

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Erhon Leonetti Aragão

ESTUDO COMPARATIVO DE FILMES FINOS DE SULFETO  
DE BISMUTO PARA APLICAÇÃO  
FOTOELETROCATALITICA

PORTO ALEGRE

2023

ERHON LEONETTI ARAGÃO

ESTUDO COMPARATIVO DE FILMES FINOS DE SULFETO  
DE BISMUTO PARA APLICAÇÃO  
FOTOELETROCATALITICA

**Projeto Final de Curso submetido à  
Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul, como requisito necessário para  
obtenção do grau de Bacharel em Enge-  
nharia Física**

Porto Alegre, Setembro de 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ERHON LEONETTI ARAGÃO

Esta Monografia foi julgada adequada para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física, sendo aprovada em sua forma final pela banca examinadora:

---

Orientador(a): Prof. Dr. Sherdil Khan  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul -  
UFRGS

---

Dra. Lara Fernandes Loguercio  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul -  
UFRGS

---

Prof. Dr. Marcus Vinícius Castegnaro  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul -  
UFRGS

Porto Alegre, Setembro de 2023

# Agradecimentos

Agradeço profundamente à todos àqueles que estiveram comigo e que também me auxiliaram durante o período na universidade. Agradeço à minha família e meus amigos pelo apoio, e aos meus colegas de pesquisa por todo o suporte e auxílio durante a execução deste e de outros projetos.

# Resumo

O presente trabalho tem como objetivo a avaliação dos parâmetros de síntese e a caracterização de filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  com o propósito de investigar sua eficiência como fotoeletrocatalisador na produção de hidrogênio verde indireta a partir da desassociação da molécula de água. Os filmes de Bi foram depositados por *Magnetron Sputtering* e depois transformadas em  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  por sulfurização. Além de transformar os filmes de Bi para  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  direto por sulfurização os filmes de Bi foram oxidados em forno de mufla e depois foram sulfurizadas. No trabalho será avaliada a capacidade do semiconductor de efetuar a fotoeletrocatalise da água com a atuação de um reagente de sacrifício ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), tendo como foco a comparação entre a síntese direta, e na síntese que possui como etapa intermediária a calcinação, de modo a observar as diferenças de resultados que podem ser obtidas por meio de dois síntese diferentes. Os resultados obtidos permitiram identificar a espessura mais adequada do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  e a temperatura de calcinação mais favorável para maximizar sua atividade fotocatalítica, contribuindo para o desenvolvimento de materiais fotoeletrocatalíticos mais eficientes e sustentáveis. Em comparação com Bi oxidado, os filmes de Bi utilizados diretos para síntese de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  produziram melhor fotocorrente que pode ser relacionado os defeitos induzidos por oxigênio. As análises apontaram que o filme de melhor desempenho foi o BiS\_200, obtido através da sulfurização direta de uma camada de bismuto metálico com espessura intermediária de 200 nm. Em comparação com os filmes calcinados, o BiS\_200 alcançou uma densidade de corrente de  $4,9 \text{ mA/cm}^2$ , demonstrando resultados superiores às demais rotas sintéticas.

**Palavras-chave:** Sulfeto de Bismuto, Hidrogênio, Fotoeletrocatalise.

# Abstract

This study aims to assess synthesis parameters and characterize thin films of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  to investigate their efficiency as a photoelectrocatalyst in the indirect production of green hydrogen through water molecule dissociation. The Bi films were deposited using Magnetron Sputtering and subsequently transformed into  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  through sulfurization. In addition to direct sulfurization, the Bi films were oxidized in a muffle furnace and then sulfurized. The study evaluates the semiconductor's ability to perform photoelectrocatalysis of water in the presence of a sacrificial reagent ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), focusing on comparing direct synthesis to a process that includes an intermediate calcination step. This comparison aims to observe differences in results obtained through these two different synthesis routes. The results have allowed us to identify the most suitable thickness for  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and the optimal calcination temperature to maximize its photocatalytic activity, contributing to the development of more efficient and sustainable photoelectrocatalytic materials. Compared to oxidized Bi, the directly used Bi films for  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  synthesis produced better photocurrent, which can be related to oxygen-induced defects. The analyses indicated that the best-performing film was BiS\_200, obtained through the direct sulfurization of a metallic bismuth layer with an intermediate thickness of 200 nm. Compared to the calcinated films, BiS\_200 achieved a current density of  $4.9 \text{ mA/cm}^2$ , demonstrating superior results compared to other synthetic routes.

**Keywords:** Bismuth Sulfide, Hydrogen, Photoelectrocatalysis.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Comparação da matriz energética do Brasil e do mundo [IEA 2022] [BALANCE 2022]. . . . .	13
Figura 2 – Matriz elétrica brasileira em julho de 2023. . . . .	14
Figura 3 – Potencial anual médio de energia solar para cada região do Brasil [Pereira et al. 2017]. . . . .	15
Figura 4 – Distribuição dos modos de produção de hidrogênio [Ngho e Njomo 2012] [Rasteller 2010]. . . . .	16
Figura 5 – Fotossíntese por plantas verdes e separação fotocatalítica da água como uma fotossíntese artificial. [Kudo e Miseki 2009] . . . . .	17
Figura 6 – Esquemático do mecanismo de <i>Water Splitting</i> [Marschall 2021]. . . . .	18
Figura 7 – Produção solar de hidrogênio a partir da água usando um fotocatalisador em pó. [Kudo e Miseki 2009] . . . . .	19
Figura 8 – Uma ilustração de uma célula fotoeletroquímica (PEC) de três eletrodos. O eletrodo de trabalho funciona como um fotoanodo. [Chen et al. 2020] . . . . .	20
Figura 9 – Representação das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes. [Correia, Dantas e Andrade 2017]. . . . .	21
Figura 10 – Exemplos de semicondutores utilizados para reações fotocatalíticas [Yerga et al. 2009]. . . . .	24
Figura 11 – Esquemático do <i>sputtering</i> [Bendjerad et al. 2016]. . . . .	26
Figura 12 – Planejamento do projeto. . . . .	33
Figura 13 – Gráfico de aquecimento e resfriamento do forno. . . . .	35
Figura 14 – Esquemático do tubo de quartzo com o mecanismo de fluxo de argônio para a sulfurização. . . . .	35
Figura 15 – Esquemático da síntese de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ em diferentes espessuras. . . . .	35
Figura 16 – Esquemático da síntese de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ em diferentes rotas sintéticas . . . . .	37
Figura 17 – Foto das deposições representados por a) FTO puro, b) Deposição de Bi metálico e c) $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . . . . .	41
Figura 18 – Análise XRD dos filmes de Bi. . . . .	42
Figura 19 – Análise XRD dos filmes de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . . . . .	42
Figura 20 – MEV das respectivas amostras: a) BiS_50, b) BiS_200 e c) BiS_500. . . . .	43
Figura 21 – EDS das respectivas amostras: a) BiS_50, b) BiS_200 e c) BiS_500. . . . .	44
Figura 22 – Gráfico de absorvância. . . . .	45
Figura 23 – Gráfico Tauc Plot das amostras de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . . . . .	45
Figura 24 – Curvas LSV da análise <i>chop</i> das três amostras. . . . .	46
Figura 25 – Comparação entre calcinação (à esquerda) e sulfurização (à direita). . . . .	48
Figura 26 – Análise XRD dos filmes de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . . . . .	49

Figura 27 – Análise XRD dos filmes BiOS. . . . .	49
Figura 28 – MEV da amostra BiO_350C. . . . .	50
Figura 29 – MEV da amostra BiOS_350C. . . . .	50
Figura 30 – Gráfico de absorvância dos filmes BiO. . . . .	51
Figura 31 – Gráfico Tauc Plot de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	51
Figura 32 – Gráfico de absorvância dos filmes BiOS . . . . .	52
Figura 33 – Gráfico Tauc Plot de BiOS . . . . .	52
Figura 34 – Curvas LSV da análise chop das amostras BiOS. . . . .	53
Figura 35 – Equipamento para reações térmicas com dois segmentos de aquecimento. . . . .	54



# Lista de tabelas

Tabela 1 – Comparação das energias elétricas no Brasil. . . . .	14
Tabela 2 – Comparação da densidade de corrente de diferentes sínteses e condições de $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . . . . .	27
Tabela 3 – Cronograma do Projeto. . . . .	33
Tabela 4 – Condições das deposições de Bismuto. . . . .	34
Tabela 5 – Condições das calcinações do filme de Bismuto. . . . .	36
Tabela 6 – Condições das sulfurização dos filmes de óxido de Bismuto. . . . .	36
Tabela 7 – Porcentagens atômicas em cada amostra. . . . .	43
Tabela 8 – Espessuras de cada amostra. . . . .	44

# Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Energia Verde	12
1.1.1	Hidrogênio	15
1.2	Water Splitting Fotocatalítica	17
1.3	Semicondutores como fotocatalisadores	20
1.3.1	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	24
1.3.2	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	25
2	OBJETIVOS	31
2.1	Objetivos Gerais	31
2.1.1	Etapa 1: Síntese de $\text{Bi}_2\text{S}_3$	31
2.1.2	Etapa 2: Análise do Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )	31
2.2	Objetivos Específicos	32
3	CRONOGRAMA	33
4	METODOLOGIA	34
4.1	Deposição de Bi em FTO	34
4.2	Sulfurização	34
4.3	Calcinação	36
4.4	Caracterizações	38
4.4.1	Estrutura Cristalina	38
4.4.2	Morfologia	38
4.4.3	Propriedades Ópticas	39
4.4.4	Propriedades Eletroquímicas	39
5	RESULTADOS	41
5.1	Resultados - Síntese de $\text{Bi}_2\text{S}_3$	41
5.1.1	Estrutura Cristalina	41
5.1.2	Morfologia	43
5.1.3	Propriedades Ópticas	44
5.1.4	Propriedades Eletroquímicas	46
5.1.5	Discussão	47
5.2	Resultados - Análise do Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )	48
5.2.1	Estrutura Cristalina	48
5.2.2	Morfologia	50

5.2.3	Propriedades Ópticas . . . . .	50
5.2.4	Propriedades Eletroquímicas . . . . .	53
5.2.5	Discussão . . . . .	53
6	CONCLUSÃO . . . . .	55
	REFERÊNCIAS . . . . .	56

# 1 Introdução

## 1.1 Energia Verde

De acordo com a Administração de Informações de Energia dos EUA (EIA), é previsto que o consumo mundial de energia cresça quase 50% entre 2018 e 2050 [IEA 2022]. Essa projeção ressalta a importância da necessidade de buscar fontes de energia mais sustentáveis e menos poluentes, como a energia verde. A energia verde se caracteriza pela utilização de recursos naturais que possuem um impacto ambiental mínimo, assim como fontes que estão amplamente disponíveis. Alguns exemplos são: energia solar, eólica, hidrelétrica, biomassa, geotérmica e a utilização do hidrogênio. Este tipo de fonte de energia oferece benefícios como a redução da dependência de combustíveis fósseis e consequente redução de poluentes, e a geração de novas áreas de emprego [Bulavskaya e Reynès 2018]. Nos últimos anos, a energia verde tem ganhado destaque em diversos setores, desde a indústria até as políticas governamentais, em resposta ao agravamento das mudanças climáticas e ao crescente desafio da escassez de recursos naturais. Essa transição para fontes mais limpas e renováveis torna-se uma necessidade urgente para garantir a segurança energética e preservar o meio ambiente para as gerações futuras.

No âmbito mundial, a transição para fontes de energia verde tem sido impulsionada por um crescente consenso entre os países sobre a importância da sustentabilidade ambiental e da redução das emissões de gases de efeito estufa. Os acordos internacionais, como o Acordo de Paris [Agreement 2015], têm desempenhado um papel fundamental ao incentivar a cooperação global para mitigar as mudanças climáticas e promover o uso de energia limpa e renovável. Muitos países têm adotado políticas e metas ambiciosas para aumentar a participação das fontes de energia verde em suas matrizes energéticas. Essas incluem subsídios e incentivos financeiros para o desenvolvimento e a implantação de tecnologias de energia renovável. Além disso, diversos países, como Alemanha, Espanha e França têm investido em pesquisa e desenvolvimento para aprimorar a eficiência e a viabilidade econômica das fontes de energia verde.

O Brasil, em comparação ao restante do mundo, demonstra-se um vanguardista e em intenso progresso em relação à utilização de energias verdes, como é possível ver na Figura 1, onde está ilustrada a comparação entre o consumo de energia proveniente de fontes renováveis e não renováveis, com dados obtidos do ano de 2020. As fontes de energia não renováveis são as principais causadoras da emissão de gases de efeito estufa (GEE) [Kocak, Ulug e Oralhan 2023]. No Brasil, apesar de também utilizarmos fontes não renováveis, o consumo de energia proveniente de fontes renováveis é relativamente maior do que em muitos outros países. Se considerarmos a divisão da emissão total de gases

de efeito estufa pelo número de habitantes do Brasil, perceberemos que nosso país emite menos GEE por habitante em comparação com a maioria dos outros países [Transparency 2021].

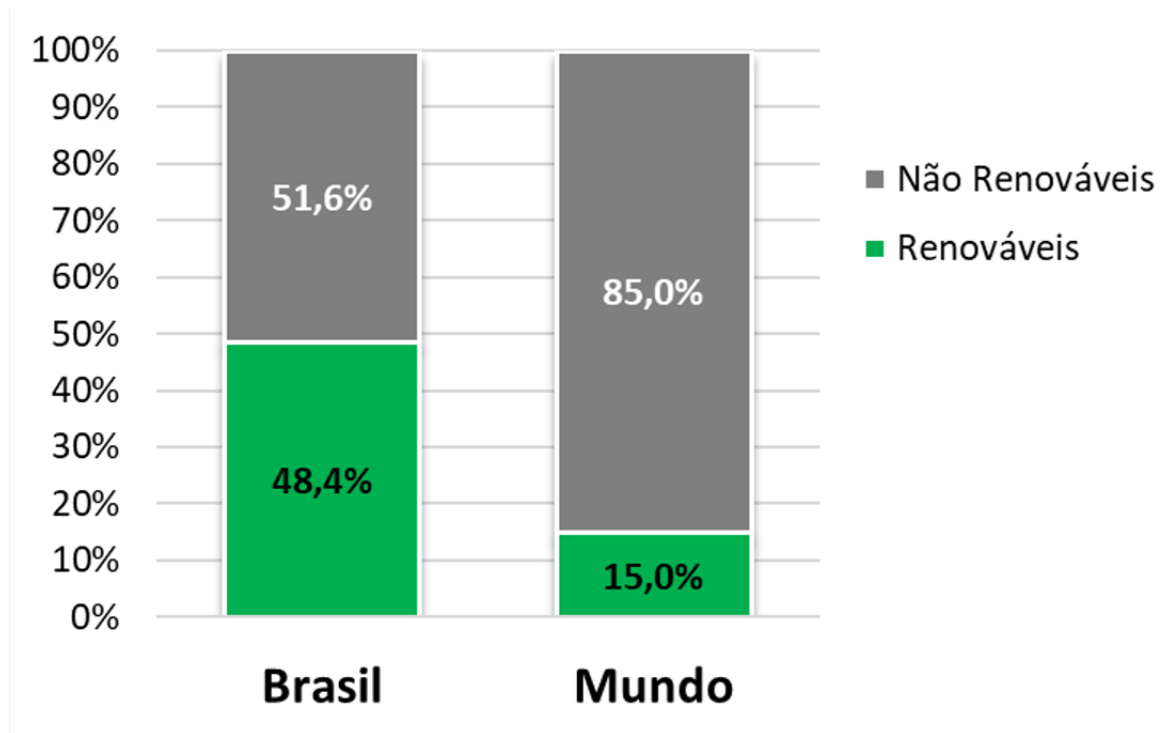


Figura 1 – Comparação da matriz energética do Brasil e do mundo [IEA 2022] [BALANCE 2022].

Analisando as energias apenas do Brasil, com dados advindos da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) e da ABSOLAR (Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica) [ABSOLAR 2022], é possível se observar as diversas fontes de energia que são utilizadas no Brasil para geração de energia elétrica, assim como o seu consumo em MW. Na Figura 2, observamos, uma predominância em energias renováveis, tendo ênfase nas energias hidráulicas, eólicas e solares.

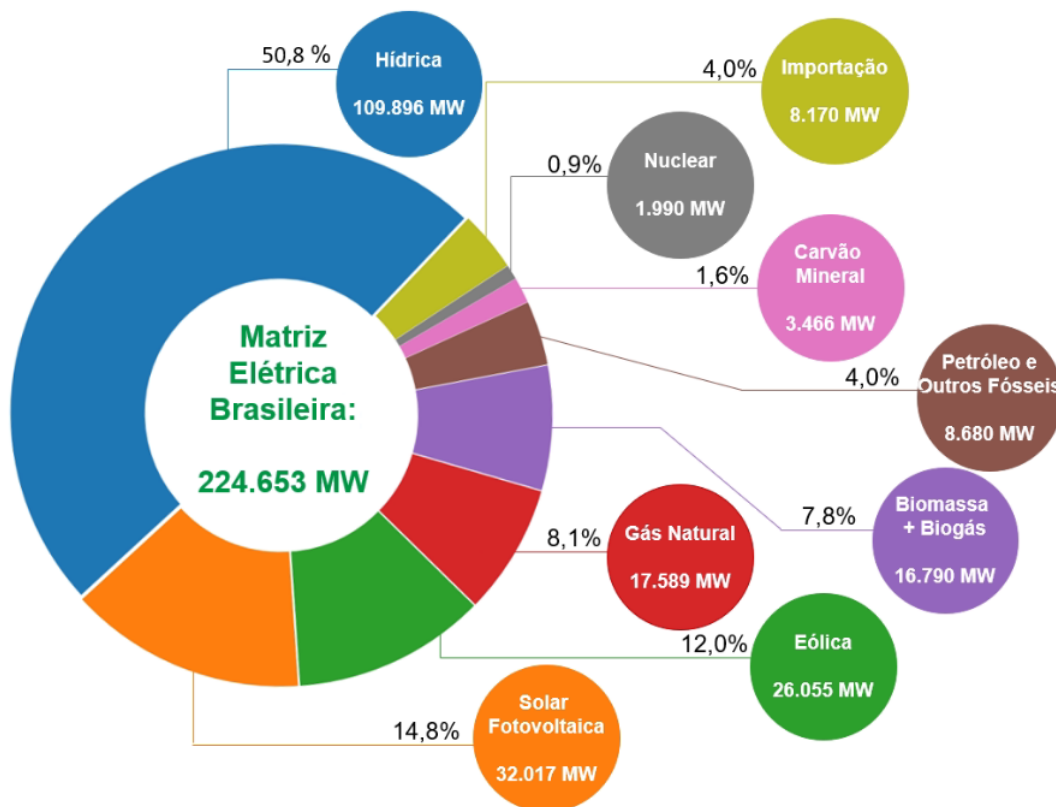


Figura 2 – Matriz elétrica brasileira em julho de 2023.

