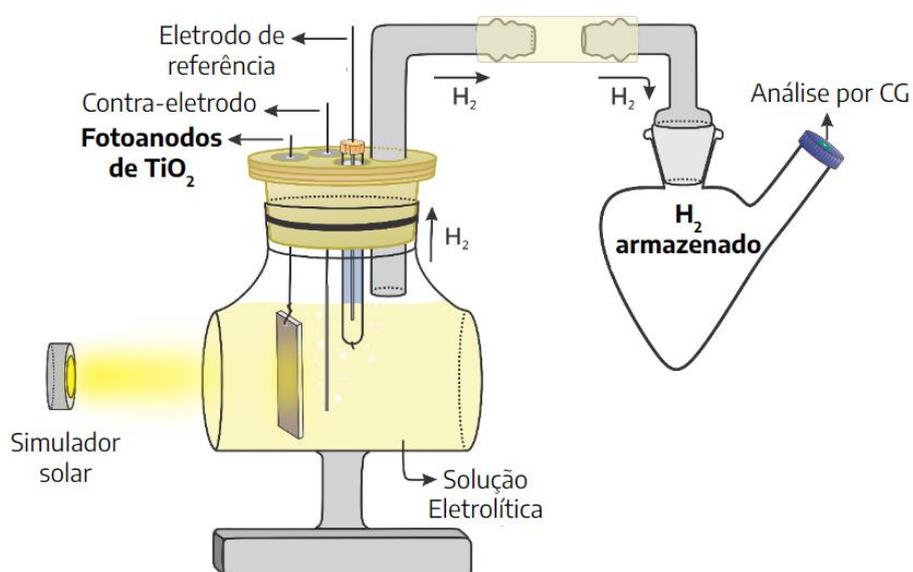
A cronoamperometria foi realizada em ciclos de 30s no claro e no escuro durante 5 min. Com isso, se obtém os valores de densidade de fotocorrente em função do tempo sob a aplicação de um potencial fixo de 0,26V.

#### 4.6 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A produção de H<sub>2</sub> foi realizada em uma célula fotoeletroquímica Pine<sup>®</sup> de quartzo, como a ilustrada na Figura 22. A célula possui uma tampa que permite a vedação do sistema e a realização da purga antes do procedimento, garantindo também a acumulação dos gases gerados durante a reação de dissociação da água. Para a reação foi utilizada a solução de sacrifício composta pelo par Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S em concentração igual a 0,35/0,25 mol.L<sup>-1</sup>. Os fotoanodos foram irradiados sob potência constante de 100 mW.cm<sup>-2</sup>, calibrada com uma célula solar padrão e utilizando um filtro AM 1.5 G. O processo de produção é iniciado

através da purga do sistema, que contém 10 mL da solução de sacrifício através de um fluxo de argônio baixo por 15 minutos. Após a purga, é realizada uma cronoamperometria, por meio da aplicação de 0,26 V de potencial durante 2h. Durante a produção de  $H_2$ , foram coletadas amostras a cada 10 minutos de modo a acompanhar a taxa de produção. Com auxílio de uma seringa Hamilton® GASTIGHT® previamente purgada com argônio, foram coletados 300  $\mu\text{L}$  do gás produzido no reator. Os gases foram caracterizados e quantificados em um cromatógrafo gasoso Agilent modelo 8860 com detector TCD.

**Figura 22.** Célula fotoeletroquímica utilizada para caracterizações e produção de  $H_2$ .



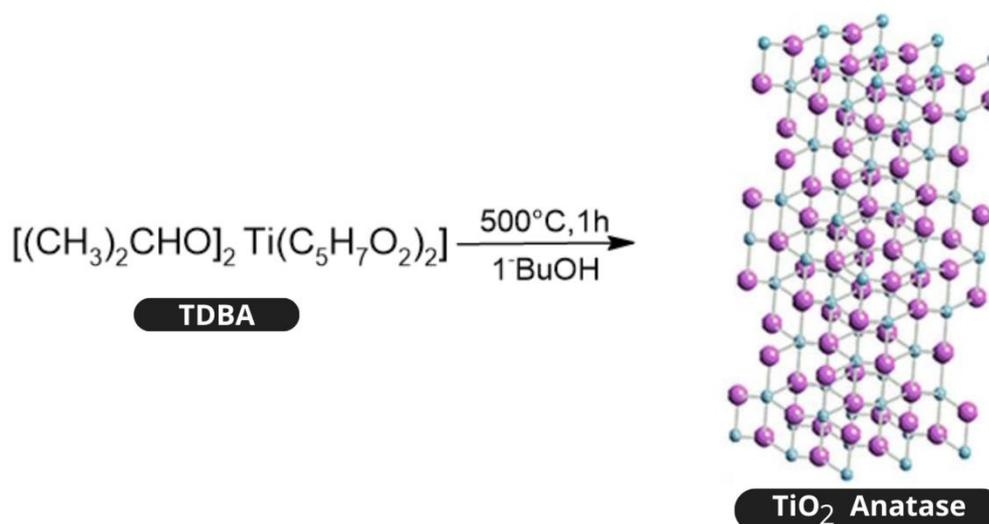
Fonte: Adaptado de Velasquez, D. *et al.*, 2021.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE TiO<sub>2</sub>

Os eletrodos de TiO<sub>2</sub> foram produzidos a partir da técnica de *spin coating*, contendo as camadas compacta e mesoporosa. Ambas as camadas tratadas termicamente, de modo a permitir a formação das fases desejadas. A compacta, produzida por meio da deposição do TDBA em BuOH, precisa do tratamento térmico para conversão em TiO<sub>2</sub>. O esquema reacional da conversão do TDBA em TiO<sub>2</sub> está representado na Fig. 23 (Xia *et al.*, 2019).

**Figura 23.** Esquema reacional da formação do TiO<sub>2</sub> na fase anatase durante produção da camada compacta.

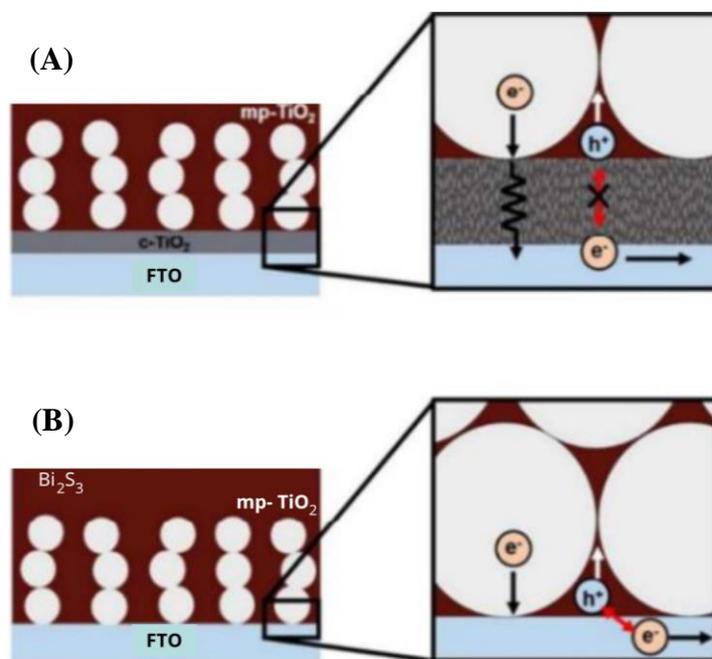


Fonte: Adaptado de Xia *et al.*(2019).

A camada compacta desempenha um papel importante na atividade do eletrodo. Isso ocorre devido ao aumento de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> impregnadas sobre o FTO, resultando numa maior condutividade elétrica. Ademais, quando é realizada a deposição do TDBA na superfície do FTO, os espaços vazios entre as partículas nanométricas do TiO<sub>2</sub> mesoporoso são preenchidos. Com isso, é evitada a recombinação do par elétron-lacuna (Fig. 24A), que é responsável pela redução da eficiência dos fotoanodos. Essa redução na recombinação ocorre devido ao bloqueio na recombinação dos elétrons que migram pela camada de FTO que estaria em contato com a camada mesoporosa. Um ponto negativo é um aumento na resistência na transferência de elétrons, que é de baixa significância quando comparada a redução de recombinação que ocorre em sua presença. Quando não há a camada compacta depositada sobre o eletrodo, existe uma tendência para que aconteça a recombinação de carga

(Fig. 24B). Logo, a deposição da camada compacta com o aditivo TDBA é eficaz para melhorar o desempenho do sistema (Jeong *et al.*, 2017).

**Figura 24.** Representação dos eletrodos (A) com a camada compacta (c-TiO<sub>2</sub>) e mesoporosa (mp- TiO<sub>2</sub>) e (B) apenas com a camada mesoporosa (m-TiO<sub>2</sub>).



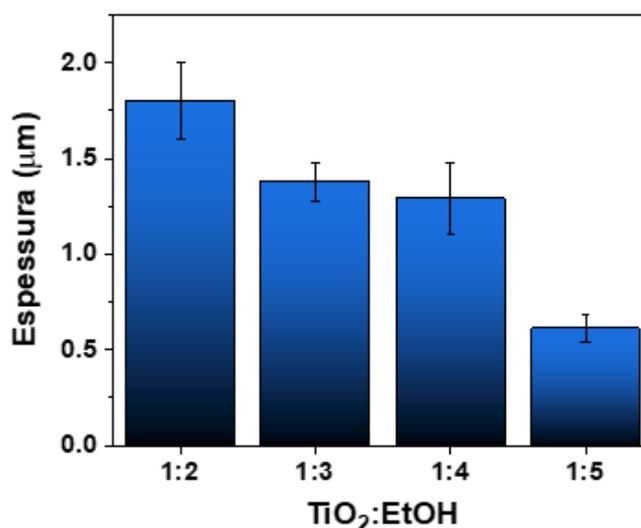
Fonte: Adaptado de Jeong *et al.* (2017).

Para a formação dos filmes mesoporosos de TiO<sub>2</sub>, é utilizada uma pasta de titânio diluída em etanol. Uma pasta padrão é formada por alguns componentes importantes, que influenciam potencialmente na obtenção dos poros durante o processo de síntese. Os principais componentes de uma pasta de titânio são as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, um dispersante, um aglutinante e um solvente. Na pasta 18-NRT, são utilizados o ácido acético como dispersante, a etil celulose como aglutinante e o terpineol como solvente. Desse modo, após a pasta ser depositada sobre substrato de FTO, já com a camada compacta, é levada para tratamento térmico em temperaturas na faixa de 400 - 500 °C. Dessa forma, é feita a queima dos componentes orgânicos uma vez adicionados à pasta, produzindo os poros no filme depositado e, por conseguinte, colaborando na ampliação da área superficial do mesmo (Hocevar *et al.*, 2008).

Uma das etapas na produção dos eletrodos foi o estudo da dependência da espessura dos filmes com relação à concentração das soluções precursoras, que foram inicialmente estudadas nas concentrações em massa/massa (TiO<sub>2</sub>:EtOH) iguais a 1:2 ,1:3, 1:4 e 1:5,

codificadas como T1, T2, T3 e T4, respectivamente. Para determinação da espessura foi utilizada a perfilometria, que é uma técnica baseada no deslocamento de uma ponta de diamante horizontalmente sob a superfície da amostra. Ao encontrar uma elevação, a ponta se desloca verticalmente, e esse movimento se torna um sinal digital que pode ser medido e registrado (Alexandre, 2012). Através da perfilometria, foi possível comprovar o aumento de espessura dos filmes de  $\text{TiO}_2$  com o aumento da concentração da pasta, apresentando valores iguais a  $1.80 \pm 0.20 \mu\text{m}$  (T1),  $1,38 \pm 0,10 \mu\text{m}$  (T2),  $1,29 \pm 0,19 \mu\text{m}$  (T3) e  $0,61 \pm 0,07 \mu\text{m}$  (T4). Logo, se nota que ao decorrer da diluição das pastas ocorre uma redução na espessura dos filmes, como pode ser observado na Figura 25.

**Figura 25.** Espessuras das camadas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  em diferentes proporções de  $\text{TiO}_2$ :EtOH determinadas por meio da técnica de perfilometria.



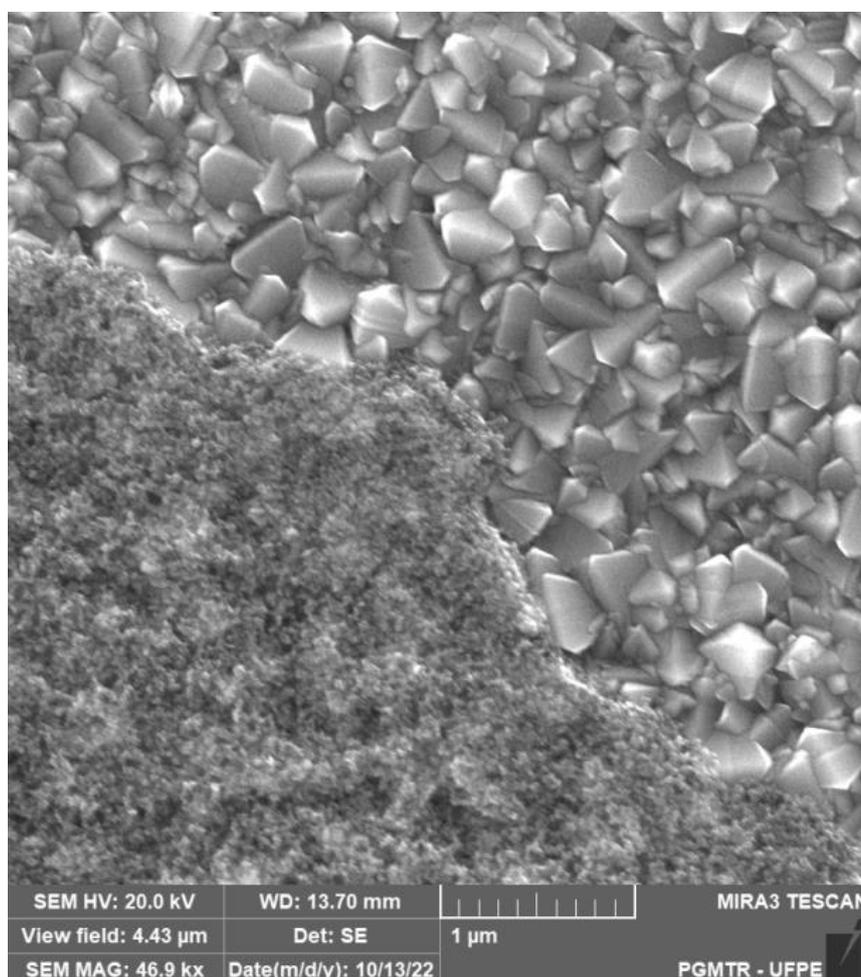
Fonte: A autora (2024).

O material foi analisado através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), como observado na Fig. 26. A deposição ocorreu de forma homogênea na superfície do FTO que possui morfologia caracterizada por grãos de cristais em forma piramidal (Wang *et al.*, 2014). Não são observados grãos em maior escala na superfície do  $\text{TiO}_2$  nem crescimentos epitaxiais na superfície do material (Fig. 26).

Através da microscopia eletrônica de varredura, foi possível avaliar a morfologia do  $\text{TiO}_2$  mesoporoso com diferentes quantidades de camadas (Figs. 27A-E), que se caracteriza por um aglomerado de grãos nanométricos (Bang *et al.*, 2012). Todavia, ao analisar a micrografia dos sistemas contendo de uma a cinco camadas (Figs. 27A-E), se nota que são estruturas análogas que se diferem apenas pelo fato dos filmes, com mais de duas camadas,

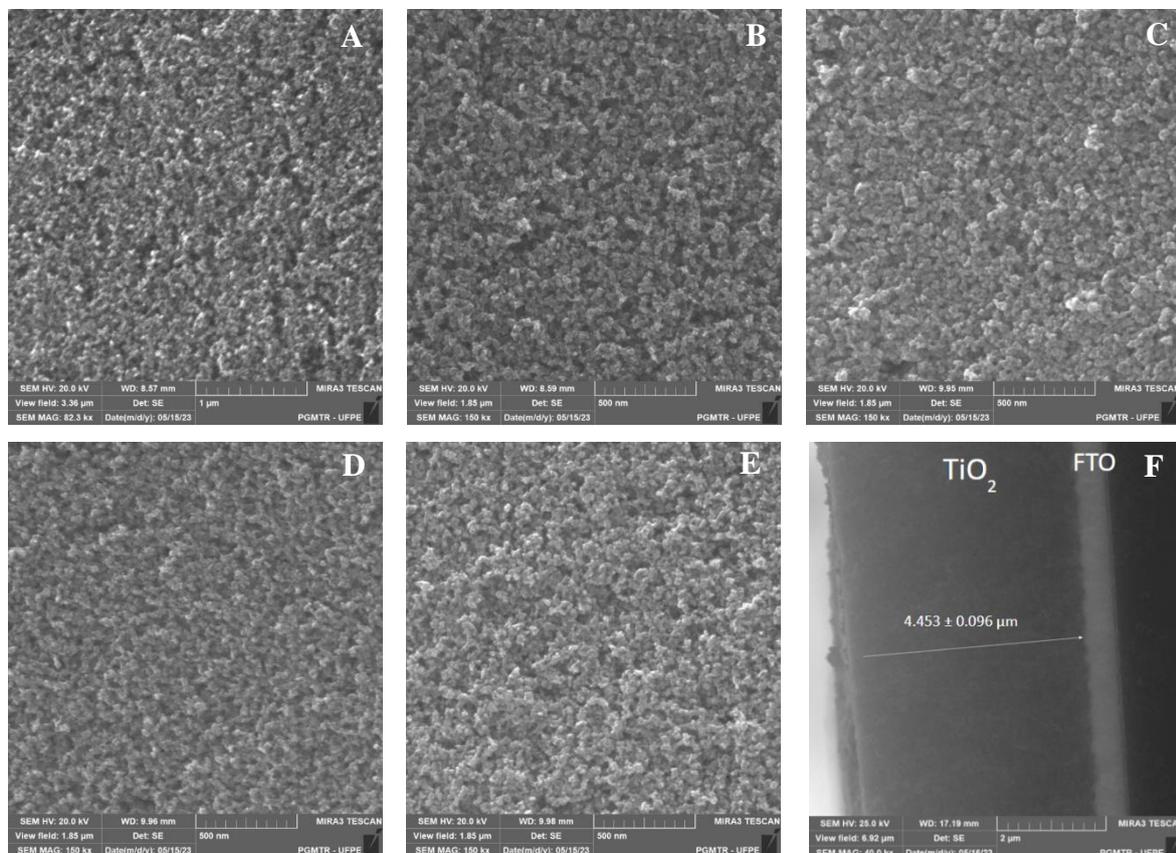
demonstrarem conter estruturas cada vez mais aglomeradas. A micrografia lateral possibilita visualizar a espessura do filme depositado com quatro camadas, tal como ilustra a Figura 27F. A espessura foi calculada ao decorrer da imagem, com valor igual a  $4,4 \pm 01 \mu\text{m}$ , que é aproximadamente quatro vezes maior que o observado para uma camada individualmente observada através da perfilometria com a proporção 1:4 (Fig. 25). Esse valor, devido ao desvio padrão observado no sistema de proporção 1:4, pode ser considerado estatisticamente similar, estando de acordo com o observado na perfilometria. Além disso, a micrografia lateral não ilustra diferenças entre as quatro camadas depositadas, mostrando que há o empilhamento e o ordenamento do sistema de forma sequencial e sem vacâncias entre as camadas, que poderia reduzir a eficiência da condução dos portadores de carga no  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 26.** Microscopia eletrônica de varredura da interface entre o FTO/ $\text{TiO}_2$ .



Fonte: A autora (2024).

**Figura 27.** Micrografias dos fotoeletrodos contendo (A) uma, (B) duas, (C) três, (D) quatro e (E) cinco camadas de  $\text{TiO}_2$  sobre o FTO. (F) Micrografia lateral (cross section) do eletrodo de  $\text{TiO}_2$  com 4 camadas.

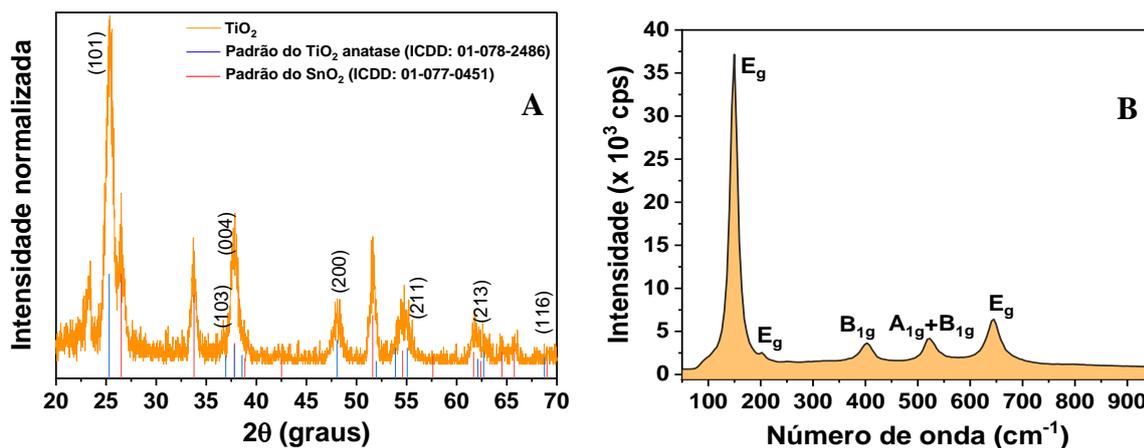


Fonte: A autora (2024).

A determinação da fase cristalina de um material é extremamente importante para caracterizar suas propriedades ópticas e estruturais. A fase anatase do  $\text{TiO}_2$  é normalmente descrita como uma fase mais ativa opticamente, sendo por esse motivo mais aplicada em fotocatalise. A maior atividade fotocatalítica da fase anatase é associada à longa vida útil dos transportadores de carga e à sua maior mobilidade (Kaplan et al., 2015). O difratograma para o filme de  $\text{TiO}_2$  produzido está representado na Figura 28A. Os picos característicos da fase anatase (estrutura tetragonal) são observados em  $25,3^\circ$ ,  $36,7^\circ$ ,  $37,7^\circ$ ,  $38,5^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $55,0^\circ$ ,  $62,1^\circ$  e  $68,8^\circ$  referentes aos planos (101), (103), (004), (112), (200), (211), (213) e (116), respectivamente. Adicionalmente, são observados os picos em  $2\theta$  igual a  $26,5^\circ$ ,  $33,8^\circ$ ,  $51,6^\circ$  e  $61,0^\circ$  referentes aos planos (110), (101), (211) e (220) da estrutura tetragonal do  $\text{SnO}_2$ . O  $\text{TiO}_2$  na fase anatase possui seis modos de vibração ativos para as ligações O-Ti-O no Raman (Fig. 28B): três modos permitidos de deformação angular ( $1 A_{1g} + 2 B_{1g}$ ) e três modos permitidos de deformação axial ( $3 E_g$ ) (Ohsaka;Fujio; Yoshinori, 1978). São observados

sinais em  $150\text{ cm}^{-1}$ ,  $201\text{ cm}^{-1}$ , e  $643\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos modos  $E_g$ . O sinal em  $403\text{ cm}^{-1}$  é referente ao modo  $B_{1g}$ , enquanto o sinal em  $522\text{ cm}^{-1}$  é referente aos modos  $A_{1g}$  e  $B_{1g}$ , não sendo resolvidos devido ao caráter nanométrico do  $\text{TiO}_2$  mesoporoso depositado (Wani *et al.*, 2023).

**Figura 28.** (A) Difração de raios-X (DRX) e (B) espectro Raman do filme do fotoanodo de  $\text{TiO}_2$  após a deposição de quatro camadas mesoporosas.



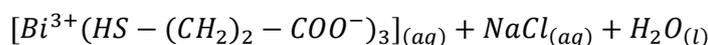
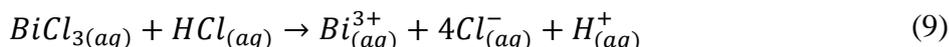
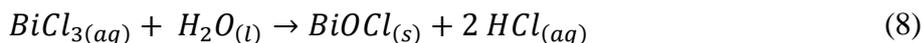
Fonte: A autora (2024).

## 5.2 SÍNTESE DOS PQs DE $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA

Os nanocristais de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  foram produzidos a partir da redução *in situ* do enxofre elementar (precursor de calcogenetos) em um macroeletrodo de grafite, em condições apropriadas para a obtenção do NaHS. Tais condições são descritas pelo diagrama de Pourbaix e podem ser sumarizadas como pH entre 7 e 13, além de potenciais negativos (Bouroushian, 2010). O NaCl é usado como eletrólito no processo cronopotenciométrico por não participar dos processos oxirredutivos nos potenciais alcançados durante a reação, possuir baixa toxicidade e baixo custo, garantindo mobilidade iônica suficiente para promover o processo de redução do enxofre.

O precursor metálico da síntese do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  é o  $\text{Bi}^{3+}$  em solução, fornecido como  $\text{BiCl}_3$ . Para sua solubilização, é necessário tomar alguns cuidados. Na ausência do MPA e utilizando água com presença de haletos em solução, principalmente ions  $\text{Cl}^-$ , ocorre a formação do gel  $\text{BiOCl}$  em solução (Eq. 8), que possui  $K_{ps}$  igual a  $1,8 \cdot 10^{-31}$ . Mesmo possuindo valor inferior ao  $K_{ps}$  do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $1,0 \cdot 10^{-97}$ ) (Tao *et al.*, 2018), a formação do  $\text{BiOCl}$  impossibilita a formação do complexo entre  $\text{Bi}^{3+}$  e MPA, impedindo a formação dos nanocristais de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA de maneira uniforme e estável. Para preparar corretamente a solução precursora do  $\text{Bi}^{3+}$ , ao sal

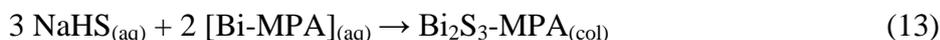
de  $\text{BiCl}_3$  é adicionado o MPA, que forma uma solução amarelada, fruto da complexação dos íons  $\text{Bi}^{3+}$  e do MPA. Dessa forma, é impedida a formação de oxihaletos em solução, sendo possível finalizar a dissolução adicionando um pequeno volume de  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , de modo a finalizar a complexação entre o  $\text{Bi}^{3+}$  e o MPA em um ambiente ácido, favorecendo a dissolução do  $\text{BiCl}_3$  e deslocando o equilíbrio de formação do  $\text{BiOCl}$  (Eq.9). Com isso, é possível adicionar água destilada e regular o pH para 7, com o auxílio do  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  para iniciar o processo de eletrossíntese (Eq. 10).