Em uma comparação entre os meses de julho dos anos de 2022 e 2023 é possível ver que há uma redução no período de um ano nas energias não renováveis, como visto na Tabela 1, sendo estas nuclear, carvão mineral e aquelas baseadas em petróleo e outros combustíveis fósseis. Também foi relatado um aumento de mais de 90% na energia solar fotovoltaica [ABSOLAR 2022]. Isso indica que tecnologias que fazem uso de energia solar vêm sendo mais adotadas e estudadas para a aplicação no âmbito nacional.

Tabela 1 – Comparação das energias elétricas no Brasil.

Fonte de Energia	Energia em MW		Diferença
	2022	2023	
Hídrica	109.528	109.896	0,34%
Eólica	21.953	26.055	18,69%
Solar PV	16.414	32.017	95,06%
Gás Natural	16.373	17.589	7,43%
Biomassa + Biogás	16.309	16.790	2,95%
Petróleo e outros Fósseis	9.016	8.680	-3,73%
Carvão Mineral	3.583	3.466	-3,27%
Nuclear	1.990	1.990	0,0%
Importação	8.170	8.170	0,0%

Esse aumento no uso de fontes de energia que utilizam radiação solar no Brasil pode ser explicado também por uma posição geográfica privilegiada do país, uma vez

que a irradiação média anual do país varia entre  $1.200$  e  $2.400 \text{ kWh/m}^2/\text{ano}$ , com pode ser visualizado na Figura 3. Tais valores são significativamente superiores à maioria dos países europeus, com intervalos entre  $900$  e  $1.250 \text{ kWh/m}^2/\text{ano}$  na Alemanha, entre  $900$  e  $1.650 \text{ kWh/m}^2/\text{ano}$  na França e entre  $1.200$  e  $1.850 \text{ kWh/m}^2/\text{ano}$  na Espanha [Silva et al. 2016]. Este potencial permite a exploração da radiação solar utilizada tanto para fontes atuais, como a energia solar fotovoltaica, quanto para projetos promissores, como a utilização da energia solar para a produção de hidrogênio verde.



Figura 3 – Potencial anual médio de energia solar para cada região do Brasil [Pereira et al. 2017].

### 1.1.1 Hidrogênio

Há previsão de que ao menos o dobro do consumo de energia primária da década anterior — que foi de aproximadamente  $17 \text{ TW}$  no ano de 2013 — , será necessário até o ano de 2050. Deste consumo, cerca de 90% foram gerados a partir de combustíveis com base no carbono [Moniz et al. 2015]. Tendo isso em vista, se torna vital a busca por formas alternativas de geração de energia, tanto visando suprir a demanda energética quanto reduzir a emissão de poluentes. A possibilidade da utilização de energias verdes torna-se mais viável com sistemas utilizando hidrogênio, o qual atua como transportador de energia, uma vez que fontes tradicionais, como combustíveis fósseis, estão se tornando cada vez mais escassos [Rosen et al. 2015].

A importância do hidrogênio como fonte de energia é observada através de múltiplos fatores, como a possibilidade de armazenamento de energia, bem como seu transporte. Mais ainda, suas aplicações são promissoras em diversas áreas, como combustível em transportes, geração de energia para ambientes comerciais, residenciais e industriais,

geração de eletricidade na utilização de células combustíveis. Além disso, o material residual de sua combustão é apenas água [Lubis et al. 2009].

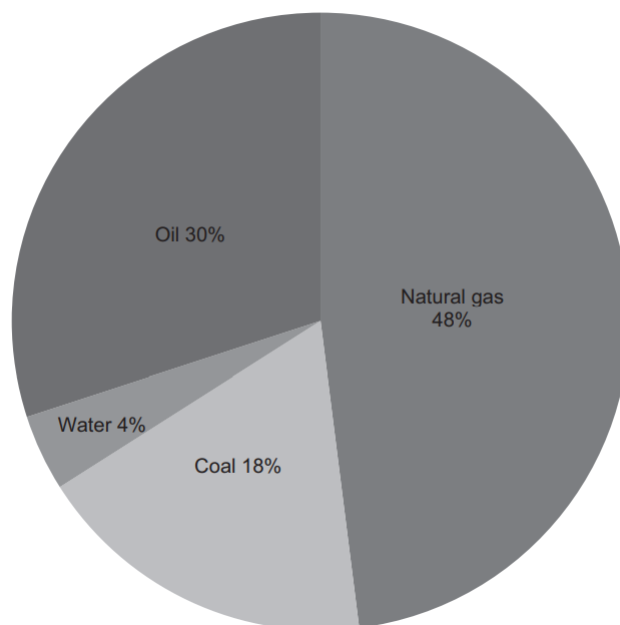


Figura 4 – Distribuição dos modos de produção de hidrogênio [Ngho e Njomo 2012] [Rasteller 2010].

Diversos métodos já foram empregados para a produção de  $H_2$ , como apresentados a Figura 4. Hoje o hidrogênio é majoritariamente obtido a partir de combustíveis fósseis, que envolvem gás natural, petróleo ou carvão [Ngho e Njomo 2012] [Rasteller 2010]. Neste processo, ocorre a conversão de energia química de um combustível fóssil em energia química de hidrogênio, tendo nestes casos, como subproduto, o  $CO_2$ , que por sua vez pode ser capturado e sequestrado, impedindo que atinja a atmosfera. Caso a alimentação do sistema consista em gás natural, o hidrogênio é formado pela reação da água com as moléculas de carbono advindas do gás natural, segundo a equação química:  $CH_4 + 2 H_2O \longrightarrow 4 H_2 + CO_2$  [Muradov e Veziroğlu 2008].

Os métodos de produção de hidrogênio via biogás e biomassa são divididos majoritariamente em duas rotas, termoquímica e biológica [Kirtay 2011]. A rota termoquímica apresenta técnicas como a pirólise e gaseificação, nos quais o deslocamento de água-gás é utilizado para converter o gás reformado de hidrogênio e a adsorção por oscilação de pressão é usada para purificar este produto final [Çağlar e Demirbaş 2002] [Balat 2008]. A rota biológica, ou bio hidrogênio faz uso do metabolismo de microrganismos para a sua produção [Yan, Guo e Lu 2006] [Demirbas 2008].

Além dos métodos mais tradicionais, ainda é mencionar formas de obtenção de "hidrogênio verde", o que é dado como uma produção a qual não emite poluentes. Duas formas de promover esta produção com base na energia solar são a fotólise e fotoeletroca-



tálise da água [Dincer 2012], em uma reação denominada de *water splitting* [Fujishima e Honda 1972].

## 1.2 Water Splitting Fotocatalítica

O processo de *water splitting* fotoeletroquímico foi descoberto por Fujishima e Honda [Fujishima e Honda 1972] com uma célula fotoeletroquímica, sendo também conhecido como fotossíntese artificial (quando aplicado ao caso fotocatalítico). A comparação entre o mecanismo de *water splitting* com o fenômeno da fotossíntese é feita pois ambos dependem da radiação luminosa para desencadear reações químicas. Enquanto na fotossíntese ocorre a síntese de moléculas orgânicas, por meio de  $\text{CO}_2$  e água para se obter como produto final carboidratos necessários para as plantas, como o açúcar (em forma de glicose), e a liberação de um subproduto que é o oxigênio, no processo artificial de foto(eleto)catálise ocorre a fragmentação de moléculas, como água ou outros poluentes. Essa quebra molecular resulta na formação de outras moléculas, tornando possível a utilização desse mecanismo para converter poluentes atmosféricos em substâncias menos prejudiciais ao meio ambiente. Uma breve comparação entre estes pode ser observado na Figura 5.

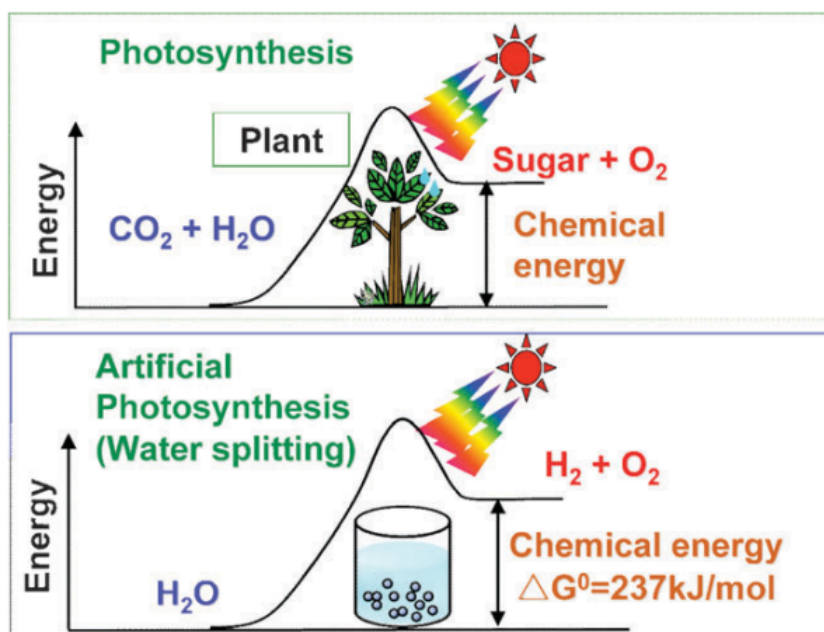
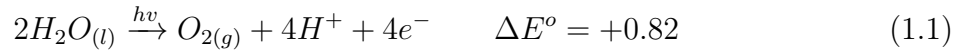


Figura 5 – Fotossíntese por plantas verdes e separação fotocatalítica da água como uma fotossíntese artificial. [Kudo e Miseki 2009]

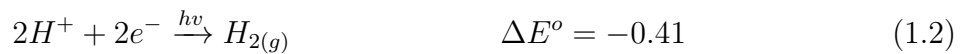
O fenômeno de *water splitting* consiste em uma reação fotocatalítica, ou seja, desencadeada por meio da luz (no caso, luz solar) que é absorvida por um material denominado fotocatalisador, geralmente um semicondutor, que transfere sua energia e promove a quebra da molécula da água, descrita pelas duas reações de meia célula, reação de evolução de hidrogênio (HER), ou *Hydronge Evolution Reaction* e reação de evolução

de oxigênio (OER), ou *Oxygen Evolution Reaction*, como possível visualizar a partir das equações, sendo aplicadas no pH=7 de acordo com o diagrama de Pourbaix para redução e oxidação da água [Sharifian et al. 2021] [Bard, Faulkner e White 2022].

Para a evolução de oxigênio



e para a evolução de hidrogênio



totalizando então, a equação da quebra da molécula de água:



O princípio fundamental desta reação consiste em os elétrons serem excitados da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) do semiconductor estando sob a irradiação da luz de determinado comprimento de onda, deixando então, buracos na VB. Desta forma, os elétrons ( $e^-$ ) e os buracos (ou *holes*,  $h^+$ ) são capazes de se transferir para as superfícies do fotocatalisador, e então, iniciar os processos de evolução de hidrogênio e oxigênio como demonstrado na Figura 6.

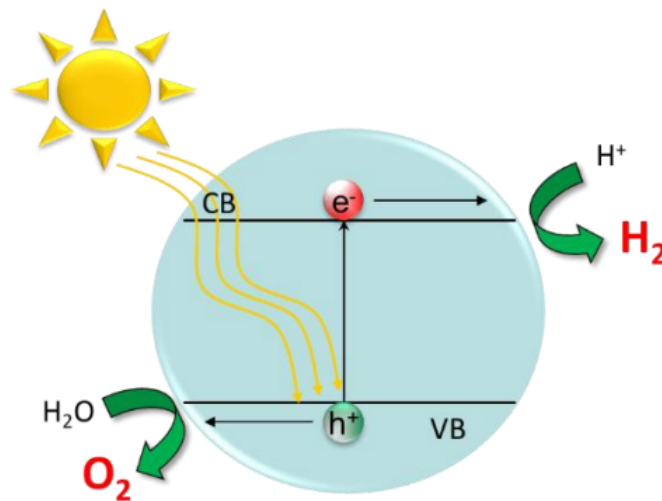


Figura 6 – Esquemático do mecanismo de *Water Splitting* [Marschall 2021].

A quebra da molécula de água fotocatalítica pode envolver dois tipos de mecanismos, sendo estes a fotólise e a fotoeletrocatalise. A fotólise da água é um tipo de *water splitting* que ocorre através da absorção direta de fótons no fotocatalisador, geralmente sendo este um semiconductor na forma de partículas em suspensão na água, para acelerar a reação de

divisão da água. Na reação, pares elétron-lacuna são fotogerados e ficam disponíveis para participar de reações redox na superfície do material, como é possível ver pelo esquemático da Figura 7. Esse processo ocorre também na fotossíntese das plantas, onde a energia luminosa é usada para quebrar a água e produzir oxigênio e energia química na forma de açúcares [Kudo e Miseki 2009].

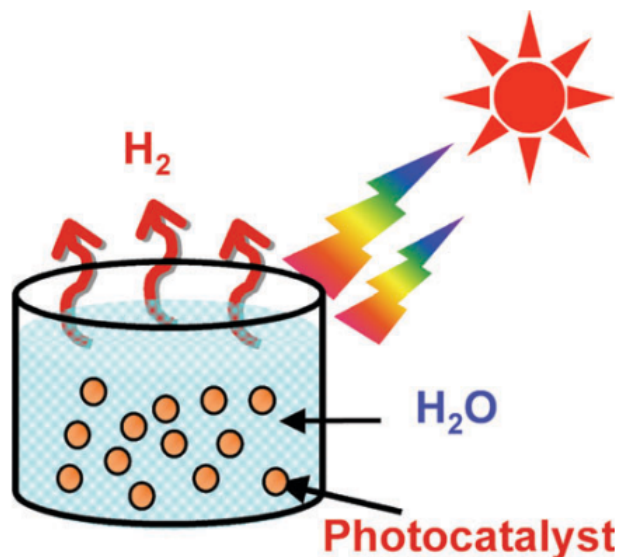


Figura 7 – Produção solar de hidrogênio a partir da água usando um fotocatalisador em pó. [Kudo e Miseki 2009]

O outro mecanismo consiste na fotoeletrocatalise. Uma célula PEC (*Photoelectrochemical Cell*) é composta por um sistema de 3 eletrodos, sendo pelo menos um fotoeletrodo, podendo ser fotoanodo ou fotocátodo (a depender se for um semicondutor do tipo n ou p, respectivamente), um eletrólito aquoso e um contra eletrodo (em geral platina, mas outros materiais utilizados são paládio, ouro e prata). Além disso, pode ser adicionado ao sistema um eletrodo de referência ou *reference electrode* (RE), usualmente Ag/AgCl ou calomelano que atua de forma inerte na reação sendo apenas uma referência. Os fotoeletrodos operam como um absorvedor de luz solar, que capturam a energia solar para conduzir o processo de separação da água. O eletrólito exerce a função de auxílio da migração iônica do circuito interno, e para esta utilização são comumente usados Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc. Ao sistema ser exposto a radiação solar, o elétron do fotoanodo será excitado da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), deixando então um buraco na banda de valência após a absorção dos fótons, cuja energia é igual ou superior ao *bandgap*, e então, os elétrons excitados serão transferidos via circuito externo até a interface do cátodo e do eletrólito, e causam a redução dos íons de hidrogênio, enquanto alguns dos íons de hidrogênio se difundem para a superfície do fotoanodo e auxiliam na oxidação da água ou de íons de OH<sup>-</sup>, em caso de um pH mais básico [Wood 1988]. Devido ao fato de os pares elétrons-buracos possuírem a tendência de se recombinar, deve ser adicionado algum viés ao sistema para suprimir a recombinação e promover a migração

das cargas excitadas. Isso normalmente é feito através de tensões advindas de fontes de energia externa [Xu et al. 2019]. Em casos onde o nível de energia do potencial de oxidação da água não é atingido pela banda de valência do fotoeletroanodo, se dá como necessário a utilização de um reagente de sacrifício. Este atua para reduzir a taxa de recombinação do par *electron-hole*, atuando como um *hole scavenger*, operando como um aceitador dos buracos deste eletrodo de trabalho, permitindo assim a promoção de elétrons para a banda de condução, e por consequência do circuito, para o contra eletrodo, para deste modo então, se dar a produção indireta das moléculas de hidrogênio. No sistema demonstrado na Figura 8, é possível ver um exemplo de a aplicação do fotoeletrodo sendo utilizado como fotoanodo, sendo o então, responsável pelas reações de oxidação.

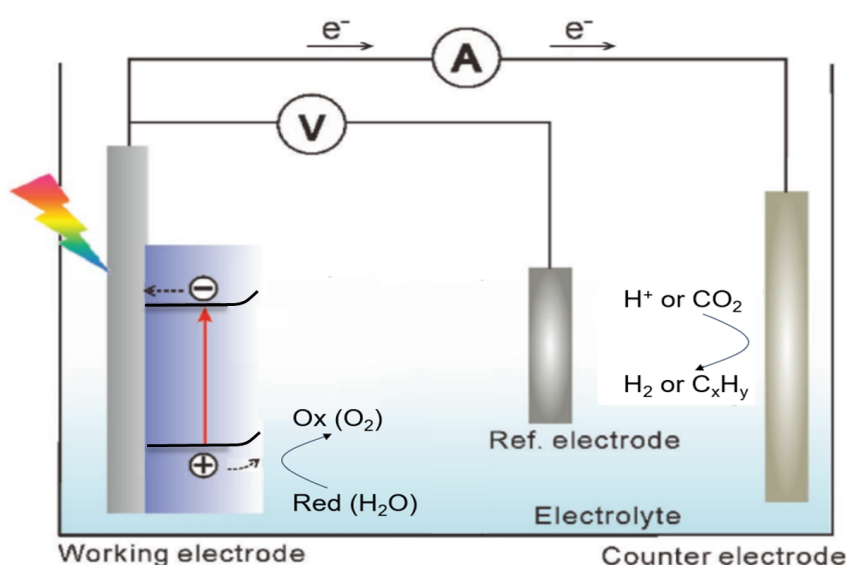


Figura 8 – Uma ilustração de uma célula fotoeletroquímica (PEC) de três eletrodos. O eletrodo de trabalho funciona como um fotoanodo. [Chen et al. 2020]

### 1.3 Semicondutores como fotocatalisadores

Conforme mencionado no tópico anterior, o material que exerce a função de fotocatalisador geralmente consiste em um semicondutor. Para explicar a origem das propriedades de um semicondutor, é preciso mencionar como a estrutura cristalina no estado sólido influencia nas propriedades optoeletrônicas de um material.

A estrutura cristalina periódica é uma característica fundamental dos sólidos, na qual os átomos estão dispostos de maneira regular e periódica ao longo de uma rede. Essa organização permite que eles existam em uma sobreposição de estados de energia, que ocorre devido à natureza ondulatória dos elétrons. Cada elétron em uma rede cristalina contribui com seu próprio nível de energia, criando uma "banda" de estados de energia eletrônica. As duas principais bandas de interesse são a banda de valência e a banda de

condução. A banda de valência consiste na região formada pelos estados de energia dos elétrons de valência (ou seja, ligantes), enquanto que a banda de condução consiste nos estados de energia dos elétrons não ligantes, que pode estar populada ou não. Em geral, a banda de valência tem grande população de elétrons preenchendo-a, permitindo pouca mobilidade eletrônica, enquanto a banda de condução permite maior mobilidade já que não está totalmente preenchida.

A partir da teoria de bandas, é possível explicar a diferença entre materiais semicondutores, condutores e isolantes. Se a banda de condução e de valência são sobrepostas, de tal forma que o fluxo de elétrons da região ligante para não ligante é facilmente promovido, temos um material condutor. No caso de semicondutores, existe uma diferença de energia entre o topo da banda de valência e o "fundo" da banda de condução em termos de energia, formando uma região que os elétrons não podem existir por princípios de exclusão baseados na mecânica quântica. Essa região é denominada *band gap*, e a diferença de energia entre BV e BC (ou seja, a energia de *band gap*) influencia as propriedades elétricas, térmicas e ópticas dos materiais. Se essa energia de *band gap* tem valores altos (geralmente acima de 4 eV [Babu 2010]) se tem um material isolante. Na Figura 9 é possível ver a comparação entre as bandas de materiais semicondutores, isolantes e condutores.

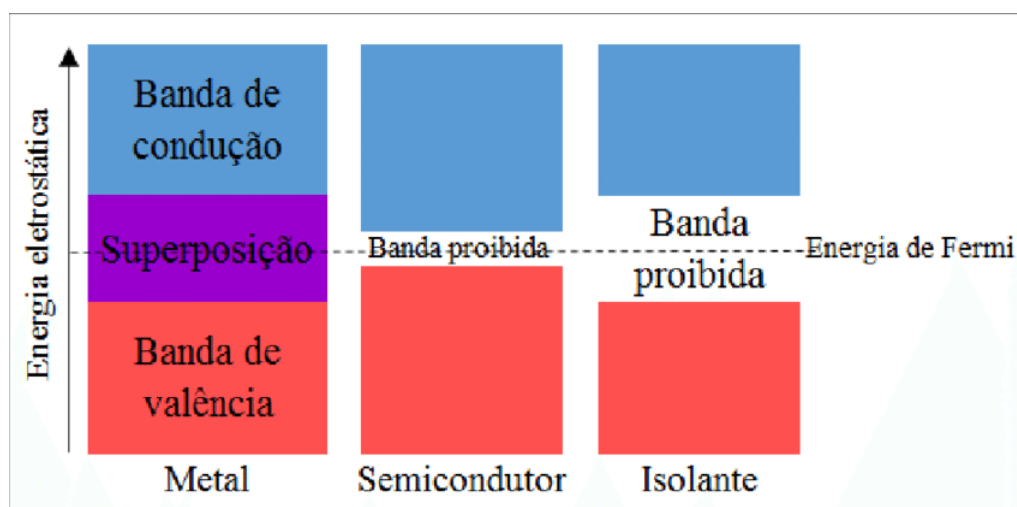


Figura 9 – Representação das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes. [Correia, Dantas e Andrade 2017].

De forma geral, ao contrário dos metais, nos semicondutores, apenas alguns elétrons adquirem energia suficiente para saltar para a banda de condução, deixando "lacunas" na banda de valência. Essas lacunas podem ser preenchidas por elétrons movendo-se de um átomo para outro, criando uma corrente elétrica, mas com resistência. Portanto, os semicondutores conduzem eletricidade, mas com uma resistência significativa em comparação com os condutores. Para promover esses elétrons, é possível fornecer energia na forma de luz ou calor, por exemplo. Quando a energia da luz corresponde ao *band gap* do material, ocorre a absorção, resultando em excitação de elétrons para a banda de condução.

A condutividade e a energia de *band gap* podem ser modificadas por meio da introdução de impurezas, um processo chamado de dopagem. Este processo envolve a adição controlada de impurezas visando a alteração de suas propriedades. Existem dois tipos de dopagem. A dopagem de semicondutores utilizando impurezas doadoras, átomos que contêm um excesso de elétrons de valência em relação a rede, e a partir da inserção de vários destes átomos como impureza, os elétrons livres passam a transitar livremente pelo material, podendo tornar um material isolante em um material com um certo nível de condutividade. Este tipo de dopagem torna o material, um semicondutor do tipo N (negativo, ou *n-type*). Alguns elementos que atuam como doadores do tipo n são fósforo P ou arsênio Ar, que promovem elétrons livres na rede cristalina, utilizando como exemplo o semicondutor de silício (Si) como exemplo da aplicação destes dopantes [Masetti, Severi e Solmi 1983]. O outro tipo de dopagem consiste em impurezas aceitadoras, átomos que possuem deficiência de elétrons em sua estrutura em relação aos átomos da rede cristalina do semicondutor. Este tipo de dopagem, torna um material, um semicondutor do tipo P (positivo, ou *p-type*). Este tipo de impureza cria lacunas na rede, por onde os elétrons podem mover-se. Alguns elementos que atuam como doadores do tipo p são o boro B ou o gálio Ga, usando novamente o semicondutor de Si como exemplo [Linares e Li 1981].

Os semicondutores possuem aplicações em uma vasta gama de tecnologias, como por exemplo, fotônica, eletrônica, aplicação em energia solar, dispositivos optoeletrônicos, construção de diodos e transistores. Diversas destas aplicações são utilizadas cotidianamente em objetos como computadores, celulares *smartphones*, LEDs, painéis solares e múltiplas outras aplicações.

Tanto a eficiência quanto o desempenho do semicondutor para a separação da molécula de água dependem de fatores morfológicos, optoeletrônicos e estruturais. Além disso, a redução do tamanho, o controle sobre a estrutura e a forma das partículas são outros fatores que se demonstram de suma importância para o processo de *water splitting*. Alguns fatores que influenciam definem o quão bom ou efetivo é um semicondutor para processos fotoeletroquímicos, como a cristalinidade. Em comparação a materiais amorfos, os materiais que são cristalinos e altamente ordenados demonstram um desempenho muito maior [Joy, Mathew e George 2018]. A medida em que se aumenta a cristalinidade, a densidade de defeitos, assim como a recombinação de elétron-buraco diminuem, demonstrando assim que a propriedade estrutural pode influenciar a eficiência da fotocorrente aplicada na PEC [Gong, Lai e Lin 2010].

O tamanho da partícula e o *band gap* também desempenham papel fundamental na eficiência do semicondutor. O tamanho do material, sendo menor permite uma maior quantidade de sítios ativos onde as reações fotoeletroquímicas podem ocorrer. Isso aumenta a probabilidade de interação com a luz incidente e facilita a captura de fótons para excitar os elétrons. A presença de um *bandgap* mais estreito favorece o funcionamento e a eficiência

da PEC pois auxilia na absorção de uma gama mais vasta do espectro solar. O intervalo mais adequado reside entre 1,6 eV e 2,2 eV [Joy, Mathew e George 2018].

Além disso, fatores durante a reação, podem influenciar fortemente na efetividade do processo gerido, como fatores externos como luz, temperatura e pressão, e mesmo condições o material da solução do eletrolito. A eficiência das PECs tentem a ser superiores ao se efetivarem os testes em temperaturas e pressões pequenas, dada a sua perda de eficiência ao serem testadas em temperaturas [Nie et al. 2017] e pressões [Al-Agel, Suleiman e Khan 2017] elevadas. É necessário também que a fonte de luz seja especificada, e a distribuição espectral e espectro *AM 1.5G* de intensidade (o espectro *AM 1.5G* Global está tendo uma potência integrada de  $1000W/m^2$ ), e o teste deve ser efetuado tanto no espectro da luz visível quanto no espectro ultra violeta (UV) [Wang et al. 2014]. Células de PEC tem a capacidade de operar em condições de *pH* variadas, mas de modo a evitar fenômenos como a fotocorrosão ou outros danos ao decorrer do experimento, o ideal é que se trabalhe com uma solução tamponada [Fekete et al. 2014], garantindo assim a estabilidade durante o estudo e o processo.

Diversos semicondutores têm sido estudados e aplicados na fotocatalise, proporcionando avanços significativos na conversão de energia solar em energia química. É possível observar na Figura 10. as diferenças entre as bandas de valência e condução de alguns semicondutores e sua possível capacidade de efetivar a oxidação e/ou redução da água. O  $KTaO_3$  é um exemplo de perovskita com alta eficiência fotocatalítica na produção de hidrogênio e na degradação de poluentes orgânicos em águas residuais.  $SrTiO_3$  destaca-se por sua estrutura cristalina bem organizada, permitindo uma transferência eficiente de elétrons e lacunas gerados pela luz para a superfície do material, tornando-o eficaz na produção de hidrogênio e degradação de poluentes. O amplamente estudado  $TiO_2$  é utilizado na fotocatalise devido à sua alta estabilidade química e eficiência na degradação de poluentes e eliminação de microorganismos patogênicos em águas, embora sua atividade fotocatalítica seja mais pronunciada na faixa ultravioleta. Além disso, outros semicondutores como  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $GaP$ ,  $SiC$ ,  $MoS_2$  e  $BiVO_4$  também mostram atividades fotocatalíticas relevantes para a degradação de poluentes e produção de hidrogênio.

Apesar disso, o *bandgap* elevado que absorve na região do UV dos óxidos metálicos, a toxicidade e complexidade de síntese dos materiais acima mencionados limitam sua aplicação na produção fotocatalítica de  $H_2$ . Considerando uma posição de bandas ideais, a banda de valência deveria ser mais negativa que o potencial redox da redução da água para se garantir a disponibilidade de elétrons para o processo de redução da água, e a banda de condução deveria ser mais positiva que o potencial de redox para a oxidação da água, como demonstradas nas linhas vermelhas horizontais da Figura 10. Portanto, a pesquisa em novos materiais com bom posicionamento de bandas e energias de *bandgap* apropriadas para a redução da água é fundamental para melhorar a eficiência e, portanto,



a viabilidade do  $H_2$  como parte da matriz energética. Neste projeto, o  $Bi_2S_3$  foi selecionado por apresentar estrutura de bandas apropriadas para a redução do  $H_2$ , bem como ampla estabilidade química e térmica. Tanto este material quanto o óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ), que será usado como uma etapa intermediária de síntese, serão melhores abordados em seções posteriores.

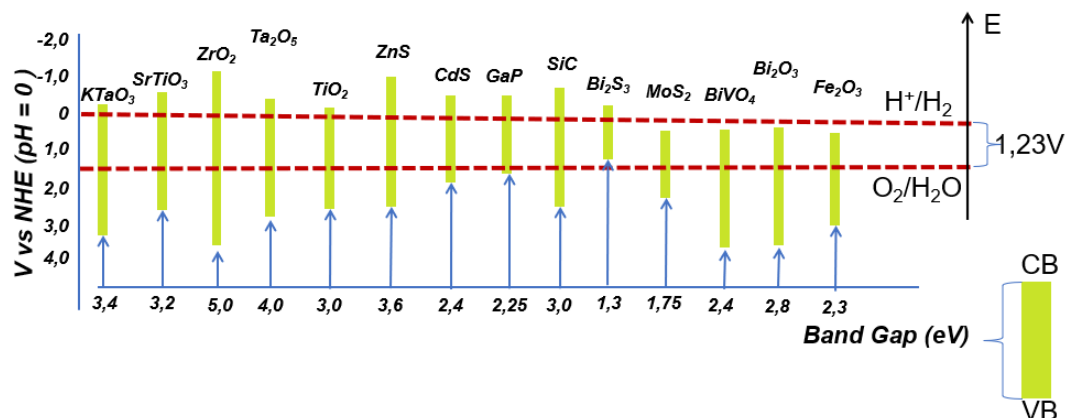


Figura 10 – Exemplos de semicondutores utilizados para reações fotocatalíticas [Yerga et al. 2009].

### 1.3.1 $Bi_2O_3$

O  $Bi_2O_3$ , ou trióxido de bismuto, consiste em um sólido branco que pode ocorrer tanto naturalmente quanto sintetizado em laboratórios. Possui excelentes propriedades ópticas e elétricas, alta estabilidade térmica e química, e baixa resistividade, sendo este um semicondutor do tipo P [Rasheed e Barillé 2017]. É um material de energia de *bandgap* óptico de  $E_g \approx 2.8$  eV [Ai et al. 2011], sendo mais próximo a um isolante, mas passível de alteração do *bandgap* através de dopagem. É amplamente utilizado como catalisador em reações de oxidação de compostos orgânicos, majoritariamente para a degradação de poluentes, e também utilizado em aplicações médicas, sendo um potencial alvo de estudo para atividades antimicrobianas, sendo um potencializador para efeitos de cicatrização de feridas. Além disso, também é utilizado para fotoeletroquímica ou fotocatalise [Zhou et al. 2009], vidros inteligentes, dispositivos eletrônicos transparentes [Dharmadhikari e Goswami 1983], sensores de gás [Yamazoe, Sakai e Shimano 2003], metal isolante [Palai et al. 2008] e combustível células [Wachsman e Lee 2011].

O  $Bi_2O_3$  possui seis principais polimorfos cristalográficos, que são denotados pelas fases  $\alpha$ - (monoclínica),  $\beta$ - (tetragonal),  $\gamma$ - (cúbica, BCC, ou *Body Centred Cubic*),  $\delta$ - (cúbica, FCC, ou *Face Centred Cubic*),  $\varepsilon$ - (ortorrômbica) e  $\omega$ - $Bi_2O_3$  (triclínica) [Jalalah et al. 2015]. Dentre estas fases, os alvos do estudo atual são as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , devido a sua boa eficácia e sensibilidade na faixa da luz visível [Jalalah et al. 2015] (uma comparação entre os *bandgaps* de ambos, é possível ver os valores de 2,85 eV para  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  e 2,58 eV



para  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [Qiu et al. 2011]). A fase  $\alpha$  é a que tem sido mais amplamente estudada para testes fotocatalíticos, tanto para *water splitting* quanto para fotodegradação, e demonstra uma excelente estabilidade em baixas temperaturas ( $< 730^\circ\text{C}$ ) [Jalalah et al. 2015]. Por ser uma fase metaestável, a fase  $\beta$  não foi amplamente estudada comparativamente com a fase  $\alpha$ . Estudos indicam que a fase  $\beta$  exibe atividade fotocatalítica e estabilidade superior a fase  $\alpha$ , o que pode ser atribuído ao se *gap* mais estreito e maior absorbância da luz na faixa visível [Yan et al. 2014].

### 1.3.2 $\text{Bi}_2\text{S}_3$

O sulfeto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) é um material semicondutor não tóxico com uma estrutura lamelar, unida por ligações Bi-S fracas é classificado como um semicondutor tipo n [Ajiboye e Onwudiwe 2021], e por isso, ao ser aplicado em sistemas fotoeletrocatalíticos se comportará como um fotoanodo. O material possui um *bandgap* de cerca de  $1,3\text{eV}$ , que é um valor moderado, mas superior a de outros sulfetos [He et al. 2003] [Ajiboye, Oyewo e Onwudiwe 2021]. Isso permite que ele seja um bom fotocatalisador ativo na faixa visível do espectro solar. A forma cristalina do material é ortorrômbica, semelhante a outros sulfetos. Sua densidade é de aproximadamente  $6,807\text{g}/\text{cm}^3$ , sua estrutura contém 20 átomos por célula unitária, contendo cerca de  $3,99 \times 10^{26}$  átomos por  $\text{cm}^3$  [Caracas e Gonze 2005].

O sulfeto de bismuto foi produzido em nanoestruturas, em sua maioria 1D, em formatos de nano-estrelas, bolas, fitas, flores, tubos, fios, hastes e flocos de neve [Ajiboye e Onwudiwe 2021]. Estas nanoestruturas exibem propriedades de confinamento quântico para portadores de carga, que os torna ainda mais interessantes para aplicações como em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [Panigrahi e Pathak 2013]. O material também apresenta um alto coeficiente de absorção de luz, demonstrando ser um bom absorvedor de luz [Sharma, Kumar e Khare 2019] e suas propriedades elétricas e optoeletrônicas são vantajosas para aplicações em células solares. O material é amplamente utilizado na confecção de heteroestruturas, mas suas propriedades de PEC são pouco conhecidas. A partir da variação das sínteses e rotas sintéticas, são possíveis se obter diferentes características no material, sendo algumas destas rotas sintéticas brevemente explicadas a seguir:

a) **Sputtering:** A técnica de *sputtering* necessita de um equipamento complexo, no qual envolve itens como bombas de vácuo, fonte de radiofrequência e câmaras para deposição. Neste processo, são utilizados gases inertes, como argônio ou outros gases nobres, liberados a uma pressão baixa no alvo (material que se visa depositar) que se posiciona usualmente acima do substrato (material onde será feita a deposição). O plasma é gerado a partir da radiofrequência, que então ioniza o gás inerte, e este, bombardeia o alvo para liberar os átomos que atingirão o substrato [Reddy, Devika e Gopal 2015]. Alguns processos reportados na literatura consistem na utilização de alvos de sulfeto de

bismuto e sulfeto de estanho (SnS), e a espessura da deposição têm a capacidade de ser controlada por meio da variação do tempo de deposição, assim como parâmetros de ajuste do próprio equipamento [Dittrich et al. 2009].

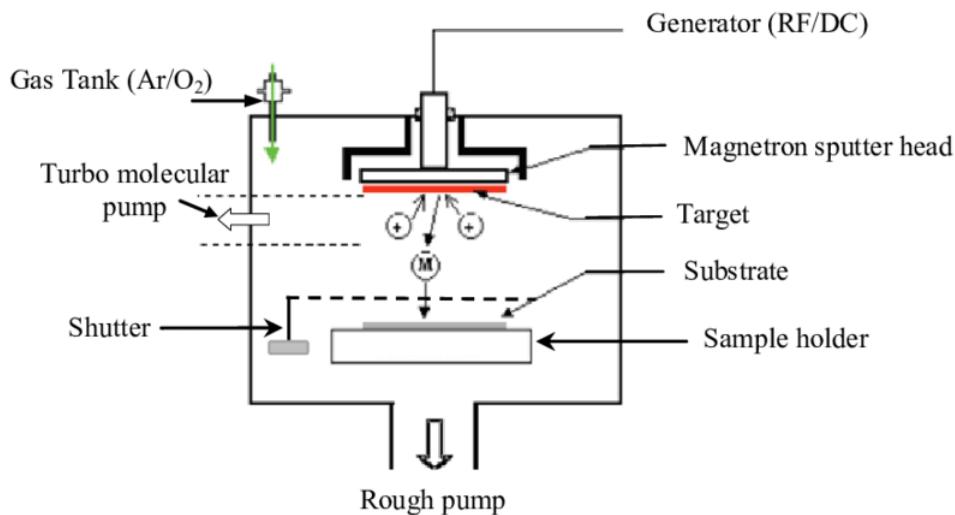


Figura 11 – Esquemático do *sputtering* [Bendjerad et al. 2016].

**b) Sulfurização:** O processo de sulfurização consiste em, basicamente, o recozimento térmico em ambiente que contenha o vapor de enxofre, evaporado em atmosfera de um gás (podendo ser  $N_2$ , argônio ou a utilização de gases inertes), sendo o processo, normalmente feito em um forno tubular. O processo normalmente é feito para deposição de enxofre tanto em filmes de puro bismuto, quanto em filmes que contenham o óxido de bismuto, o qual neste processo o oxigênio da molécula é substituído por enxofre por meio de reações termoquímicas [Liu et al. 2014].