O processo eletrorredutivo se inicia através do processo de transferência de dois elétrons para o enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ), gerando o  $\text{S}^{2-}$  no macroeletrodo de grafite (Eq. 11). Os íons  $\text{S}^{2-}$  não são estáveis em meio aquoso, principalmente nas condições de pH aplicadas (pH 7), sofrendo protonação e gerando a espécie reativa  $\text{NaHS}$  (Eq. 12), que é o precursor calcogeneto responsável pela síntese dos nanocristais. A reação é cineticamente controlada através do uso da corrente constante (-30 mA), em tempo necessário para alcançar a carga de 11,6 C, que é o valor garantindo a formação das espécies de maneira constante e uniforme. A carga aplicada é superior ao valor necessário (9,83 C) para reduzir todo o enxofre presente na cavidade, de modo a garantir que o reagente seja totalmente consumido.

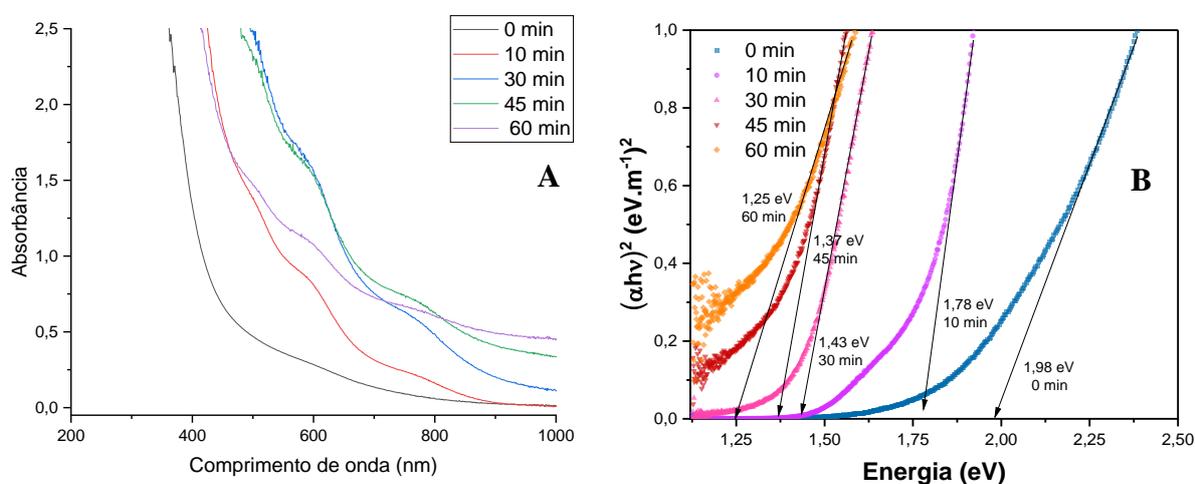


A espécie  $\text{NaHS}$  migra ao compartimento central devido a repulsão eletrostática ocorrida por meio do acúmulo de espécies negativas no macroeletrodo de grafite, que aplica um potencial negativo para redução das espécies. Já no compartimento central, o  $\text{NaHS}$  reage instantaneamente com o complexo  $[\text{Bi}^{3+}(\text{S} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COO}^-)_3]$  em solução, gerando nanopartículas coloidais de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA (Eq. 13). Após o término da eletrólise, a solução contendo as nanopartículas de nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA foi transferida para o béquer e o pH foi ajustado para 9, para posterior tratamento térmico.



As nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  foram submetidas ao tratamento térmico sob refluxo, sendo alíquotas de 0, 10, 30, 45 e 60 minutos adquiridas para avaliar as propriedades ópticas dos nanocristais ao decorrer do processo térmico. Por meio da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-NIR (Fig. 29), foram observadas bandas de absorção em comprimentos de onda próximos a 600 e 800 nm, referentes às transições eletrônicas do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . O material apresenta absorção em todo espectro visível, sendo apropriado para a melhora da absorção de luz do  $\text{TiO}_2$ . O espectro de absorção possui bandas bem definidas e na amostra com 10 minutos de aquecimento há uma banda em aproximadamente 800 nm. Essa banda bem definida surge após o aquecimento dos nanocristais, sendo possível observar um deslocamento batocrômico de 0 para 10 minutos de aquecimento sem perda da linha de base. Porém, nos tempos de aquecimento de 30, 45 e 60 minutos, ocorre um gradativo aumento na linha de base. Esse aumento é decorrente da redução de estabilidade coloidal, o que acarreta na formação de aglomerados desviando o feixe de luz.

**Figura 29.** (A) Espectros de absorção e (B) gráficos de Tauc para os nanocristais de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -MPA.



Fonte: A autora (2024).

A energia de banda dos nanocristais de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  pode ser determinada por meio do ajuste das curvas de absorção dos nanocristais, através da relação de Tauc. O método de Tauc foi utilizado para estimar a energia de bandas das amostras a partir do espectro de absorção óptica (Saadati; Akhavan; Fazli, 2021), através da equação 14:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C \times (h\nu - E_g) \quad (14)$$

Na equação 14,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $n$  equivale a  $\frac{1}{2}$  para gap direto e 2 para gap indireto,  $C$  é a constante de proporcionalidade e  $E_g$  o band gap de energia (Saadati; Akhavan; Fazli, 2021). Como representado no gráfico de Tauc (Fig. 29B), as nanopartículas produzidas possuem energia de banda de 1,98, 1,78, 1,43, 1,37 e 1,25 eV com 0, 10, 30, 45 e 60 min de tratamento térmico, respectivamente e energia de transição direta, segundo Linhart *et al.*, 2021. A energia de banda dos nanocristais sendo superior a energia do semiconductor na escala macroscópica ( $E_g = 1,3$  eV) indica que o material sofre o processo de confinamento quântico. Esse comportamento óptico é similar ao reportado previamente por Freitas *et al.*, onde as nanopartículas apresentam o mesmo perfil, indicando propriedades estruturais similares (Freitas *et al.*, 2018). Nesse sentido, pela tendência observada no gráfico, quanto mais aquecidas e conseqüentemente maiores mais estreito fica o *gap* de energia. Porém, o efeito de confinamento quântico vai diminuindo como observado a partir dos 45 minutos de tratamento térmico, como conseqüência da aglomeração dos nanocristais, como simbolizado pelo aumento da linha de base do espectro de UV-Vis-NIR (Fig. 29A).

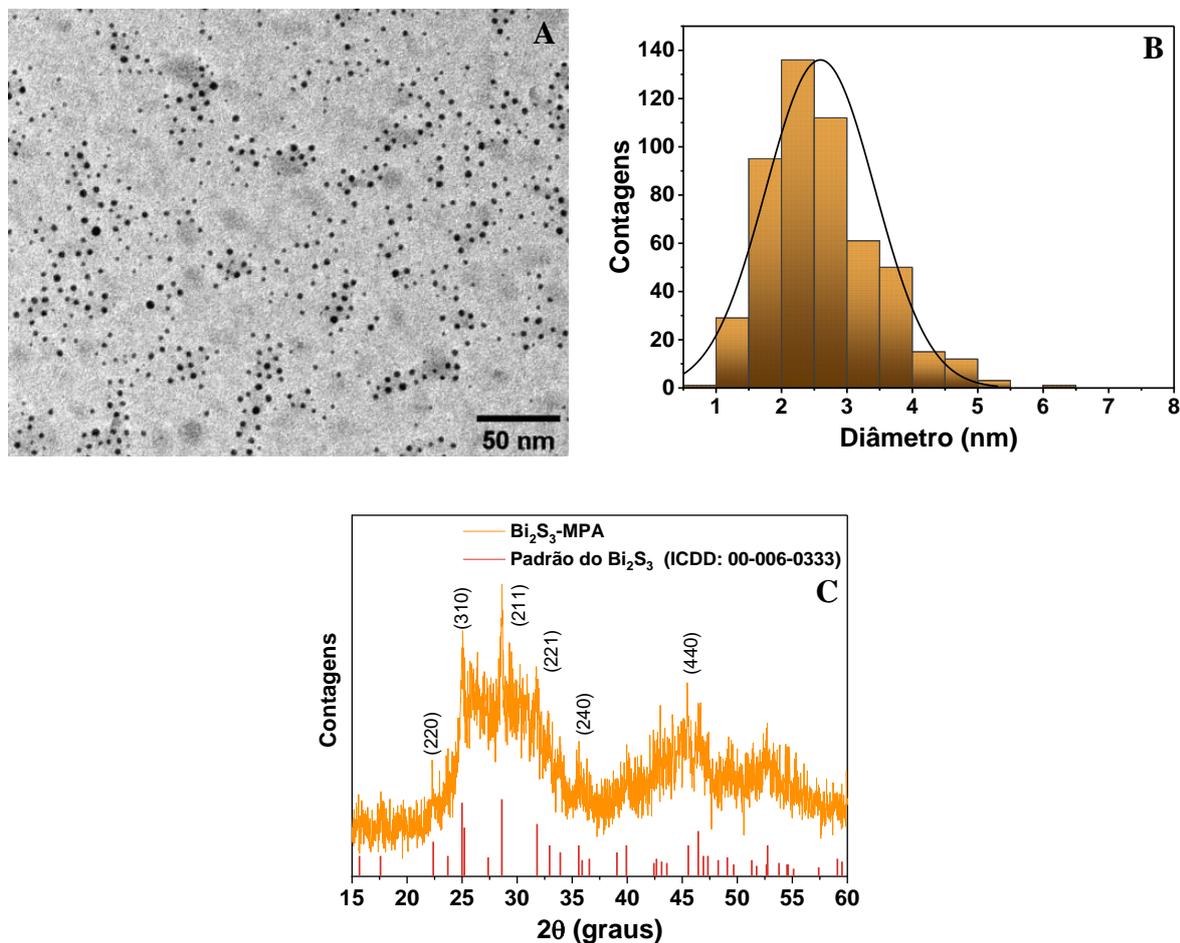
Baseado no comportamento óptico, foram escolhidas as nanopartículas após 10 min de tratamento térmico. Nesse sistema, é observado um bom ajuste da linha de base, crescimento das nanopartículas e o surgimento de uma banda de absorção em 800 nm que compreende a faixa do visível até o infravermelho próximo. Isso amplia a absorção do material, contribuindo na manutenção da estabilidade coloidal.

Com o intuito de determinar o tamanho médio das partículas nanocristalinas, foram feitas análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos PQs de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  com 10 min de tratamento térmico (Fig. 30A). É observada uma homogeneidade na dispersão das partículas sob a superfície do grid de *holey carbon*. A partir da micrografia, obtida pelo MET, foi realizada a contagem de 500 nanopartículas, com o software Image J. O histograma (Fig. 30B) mostra uma distribuição normal, com nanopartículas entre 1 a 5 nm. O tamanho médio dos nanocristais é de  $2,59 \pm 0,83$  nm.

O  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  foi caracterizado estruturalmente a partir da análise de DRX, onde foi observado o padrão de difração das nanopartículas aquecidas durante 10 min (Fig. 30C). É observado um difratograma com um padrão característico de nanopartículas, com sinais alargados e picos de baixa definição, padrão semelhante ao apresentado pelas nanopartículas estudadas por Passos *et al.* (2016). De acordo com a ficha cristalográfica ICDD 00-006-0333, os nanocristais investigados apresentam picos em:  $22,4^\circ$ ,  $25,1^\circ$ ,  $28,6^\circ$ ,  $31,8^\circ$ ,  $35,6^\circ$  e  $45,5^\circ$

referentes ao plano de reflexão em: (220), (310), (211), (221), (240) e (440), respectivamente. Tais picos são característicos do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  em sua estrutura ortorrômbica.

**Figura 30.** (A) Micrografia obtida por MET, (B) histograma do diâmetro dos nanocristais e (C) difração de raios-X das nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .



Fonte: A autora (2024).