Uma forma de avaliar a eficiência catalítica de um fotoeletrodo na oxidação/redução de espécies eletroativas é a partir das densidades de correntes máximas (em  $mA/cm^2$ ) obtidas a partir de experimentos de *Linear Sweep Voltammetry* (LSV). A LSV é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada para investigar a atividade eletrocatalítica de materiais em reações fotoeletroquímicas. A Tabela 2 apresenta os resultados desta análise realizados em diferentes materiais, incluindo o material de estudo do nosso projeto. Por meio desta análise, é possível se analisar a eficiência de forma indireta tanto na produção direta de oxigênio por meio da oxidação da água, quanto a produção indireta de hidrogênio, a qual ocorrerá no contra eletrodo do sistema PEC.

Tabela 2 – Comparação da densidade de corrente de diferentes sínteses e condições de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

	Síntese	Substrato	Fotoeletrodo	Eletrólito	$J_{max}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	Ref.
1	Eletrodeposição / Sulfurização	FTO, Mo, Au, ITO	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	0,5M $\text{Na}_2\text{S}$	9,3; 6,1; 3,6; 1,8	[?]
2	In-situ (mergulho em solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ )	FTO	$\text{Bi}_2\text{S}_3$ / $\text{WO}_3$	0,2M ácido glacial	8	[Liu et al. 2016]
3	Modificação hidrotermal	FTO	ZnS/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ / ZnO	$\text{Na}_2\text{S}$ / $\text{Na}_2\text{SO}_3$	10,7	[Lu et al. 2022]
4	Vulcanização hidrotermal de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ em sputtering	FTO	Nano- estrutura de $\text{Bi}_2\text{S}_3$	0,2M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,083	[Liang e Li 2021]
5	Método eletroquímico/ hidrotermal	FTO	$\text{Bi}_2\text{S}_3$ / CdS	0,1M $\text{Na}_2\text{SO}_3$	9,48	[Yang et al. 2019]
6	Método SILAR	FTO	$\text{BiVO}_4$ / $\text{Bi}_2\text{S}_3$	0,5M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	2,25	[Ma- jum- der et al. 2021]
7	Método SILAR	Folha de W	$\text{WO}_3$ / $\text{Bi}_2\text{S}_3$ QDs	0,1M $\text{Na}_2\text{S}$ / $\text{Na}_2\text{SO}_3$	16,28	[Abou- elela et al. 2023]
8	Método de troca iônica	FTO	$\text{BiVO}_4$ / $\text{Bi}_2\text{S}_3$ / $\text{NiCoO}_2$	0,5M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	3,8	[Ma- jum- der, Gu e Kim 2022]

9	Método eletroquímico/hidrotermal	ITO	BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,2M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,1	[Li e Leung 2020]
10	Hidrotermal/SILAR	FTO	Nanotubos de Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,25M Na <sub>2</sub> S /0,125M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2	[Zeng et al. 2014]
11	Reação hidrotermal com filme precursor	FTO	V-rich Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> nanofios	0,1M Na <sub>2</sub> S/0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10	[Geng et al. 2020]
12	Hidrotermal/SILAR	FTO	TiO <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,1M Na <sub>2</sub> S e Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	3,98	[Ahmad et al. 2021]
13	Processo SILAR/hidrotermal	FTO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub>	0,1M Na <sub>2</sub> S/0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,52	[Sadhasivam et al. 2022]
14	Hidrotermal/SILAR	FTO	WO <sub>3</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,1M Na <sub>2</sub> S/0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2,86	[Zhao et al. 2022]
15	SILAR/hidrotermal	ITO	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /Ag <sub>2</sub> S /ZnO	0,1M Na <sub>2</sub> S /0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	12,95	[Al-Zahrani et al. 2020]
16	Anodização de 2 passos/método solvotermal	Lâmina de Ti	TiO <sub>2</sub> NTs/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -BiOI	0,2M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,42	[Wang et al. 2019]
17	Hidrotermal/síntese in-situ de Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> por BiVO <sub>4</sub>	FTO	WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2,96	[Guo et al. 2022]

18	SILAR	FTO	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{Na}_2\text{S}$	0,8	[Wang et al. 2016]
19	Deposição de banho químico	FTO	Tip-decorated $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{S}_3$	0,25M $\text{Na}_2\text{S}$ / 0,35M $\text{Na}_2\text{SO}_3$	15,3	[Sun et al. 2021]
20	Eletrodeposição / deposição por solução	ITO	$\text{BiVO}_4/$ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{FeOOH}$	0,1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,8	[Wang et al. 2019]
21	Hidrotermal / Solvotermal	FTO	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/$ $\text{Bi}_2\text{S}_3$	0,1M $\text{Na}_2\text{SO}_4/$ 0,1M $\text{Na}_2\text{S}_3$	2,55	[Tezcan et al. 2022]
22	Hidrotermal / Microondas	ITO	$\text{MO}_2/$ $\text{WS}_2/ \text{Bi}_2\text{S}_3$	0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$	10	[Jiang et al. 2018]
23	<i>Doctor Blading</i> / Calcinação	FTO	$\text{Bi}_2\text{S}_3 @$ rGO	0,1M $\text{Na}_2\text{SO}_4/$ 0,1M $\text{Na}_2\text{S}$	6,06	[Subramanyam et al. 2021]
24	SILAR	FTO	$\text{WO}_3/$ $\text{Bi}_2\text{S}_3$	0,1M $\text{Na}_2\text{SO}_4/$ 0,1M $\text{Na}_2\text{S}$	5,95	[Wang et al. 2017]
25	SILAR	FTO	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{Na}_2\text{S}$	3,93	[Zhu 2017]
26	AACVD com Tolueno	FTO	$\text{InBiS}_3$ In $\text{Bi}_2\text{S}_3$	0,05M $\text{Na}_2\text{S}$	2,3	[Daraz et al. 2019]
27	AACVD com Clorofórmio	FTO	$\text{InBiS}_3$ In $\text{Bi}_2\text{S}_3$	0,05M $\text{Na}_2\text{S}$	2,1	[Daraz et al. 2019]

28	Solvotermal	FTO	$\text{Bi}_2\text{S}_3 / \text{WO}_3$	0,1M $\text{Na}_2\text{S}$	1,33	[He et al. 2013]
29	Solvotermal	FTO	$\text{Bi}_2\text{S}_3 / \text{WO}_3$	0,2M $\text{Na}_2\text{S}$	1,19	[He et al. 2013]
30	Solvotermal	FTO	$\text{Bi}_2\text{S}_3 / \text{Bi}_2\text{MoO}_6 / \text{TiO}_2$	0,5M $\text{Na}_2\text{OS}_4$	21,42	[Cao et al. 2023]

## 2 Objetivos

Este projeto é dividido em duas etapas principais, sendo estas a síntese e caracterização de filmes de bismuto e sulfeto de bismuto por *sputtering* e sulfurização como etapa 1, procedido pela análise do óxido de bismuto como rota intermediária como etapa 2.

### 2.1 Objetivos Gerais

#### 2.1.1 Etapa 1: Síntese de $\text{Bi}_2\text{S}_3$

Os objetivos da primeira etapa consistem em sintetizar, caracterizar e analisar filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  depositados em FTO com diferentes espessuras (50 nm, 200 nm e 500 nm) por meio do processo de sputtering. Posteriormente, esses filmes foram submetidos a um processo de sulfurização para a formação do semicondutor  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sobre o substrato. A caracterização desses materiais foi realizada por meio de técnicas como DRX (Difração de Raios-X), UV-Vis (Espectroscopia Ultravioleta-Visível), Perfilometria, MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e LSV (Voltametria de Varredura Linear). A espessura que apresentar a maior densidade de corrente, indicada na análise LSV, foi escolhida para preparação das amostras da Etapa 2, visto que uma maior densidade de corrente acarreta uma melhor eficiência fotoeletrocatalítica. Isso indica que há um melhor aproveitamento dos fótons incididos no fotoeletrodo em um sistema PEC para serem transportados e/ou coletados e utilizados para a redução do  $\text{H}^+$  em  $\text{H}_2$ . Neste sistema, pelo material obtido se tratar de um fotoânodo, a produção de  $\text{H}_2$  ocorrerá indiretamente, ou seja, no contraeletrodo.

#### 2.1.2 Etapa 2: Análise do Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

A espessura selecionada na etapa anterior foi utilizada na produção dos filmes finos desta etapa. O filme produzido foi submetido a um processo de calcinação em quatro diferentes temperaturas (250°C, 350°C, 450°C e 550°C) para a formação do óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Posteriormente, esses filmes foram submetidos a um processo de sulfurização para a formação do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , com o intuito de que as vacâncias de oxigênio que seriam deixadas após a sulfurização tenham seus efeitos estudados nas comparações finais, seja em alterações de fase cristalina, tamanho, energia de *band gap* ou densidade de corrente. Esta etapa permitirá a análise das fases possíveis do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e a comparação dos filmes resultantes com aqueles diretamente formados por sulfurização. A partir disso, foi possível estudar possíveis melhorias na capacidade desses materiais como fotoeletrocatalisadores no processo de produção de hidrogênio.

## 2.2 Objetivos Específicos

O presente projeto possui, como objetivos específicos os seguintes pontos:

- a) Caracterização e análise dos filmes nas duas etapas;
- b) Análise da primeira etapa sobre a espessura mais adequada com os resultados mais adequados, levando em conta como fator primário a densidade de corrente, e como fator secundário, o custo em tempo e energia para a deposição;
- c) Análise dos diferentes efeitos causados por meio da calcinação procedido pela sulfurização no desempenho da PEC;
- d) Análise comparativa das densidades de correntes para a produção de hidrogênio em reação de meia célula PEC.



### 3 Cronograma

O projeto foi desenvolvido para ser executado em um período de seis meses.

Tabela 3 – Cronograma do Projeto.

Etapa	Nome	Período
1	Revisão da Literatura	Abril - Junho
2	Síntese dos Filmes de Bi e $\text{Bi}_2\text{S}_3$	Maio
3	Caracterização dos Filmes de Bi e $\text{Bi}_2\text{S}_3$	Junho
4	Síntese dos Filmes de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{Bi}_2\text{S}_3$	Julho
5	Caracterização dos Filmes de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{Bi}_2\text{S}_3$	Agosto
6	Conclusão	Setembro

O diagrama de Gantt foi utilizado para representar de maneira visual o planejamento e a distribuição das atividades ao longo do projeto, permitindo um acompanhamento eficaz das tarefas e prazos.

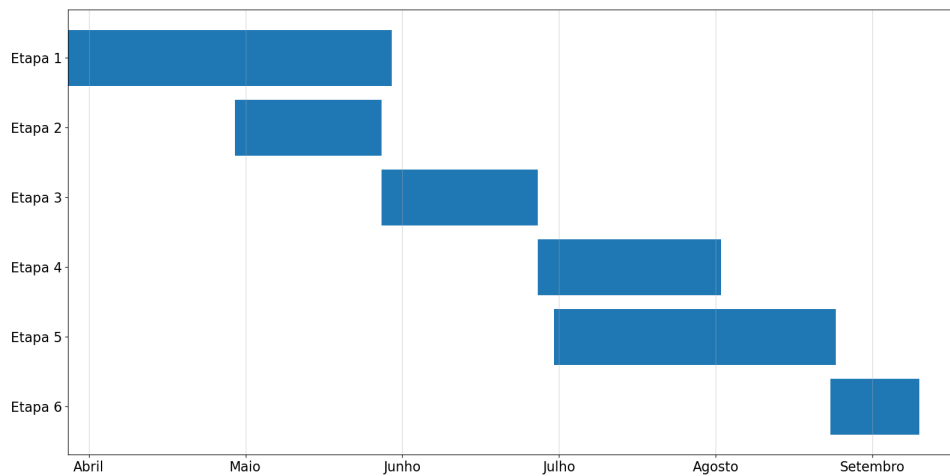


Figura 12 – Planejamento do projeto.

## 4 Metodologia

### 4.1 Deposição de Bi em FTO

Anteriormente ao processo de deposição de bismuto, o substrato, FTO é cortado em dimensões de  $2\text{cm} \times 1\text{cm}$ . Após isso, é feita a limpeza do mesmo, que consistiu em submergir os filmes em água e detergente, mantendo durante 20 min no ultrassom, enxaguar, e repetir o processo utilizando acetona e, finalmente, água deionizada. Após, o substrato foi seco em uma mufra. Imediatamente após a limpeza, os mesmos foram submetidos ao processo da deposição de bismuto (Bi) via *Sputtering*, sendo metalizada então, toda a superfície do FTO.

As condições das deposições estão especificadas na Tabela 4, foram obtidos 12 filmes de Bi metálico sob FTO com três diferentes espessuras, 50 nm, 200 nm e 500 nm, totalizando 36 filmes. As espessuras descritas foram determinadas baseadas no tempo de deposição, a partir da taxa de deposição já conhecida para o alvo de  $0,84 \text{ A/min}$ . As deposições foram feitas no Laboratório de Conformação Nanométrica em um *sputtering* da marca AJA, modelo Orion-8 para deposições em alto vácuo.

Tabela 4 – Condições das deposições de Bismuto.

Nome da amostra	Espessura do filme	Tempo de deposição	Potencia aplicada	Pressão do sistema
Bi_50	50 nm	9,91 min	25 W	2 mTorr
Bi_200	200 nm	39,68 min	25 W	2 mTorr
Bi_500	500 nm	99,2 min	25 W	2 mTorr

### 4.2 Sulfurização

Após a obtenção de os filmes de bismuto depositados em FTO, estes foram submetidos a um processo de sulfurização. Para este processo, foram pesadas 2,5 g de enxofre (S) que foram colocadas em um cadinho. O cadinho foi colocado em um cilindro de quartzo juntamente com dois filmes com a mesma espessura por vez. Então, o cilindro foi inserido em um forno com uma atmosfera de argônio (Ar), como demonstrado na Figura 14. A curva de aquecimento foi de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  a uma temperatura de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , e então, foi resfriado a temperatura ambiente. O processo está demonstrado na Figura 13.

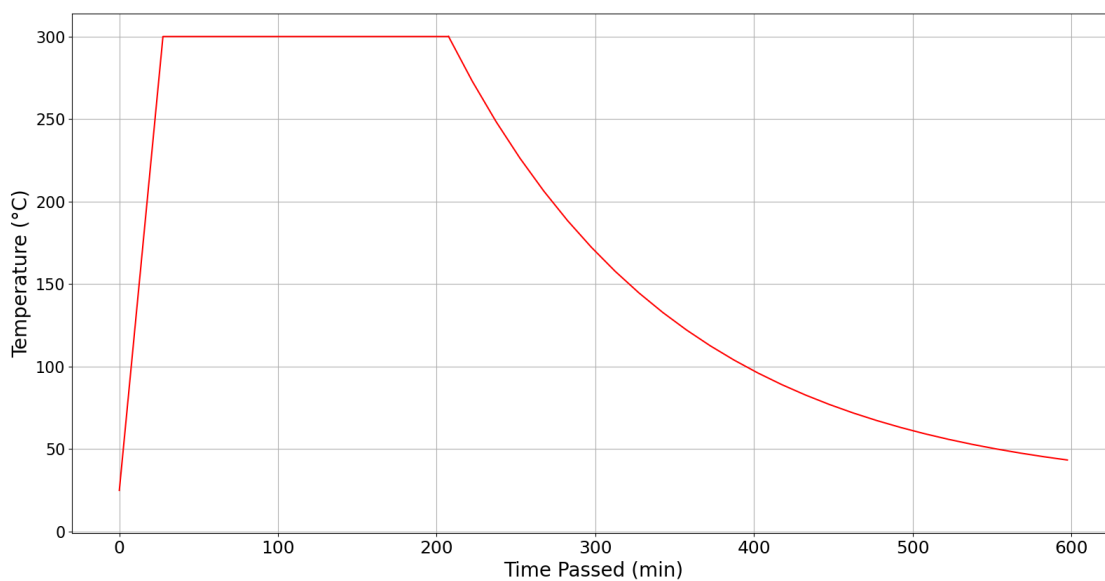


Figura 13 – Gráfico de aquecimento e resfriamento do forno.



Figura 14 – Esquemático do tubo de quartzo com o mecanismo de fluxo de argônio para a sulfuração.

As nomenclaturas das amostras, da menor espessura para a maior foram BiS\_50, BiS\_200 e BiS\_500. Um esquemático da obtenção dos filmes por esta rota está presente na Figura 15.

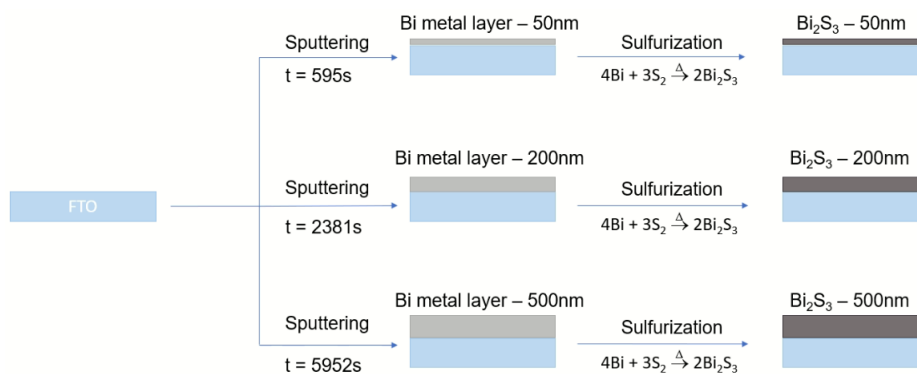


Figura 15 – Esquemático da síntese de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  em diferentes espessuras.

### 4.3 Calcinação

Para o processo de calcinação, os filmes de Bismuto (Bi) depositados previamente sobre o substrato de FTO foram submetidos a tratamentos térmicos controlados em quatro diferentes temperaturas: 250°C, 350°C, 450°C e 550°C. Este processo é fundamental para a obtenção das diferentes fases do óxido de bismuto e pode influenciar significativamente as propriedades do material.

A calcinação é realizada em um ambiente controlado, geralmente em um forno de tubo com uma atmosfera específica, como oxigênio puro ou ar. O tratamento térmico ocorre durante um período determinado para permitir que o Bi reaja e se oxide, formando assim o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . A escolha das temperaturas se deu por conta de 250°C ser a temperatura mínima para a qual fosse possível ocorrer a calcinação do bismuto, e 550°C foi designada como a temperatura máxima pois a partir de 600°C, tende-se a ocorrer a danificação do substrato FTO, tanto por meio da degradação do substrato quanto por conta de alterações em suas fases. É possível observar na Tabela 5 um tempo maior para o filme calcinado a 250°C em comparação com os outros. Isso se dá pela necessidade de maior tempo de calcinação para que o processo demonstrasse no filme uma alteração em toda sua superfície, dados testes anteriores os quais não foram possíveis ser efetuada com êxito a síntese em tempos menores.

Tabela 5 – Condições das calcinações do filme de Bismuto.