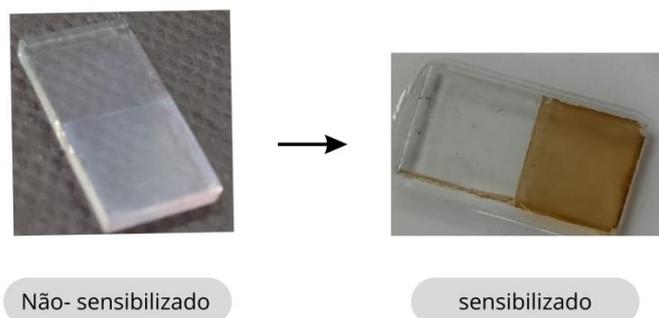
### 5.3 SENSIBILIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE $\text{TiO}_2$ COM PQs DE $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - MPA

A sensibilização dos eletrodos, ou seja, a formação da heterojunção entre o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  por meio da adição dos nanocristais nos fotoanodos produzidos, é realizada por meio da adsorção química, onde os fotoanodos são imersos na solução dos pontos quânticos por um tempo definido. Contudo, a concentração de nanopartículas que são adsorvidas varia com o tempo, onde neste trabalho foi fixado o tempo de 24 horas de sensibilização para maximização da fotocorrente obtida. O tempo escolhido é devido a característica do eletrodo produzido. Em nanotubos, como a face superior do tubo é irradiada, o tempo é determinante para a eficiência, devido a possibilidade de recobrimento de todo o nanotubo, como descrito

por Velasquez *et al.* 2021. Entretanto, como nesse trabalho é usada uma matriz transparente para deposição da camada mesoporosa, o eletrodo foi irradiado em seu verso, o que possibilita uma maior deposição de nanocristais, não tendo o problema de saturação. Nesse caso, maior quantidade possibilita maior absorção de luz, sendo 24 horas um tempo adequado para adsorver uma grande quantidade do nanocristal nos fotoanodos.

Na síntese dos PQs, grupos tióis são usados como ligantes de superfície para que haja uma diminuição dos defeitos na superfície dos nanocristais e boa interação com os metais na superfície, visto que os grupos tióis são bases moles de Lewis. Os estabilizantes em meio aquoso possuem ao menos dois grupos funcionais, um responsável pela interação com os PQs e outro responsável por manter as nanopartículas como colóides em solução. No caso do MPA, utilizado como estabilizante dos nanocristais de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , estão presentes um grupo tiol e um ácido carboxílico, que é uma base dura de Lewis, possibilitando a sensibilização dos nanocristais (Silva *et al.*, 2010). No processo de sensibilização, o complexo  $\text{Bi}^{3+}$ -MPA é adsorvido na superfície dos fotoanodos de  $\text{TiO}_2$  por meio do grupo carboxilato do MPA, que se enquadra como uma base dura e tende a se ligar ao  $\text{Ti}^{4+}$  que é um ácido duro. Logo, acontece uma interação eletrostática entre tais íons (Shriver; Atkins, 2003). Contudo, se nota que ocorreu a sensibilização devido a mudança de coloração que se observa assim que ocorre o término das 24 hs de sensibilização e as amostras são retiradas da placa de petri, como representado na Fig. 31.

**Figura 31.** Representação da mudança de coloração do eletrodo não-sensibilizado ( $\text{TiO}_2$ ) para o sensibilizado ( $\text{TiO}_2@ \text{Bi}_2\text{S}_3$ ).

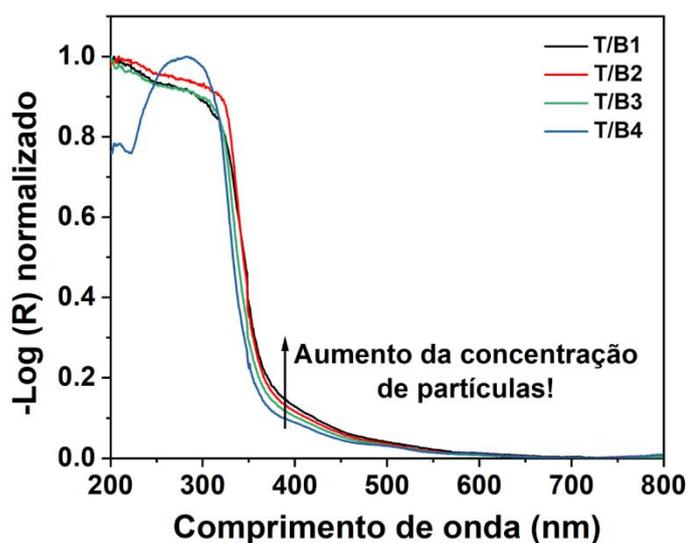


Fonte: A autora (2024).

Os eletrodos sensibilizados com o  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  foram caracterizados através da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, por meio do módulo de reflectância difusa. A caracterização foi realizada a partir das amostras uma vez codificadas, tendo em vista as

diferentes proporções (TiO<sub>2</sub>:EtOH) inicialmente estudadas: T1 (1:2), T2 (1:3), T3 (1:4) e T4 (1:5). Logo, foi feita a análise da absorção óptica dos materiais, sendo observadas bandas na região de 200 - 350 nm referentes ao TiO<sub>2</sub> (Praveen *et al.*, 2014), e adicionalmente foram observadas bandas no visível (> 400 nm) referentes aos nanocristais de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, como observado no espectro da Figura 29A Conforme observado na perfilometria, com o aumento da concentração de TiO<sub>2</sub> na pasta ocorre o aumento da espessura da camada do semiconductor. Isso implica no aumento da quantidade de partículas adsorvidas no processo de sensibilização, como observado no espectro de reflectância (Fig.32).

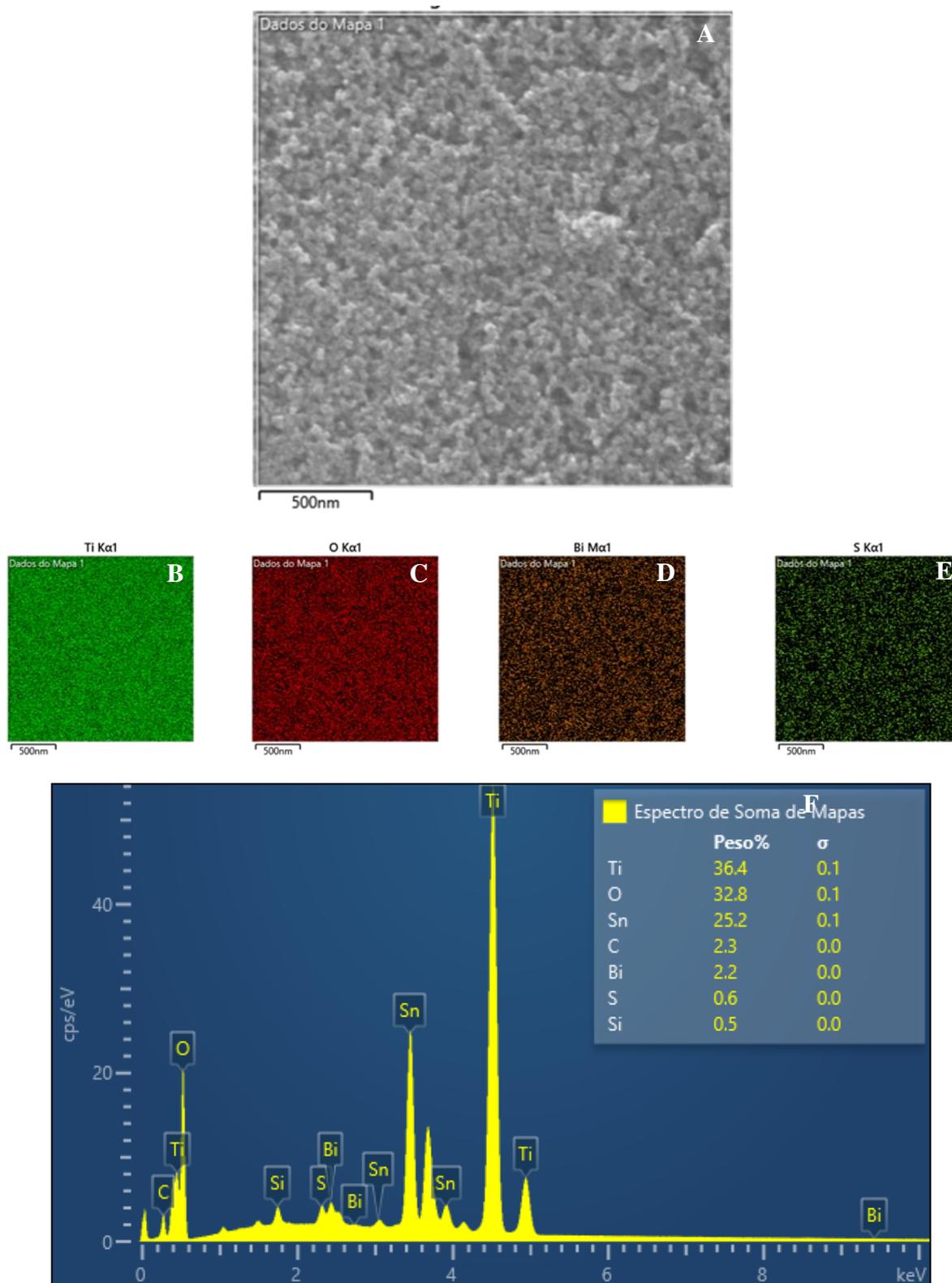
**Figura 32.** Reflectância difusa dos filmes de TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> com diferentes espessuras de camada mesoporosa.



Fonte: A autora (2024).

De forma a analisar de forma mais precisa acerca da presença dos nanocristais de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nos fotoanodos, foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura. A partir do MEV não é possível visualizar, numa micrografia do eletrodo sensibilizado (Fig. 33A), as nanopartículas do ponto quântico por serem de fato muito pequenas, abaixo da resolução do equipamento. Entretanto, o equipamento consegue identificar os sinais característicos dos elementos presentes na amostra, através do mapeamento elementar por meio da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) (Figs. 33B-E). Todos os elementos que compõem a amostra de TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> foram devidamente identificados. Conforme a Figura 33, existe a presença de Ti, O, Bi e S, despostos no sistema de forma homogênea, isso mostra que a deposição dos filmes, bem como a sensibilização foi feita de maneira exitosa.

**Figura 33.** (A) Região selecionada para estudo do mapeamento elemental. Sinais identificados referentes ao (B) Ti, (C) O, (D) Bi e (E) S. (F) EDS pontual do eletrodo de TiO<sub>2</sub>@Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

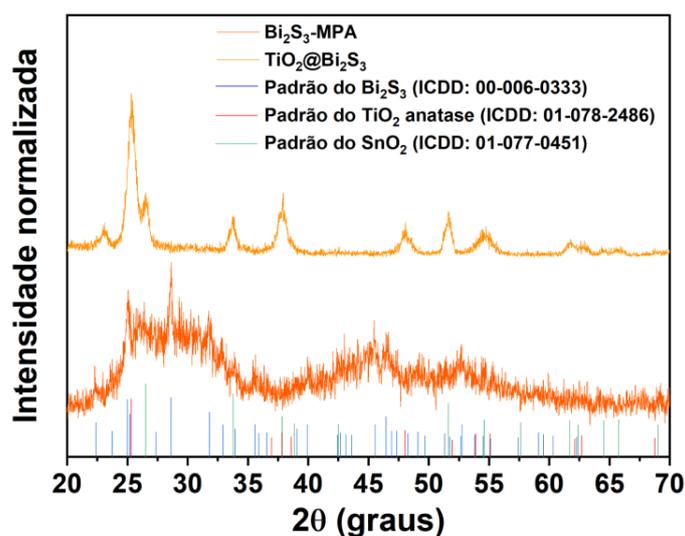


Fonte: A autora (2024).

A presença dos elementos no eletrodo foi confirmada também por meio do EDS pontual. Por meio desse método, é possível ver os sinais emitidos por cada um dos elementos, bem como a porcentagem de material contido em cada um dos picos identificados de forma semi-quantitativa (Fig. 33 F). O pico que corresponde ao Ti é o mais intenso, numa proporção de 36,4% no sinal observado. O oxigênio, foi obtido em cerca de 32,8% com base no sinal emitido. O Bi e o S tiveram picos identificados, mas, a intensidade é muito menor que a dos outros elementos descritos. São observados sinais espectroscópicos referentes ao Ti  $L\alpha_1$  (0,45 keV), Ti  $K\alpha_1$  (4,51 keV), Ti  $K\beta_1$  (4,93 keV) e O  $K\alpha_1$  (0,52 keV) referentes ao  $TiO_2$ . Estão presentes também sinais do Bi  $M\alpha_1$  (2,42 keV), Bi  $M\beta_1$  (2,52 keV), S  $K\alpha_1$  (2,31 keV) e S  $K\beta_1$  (2,46 keV), referente aos nanocristais de  $Bi_2S_3$ . Sinais do C  $K\alpha_1$  (0,27 keV), Sn  $L\alpha_1$  (3,44 keV) e Sn  $L\beta_1$  (3,66 keV) referentes ao grid e ao FTO também são observados.

Ademais, foi feita a análise para identificação dos eletrodos de  $TiO_2$  sensibilizados com os PQs de  $Bi_2S_3$ , mais uma vez utilizando a técnica de DRX (Fig. 34). Não foi possível identificar picos referentes ao  $Bi_2S_3$  no difratograma. A dificuldade em identificar os picos de difração referentes ao PQ pode ser devido a uma menor quantidade de nanopartículas contidas na superfície do eletrodo. O espectro de difração correspondente aos eletrodos de  $TiO_2$  sensibilizados apresenta uma redução na intensidade dos picos de  $TiO_2$ , isso pode ser justificado devido ao recobrimento dos filmes pelos pontos quânticos de  $Bi_2S_3$ .

**Figura 34.** Difratograma referente ao  $TiO_2/Bi_2S_3$  e as nanopartículas de  $Bi_2S_3$ .



Fonte: A autora (2024).

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DOS FOTOANODOS

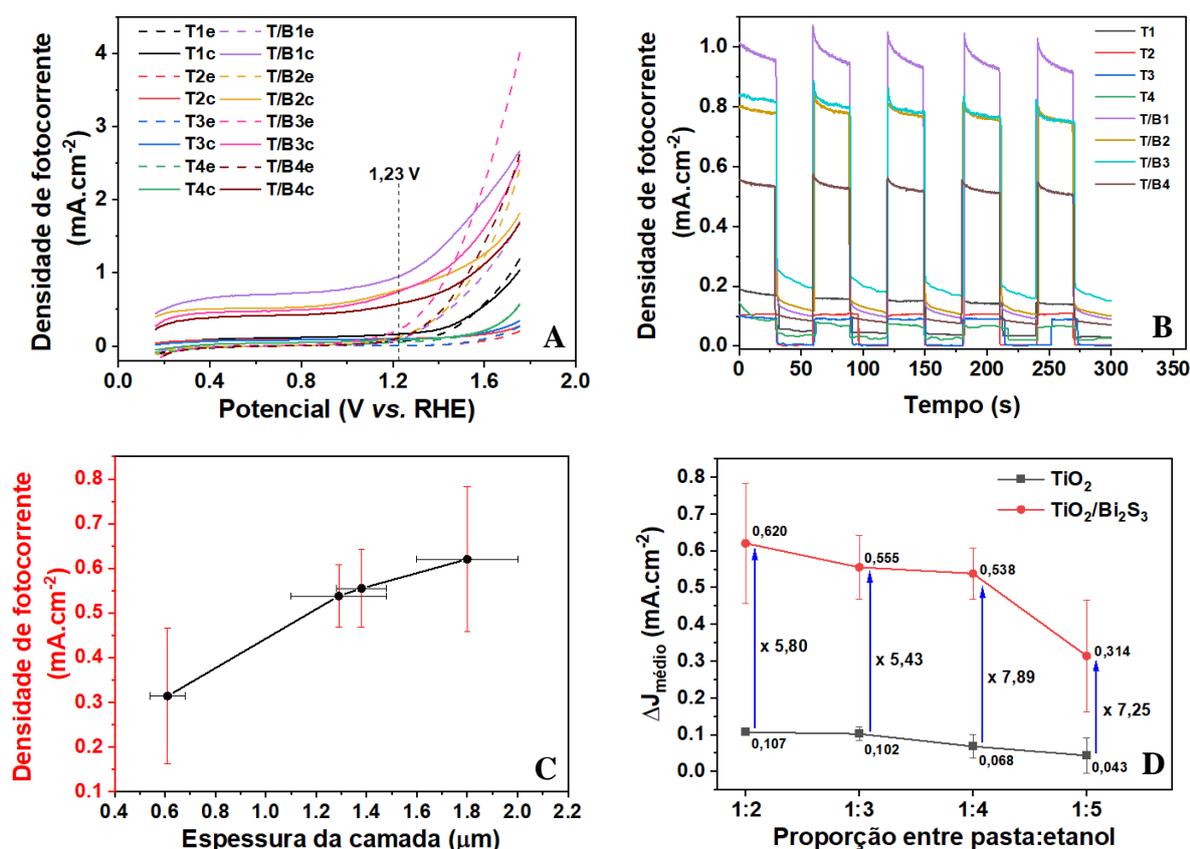
A partir dos estudos iniciais com soluções precursoras de diferentes proporções de  $\text{TiO}_2:\text{EtOH}$ , foi avaliado o desempenho das amostras a partir de caracterizações fotoeletroquímicas como a medida da curva de densidade de corrente *versus* potencial ( $I$  vs.  $V$ ) (Fig. 35A), que são voltametrias lineares. Logo, os dados obtidos indicam que os eletrodos produzidos possuem comportamento de semicondutor, com um platô na região entre 0,4 - 1,0  $V$  vs. RHE. Esse comportamento é típico de semicondutores, onde em região acima de 1,23  $V$  ocorre um aumento da fotocorrente, devido ao processo faradaico de oxidação das moléculas de água. As medidas de cronoamperometria, que analisam a corrente gerada em função do tempo para cada amostra, foram representadas na Fig. 35B, onde foi avaliada a diferença de densidade de fotocorrente ( $\Delta J$ ) entre ciclos de 30 segundos sob incidência e ausência de luz. Dessa forma, ao observar o desempenho das amostras de FTO/ $\text{TiO}_2$  (não-sensibilizados) e o FTO/ $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$  (sensibilizados) se nota que a dependência da espessura se mantém, seguindo a tendência observada na reflectância. As curvas apresentadas representam os dispositivos de melhor performance dentre as triplicatas para cada amostra, com o  $\Delta J$  apresentando tendência de  $T/B1 > T/B2 > T/B3 > T/B4$ .

As densidades em triplicata foram calculadas e estudadas com relação a espessura da camada (Fig. 35C) e com relação a proporção  $\text{TiO}_2:\text{EtOH}$  (Fig. 35D). Nesse sentido, quanto mais espessa são as camadas, maior é a densidade de fotocorrente como se observa na Figura D. Para uma melhor avaliação das perdas e ganhos, na figura 35D é possível observar a média das densidades de fotocorrente das amostras sensibilizadas e não-sensibilizadas, com relação às proporções  $\text{TiO}_2:\text{EtOH}$ . O sistema é dependente da espessura dos filmes, com ganho de fotocorrente que alcança sua maior magnitude com relação ao não-sensibilizado para a amostra com diluição da pasta na condição 1:4. Diante da avaliação das caracterizações, a melhor condição de ganho é da amostra T3.

Nesse sentido, com base nessas melhores condições de ganho foram realizados estudos com múltiplas camadas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ , com intuito de otimizar os resultados de densidade de fotocorrente obtidos. Com o uso da pasta na condição 1:4 foram preparados sistemas contendo de duas a cinco camadas. À medida que cada camada era depositada sobre o FTO, a amostra era colocada numa chapa de aquecimento à  $100^\circ \text{C}/10\text{min}$  para o solvente (etanol), sob aquecimento, volatilizar permitindo que outra camada fosse depositada e assim sucessivamente até a última camada requerida. Sendo assim, era realizado o tratamento térmico numa mufla, assim como para a produção de sistemas com uma camada. Uma vez

que os sistemas estavam preparados, as devidas caracterizações eram realizadas tal como serão descritas a seguir. Para que assim, se avaliasse a performance dos fotoanodos com múltiplas camadas.

**Figura 35.** Parâmetros fotoeletroquímicos dos fotoanodos produzidos: (A) Curvas I vs.V. e (B) cronoamperometria em ciclos on/off. Densidade de fotocorrente em função da (C) Espessura da camada e (D) da proporção entre pasta e etanol. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

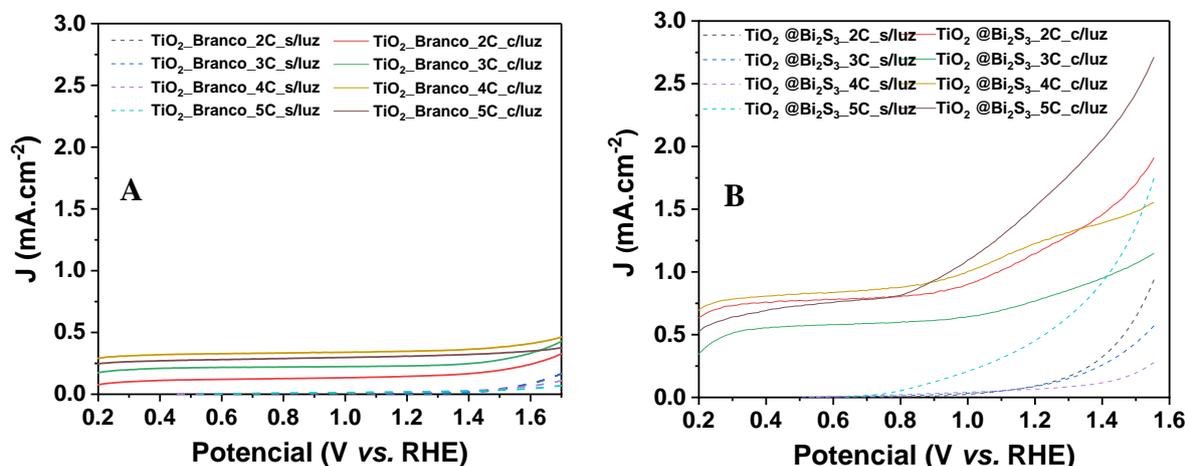


Fonte: A autora (2024).

A avaliação inicial da performance dos fotoanodos foi realizada por meio das voltametrias lineares. Através deste estudo, é possível observar se realmente há uma melhora na atividade fotocatalítica do material, ao aplicar a heterojunção. A Figura 36 mostra as curvas IxV nos sistemas com múltiplas camadas (2, 3, 4 e 5). Os testes foram feitos com e sem luz, com as amostras de  $\text{TiO}_2$  sem a sensibilização e com os nanocristais de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Ainda que a tendência da resposta de corrente elétrica seja expressiva, é possível visualizar a presença de corrente na ausência de luz. Segundo Stiff-Roberts (2011), corrente na ausência de luz é definida como a corrente que se desloca por meio do fotoanodo na ausência de um

fluxo de fótons incidente. Esse fenômeno pode ser causado por vários motivos como, por exemplo, a fuga de corrente superficial (Stiff-Roberts, 2011).

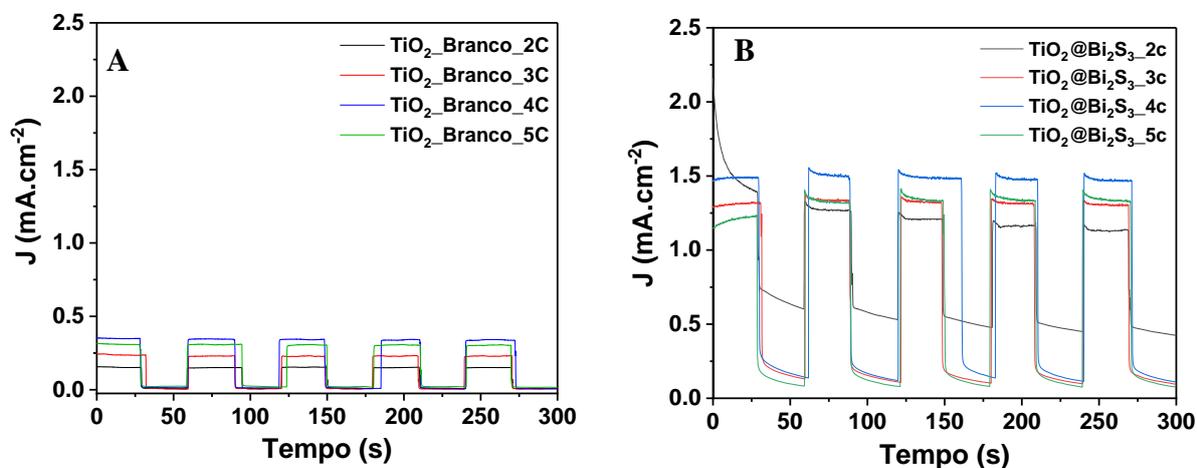
**Figura 36.** Voltametrias lineares dos eletrodos de (A)  $\text{TiO}_2$  e (B)  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  na presença e ausência de luz, nos sistemas de 2, 3, 4 e 5 camadas mesoporosas.



Fonte: A autora (2024).

A fim de verificar a eficácia do processo de sensibilização e a estabilidade dos eletrodos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  foram realizadas medidas de cronoamperometria (Fig. 37), durante 300s sob irradiação de um simulador solar. Durante o tempo de medida, as amostras permaneceram estáveis e houve um crescimento expressivo na densidade de fotocorrente do  $\text{TiO}_2$  ( $0,34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) para o  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $1,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), o que representa um aumento de 382% no que se refere ao eletrodo não-sensibilizado.