Nome da amostra	Temperatura	Tempo de calcinação	Taxa de aquecimento
BiO_250C	250 °C	5 h	5 °C/min
BiO_350C	350 °C	1 h	5 °C/min
BiO_450C	450 °C	1 h	5 °C/min
BiO_550C	550 °C	1 h	5 °C/min

Após a calcinação ser feita, os filmes foram submetidos novamente a sulfurização. A Tabela 6 indica como foi o processo e a nomenclatura designada aos filmes.

Tabela 6 – Condições das sulfurização dos filmes de óxido de Bismuto.

Nome da amostra	Semicondutor sulfurizado	Temperatura	Tempo de sulfurização	Taxa de aquecimento
BiOS_250C	BiO_250C	250 °C	3 h	10 °C/min
BiOS_350C	BiO_250C	350 °C	3 h	10 °C/min
BiOS_450C	BiO_250C	450 °C	3 h	10 °C/min
BiOS_550C	BiO_250C	550 °C	3 h	10 °C/min

Um esquemático da obtenção dos filmes de acordo com esta etapa está demonstrado na Figura 16.

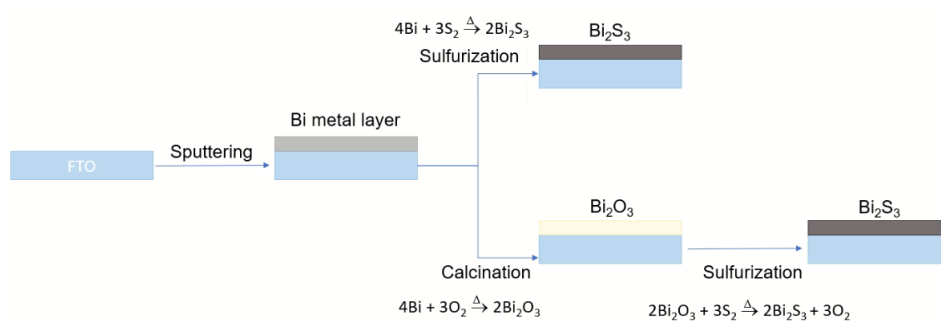


Figura 16 – Esquemático da síntese de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  em diferentes rotas sintéticas

## 4.4 Caracterizações

### 4.4.1 Estrutura Cristalina

A análise de Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica utilizada para investigar a estrutura cristalina de materiais. Nesta análise, um feixe de raios-X é direcionado para a amostra, e os átomos na amostra dispersam os raios-X em diferentes ângulos, produzindo um padrão de difração característico. Esse padrão reflete a organização atômica e os espaçamentos dos planos cristalinos no material.

Realizou-se uma análise DRX de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  no Laboratório de Conformação Nanométrica utilizando um equipamento DRX da marca Bruker modelo D8 *Advance* que usa um tubo de cobre, com o objetivo de identificar sua estrutura cristalina e compará-la com um padrão JDPS conhecido. Nesta análise, se tem no eixo x do gráfico indicando o ângulo de difração do feixe refletido como  $2\theta$ , e o eixo y indica a intensidade em unidades arbitrárias. A análise foi feita em um ângulo  $2\theta$  de 15 até 80 graus e um ângulo rasante de 5 graus.

Além desta análise, também é possível se obter o tamanho do cristalito médio a partir da equação de Debye Scherrer [Patterson 1939]. Os valores da equação são, respectivamente,  $\theta$ , a localização do pico em radianos,  $\beta$ , a largura a meia altura (FWHM) em radianos,  $\lambda$ , o comprimento de onda, sendo respectivamente, 0.1504 nm, e  $k$  é a constante relacionada a geometria do experimento, sendo para este caso, 0.94.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

### 4.4.2 Morfologia

As amostras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para investigar sua estrutura e morfologia em detalhes, sendo técnica de imagem de alta resolução permite examinar a superfície das amostras com grande ampliação, mesmo em amostras com definição mais baixa. A análise foi feita no Laboratório de Geologia Isotópica com o equipamento da marca JEOL modelo JSM-6610LV *Scanning Electron Microscope*.

A análise de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) foi realizada para investigar a composição química. Através dessa técnica, foi possível identificar os elementos presentes na amostra e determinar suas proporções. A análise é feita no mesmo MEV referido anteriormente, onde foi submetida a feixes de elétrons acelerados de alta energia, e esta interação com a amostra resultou na emissão de raios X característicos dos elementos presentes nesta.

A análise de perfilometria foi utilizada para confirmar a espessura dos filmes tanto após a deposição por *sputtering* quanto após a sulfurização. A análise foi realizada no

Laboratório De Espectroscopia Laser e Filmes Ópticos, utilizando o Perfilômetro Mecânico Ambios XP-2.

#### 4.4.3 Propriedades Ópticas

A técnica de espectrofotometria UV-Vis foi utilizada para caracterizar as propriedades ópticas da amostra em estudo a partir da reflectância difusa. Nesta análise, a amostra foi exposta a comprimentos de onda visível e infravermelho, e a quantidade de luz absorvida pela amostra em cada comprimento de onda foi medida. A análise foi feita no Laboratório De Espectroscopia Laser e Filmes Ópticos utilizando o espectrômetro UV-Vis Varian Cary 5000 fazendo uma análise de 200-1200 nm.

A partir do espectro obtido, foi possível identificar os picos de absorbância, que estão associados a transições eletrônicas específicas na amostra. A partir da equação de Kubelka-Munk [Kubelka e Munk 1931], foi possível se obter a capacidade de absorção da amostra, segundo a Equação 4.2, onde  $R$  é a reflectância da amostra, ou seja, a fração de luz que é refletida pela superfície do material e  $F_{(R)}$  é a função de Kubelka-Munk, que é uma função matemática da reflectância  $R$  da amostra. Essa equação é usada para materiais que apresentam uma alta espessura ou alta concentração, o que os torna opacos ou semitransparentes à luz incidente.

$$F_{(R)} = \frac{(1 - R)^2}{2 \times R} \quad (4.2)$$

A partir dos dados obtidos, foi também possível fazer o gráfico de Tauc, mais conhecido como Tauc Plot [Tauc 1968], permitindo então, ser analisado o *band gap* das amostras. Esse gráfico é uma ferramenta importante para analisar indiretamente o *band gap* da amostra. O gráfico é plotado a partir da relação entre a energia da luz incidente ( $h\nu$ ) no eixo x, sendo obtida a partir da conversão do comprimento de onda ( $\lambda$ ) do experimento pela equação  $E = ch/\lambda$ , sendo  $c$  a velocidade da luz e  $h$  a constante de Plank, e a absorbância ( $A$ ), obtida na equação anterior como  $F_R$ , multiplicada pela energia do fóton incidente ( $h\nu$ ) elevada a uma potência 'n', que para o caso das amostras em questão, seu valor será 2 por apresentar *band gap* direto, no eixo y. O eixo y apresentará valores com unidades arbitrárias por meio de  $(\alpha h\nu)^2$  como demonstrado na Equação 4.3.

$$(\alpha h\nu)^2 = (F_R \times E)^2 \quad (4.3)$$

#### 4.4.4 Propriedades Eletroquímicas

No gráfico de Linear Sweep Voltammetry (LSV), a densidade de corrente é representada no eixo vertical (y) e indica a quantidade de corrente elétrica que flui através do

eletrodo durante o experimento. Essa corrente elétrica é gerada pelas reações eletroquímicas ou fotoeletroquímicas que ocorrem na interface do eletrodo com a solução.

A densidade de corrente é uma medida da taxa de reações eletroquímicas ou fotoeletroquímicas que estão ocorrendo no semicondutor ou eletrodo durante o experimento. Portanto, quanto maior a densidade de corrente, maior é a taxa de reações que estão acontecendo, o que pode ser indicativo de maior atividade fotoeletrocatalítica ou eletroquímica do material.

Em geral, quando se está investigando materiais para aplicações em fotoeletrocatalise ou outras reações fotoeletroquímicas, um aumento na densidade de corrente é considerado desejável. A análise foi feita em uma solução eletrolítica de 0,1M Na<sub>2</sub>S, utilizando como eletrodo de referência um eletrodo de platina, e como contra eletrodo um eletrodo de Ag/AgCl. As medidas foram feitas no laboratório NanoREAP, utilizando uma lâmpada de Xenônio, um Potenciostato/galvanostato/ZRA Interface 1000 da marca Gamry e um filtro AM 1.5G-FT-3 da marca ScienceTech.

Nestas condições, foi feita a análise *chop* (ou *chop illumination*) a luz é intermitentemente ligada e desligada (*chopped*) durante o experimento, de forma sincronizada com a varredura do potencial. Isso permite a separação dos sinais fotoeletroquímicos (quando a luz está ligada) dos sinais eletroquímicos de fundo (quando a luz está desligada).

Para ser feita a melhor análise, é obtido o valor da densidade de corrente (J) para o eixo y do gráfico, e o potencial em relação ao RHE (*Reversible Hydrogen Electrode*). Dada a área do filme utilizado para análise sendo 1 cm<sup>2</sup>, pode ser demonstrada a conversão da corrente para densidade de corrente pela equação Equação 4.4, onde i é a corrente e A é a área do semicondutor.

$$J = \frac{i}{A} \quad (4.4)$$

Para o potencial em relação ao RHE, é utilizada a equação de Nerst 4.5, aplicada diretamente ao eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag / AgCl). Nesta equação, os valores respectivos são a voltagem medida no teste  $E_{(AgAgCl)}$ , a voltagem em condições de 25 °C e pH=0 ( $E_{(AgAgCl)}^{\circ} = 0.1976 V$ ) e o pH é o pH da solução eletrolítica, para o caso desta análise, 13,6.

$$E(V \text{ vs RHE}) = E_{(AgAgCl)} + E_{(Ag/AgCl)}^{\circ} + 0,0591 \times pH \quad (4.5)$$



## 5 Resultados

Os resultados foram divididos em duas partes, de acordo com as etapas mencionadas na seção dos objetivos.

### 5.1 Resultados - Síntese de $\text{Bi}_2\text{S}_3$

As análises correspondentes à Etapa 1, foram feitas com o intuito de averiguar qual espessura detém as melhores características fotoeletrocatalíticas para ser utilizada para a seguinte etapa da síntese. Foram feitas, ao todo, um par de filmes de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  de cada espessura, como visto na Figura 17, demonstrando as amostras após as deposições.

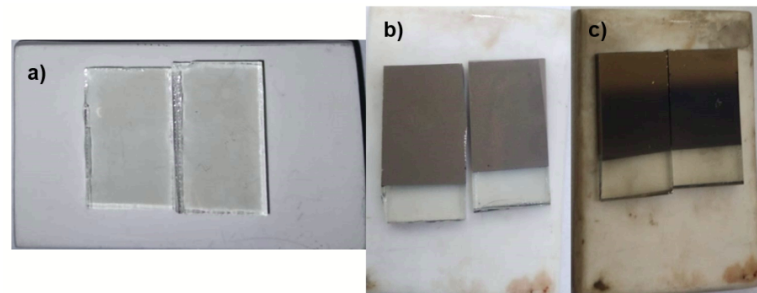


Figura 17 – Foto das deposições representados por a) FTO puro, b) Deposição de Bi metálico e c)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

#### 5.1.1 Estrutura Cristalina

Ao analisar as amostras após deposição por sputtering sem posterior tratamento térmico, é observado que as amostras que possuem maior espessura demonstram uma maior intensidade nos picos em relação a comparação com o bismuto (metal) padrão (JPDS 85-1331). Além disso, é possível identificar a presença de alguns picos devido ao substrato FTO. Esses resultados sugerem uma maior quantidade do material de interesse nas amostras mais espessas, indicando uma relação entre a espessura da amostra e a intensidade dos picos de difração de raios-X.

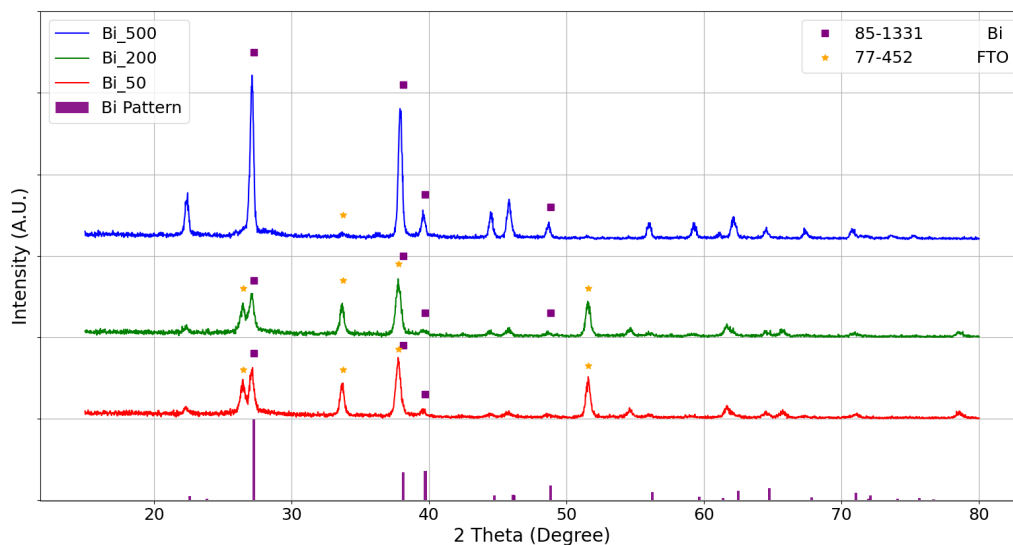


Figura 18 – Análise XRD dos filmes de Bi.

As amostras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  obtidas demonstraram uma correspondência ao padrão de sulfeto de bismuto (JPDS - 65-2431). Além disso, também podem ser observadas as fases referentes ao FTO. Embora seja possível ver uma diferença clara na deposição de  $\text{BiS}_{50}$ , as fases cristalinas das amostras de  $\text{BiS}_{200}$  e  $\text{BiS}_{500}$  demonstram-se muito similares. Os tamanhos do cristalito feitos nos picos das posições  $25^\circ$ ,  $28,6^\circ$  e  $35,6^\circ$  em  $2\theta$ . Para a amostra de  $\text{BiS}_{50}$ , observamos para estes respectivos picos, valores do tamanho de cristalito de 14,8; 19,9 e 23,1 nm, para a amostra  $\text{BiS}_{200}$  17,1; 21,6 e 21,3 nm e para a amostra de  $\text{BiS}_{500}$  17,3; 23,7 e 23,1 nm. Para as amostras de menor até a maior espessura, os tamanhos de cristalito médio são respectivamente 19,29 20,02 e 21,43 nm. Os resultados mostram que tamanho de cristalito quais não depende da espessura dos filmes.

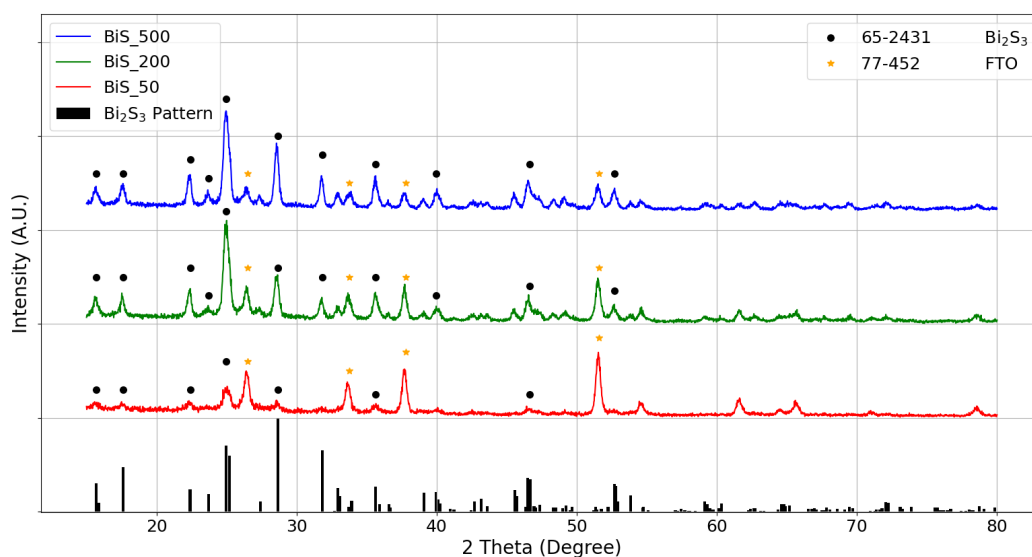


Figura 19 – Análise XRD dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

### 5.1.2 Morfologia

Através das imagens obtidas para os filmes finos produzidos, é possível sugerir que as amostras apresentam uma superfície granular com algumas variações de tamanho e formato nas partículas. Embora a resolução não permita visualizar detalhes cristalinos individuais, foi possível identificar a presença de partículas dispersas e sua distribuição homogênea no substrato, como esperado para a metodologia de deposição por *sputtering* [Reddy, Devika e Gopal 2015].

Na Figura 20 é possível ver que as três amostras possuem superfícies aparentemente irregulares, sugerindo uma possível alta rugosidade e elevada área superficial. Essas características podem ser importantes em algumas aplicações específicas, como catalisadores ou materiais de absorção, as quais tendem a ter suas reações beneficiadas por materiais com estas características.

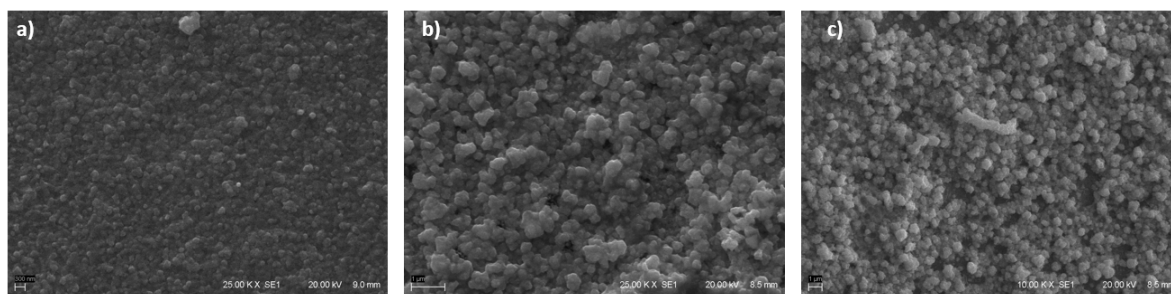


Figura 20 – MEV das respectivas amostras: a) BiS\_50, b) BiS\_200 e c) BiS\_500.

Os raios X emitidos pela amostra foram coletados por um detector de energia, e, a partir do espectro obtido, foi possível se identificar a presença dos elementos Bi e S. Esta análise foi empregada para avaliar a composição estequiométrica estimada do material. É possível ver na Tabela 7 a porcentagem atômica destes elementos presente nas 3 amostras

Tabela 7 – Porcentagens atômicas em cada amostra.

	BiS_50	BiS_200	BiS_500
Razão de BiS em % atômica	0,84	0,85	0,85

A análise demonstra que a proporção estequiométrica esperada para o  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  foi majoritariamente obtida, a qual é uma proporção 2:3 de Bi/S, ou aproximadamente, 0,66. Na Figura 21 é possível ver as imagens para enxofre e bismuto para as amostras.