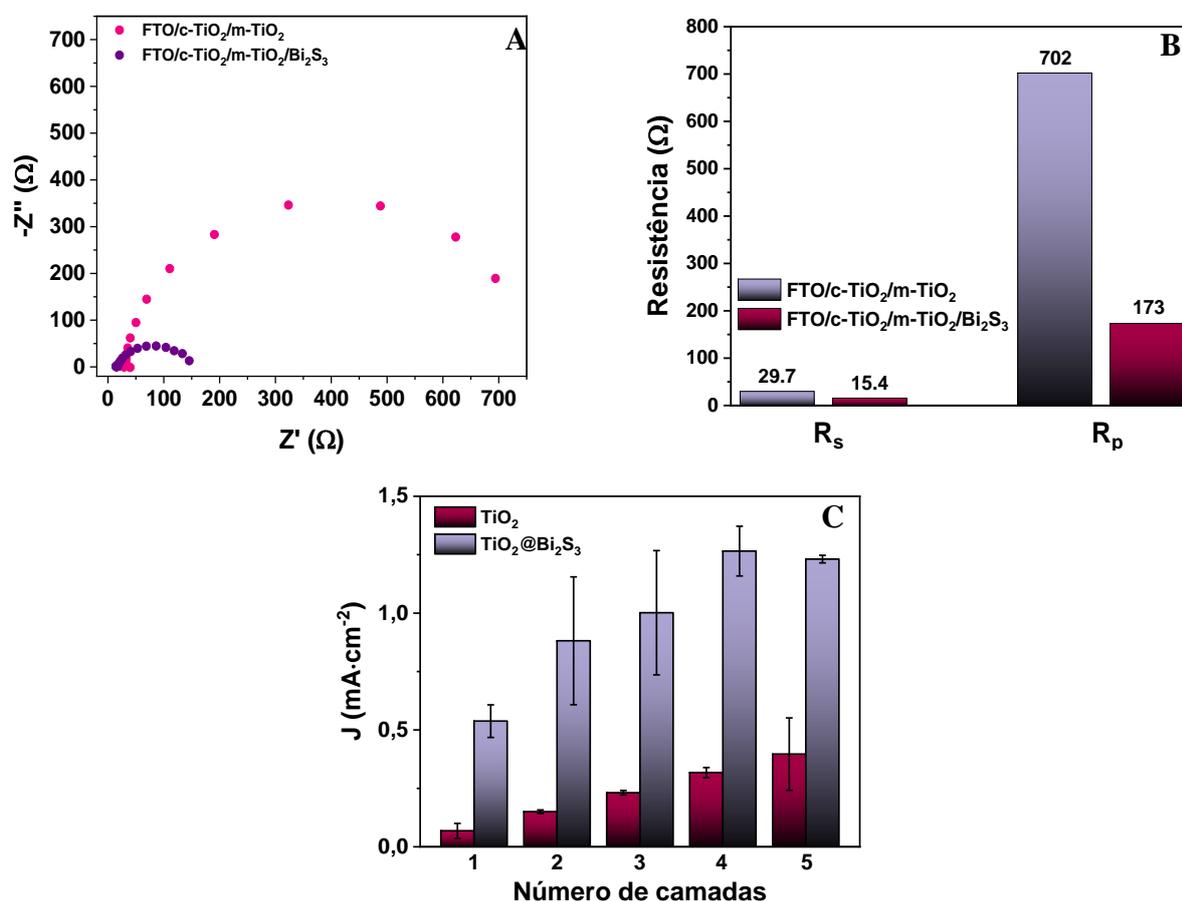
**Figura 37.** Cronoamperometria dos fotoanodos de  $\text{TiO}_2$  (A) na ausência e (B) na presença de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  com múltiplas camadas.



Fonte: A autora (2024).

De modo a interpretar as interfaces do sistema e compreender como ocorre a melhoria de densidade de fotocorrente por meio da sensibilização com pontos quânticos, foi realizada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Segundo Velásquez *et al.* (2021), a sensibilização com PQs influencia numa melhor atividade do material, uma vez que os PQs propiciam uma diminuição na resistência à transferência de carga. A partir das medidas de EIE, foi possível avaliar a capacidade de transferência de carga dos sistemas. A análise de EIE foi feita para a amostra com 4 camadas ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), a qual apresentava melhor desempenho, para compreensão dos efeitos da sensibilização em relação à transferência de carga.

**Figura 38.** (A) Espectroscopia de impedância e (B) resistências dos eletrodos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ . (C) Densidade de fotocorrente em função do número de camadas.



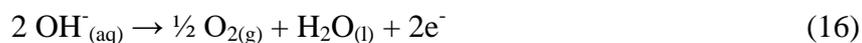
Fonte: A autora (2024).

Os semicírculos observados na Figura 38A são correspondentes às curvas de Nyquist, para os eletrodos com e sem a presença dos pontos quânticos. Na figura 38B é mostrada a resistência  $R_s$ , relacionada à interface  $\text{Ti}/\text{m-TiO}_2$ , com valores de  $29.7\Omega$  ( $\text{TiO}_2$  puro) e  $15.4\Omega$  ( $\text{TiO}_2@\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). O  $R_p$  está relacionado à interface do fotoanodo/eletrólito. Logo é possível

observar que há uma diminuição na resistividade à transferência de carga. Esse comportamento justifica as foto-respostas alcançadas pelos eletrodos após a sensibilização (Fig. 38C). Pois ocorre uma conexão entre as bandas, onde o posicionamento da banda de condução do ponto quântico se torna mais negativo. Logo, há um aumento na força eletromotriz causado pelo melhoramento do transporte de elétrons (Piña-Velásquez, 2020). Com o processo de sensibilização, foi possível observar um aumento de quase 400% no  $\text{TiO}_2$  puro, comprovando que o processo de sensibilização é eficaz e mostrando que até então, a melhor condição é a 1:4 com filmes de quatro camadas. Uma visualização mais clara pode ser feita com o gráfico de barras (Fig. 38C) que mostra uma média dos ganhos fotoeletroquímicos em relação à quantidade de camadas depositadas.

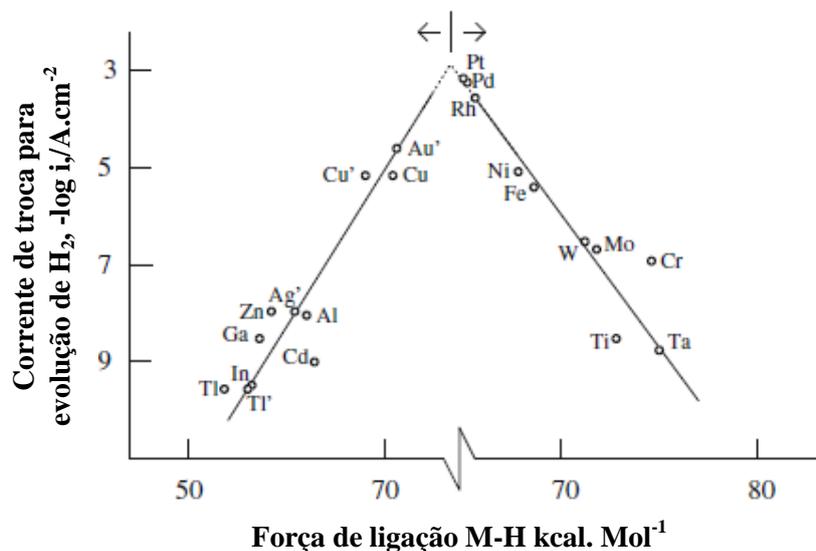
### 5.5 PRODUÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE $\text{H}_2$

Na produção fotoeletroquímica de  $\text{H}_2$  é utilizado um fotocatalisador, que nesse caso foi depositado na forma de filmes finos e aplicado como fotoânodo, no processo de dissociação da água. Todavia, através de um potencial externo os elétrons fotogerados migram do fotoânodo para o cátodo, geralmente um eletrodo de platina, onde acontece a formação do  $\text{H}_2$  (Liao; Huang; Wu; 2012). A reação acontece baseada em algumas etapas: inicialmente à medida que o fotoânodo recebe irradiação, ocorre a formação de pares elétron-lacuna. Logo, a água é oxidada através de buracos fotogerados na superfície do eletrodo de  $\text{TiO}_2$ , a fim de formar  $\text{O}_2$  e  $\text{H}^+$ . Em sequência, os elétrons gerados migram a partir do potencial externo aplicado, para o cátodo (eletrodo de platina). Por fim, os elétrons que migraram para superfície da platina promovem a redução da água e formam  $\text{H}_2$  (Liao; Huang; Wu; 2012). Como expressa as equações a seguir, descritas por Zeng; Zhang (2010):



A platina foi usada como contra-eletrodo por ser um dos materiais mais adequados para evolução de  $\text{H}_2$ , como mostra o gráfico “tipo vulcão” ilustrado na figura 39. Essa figura apresenta os melhores elementos em razão da alta densidade de corrente de troca. No eixo y é medida a corrente de troca para evolução de  $\text{H}_2$  e no eixo x a força de ligação metal hidrogênio (M-H).

**Figura 39.** Representação gráfica do “tipo vulcão” com materiais que podem ser utilizados como contra-eletrodo para evolução de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Delgado; Hefter; Minakshi (2013).

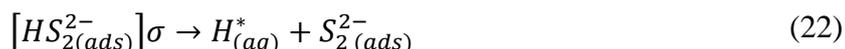
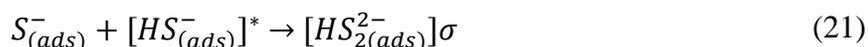
Os materiais a serem utilizados como contra-eletrodos devem apresentar uma série de características químicas e físicas, como uma maior condutividade eletrônica e uma mínima resistência à transferência de carga na interface, ter uma ampla durabilidade, além de não ser considerado um material frágil. Ademais, é importante que o material possua boa estabilidade química, sob diferentes faixas de pH. Um bom contra-eletrodo deve ter alta pureza, boa atividade eletrocatalítica, sendo também um material acessível em termos de custos. A quantidade de materiais com essas características não é grande, o que torna as opções bastante limitadas (Jerkiewicz, 2022).

A platina tem várias das propriedades descritas anteriormente e ao longo dos anos vem sendo muito aplicada como contra-eletrodo. O ouro e o carbono são materiais que contemplam muitos desses requisitos e são utilizados. Existe uma limitação quanto à estabilidade dos materiais em meio ácido ou básico, a platina por ser mais comumente utilizada em processos eletroquímicos tem sua eletrodissolução mais conhecida. Dessa forma, é possível mensurar quando irá ser bem empregada. O carbono, ainda que como o ouro venha sendo frequentemente utilizado, não é um contra-eletrodo tão interessante pois é menos puro e pode levar impurezas para o eletrólito, em razão da sua oxidação (Jerkiewicz, 2022). Por isso, a platina atuou como contra-eletrodo nos processos fotoeletroquímicos, incluindo a presente produção de H<sub>2</sub>.

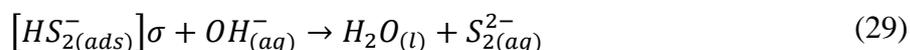
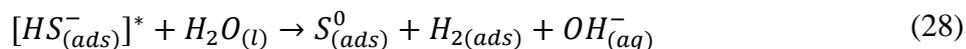
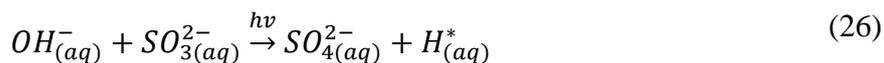
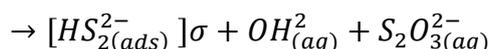
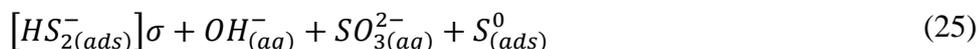
Para uma melhor eficiência fotocatalítica, foi feito o uso de um agente sacrificial, para atuar como eliminador de buracos. Ao utilizar o par  $S^{2-}/SO_3^{2-}$ , que é o agente de sacrifício empregado, é ele quem sofre a oxidação na fotocatalise eliminando os buracos do nanosistema, como ilustrado na Figura 40. As reações que ocorrem ao utilizar o  $S^{2-}/SO_3^{2-}$  como agente sacrificial, envolvem etapas com a espécie HS adsorvida em seu estado excitado com e sem a presença de íons  $SO_3^{2-}$  no estado fundamental, incluindo o ajustamento dos íons  $S_2O_3^{2-}$  e  $SO_3^{2-}$  como expresso na sequência de equações (18-29), descritas por Li *et al.*, (2016):



1ª Parte:



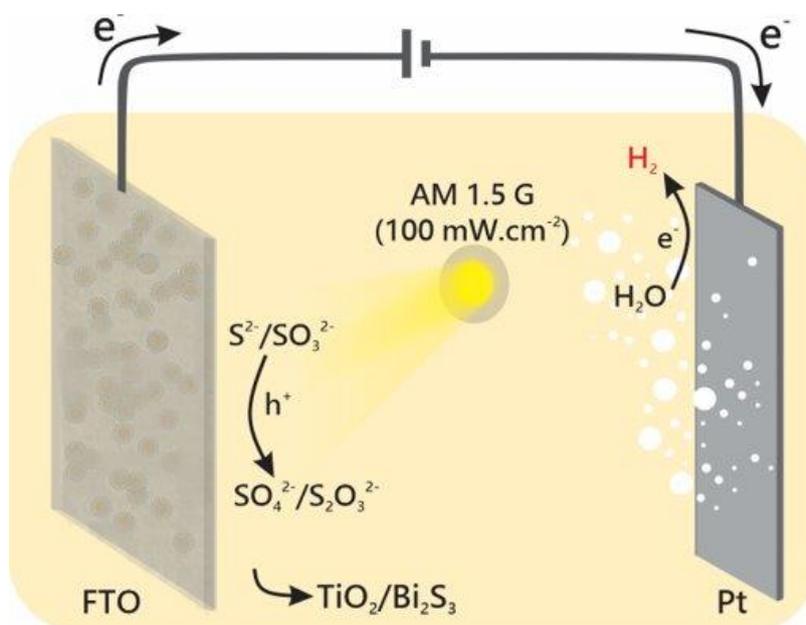
2ª parte:



Nas equações expressas acima “ads” significa adsorção, \*espécies em estados excitados e  $\sigma$  espécies que podem sofrer transferência de carga intramolecular.

Dessa forma, a produção de  $H_2$  é facilitada já que se evita a recombinação de carga, fornecendo uma maior estabilidade as nanopartículas de  $Bi_2S_3$  impregnadas (Berr *et al.*, 2012).

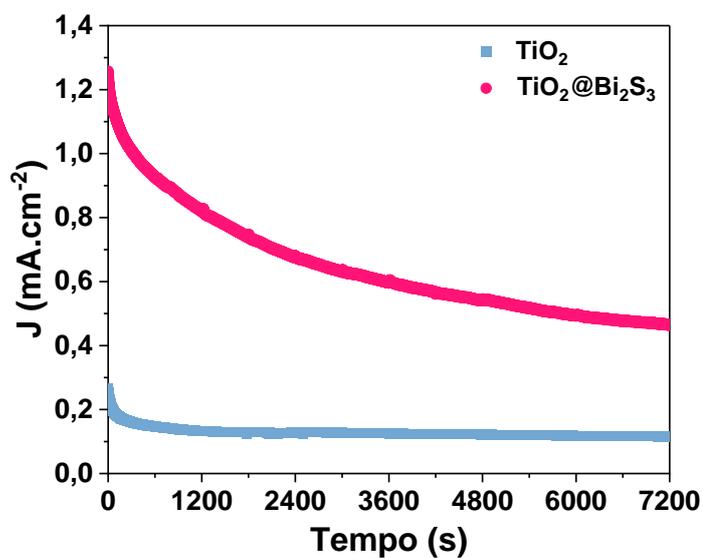
**Figura 40.** Esquema ilustrativo da produção fotoeletroquímica de  $H_2$ .



Fonte: Adaptado de Velásquez *et al.* (2016).

Uma vez que os sistemas foram otimizados, foi feita a produção de  $H_2$ . A reação ocorreu a partir da utilização dos eletrodos que obtiveram melhores performances, que foram os constituídos por 4 camadas, depositadas a partir do uso de soluções precursoras na proporção 1:4 ( $TiO_2:EtOH$ ).

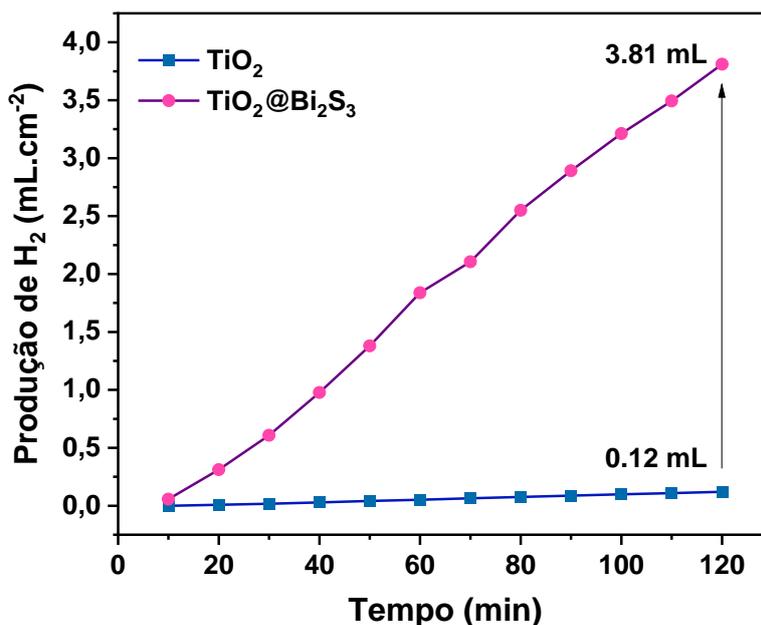
**Figura 41.** Cronoamperometria das amostras de  $TiO_2$  e  $TiO_2@Bi_2S_3$  sob irradiação constante para produção de  $H_2$ .



Fonte: A autora (2024)

A produção fotoeletroquímica foi testada com as amostras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Para a reação acontecer foi realizada a medida de cronoamperometria durante 2 horas sob irradiação constante de luz. Com a cronoamperometria, foi possível visualizar a fotoestabilidade do material sensibilizado que, assim como mostra a figura 41, sofre o processo de fotocorrosão evidenciado pelo decaimento na corrente gerada. No gráfico apresentado na Figura 42 é possível visualizar a eficiência de produção de  $\text{H}_2$  em função do tempo. Há um relevante crescimento na produção em relação ao sistema contendo apenas  $\text{TiO}_2$ , e o sensibilizado ( $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). O  $\text{TiO}_2$  puro rende apenas  $0,12 \text{ mL.cm}^{-2}$  e o  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$   $3,81 \text{ mL.cm}^{-2}$ . O aumento no rendimento da produção de  $\text{H}_2$  em cerca de 31 vezes, entre ambos os sistemas testados, se justifica principalmente pela eficaz redução nos efeitos de recombinação de carga, como explica Berr (2012).

**Figura 42.** Gráfico da produção fotoeletroquímica de  $\text{H}_2$  através dos fotoanodos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@\text{Bi}_2\text{S}_3$  com quatro camadas mesoporosas.



Fonte: A autora (2024).

## 6. CONCLUSÕES

A metodologia por *spin coating* foi capaz de produzir eletrodos de qualidade com reprodutibilidade, tendo em vista que os parâmetros são controláveis, como velocidade e a aceleração de rotação, o que foi favorável a otimização dos filmes finos que foram preparados. Os filmes produzidos apresentaram uma dependência da espessura da camada com relação à densidade de fotocorrente. Os pontos quânticos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , produzidos por via eletroquímica, mostraram absorção em todos os espectros visíveis e uma pequena região próxima ao infravermelho. Os nanocristais foram aplicados na sensibilização dos fotoanodos de  $\text{TiO}_2$ , onde foram obtidos sistemas de maior eficiência com relação ao  $\text{TiO}_2$  puro. Nos experimentos realizados, foi possível observar um aumento que chegou a mais de 300%, o que mostra que o processo de sensibilização é efetivo e produz fotoanodos de qualidade. Além disso, a produção de  $\text{H}_2$  teve sua eficiência aumentada em 31 vezes com o sistema hierárquico proposto.

## PERSPECTIVAS

- Na perspectiva de otimizar os resultados obtidos, estudos de recobrimento dos PQs podem ser realizados em razão de melhorar a estabilidade do material;
- A fim de aprofundar o conhecimento acerca dos efeitos da heterojunção, testes eletroquímicos mais específicos, como a análise Mott–Schottky, podem ser aplicados para uma análise mais ampla do comportamento de transferência de carga;
- Estudos em relação à camada compacta e a forma como ela interage com a camada mesoporosa podem ser realizados, objetivando avaliar os efeitos dessa interação e como isso influencia nas respostas fotogeradas;
- Uma possibilidade também é a avaliação desse sistema para outros fins como, por exemplo, a fotodegradação de poluentes através do método de fotocatalise.

## REFERÊNCIAS

ABOUELELA, M. M. *et al.* Ag Nanoparticles Decorated ZnO Nanopagodas for Photoelectrochemical Application. *Electrochemistry Communications*, V.158, 107645, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107645>. Acesso em: 01 fev. 2024.

ABSOLAR infográficos. ABSOLAR,2023. Disponível em: <https://www.absolar.org.br/mercado/infografico/>. Acesso em 20 dez. 2023.

AL-ATTAFI, K. *et al.* A Comparative Study of TiO<sub>2</sub> Paste Preparation Methods Using Solvothermally Synthesised Anatase Nanoparticles in Dye-Sensitised Solar Cells. *Applied Sciences (Switzerland)*, Vol. 9, 979,2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app9050979>. Acesso em: 30 dez. 2023.

ALEXANDRE, J. Deposição e caracterização de filmes finos metálicos. Monografia-(Bacharelado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, Porto Alegre,RS, 2012.

AMETA, R., *et al.* Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Academic Press,c.6, p.135–175, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>. Acesso em: 01 dez. 2023.

ATILHAN, S. *et al.* Green hydrogen as an Alternative Fuel for the Shipping Industry. *Opinion in Chemical Engineering*. Vol.31, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.100668>. Acesso em 07 dez. 2023.

BALKUS, K. J. Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis. *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis by Nanoparticles*, c.9, p. 213–244, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53874-1.00009-3> Acesso em: 28 nov. 2023.

BANG, H.-G. Effect of Acetic Acid in TiO<sub>2</sub> Paste on the Performance of Dye-sensitized solar cells. *Ceramics International*, Vol. 38, s.1, p. S511–S515, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.065>. Acesso em: 15 dez. 2023.

BELLARDITA, M.; YURDAKAL, S; PALMASINO, L. Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide and Titanium Dioxide–Based Materials. *Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) and Its Applications*, p. 87–165, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819960-2.00021-3>. Acesso em: 29 dez. 2023.

BENHAOUA, A. *et al.* Effect of Fluorine Doping on the Structural, Optical and Electrical Properties of NO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Spray Ultrasonic. *Superlattices and Microstructures*, Vol. 70, p. 61–69, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.02.005> Acesso em: 05 jan. 2024.

BERR, M. J. *et al.* Hole Scavenger Redox Potentials Determine Quantum Efficiency and Stability of Pt-decorated CdS Nanorods for Photocatalytic Hydrogen Generation. *Applied Physics Letters*, Vol.100, n.22, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4723575>. Acesso em: 07 jan. 2024.

BEZERRA, V. R. *et al.* Implementação de Sistemas Autônomos de Geração de Energia para a Região do Semiárido Paraíbano. *MIX Sustentável*, Vol. 5, n.4, p. 89–95, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.29183/2447-3073.mix2019.v5.n4.89-95> . Acesso em: 18 jan. 2024.

BOUROUSHIAN, M. Electrochemistry of Metal Chalcogenides. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides. Monographs in electrochemistry*. Springer, p. 57–75, 2010. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-03967-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-03967-6_2). Acesso em: 04 jan. 2024.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Matriz Energética Brasileira. Brasília: IPEA, [s.d]. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/matriz-eletrica-brasileira-cresce-3-3-gw-ate-abril-de-2023>. Acesso em: 21 dez. 2023.

BRASIL. Instituto de Pesquisa Economia Aplicada. Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 7. Brasília: IPEA, [s.d]. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/ods/ods7.html>. Acesso em: 20 dez. 2023.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Energia Elétrica. Matriz elétrica brasileira cresce 3,3 GW até abril de 2023. Brasília: ANEEL, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/matriz-eletrica-brasileira-cresce-3-3-gw-ate-abril-de-2023>. Acesso em 21 dez. 2023.

BRASIL. Nações Unidas no Brasil. Os Objetivos de Desenvolvimento sustentável no Brasil. Brasília: Nações Unidas, [s.d]. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 21 dez. 2023.

CALLISTER Jr., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8 ed, Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012.

CHENG, W.; LEE, S. How Green Are the National Hydrogen strategies?. *Sustainability*, Vol. 14, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su14031930>. Acesso em: 16 nov. 2023.

CORREIA, E. D. S., DANTAS, J. D. M.; ANDRADE, J. E. de. Considerações acerca dos Conceitos de Condutores, Isolantes e Semicondutores nos Livros de Ensino Médio sob um Olhar da Teoria de Bandas de Energia. *Scientia Plena*, vol. 13, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2017.012716> Acesso em: 02 dez. 2023.

DELGADO, D., HEFTER, G., MINAKSHI, M. Hydrogen Generation. *Advanced Structured Materials*. vol.34, p. 141–161. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-40680-5\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-40680-5_7). Acesso em: 03 fev. 2024.

DOZZI, M. V.; SELLI, E. TiO<sub>2</sub>-based Materials for Photocatalytic Hydrogen Production. *Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) and Its Applications*, p. 211–240, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819960-2.00022-5>. Acesso em: 22 nov. 2023.

FREITAS, D. V. *et al.* Enhanced Visible-Light Photoelectrochemical Conversion on Nanotubes with Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Quantum Dots Obtained by in Situ Electrochemical Method. *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, n. 8, p. 3636–3645, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00375>. Acesso em: 10 jan. 2024.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, vol. 238, n.5358, p. 37–38, 1972. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/238037a0>. Acesso em: 10 dez. 2023.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 1, 2000.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen*

Energy, Vol. 32, n.14, p. 2664–2672, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.009>. Acesso em: 13 dez. 2023.

GONZÁLEZ- MOYA , J. R. Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas Aplicações para a Geração de Hidrogênio Mediante Fotocatálise e Fotoeletrocatalise. 2016. 112 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2016.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical Cells. Nature, Vol. 414,6861, p.338–344,2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/35104607>. Acesso em: 02 dez. 2023.

GREWE, T.; MEGGOUH, M.; TÜYSÜZ, H. Nanocatalysts for Solar Water Splitting and a Perspective on Hydrogen Economy. Chemistry – An Asian Journal, Vol.11, n.1, p. 22–42, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/asia.201500723>. Acesso em: 07 dez. 2023.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A Review of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. Chinese Science Bulletin, Vol. 56, n.16, p. 1639–1657, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>. Acesso em: 01 fev. 2024.

HAN, Z.;YU, Y.; CAO, Y. Doping Mechanism of Ge<sup>4+</sup> Ions in Ge<sup>4+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub>. Physica Status Solidi (B) Basic Research, Vol.255, n.4, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssb.201700289>. Acesso em: 04 fev. 2024.

HARYANTO, A. *et al.* Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. Energy & Fuels, Vol. 19, n.5, p. 2098–2106, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef0500538>. Acesso em: 14 nov. 2023.