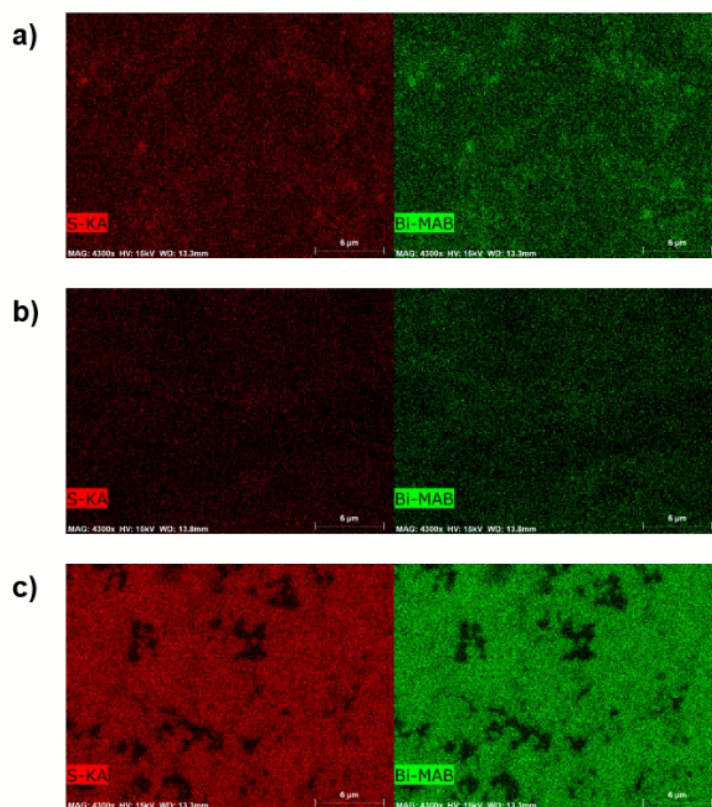


Figura 21 – EDS das respectivas amostras: a) BiS\_50, b) BiS\_200 e c) BiS\_500.

Na Tabela 8, é possível observar que, as amostras de bismuto (Bi) demonstraram uma espessura média condizente com os valores mencionados na Tabela 4, indicando o sucesso na deposição à espessura desejada. A incerteza indicada que diverge da espessura esperada podem ter sido causados por conta de superfície de substrato de FTO que geralmente é rugoso.

Tabela 8 – Espessuras de cada amostra.

	Bi_50	Bi_200	Bi_500	BiS_50	BiS_200	BiS_500
Espessura (nm)	$50 \pm 10$	$200 \pm 20$	$500 \pm 80$	$50 \pm 13$	$200 \pm 40$	$500 \pm 90$

### 5.1.3 Propriedades Ópticas

As amostras de BiS\_200 e BiS\_500 ambas demonstraram boa capacidade de absorção na região do espectro da luz visível, e a amostra de BiS\_200 indicou absorção na região do espectro do infravermelho, como é possível observar na Figura 22. A amostra BiS\_50, devido a sua baixa espessura, propiciando uma maior transmitância da luz no filme, não apresentou análise conclusiva sobre as características de absorbância da amostra. Em torno de 800 nm há uma descontinuidade do gráfico por razão da troca de sistema óptico do equipamento de análise.

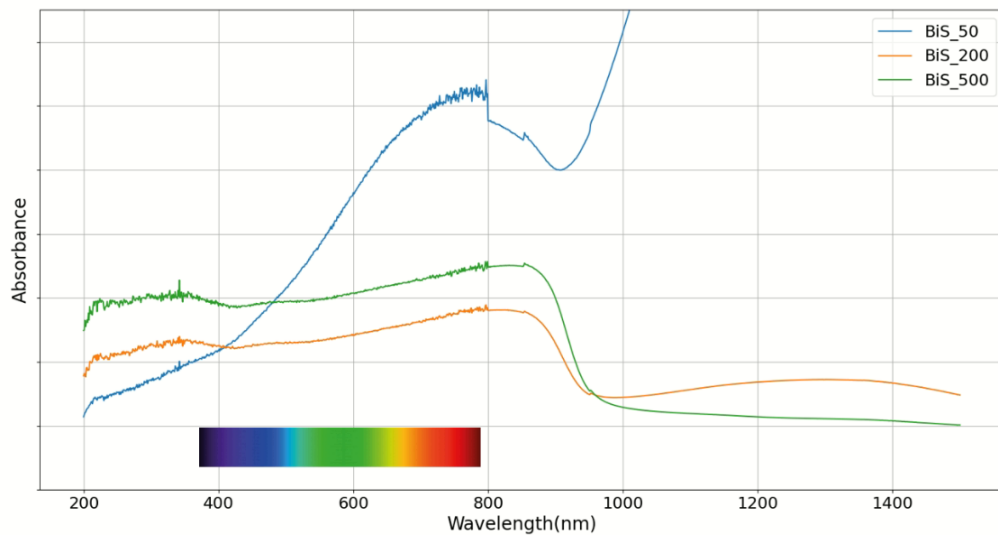
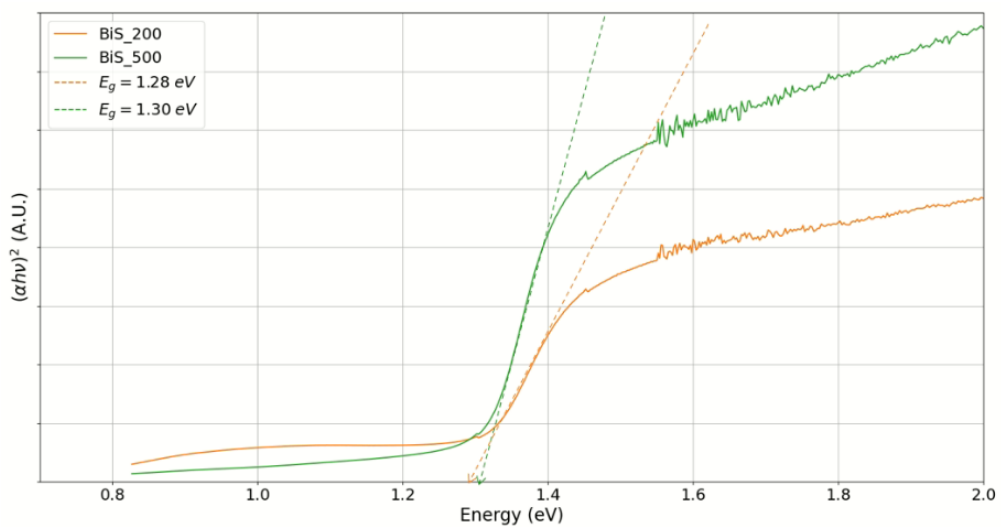


Figura 22 – Gráfico de absorbância.

A partir do Tauc Plot, é possível observar uma região de linearidade, que se estende até o ponto em que a energia do fóton é igual ou ligeiramente maior que o valor do *bandgap* da amostra. A intersecção dessa região com o eixo x permite estimar o valor do *bandgap*.

Figura 23 – Gráfico Tauc Plot das amostras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Por meio desta análise, foi possível se observar que os bandgaps das amostras BiS\_200 e BiS\_500 são bastante similares, sendo  $E_g = 1,28 \text{ eV}$  e  $E_g = 1,30 \text{ eV}$ , respectivamente. Os valores obtidos estão de acordo com a literatura [Ajiboye e Onwudiwe 2021].

#### 5.1.4 Propriedades Eletroquímicas

Na reação ocorrida, houve inicialmente um processo de hidrólise das partículas de  $\text{Na}_2\text{S}$ , onde, a partir da dissolução na água, formavam-se os íons de sódio e enxofre, como pode ser observado na Equação 5.1.



Apesar de diversas equações serem possíveis de ocorrer em um sistema [Gomathisankar et al. 2013] onde estão presentes buracos, íons de hidróxido, enxofre, sódio, hidrogênio e oxigênio, a reação mais provável de ocorrer nos fotoanodos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , é demonstrada pela Equação 5.2 [Khan et al. 2021] [Ng et al. 2018].



No gráfico observado na Figura 24, observamos que as correntes máximas para os filmes BiS\_50, BiS\_200 e BiS\_500 são respectivamente 1,1, 4,9 e 4,8  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , na potência de 1,4.

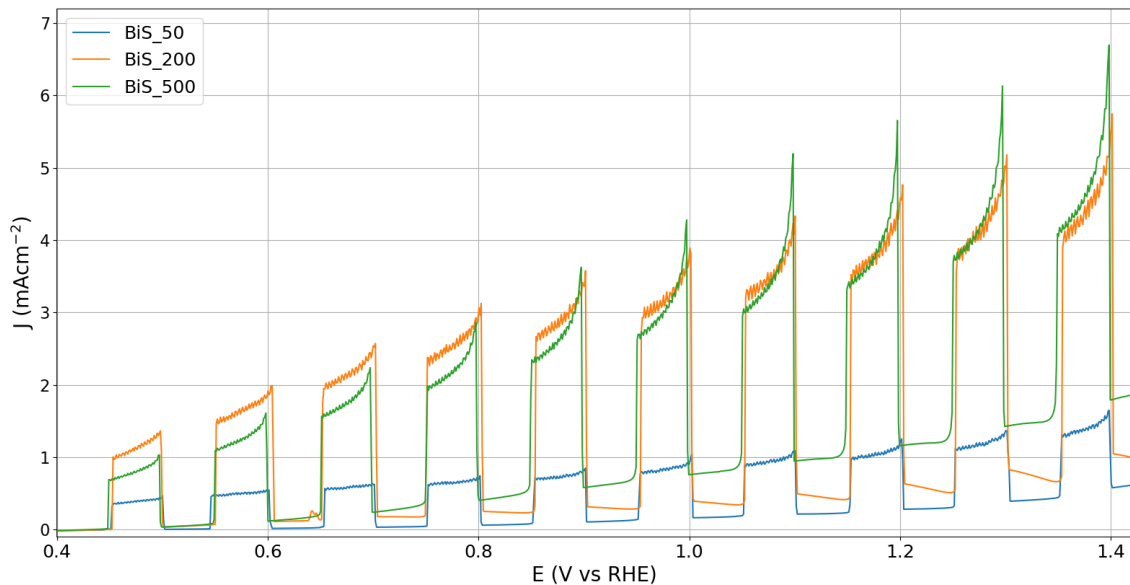


Figura 24 – Curvas LSV da análise *chop* das três amostras.

### 5.1.5 Discussão

As conclusões parciais obtidas nesta etapa permitem inferir que a amostra que demonstra melhores resultados baseado na fotocorrente obtida é a de 200 nm de espessura do filme depositado. A amostra de 50 nm apresentou resultados consideravelmente inferiores em comparação às outras amostras por meio das análises feitas, principalmente por meio da UV-VIS, onde não foi possível se analisar de forma precisa seu band gap e sua absorbância e LSV, que demonstrou valores de densidade de corrente substancialmente inferiores às outras duas. Na comparação entre as amostras de 200 nm e 500 nm, se observam resultados muito próximos, com um pequeno diferencial mais importante entre estes sendo a densidade de corrente, observada na análise de LSV. Além disso, é possível observar que, o tempo de deposição da amostra de 200 nm é 2,5 vezes menor que a de 500 nm, indicando também uma economia de custo e tempo na deposição por sputtering para a obtenção de resultados ligeiramente superiores. Por conta destes fatores, a amostra de espessura de 200 nm foi a amostra escolhida para a Etapa 2 deste trabalho.

## 5.2 Resultados - Análise do Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

As análises a seguir correspondem a segunda etapa realizada neste trabalho. Nesta, devido a limitação do número de filmes, o filme referente ao óxido de bismuto sulfurizado a  $350^\circ\text{C}$  (BiOS\_350C) foi utilizado para fazer as análises morfológicas referentes a MEV, e os demais semicondutores (BiOS\_250C, BiOS\_450C e BiOS\_550C) foram submetidos às demais análises, sendo estas, DRX, UV-Vis e LSV.

Observa-se na Figura 25 a comparação dos filmes desta etapa, submetidos a dois processos subsequentes, a calcinação, e então, a sulfurização. É possível observar na amostra da esquerda uma coloração mais transparente, referente ao filme do óxido de bismuto, e à direita, uma coloração metálica, referente ao filme que foi submetido a sulfurização após a calcinação.

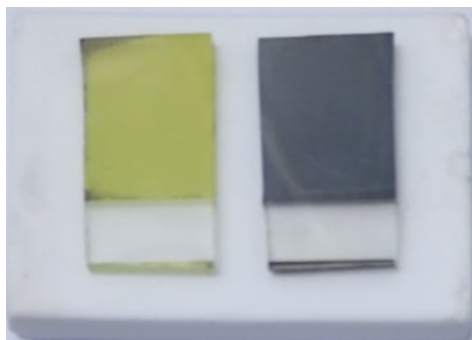


Figura 25 – Comparação entre calcinação (à esquerda) e sulfurização (à direita).

### 5.2.1 Estrutura Cristalina

As análises feitas nos filmes de óxido de bismuto indicam a relação da fase cristalina do material, sendo possível se observar as fases alfa e beta a partir dos seguintes padrões da amostra, respectivamente para fase alfa, JPDS 65-2431 e para fase beta, JPDS - 27-50. É possível perceber uma estrutura de óxido de bismuto beta ( $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) na temperatura de calcinação mais baixa, quanto nos demais filmes, foi possível ser observar todas as outras amostras correspondendo a fase alfa ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ).

As amostras que foram sulfurizadas pós a calcinação demonstraram pouca conversão da fase de óxido, com a possível incorporação do S durante a sulfurização na presença de vacâncias de oxigênio geradas, porém não em quantidade suficiente para obtenção da fase  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  em si. Os filmes denominados BiOS\_450C e BiOS\_550C se mantiveram na fase alfa, como observado comparativamente na Figura 26, e no filme BiOS\_250C foi possível se observar uma transição da fase beta para a fase alfa, assim como uma possível indicação de dopagem de enxofre nos picos  $24,95^\circ$ ,  $28,65^\circ$  e  $31,83^\circ$ . A alta barreira energética para a formação de uma nova fase a partir de um óxido metálico estável como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pode ser uma



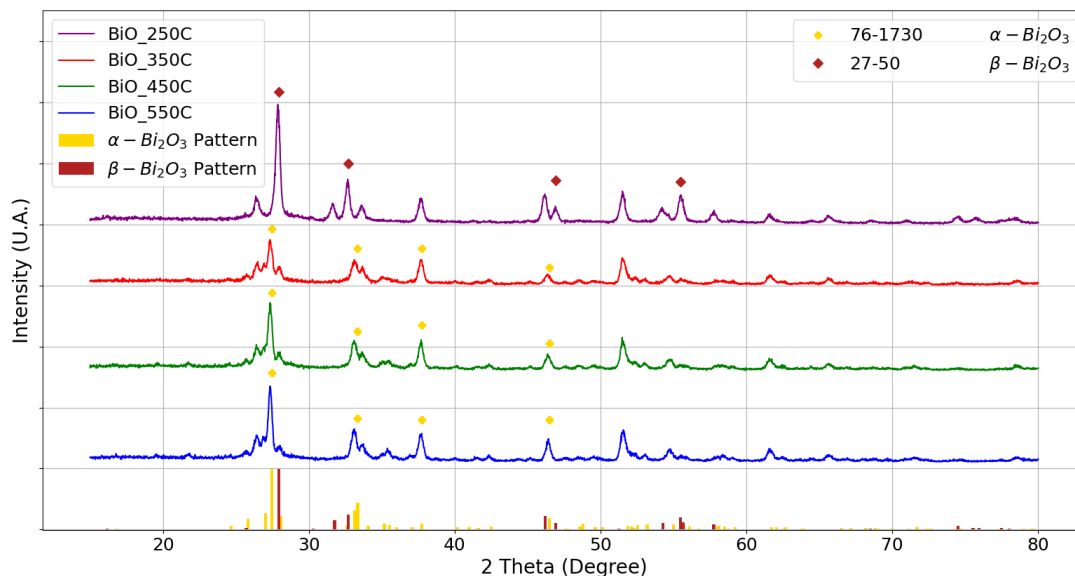


Figura 26 – Análise XRD dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

explicação para a baixa conversão desse sistema. Contudo, as limitações de temperatura em relação ao substrato impediam a utilização de temperaturas maiores. A formação do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  neste sistema ocorrendo preferencialmente a partir da estrutura do beta- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ainda não é totalmente compreendida, sendo mais estudos necessários para melhor explicar esse mecanismo. Contudo, ainda há a limitação de que, como mencionado anteriormente, a reação de decomposição dessa fase metaestável para a fase alfa- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é uma reação concorrente à formação do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

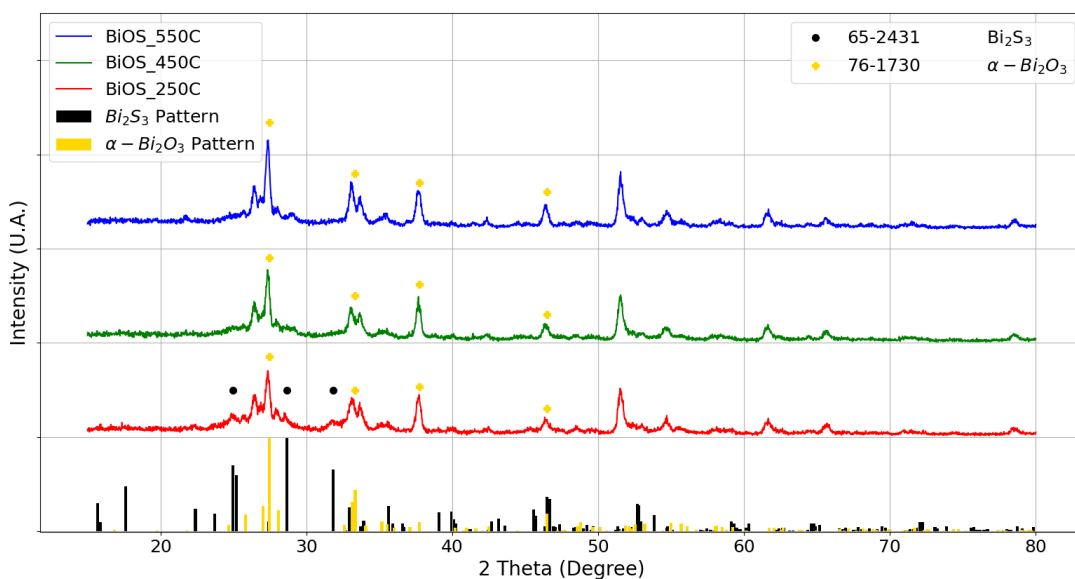


Figura 27 – Análise XRD dos filmes BiOS.

### 5.2.2 Morfologia

Na Figura 28 é possível visualizar a amostra BiO\_350 em diferentes magnificações. Da mesma forma que as imagens da seção anterior (Figura 20), a amostra possui superfícies aparentemente irregulares, sugerindo uma alta rugosidade e elevada área superficial.