HOCEVAR, M. Development of TiO<sub>2</sub> pastes Modified With Pechini Sol-Gel Method for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell. Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 48, p. 156–162, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1763-7>. Acesso em: 09 jan. 2024.

HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, A.G. Química inorgânica, v.1. 4. Rio de Janeiro LTC, 2013.

IEA. World Energy Outlook. IEA,2023, Paris. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>. Acesso em: 20 dez. 2023.

JEONG, I. et al. Solution-Processed Ultrathin TiO<sub>2</sub> Compact Layer Hybridized with Mesoporous TiO<sub>2</sub> for High-Performance Perovskite Solar Cells. ACS Applied Materials and Interfaces, Vol. 9, n. 42, p. 36865–36874, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b1190>. Acesso em: 22 jan. 2024.

JEONG, M. S. et al. Study on Characteristics of CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction with Different Adsorption Times. Electronic Materials Letters, Vol. 10, n. 3, 621–626, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13391-013-3229-5>. Acesso em 12 nov. 2023.

JERKIEWICZ, G. Applicability of Platinum as a Counter-Electrode Material in Electrocatalysis Research. ACS Catalysis. Vol. 12, n. 4, p. 2661–2670, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c06040>. Acesso em: 12 fev. 2024.

JOSHIJ, A. S.; DINCER, I.; REDDY, B. V. Exergetic Assessment of Solar Hydrogen Production Methods. International Journal of Hydrogen Energy, Vol.35, n.10, 4901–4908, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.067> Acesso em 30 jan. 2024.

JOTI PRAKASH, C. G.; PRASANTH, R. TiO<sub>2</sub>-Based Devices for Energy Related Applications. Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) and Its Applications, p. 241–265, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819960-2.00016-X>. Acesso em 08 nov. 2023.

JUN, H. K.; CAREEM, M. A.; AROF, A. K. (2013). Quantum Dot-sensitized Solar cells- Perspective and Recent Developments: A review of Cd Chalcogenide Quantum Dots as Sensitizers. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 22, p. 148–167, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.030>. Acesso em 05 fev. 2024.

KAPLAN, R.; et al. (2016). Simple Synthesis of Anatase/Rutile/Brookite TiO<sub>2</sub> Nanocomposite With Superior Mineralization Potential for Photocatalytic Degradation of Water Pollutants. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 181, p. 465–474, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.027>. Acesso em 05 fev. 2024.

KUMAR, H., BARMAN, P. B.; SINGH, R. R. Effect of Size and Shell: Enhanced Optical and Surface Properties of CdS, ZnS and CdS/ZnS Quantum Dots. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, Vol. 67, p. 168–177, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.11.018>. Acesso em: 08 nov. 2023.

LARA, D. M. de; RICHTER, M. F. Hidrogênio Verde: A Fonte de Energia do Futuro. Novos Cadernos NAEA, Vol. 26, n.1, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.18542/ncn.v26i1.12746>. Acesso em: 13 nov. 2023.

LEONARD, N. M., WIELAND, L. C., & MOHAN, R. S Applications of Bismuth(III) Compounds in Organic Synthesis. Tetrahedron, Vol.58, p. 8373–8397, 2002.

LI, C. et al. Role of Sulfites in the Water Splitting Reaction. Journal of Solution Chemistry, Vol. 45, n. 1, p. 67–80. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0422-1>. Acesso em 18 out. 2023.

LI, X. et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Composite Photo-Anode Through Ultrasound-Assisted Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method for Improving the Photoelectric Performance. Journal of Electronic Materials, Vol. 49, n.5, p. 3242–3250, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08012-1>. Acesso em: 15 nov. 2023.

LIAO, C.-H.; HUANG, C.-W.; WU, J. C. S. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. Catalysts, Vol. 2, n. 4, p. 490–516, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal2040490> Acesso em: 10 nov. 2023.

LINHART, W. M. *et al.* Nesting-like Band gap in Bismuth Sulfide Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. J. Mater. Chem. C, Vol. 9, 13733, 2021. Disponível em: DOI: 10.1039/d1tc03625d. Acesso em: 11 fev. 2024.

LIU, R. et al. Recent Advancements in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Photocatalysts for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction: a mini review. RSC Advances, Vol. 10, n.49, p. 29408–29418, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0RA05779G>. Acesso em 17 dez. 2023.

LIU, Z. et al. Semiconductor heterojunctions for photocatalytic hydrogen production and Cr(VI) Reduction: A review. Materials Research Bulletin, Vol. 147, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111636>. Acesso em 30 nov. 2023.

MANSUR, H. S. Quantum Dots and Nanocomposites. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, Vol. 2, n 2, p. 113–129, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/wnan.78>. Acesso em 28 jan. 2024.

MESSLER, Gary L.; FISCHER, Paul J.; TARR, Donald A. Química Inorgânica, 5ed. Editora Pearson, 2014.

MOHOLKAR, A. V. *et al* Effect of Fluorine Doping on Highly Transparent Conductive Spray Deposited Nanocrystalline Tin Oxide Thin Films. *Applied Surface Science*, Vol. 255, n.23, p. 9358–9364, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.035>. Acesso em: 17 dez. 2023.

MONIZ, S. J. A.; TANG, J. Charge Transfer and Photocatalytic Activity in CuO/TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Heterojunctions Synthesised through a Rapid, One-Pot, Microwave Solvothermal Route. *ChemCatChem*, Vol. 7, n.11, 1659–1667, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cctc.201500315>. Acesso em: 05 jan. 2024.

NI, M. *et al*. A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO<sub>2</sub> for Hydrogen Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, n. 3, p. 401–425, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>. Acesso em: 16 jan. 2024.

OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of Anatase, TiO<sub>2</sub>. *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 7, n. 6, P. 321–324, v. 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>. Acesso em: 07 fev. 2024.

OSMAN, A. I. *et al*. Hydrogen Production, Storage, Utilisation and Environmental Impacts: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 20, n.1, p.153–188, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01322-8>. Acesso em: 12 de. 2023.

PAIVA, S. S. M. Produção de Hidrogênio Verde Ambientalmente Sustentável. 2022. 111 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2022.

PARRINO, F. *et al*. Titanium Dioxide Proprieties. *Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) and Its Applications*, p. 13-66, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819960-2.00001-8>. Acesso em 08 nov. 2023

PASSOS, S. G. B. *et al*. One-Pot Electrochemical Synthesis of CdTe Quantum Dots in Cavity Cell. *Electrochim. Acta*, Vol. 190, p. 689–694, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.016>. Acesso em: 02 jan. 2024.

PEREIRA, E. C; MASCARO, L.H. Desafios na Produção Sustentável de Hidrogênio. *Com Ciência*, 2021. Disponível em: <https://www.comciencia.br/desafios-na-producao-sustentavel-de-hidrogenio/>. Acesso em: 27 dez. 2023.

PEREIRA, E. *et al*. Atlas brasileiro de energia solar. Universidade Federal de São Paulo. <https://doi.org/10.34024/978851700089>.

PIÑA VELÁSQUEZ, D. Fabricação de um novo Fotocatalisador Híbrido: Nanotubos de TiO<sub>2</sub> / AgIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> QDs para produção de hidrogênio fotocatalítico e fotoeletrocatalítico. 2020. 100 f. Dissertação (mestrado em Ciência de Materiais)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2020.

PRAVEEN, P. Structural, Optical and Morphological Analyses of Pristine Titanium Dioxide Nanoparticles Synthesized Via Sol–gel Route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 117, p. 622–629. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.037>. Acesso em: 20 jan. 2024.

PREUSTER, P.; PAPP, C.; WASSERSCHIED, P. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free Hydrogen Economy. *Accounts of Chemical Research*,

Vol. 50, n.1, p. 74–85. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00474>. Acesso em : 28 out. 2023.

PROCLIMA. Gases do Efeito Estufa. CETESB,[s.d]. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/proclima/gases-do-efeito-estufa/>. Acesso em: 20 dez. 2023.

RASUL, M. G. *et al.* The future of Hydrogen: Challenges on Production, Storage and Applications. *Energy Conversion and Management*, Vol. 272, 116326, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116326>. Acesso em: 28 out. 2023.

REISS, P.; PROTIÈRE, M.; LI, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small*, Vol. 5, n.2, p. 154–168, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/smll.200800841>. Acesso em:01 dez 2023.

ROCKETT, A. *The Materials Science of Semiconductors*. Materials Science and Engineering Building,201 A , Springer,2007.

ROUQUEROL, J. *et al.* Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure & Appl. Chem*. V.66, n.8,p. 1739-1758,1994.

SAADATI, M.; AKHAVAN, O.; FAZL, H. (2021). Single-layer MoS<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>-x Heterojunction Nanosheets With Simultaneous Photoluminescence and Co-photocatalytic Features. *Catalysts*, Vol.11,n.12, 2021.Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal11121445>. Acesso em 20 nov. 2023.

SANTOS, D. M. F., SEQUEIRA, C. A. C.; FIGUEIREDO, J. L. Hydrogen Production By Alkaline Water Electrolysis. *Quim. Nova*,Vol. 36, n. 8,2013.

SCALA-BENUZZI, M. L. *et al.* Ordered Mesoporous Electrodes for Sensing Applications. *ACS Omega*, Vol. 8, n. 27, p. 24128–24152. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02013>. Acesso em: 25 dez. 2023.

SCHEFFE, J. R.; HAUSSENER, S.; PATSKE, G. R. Solar Hydrogen Production. *Energy Technology*, Vol. 10, n.1, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ente.202101021>. Acesso em: 29 dez. 2023.

SHAPER, E. P.;SCHLEIFE, A. Database-Driven Materials Selection for Semiconductor Heterojunction Design. *Advanced Theory and Simulations*, Vol. 1, n.10, 2018.Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adts.201800075>. Acesso em: 02 fev. 2024.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. *Química Inorgânica*. 3 ed. Bookman, 2003.

SILVA, F. O. *et al.* O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais. *Química Nova*, Vol. 33, n. 9, 1933–1939, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000900021>. Acesso em: 10 out. 2023

STIFF-ROBERTS, A.D. *Comprehensive Semiconductor Science and Thecnology*. 1. Ed. Elsevier Science,2011. Cap.6, p.469. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780444531537/comprehensive-semiconductor-science-and-technology#book-info>. Acesso em: 07 fev. 2024.

TAO, J.-Y. *et al.* One-Pot Strategy to Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> /BiOCl Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 18, n. 6,p. 4022–4029, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15202>. Acesso em: 08 fev. 2024.

VELÁSQUEZ, D. A. P. *et al.* Boosting the Performance of TiO<sub>2</sub> Nanotubes With Ecofriendly AgIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> Quantum Dots for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Journal of Power Sources*, Vol. 506, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230165>. Acesso em: 07 nov. 2023.

VERMA, R.; GANGWAR, J.; SRIVASTAVA, A. K. Multiphase TiO<sub>2</sub> Nanostructures: A Review of Efficient Synthesis, Growth Mechanism, Probing Capabilities, and Applications in Bio-Safety and Health. *RSC Advances*, Vol. 7, n.70, 44199–44224, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7RA06925A>. Acesso em: 17jan. 2024.

VITORETI, A.B.F. *et al.* Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos. *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 4, 436-446, 2017.

WANG, J. T. *et al.* Influence of Preferred Orientation on the Electrical Conductivity of Fluorine-Doped Tin Oxide Films. *Scientific Reports*, Vol. 4, n. 1, 3679, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep03679>. Acesso em: 23 dez. 2023.

WANG, X. *et al.* One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts. *Chemical Reviews*, Vol. 114, n.19, 9346–9384, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr400633s>. Acesso em: 25 jan. 2024.

WANI, P. N. *et al.* Ion beam irradiation: Novel approach for preparation of Ag coated N doped nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> films. *Materials Science and Engineering: B*, 288, 116212, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116212>. Acesso em: 03 fev. 2024.

WEN, L. *et al.* Aptamer Modified Semiconductor Quantum Dots for Biosensing Applications. *Sensors*, Vol. 17, n 8, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s17081736>. Acesso em: 19 out. 2023.

XIA, G., *et al.* Seeding Method Processed Anatase TiO<sub>2</sub> Film at Low Temperature for Efficient Planar Perovskite Solar Cell. *Chemical Engineering Journal*, Vol.370, p. 1111–1118, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.257>. Acesso em: 06 nov. 2023.

YALÇIN, Y., KILIÇ, M.; ÇINAR, Z. The Role of Non-Metal Doping in TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *J. Adv. Oxid. Technol* Vol. 13, n. 3, 2010.

YUAN, Y. P. *et al.* Hetero-nanostructured Suspended Photocatalysts for Solar to Fuel Conversion. *Energy and Environmental Science*, Vol. 7, n.12, p. 3934–3951, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ee02914c>. Acesso em: 07 dez. 2023.

ZENG, K.; ZHANG, D. Recent Progress in Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 36, n. 3, p. 307–326, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.11.002>. Acesso em 26 out. 2023.

ZHANG, L. J. *et al.* Highly Efficient CdS/WO<sub>3</sub> Photocatalysts: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism for Their Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution under Visible Light. *ACS Catalysis*, vol. 4, n.10, p. 3724–3729, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cs500794j>. Acesso em: 16 jan. 2024.