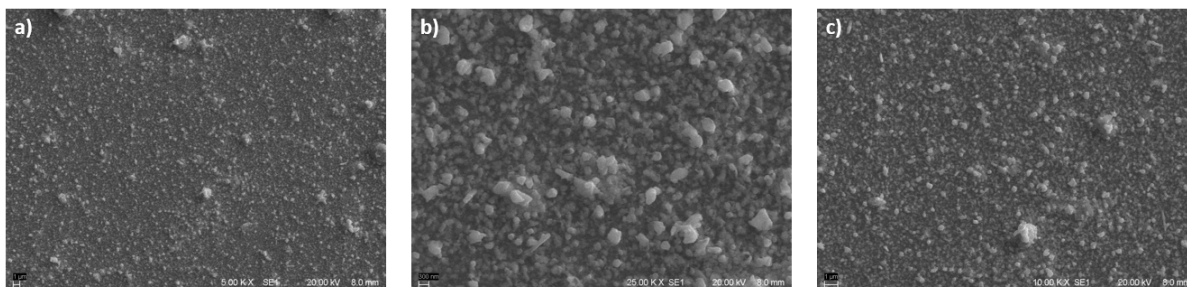


Figura 28 – MEV da amostra BiO\_350C.

Na Figura 29 é observada a amostra BiOS\_350. Sendo comparada com a imagem anterior, sua morfologia se demonstra mais homogênea e com menos irregularidades.

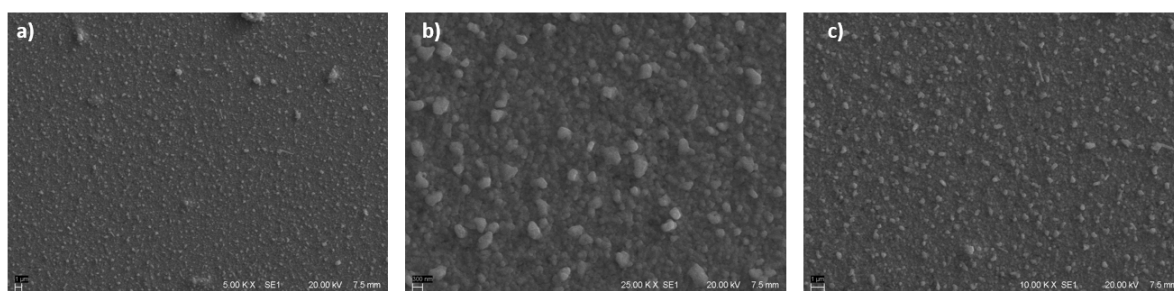


Figura 29 – MEV da amostra BiOS\_350C.

### 5.2.3 Propriedades Ópticas

O espectro de absorbância das diferentes amostras de óxido de bismuto demonstram um perfil de absorção similar. É visível na Figura 30 a capacidade de absorver luz na faixa do visível e em certo espectro do infravermelho. É possível observar que, na fase beta, referente a amostra BiO\_250, o material demonstra melhor absorbância na região do visível em comparação ao material na fase alfa.

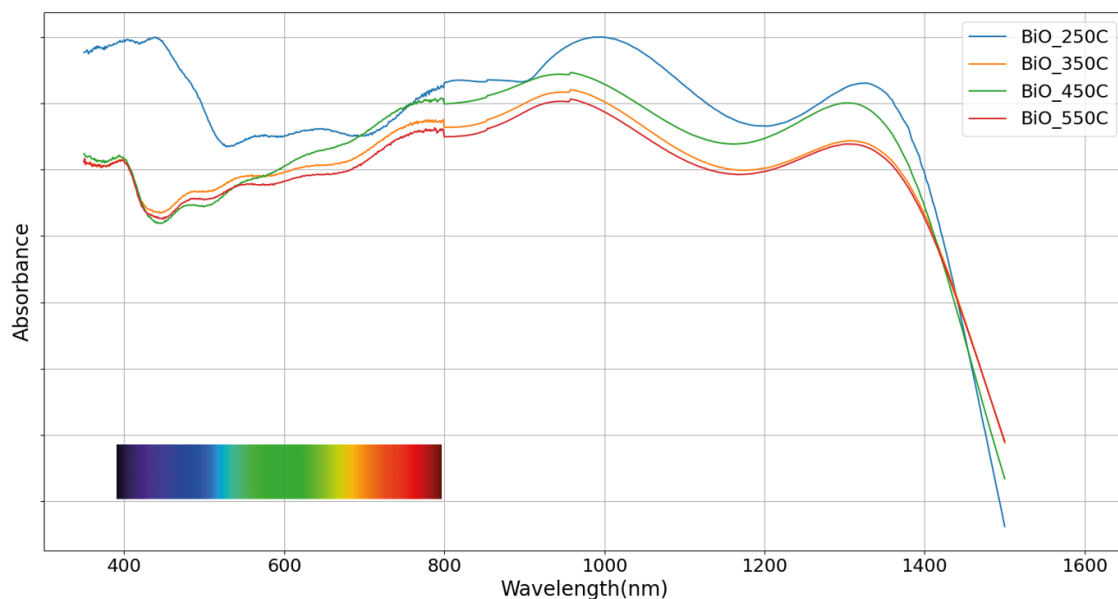


Figura 30 – Gráfico de absorvância dos filmes BiO.

Por meio do Tauc Plot, é possível se estimar a energia de *band gap* das amostras. As amostras correspondentes a fase alfa possuem uma energia de *band gap* similar, sendo de aproximadamente  $E_g = 2,60 \text{ eV}$ . No óxido de bismuto que possui a fase beta, BiO\_250C, demonstra uma diferença notável, possuindo o *band gap* de aproximadamente  $E_g = 2,00 \text{ eV}$ . A energia de *band gap* seguem aproximadamente de acordo com a teoria do material na fase alfa [Qiu et al. 2011], e a fase beta se demonstrou com valores um pouco inferiores.

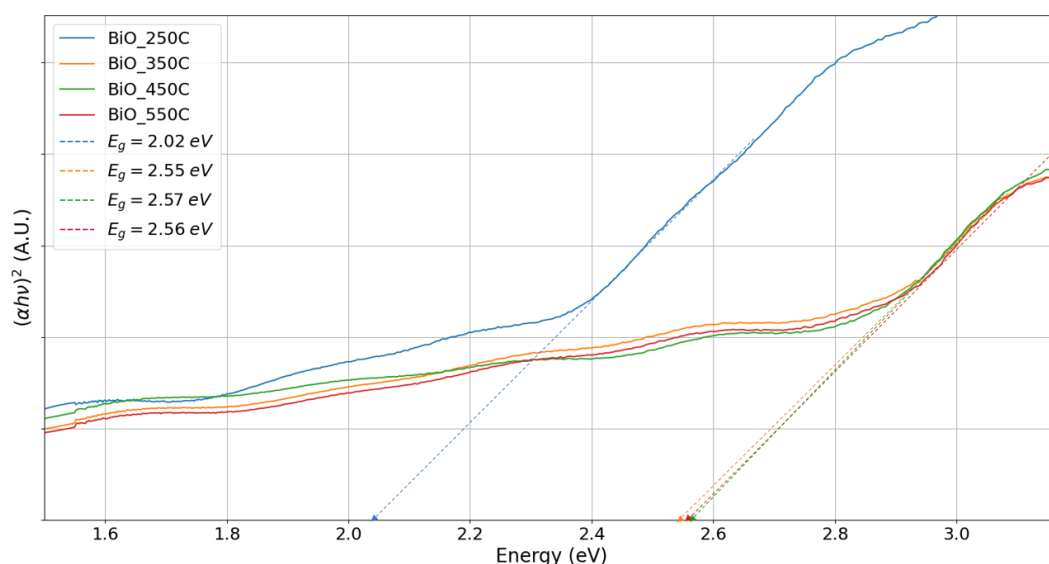


Figura 31 – Gráfico Tauc Plot de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Após a sulfurização, é observada a alteração na absorvância das amostras, como observado na Figura 32, com aumento da que demonstram melhor absorvância acima do espectro visível do laranja.

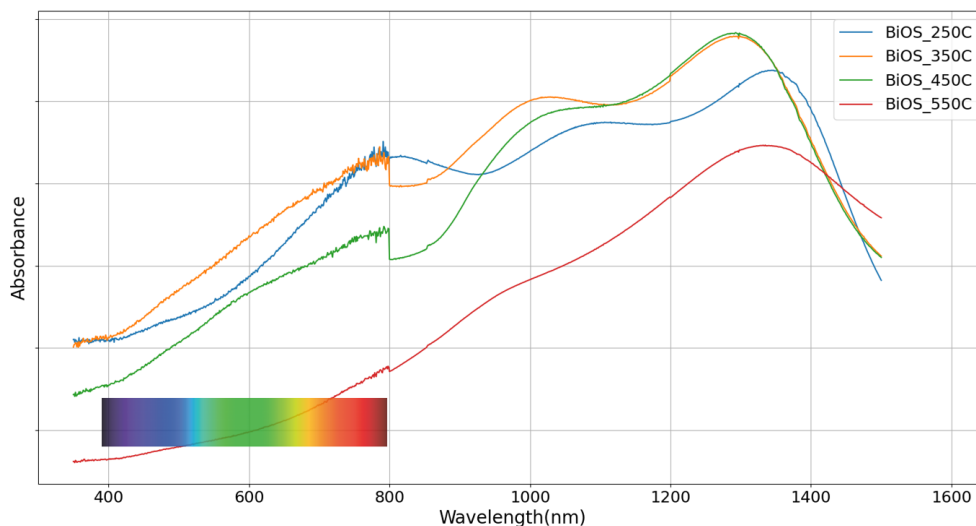


Figura 32 – Gráfico de absorvância dos filmes BiOS

A energia estimada de *band gap* das amostras sulfurizadas são similares entre as amostras de BiOS\_250C, BiOS\_350C e BiOS\_450C. Na Figura 33 é possível observar que a amostra BiOS\_250C possui  $E_g = 1,0 \text{ eV}$ , enquanto as amostras BiOS\_350C e BiOS\_450C possuem  $E_g = 1,1 \text{ eV}$ . Não foi possível se efetivar a análise para a amostra BiOS\_550C, e de modo a se obter um resultado mais conclusivo a respeito de sua energia de *band gap*, seria necessária a utilização da reflectância e transmissão total, e não reflectância difusa, como foi aplicada para a caracterização dos filmes em questão.

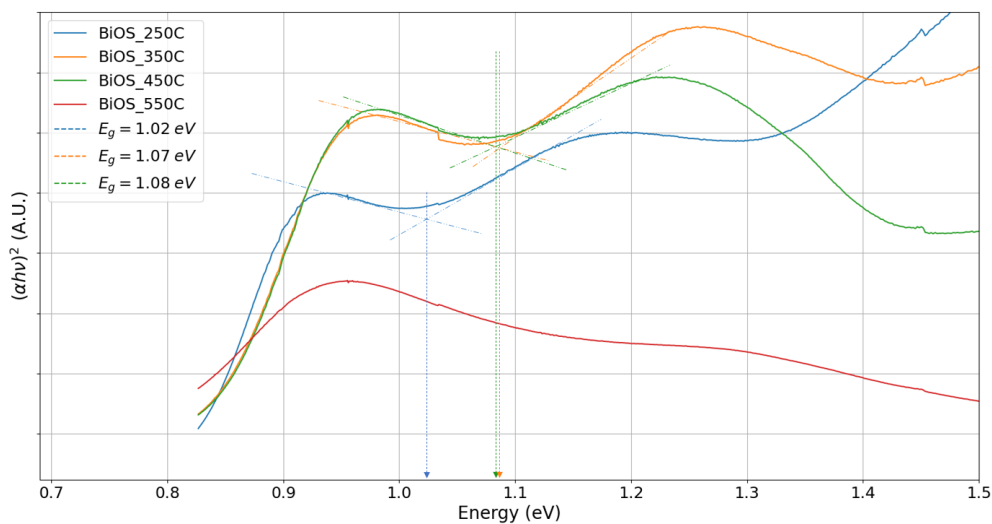


Figura 33 – Gráfico Tauc Plot de BiOS

Por conta do comportamento visto no Tauc Plot referente a Figura 33, foi necessária uma abordagem utilizada em pesquisas anteriores [Jubu et al. 2020] para que fosse possível se estimar de forma mais acurada a energia de *band gap* do material.

### 5.2.4 Propriedades Eletroquímicas

As reações químicas que ocorrem durante o processo fotoeletrocatalítico são os mesmos que ocorrem na análise feita nos filmes denominados BiS. No gráfico da Figura 34, são observadas as densidades de correntes máximas para os semicondutores na potência de 1,4. Para os semicondutores denominados BiOS\_250C, BiOS\_450C e BiOS\_550C, suas respectivas densidades de correntes são 1,37, 1,10 e 1,43  $mA/cm^2$ .

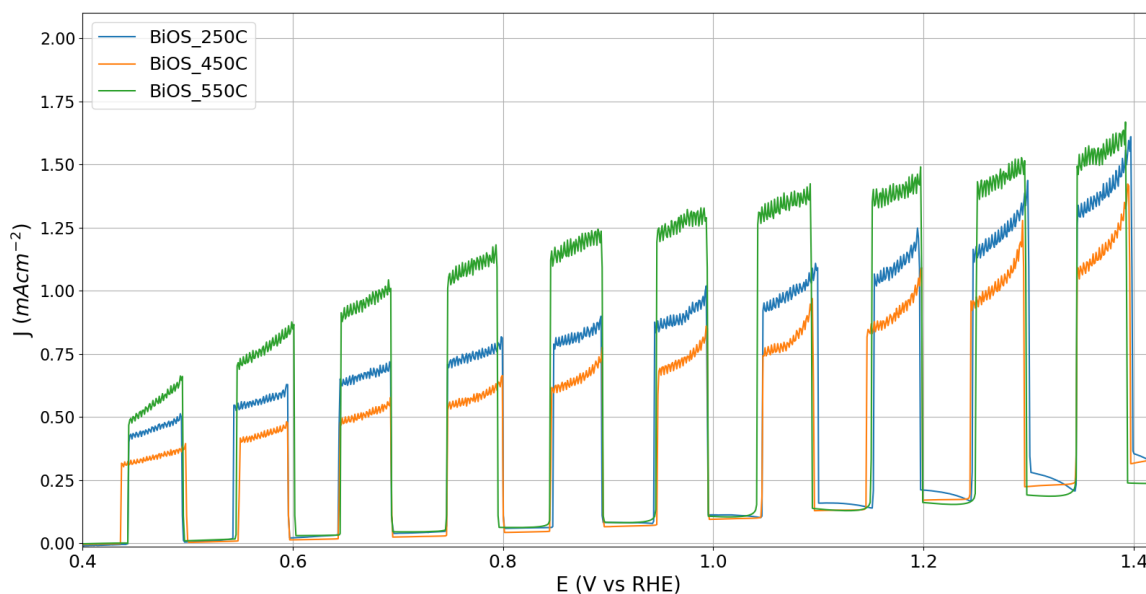


Figura 34 – Curvas LSV da análise chop das amostras BiOS.

### 5.2.5 Discussão

Por meio das análises efetuadas nesta etapa, é observado que não foi possível se efetuar a conversão das amostras de óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ) para sulfeto de bismuto ( $Bi_2S_3$ ), mas que há possivelmente uma dopagem do S na estrutura cristalina do  $Bi_2O_3$ . Mais estudos acerca das propriedades ópticas destes filmes podem ajudar a elucidar se houve incorporação do S ou não no sistema. Uma possível solução para melhor conversão, seria um forno com dois segmentos de aquecimento, como exemplificado na Figura 35, que permita assim, uma queima controlada do enxofre para a deposição, assim como o aquecimento dos filmes de óxido de bismuto em um ponto que fossem possíveis as ocorrências da vaporização do oxigênio presente no semiconductor para que fosse efetuada de maneira mais adequada a deposição de enxofre onde seriam estas vacâncias. As densidades de corrente obtidas para os filmes após sulfurização são muito menores em comparação com os resultados de  $Bi_2S_3$  pois a eficiência no sistema fotoeletrocatalítico é menor por utilizarmos um material (nesse caso  $Bi_2O_3$ ) de *band gap* maior, em torno de 2,7. BiOS\_250 tem uma densidade de corrente similar ao BiOS\_550 uma vez que há uma pequena formação de  $Bi_2S_3$  na amostra do filme, como visto na análise de DRX, que contribui com seu *band gap* menor para uma

melhora na eficiência fotocatalítica, ao passo que BiOS\_550 tem uma cristalinidade maior, que permite melhor transporte das cargas fotogeradas [Kim et al. 2013]. Ainda assim, ambos apresentam valores significativamente menores de densidade de corrente que os filmes de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  puros obtidos.

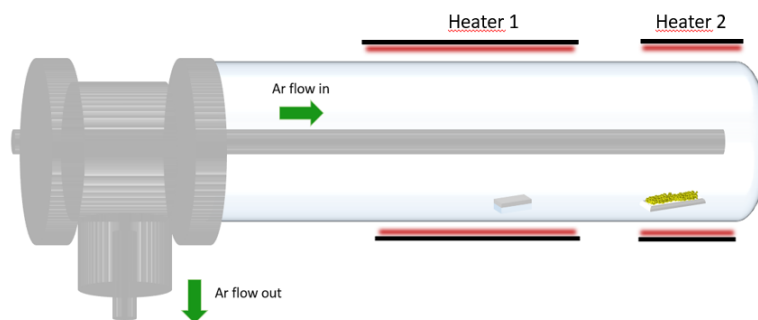


Figura 35 – Equipamento para reações térmicas com dois segmentos de aquecimento.

A partir dos resultados demonstrados nos resultados das duas etapas, é possível observar que a estrutura cristalina como observado na análise DRX e a comparação das energias de *band gap* se assemelham mais a literatura a partir da rota sintética a qual parte do bismuto metálico para o sulfeto de bismuto, não tendo como intermédio a etapa de calcinação. Ao ser comparada a fotocorrente com o filme que não foi calcinado e foi diretamente sulfurizado com a mesma espessura, sendo esta 200 nm, é possível se observar o maior potencial para aplicações fotoeletrocatalíticas do filme BiS\_200, com uma densidade de corrente de  $4,9 \text{ mA/cm}^2$  em comparação aos filmes BiOS\_250, BiOS\_450 e BiOS\_550, que possuem as densidades de correntes 1,37, 1,10 e  $1,43 \text{ mA/cm}^2$ .

## 6 Conclusão

Filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  obtidos por deposição por *sputtering* em diferentes espessuras e sulfurização foram obtidos com sucesso. As análises realizadas indicam que o filme com melhor desempenho foi aquele que foi apenas sulfurizado a partir do bismuto metálico em uma espessura intermediária, referente ao filme de 200 nm, BiS\_200. Essa conclusão foi baseada na comparação entre as densidades de correntes no potencial 1,4 que este filme produziu quando utilizado em um sistema fotoeletroquímico sob as condições descritas na metodologia. Em comparação com os filmes calcinados, o filme BiS\_200 obteve uma densidade de corrente neste potencial de  $4,9 \text{ mA/cm}^2$ , enquanto os filmes que foram submetidos a calcinação com valores mais expressivos foram de  $1,37 \text{ mA/cm}^2$  para o filme de BiOS\_250C e  $1,43 \text{ mA/cm}^2$  para o filme de BiOS\_550C, indicando melhores resultados de fotocorrente quando a sulfurização é feita a partir do bismuto metalizado.

A respeito da obtenção dos filmes com a etapa intermediária de calcinação, ainda que não tenha sido possível efetuar a conversão de óxido de bismuto para sulfeto de bismuto por meio da reação de sulfurização na faixa de temperatura utilizada, é possível sugerir que houve uma dopagem de enxofre nos filmes. Mais ainda, o filme produzido que resultou na fase beta- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  teve uma melhor conversão para a fase  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  em comparação com os filmes que resultaram na fase alfa- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . O mecanismo de diferenciação destes dois polimorfos em relação à incorporação de S e subsequente formação de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ainda não foi esclarecido a partir das análises realizadas neste trabalho. Isso promove possíveis temas de estudo para futuras pesquisas.

## Referências

- ABOUELELA, M. M. et al. Anodic nanoporous  $\text{WO}_3$  modified with  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  quantum dots as a photoanode for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 629, p. 958–970, 2023. Citado na página 27.
- ABSOLAR. 2022. Panorama do solar fotovoltaico no Brasil e no mundo. São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica - ABSOLAR. <<https://www.absolar.org.br/mercado/infografico/>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- AGREEMENT, P. Paris agreement. In: HEINONLINE. *report of the conference of the parties to the United Nations framework convention on climate change (21st session, 2015: Paris)*. Retrived December. [S.l.], 2015. v. 4, p. 2017. Citado na página 12.
- AHMAD, A. et al. Three dimensional rosette-rod  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  heterojunction for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 868, p. 159133, 2021. Citado na página 28.
- AI, Z. et al. Monoclinic  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  photocatalyst for efficient removal of gaseous  $\text{NO}$  and  $\text{HCHO}$  under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 509, n. 5, p. 2044–2049, 2011. Citado na página 24.
- AJIBOYE, T. O.; ONWUDIWE, D. C. Bismuth sulfide based compounds: Properties, synthesis and applications. *Results in Chemistry*, Elsevier, v. 3, p. 100151, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 46.
- AJIBOYE, T. O.; OYEWU, O. A.; ONWUDIWE, D. C. The performance of bismuth-based compounds in photocatalytic applications. *Surfaces and Interfaces*, Elsevier, v. 23, p. 100927, 2021. Citado na página 25.
- AL-AGEL, F. A.; SULEIMAN, J.; KHAN, S. A. Studies on silicon quantum dots prepared at different working pressure. *Results in physics*, Elsevier, v. 7, p. 1128–1134, 2017. Citado na página 23.
- AL-ZAHRANI, A. A. et al. Enhanced photoelectrochemical performance of  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$  novel ternary heterostructure nanorods. *Arabian Journal of Chemistry*, Elsevier, v. 13, n. 12, p. 9166–9178, 2020. Citado na página 28.
- BABU, V. S. Solid state devices and technology. *Pearson*, v. 2, n. 1, p. 3, 2010. Citado na página 21.
- BALANCE, B. E. Balanço energético nacional. 2022. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 13.
- BALAT, M. Hydrogen-rich gas production from biomass via pyrolysis and gasification processes and effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Sources, Part A*, Taylor & Francis, v. 30, n. 6, p. 552–564, 2008. Citado na página 16.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2022. Citado na página 18.



- BENDJERAD, A. et al. Modeling of magnetic properties of iron thin films deposited by rf magnetron sputtering using preisach model. *Serbian Journal of Electrical Engineering*, v. 13, n. 2, p. 229–238, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 26.
- BULAVSKAYA, T.; REYNÈS, F. Job creation and economic impact of renewable energy in the netherlands. *Renewable Energy*, Elsevier, v. 119, p. 528–538, 2018. Citado na página 12.
- ÇAĞLAR, A.; DEMIRBAŞ, A. Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis. *Energy conversion and management*, Elsevier, v. 43, n. 4, p. 489–497, 2002. Citado na página 16.
- CAO, J. et al. High efficiency  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  photoanode for photoelectrochemical hydrogen generation. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, p. 171139, 2023. Citado na página 30.
- CARACAS, R.; GONZE, X. First-principles study of the electronic properties of a 2 b 3 minerals, with a= bi, sb and b= s, se. *Physics and chemistry of minerals*, Springer, v. 32, p. 295–300, 2005. Citado na página 25.
- CHEN, J. et al. Metal halide perovskites for solar-to-chemical fuel conversion. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 10, n. 13, p. 1902433, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 20.
- CORREIA, E. de S.; DANTAS, J. de 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*, v. 13, n. 1, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 21.
- DARAZ, U. et al. Study of solvent effect on structural and photoconductive behavior of ternary chalcogenides  $\text{InBi}_3\text{-In}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$  composite thin films deposited via aacvd. *Main Group Metal Chemistry*, De Gruyter, v. 42, n. 1, p. 102–112, 2019. Citado na página 29.
- DEMIRBAS, A. Hydrogen production from carbonaceous solid wastes by steam reforming. *Energy Sources, Part A*, Taylor & Francis, v. 30, n. 10, p. 924–931, 2008. Citado na página 16.
- DHARMADHIKARI, V. S.; GOSWAMI, A. Effects of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dissociation on the electrical properties of thermally evaporated films of bismuth oxide. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, American Vacuum Society, v. 1, n. 2, p. 383–387, 1983. Citado na página 24.
- DINCER, I. Green methods for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 37, n. 2, p. 1954–1971, 2012. Citado na página 17.
- DITTRICH, H. et al. Thin film deposition of complex chalcogenide gradient layers by sputtering methods. *physica status solidi c*, Wiley Online Library, v. 6, n. 5, p. 1141–1144, 2009. Citado na página 26.
- FEKETE, M. et al. Photoelectrochemical water oxidation by screen printed zno nanoparticle films: effect of ph on catalytic activity and stability. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 13, p. 7585–7593, 2014. Citado na página 23.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. Citado na página 17.

GENG, Y.-Y. et al. V-rich bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> nanowire with efficient charge separation and transport for high-performance and robust photoelectrochemical application under visible light. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 350, p. 47–55, 2020. Citado na página 28.

GOMATHISANKAR, P. et al. Photocatalytic hydrogen production from aqueous na<sub>2</sub>s+ na<sub>2</sub>so<sub>3</sub> solution with b-doped zno. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 1, n. 8, p. 982–988, 2013. Citado na página 46.

GONG, J.; LAI, Y.; LIN, C. Electrochemically multi-anodized tio<sub>2</sub> nanotube arrays for enhancing hydrogen generation by photoelectrocatalytic water splitting. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 55, n. 16, p. 4776–4782, 2010. Citado na página 22.

GUO, H. et al. In-situ generation of bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> to construct wo<sub>3</sub>/bivo<sub>4</sub>/bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> heterojunction for photocathodic protection of 304ss. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 907, p. 116033, 2022. Citado na página 28.

HE, H. et al. Nanostructured bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub>/wo<sub>3</sub> heterojunction films exhibiting enhanced photoelectrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 41, p. 12826–12834, 2013. Citado na página 30.

HE, R. et al. Preparation of bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> nanowhiskers and their morphologies. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 252, n. 4, p. 505–510, 2003. Citado na página 25.

IEA. World energy outlook 2022. In: IEA PARIS, FRANCE. [S.l.], 2022. Citado 3 vezes nas páginas 7, 12 e 13.

JALALAH, M. et al. Comparative study on photocatalytic performances of crystalline  $\alpha$ - and  $\beta$ -bi<sub>2</sub>o<sub>3</sub> nanoparticles under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Elsevier, v. 30, p. 183–189, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.

JIANG, X. et al. Selective growth of vertically aligned two-dimensional mos<sub>2</sub>/ws<sub>2</sub> nanosheets with decoration of bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> nanorods by microwave-assisted hydrothermal synthesis: Enhanced photo- and electrochemical performance for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 43, n. 46, p. 21290–21298, 2018. Citado na página 29.

JOY, J.; MATHEW, J.; GEORGE, S. C. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting–review. *International Journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 43, n. 10, p. 4804–4817, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.

JUBU, P. et al. Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from uv–vis–nir data—a case study of  $\beta$ -ga<sub>2</sub>o<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 290, p. 121576, 2020. Citado na página 52.

KHAN, S. et al. Revealing the true impact of interstitial and substitutional nitrogen doping in tio<sub>2</sub> on photoelectrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 20, p. 12214–12224, 2021. Citado na página 46.

- KIM, B. J. et al. Correlation between crystallinity, charge transport, and electrical stability in an ambipolar polymer field-effect transistor based on poly (naphthalene-alt-diketopyrrolopyrrole). *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 22, p. 11479–11486, 2013. Citado na página 54.
- KIRTAY, E. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy conversion and management*, Elsevier, v. 52, n. 4, p. 1778–1789, 2011. Citado na página 16.
- KOCAK, E.; ULUG, E. E.; ORALHAN, B. The impact of electricity from renewable and non-renewable sources on energy poverty and greenhouse gas emissions (ghgs): Empirical evidence and policy implications. *Energy*, Elsevier, v. 272, p. 127125, 2023. Citado na página 12.
- KUBELKA, P.; MUNK, F. An article on optics of paint layers. *Z. Tech. Phys*, v. 12, n. 593-601, p. 259–274, 1931. Citado na página 39.
- KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 7, 17 e 19.
- LI, F.; LEUNG, D. Y. Highly enhanced performance of heterojunction bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub>/bivo<sub>4</sub> photoanode for photoelectrocatalytic hydrogen production under solar light irradiation. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 211, p. 115266, 2020. Citado na página 28.
- LIANG, Y.-C.; LI, T.-H. Controllable morphology of bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> nanostructures formed via hydrothermal vulcanization of bi<sub>2</sub>o<sub>3</sub> thin-film layer and their photoelectrocatalytic performances. *Nanotechnology Reviews*, De Gruyter, v. 11, n. 1, p. 284–297, 2021. Citado na página 27.
- LINARES, L.; LI, S. An improved model for analyzing hole mobility and resistivity in p-type silicon doped with boron, gallium, and indium. *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 128, n. 3, p. 601, 1981. Citado na página 22.
- LIU, C. et al. In situ synthesis of bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> sensitized wo<sub>3</sub> nanoplate arrays with less interfacial defects and enhanced photoelectrochemical performance. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 23451, 2016. Citado na página 27.
- LIU, H. et al. Atomic layer deposition of crystalline bi<sub>2</sub>o<sub>3</sub> thin films and their conversion into bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> by thermal vapor sulfurization. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 102, p. 58724–58731, 2014. Citado na página 26.
- LU, Y. et al. Highly efficient recovery of h<sub>2</sub> from industrial waste by sunlight-driven photoelectrocatalysis over a zns/bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub>/zno photoelectrode. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 14, n. 6, p. 7756–7767, 2022. Citado na página 27.
- LUBIS, L. I. et al. Utilizing hydrogen energy to reduce greenhouse gas emissions in canada’s residential sector. *International journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 34, n. 4, p. 1631–1637, 2009. Citado na página 16.
- MAJUMDER, S.; GU, M.; KIM, K. H. Facile fabrication of bivo<sub>4</sub>/bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub>/nicoo<sub>2</sub> for significant photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 574, p. 151562, 2022. Citado na página 27.

MAJUMDER, S. et al. Anion exchange and successive ionic layer adsorption and reaction-assisted coating of  $\text{BiVO}_4$  with  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  to produce nanostructured photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 585, p. 72–84, 2021. Citado na página 27.

MARSCHALL, R. 50 years of materials research for photocatalytic water splitting. *European Journal of Inorganic Chemistry*, Wiley Online Library, v. 2021, n. 25, p. 2435–2441, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 18.

MASETTI, G.; SEVERI, M.; SOLMI, S. Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon. *IEEE Transactions on electron devices*, IEEE, v. 30, n. 7, p. 764–769, 1983. Citado na página 22.

MONIZ, S. J. et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—a critical review. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 3, p. 731–759, 2015. Citado na página 15.

MURADOV, N. Z.; VEZIROĞLU, T. N. “green” path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbon-neutral technologies. *International journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 33, n. 23, p. 6804–6839, 2008. Citado na página 16.

NG, C. et al. A dual-electrolyte system for photoelectrochemical hydrogen generation using  $\text{CuInS}_2$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  nanotube array thin film. *Science China Materials*, Science Press (China), v. 61, n. 6, p. 895–904, 2018. Citado na página 46.

NGOH, S. K.; NJOMO, D. An overview of hydrogen gas production from solar energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 16, n. 9, p. 6782–6792, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 16.

NIE, Q. et al. Interface optimization of  $\text{ZnO}$  nanorod/ $\text{CdS}$  quantum dots heterostructure by a facile two-step low-temperature thermal treatment for improved photoelectrochemical water splitting. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 325, p. 151–159, 2017. Citado na página 23.

PALAI, R. et al.  $\beta$  phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 1, p. 014110, 2008. Citado na página 24.

PANIGRAHI, P. K.; PATHAK, A. The growth of bismuth sulfide nanorods from spherical-shaped amorphous precursor particles under hydrothermal condition. *Journal of Nanoparticles*, Hindawi, v. 2013, 2013. Citado na página 25.

PATTERSON, A. The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical review*, APS, v. 56, n. 10, p. 978, 1939. Citado na página 38.

PEREIRA, E. B. et al. Atlas brasileiro de energia solar. *São José dos Campos: Inpe*, v. 1, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 15.

QIU, Y. et al. Phase-transitions of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanowires. *Materials Letters*, Elsevier, v. 65, n. 4, p. 780–782, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 51.

RASHEED, M.; BARILLÉ, R. Comparison the optical properties for  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiO}$  ultrathin films deposited on different substrates by dc sputtering technique for transparent electronics. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 728, p. 1186–1198, 2017. Citado na página 24.

RASTELLER, A. *Alphea Hydrogene: Les voies de production d'hydrogene par les Energies Renouvelables*. [S.l.]: Juin, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 16.

REDDY, N. K.; DEVIKA, M.; GOPAL, E. Review on tin (ii) sulfide (sns) material: synthesis, properties, and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Taylor & Francis, v. 40, n. 6, p. 359–398, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 43.

ROSEN, M. A. et al. The prospects for renewable energy through hydrogen energy systems. *Journal of Power and Energy Engineering*, Citeseer, v. 3, n. 04, p. 373, 2015. Citado na página 15.

SADHASIVAM, S. et al. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> entrenched BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> multidimensional triadic photoanode for enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 47, n. 32, p. 14528–14541, 2022. Citado na página 28.

SHARIFIAN, R. et al. Electrochemical carbon dioxide capture to close the carbon cycle. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 2, p. 781–814, 2021. Citado na página 18.

SHARMA, S.; KUMAR, D.; KHARE, N. Plasmonic Ag nanoparticles decorated Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods and nanoflowers: their comparative assessment for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 44, n. 7, p. 3538–3552, 2019. Citado na página 25.

SILVA, L. S. et al. Estudo comparativo entre a energia solar fotovoltaica e a produção de energia convencional: um estudo de caso em Fortaleza-CE. 2016. Citado na página 15.

SUBRAMANYAM, P. et al. Facile synthesis and photoelectrochemical performance of a Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@rGO nanocomposite photoanode for efficient water splitting. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 35, n. 7, p. 6315–6321, 2021. Citado na página 29.

SUN, X. et al. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A from TiO<sub>2</sub>-decorated ZnO nanorod electrode with Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 128, p. 105724, 2021. Citado na página 29.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials research bulletin*, Elsevier, v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968. Citado na página 39.

TEZCAN, F. et al. Criss-crossed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Fuel*, Elsevier, v. 324, p. 124477, 2022. Citado na página 29.

TRANSPARENCY, C. Climate transparency report: Comparing G20 climate action towards net zero. *Climate Transparency*, 2021. Citado na página 13.

WACHSMAN, E. D.; LEE, K. T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 334, n. 6058, p. 935–939, 2011. Citado na página 24.

WANG, C. et al. Enhancing visible-light photoelectrochemical water splitting through transition-metal doped TiO<sub>2</sub> nanorod arrays. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 42, p. 17820–17827, 2014. Citado na página 23.



- WANG, M. et al. In situ fabrication of nanoporous bivo<sub>4</sub>/bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> nanosheets for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 534, p. 338–342, 2019. Citado na página 29.
- WANG, Q. et al. Engineering bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub>/bioi pn heterojunction to sensitize tio<sub>2</sub> nanotube arrays photoelectrodes for highly efficient solar cells and photocatalysts. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 3, p. 3995–4002, 2019. Citado na página 28.
- WANG, Y. et al. Photoelectrochemical properties of bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (silar) method. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 686, p. 684–692, 2016. Citado na página 29.
- WANG, Y. et al. Three-dimensional wo<sub>3</sub> nanoplate/bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub> nanorod heterojunction as a highly efficient photoanode for improved photoelectrochemical water splitting. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 46, p. 40235–40243, 2017. Citado na página 29.
- WOOD, P. M. The potential diagram for oxygen at ph 7. *Biochemical Journal*, Portland Press Ltd, v. 253, n. 1, p. 287, 1988. Citado na página 19.
- XU, X.-T. et al. Rational design and construction of cocatalysts for semiconductor-based photo-electrochemical oxygen evolution: a comprehensive review. *Advanced Science*, Wiley Online Library, v. 6, n. 2, p. 1801505, 2019. Citado na página 20.
- YAMAZOE, N.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K. Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia*, Springer, v. 7, p. 63–75, 2003. Citado na página 24.
- YAN, Q.; GUO, L.; LU, Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water. *Energy conversion and management*, Elsevier, v. 47, n. 11-12, p. 1515–1528, 2006. Citado na página 16.
- YAN, Y. et al. Template-free fabrication of  $\alpha$ - and  $\beta$ -bi<sub>2</sub>o<sub>3</sub> hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 605, p. 102–108, 2014. Citado na página 25.
- YANG, M. et al. Construction of 2d bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub>/cds nanosheet arrays for enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution. *Journal of Electronic Materials*, Springer, v. 48, p. 6397–6405, 2019. Citado na página 27.
- YERGA, R. M. N. et al. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, Wiley Online Library, v. 2, n. 6, p. 471–485, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 24.
- ZENG, Q. et al. Combined nanostructured bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub>/tna photoanode and pt/sipvc photocathode for efficient self-biasing photoelectrochemical hydrogen and electricity generation. *Nano Energy*, Elsevier, v. 9, p. 152–160, 2014. Citado na página 28.
- ZHAO, F. et al. Harvesting the infrared part of solar light to promote charge transfer in bi<sub>2</sub>s<sub>3</sub>/wo<sub>3</sub> photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 621, p. 267–274, 2022. Citado na página 28.
- ZHOU, L. et al. Bi<sub>2</sub>o<sub>3</sub> hierarchical nanostructures: controllable synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis. *Chemistry—A European Journal*, Wiley Online Library, v. 15, n. 7, p. 1776–1782, 2009. Citado na página 24.

---

ZHU, Z. Tailored synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin film to enhance optoelectronic performance. 2017. Citado na página [29](#).