



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BEATRIZ CAETANO BENUTO

FIBRAS DE ÓXIDOS METÁLICOS OBTIDAS POR
ELETROFIAÇÃO APLICADAS NA GERAÇÃO
FOTOELECTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO

Londrina
2024

BEATRIZ CAETANO BENUTO

FIBRAS DE ÓXIDOS METÁLICOS OBTIDAS POR
ELETROFIAÇÃO APLICADAS NA GERAÇÃO
FOTOELETROCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química, da Universidade Estadual de Londrina - UEL.

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos

Londrina
2024

BEATRIZ CAETANO BENUTO

FIBRAS DE ÓXIDOS METÁLICOS OBTIDAS POR
ELETROFIAÇÃO APLICADAS NA GERAÇÃO
FOTOELETROCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química, da Universidade Estadual de Londrina - UEL.

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos

Londrina
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

B369f Benuto, Beatriz Caetano.
Fibras de óxidos metálicos obtidas por eletrofição aplicadas na geração fotoeletrocatalítica de hidrogênio / Beatriz Caetano Benuto. - Londrina, 2024.
131 f. : il.

Orientador: Roberto de Matos.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.
Inclui bibliografia.

1. Semicondutores - Tese. 2. Eletrofições - Tese. 3. Heterojunção - Tese. 4. Decomposição da água - Tese. I. Matos, Roberto de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

BEATRIZ CAETANO BENUTO

FIBRAS DE ÓXIDOS METÁLICOS OBTIDAS POR
ELETROFIAÇÃO APLICADAS NA GERAÇÃO
FOTOELETROCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química, da Universidade Estadual de Londrina - UEL.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin
Universidade Estadual de Campinas -
UNICAMP

Prof. Dr. Eduardo Radovanovic
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Londrina, 23 de abril de 2024.

Dedico este trabalho aos meus pais Cristina e Roberto, ao meu irmão Fernando e a todos os amigos por me apoiar, incentivar e ajudar para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto de Matos, pela orientação essencial para o desenvolvimento deste trabalho, desde o mestrado até a conclusão deste ciclo, sempre disposto a compartilhar ideias e transmitir todo seu conhecimento.

Ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela concessão da bolsa em Chamada CNPq/Equinor Energia Ltda Nº 38/2018 (Processo 142243/2019-1).

Aos professores que compõem a banca examinadora, pelo tempo e atenção dedicados à correção deste trabalho, em especial ao Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pela contribuição em minha formação acadêmica, não medindo esforços para disponibilização de recursos do laboratório LEMA. Ao Luan Camargo, pelas discussões científicas e grande contribuição nos experimentos.

À Prof. Dra. Roberta Antigo Medeiros e ao grupo de pesquisa LaEEM, do qual faço parte, juntamente com a Ana Paula Barbosa e o Leonardo Jesus, que contribuíram ativamente em meus projetos, e à Dra. Caroline Santana pela ajuda nos experimentos, transmissão da experiência ao longo desses anos, pela extraordinária amizade que construímos e imensa contribuição neste trabalho.

Aos grupos GMPC e LADEMA, com grande destaque para minhas amigas Maria, Erica, Milena, Letícia, Luciane, e Lívia, pelo companheirismo e apoio nos momentos felizes e principalmente naqueles mais difíceis, dentro e fora do laboratório. São relações construídas durante a pesquisa e que serão levadas para a vida, independente das trajetórias, com a memória de tudo o que vivenciamos.

Às minhas amigas, companheiras de apartamento e profissão, Franciscara Tonholi e Paula Paulino que inesperadamente tornaram-se uma extensão da minha família londrinense e trouxeram paz e apoio durante esta etapa.

À minha família em Marília, aos meus pais Cristina e Roberto, e meu irmão Fernando, pelo apoio incondicional ao longo desses anos, e por não medirem esforços para que não me faltasse nada. São os grandes patrocinadores e baluartes de todos os meus projetos.

À Isabel por todos esses anos de amizade, desde o início da trajetória em Londrina. Esta é mais uma dentre tantas outras etapas das quais você fará parte, pois é essencial em minha vida.

A todos os amigos que fizeram parte da minha trajetória em Londrina, desde a graduação, que são poucos, mas são para sempre, Thamires, Suelen, Marcelo e Lais.

Aos colaboradores de todos os laboratórios do Departamento de Química, Física e Central Multiusuária da Universidade Estadual de Londrina, que foram imprescindíveis para a realização de análises e auxílio neste trabalho.

BENUTO, Beatriz Caetano. **Fibras de óxidos metálicos obtidas por eletrofição aplicadas na geração fotoeletrocatalítica de hidrogênio**. 2024. 131 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

RESUMO

A crescente demanda global por energia e os desafios geopolíticos relacionados aos recursos fósseis, têm intensificado aumentos de preços e impactos ambientais. Essa realidade destaca a necessidade de investir em fontes renováveis e limpas de energia, e tem impulsionado a pesquisa em materiais fotocatalíticos para a produção de hidrogênio a partir da energia solar, por um processo conhecido como decomposição da água. Este processo tem potencial para a produção de hidrogênio verde; no entanto, a eficiência da conversão solar em hidrogênio precisa ser aumentada para se tornar competitiva. Esta tese se concentra na síntese de materiais nanoestruturados eficientes para fotoeletrocatalise utilizando a técnica de eletrofição. Esta técnica, que permite produzir fibras de polímeros e semicondutores, demonstrou ser uma abordagem acessível e promissora, principalmente devido à sua capacidade de produção em larga escala. Os primeiros estudos realizados neste trabalho envolveram a obtenção de fibras de materiais semicondutores (WO_3 e TiO_2), abordando os desafios de uniformidade e seleção dos parâmetros para eletrofição, onde foram caracterizadas por análises térmicas (TGA/DSC). A incorporação de um segundo semiconductor (BiVO_4) por processo de *dip-coating* também mostrou eficácia na formação de heterojunções sobre substrato FTO. Os materiais foram caracterizados morfologicamente (MEV e EDS) e estruturalmente (ERD e DRX). A avaliação do desempenho fotoeletroquímico foi realizada por voltametria e cronoamperometria, destacando a heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ como a mais eficaz para aplicação no processo fotoeletrocatalítico. Na segunda parte, foi selecionada a heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ para investigação dos parâmetros de produção de fotoânodos contendo estes semicondutores apenas por eletrofição, seguido de calcinação. A obtenção da heterojunção em única etapa foi viabilizada pela configuração de agulhas do tipo lado a lado e coaxial, que possibilita a formação de fibras dos semicondutores em FTO. Esse desempenho destaca o acoplamento eficiente das fases fotoativas, sugerindo um alinhamento de bandas do tipo II. Comparadas as heteroestruturas *core-shell* e lado a lado, obtidas por agulhas coaxial e de ponta dupla, respectivamente, as fibras que contêm uma heteroestrutura do tipo lado a lado exibem maior eficiência fotoeletrocatalítica. Essas heteroestruturas proporcionam uma exposição completa da superfície dos dois componentes, conferindo ampliação da área eletroquímica, ao contrário do tipo *core-shell*, que têm fibras mais espessas e podem estar totalmente revestidas com o semiconductor externo (*shell*). A estrutura do tipo lado a lado pode aumentar a eficiência de transferência de carga, uma vez que os elétrons e lacunas fotogerados percorrem distâncias mais curtas para alcançar ambas as interfaces do fotoeletrodo. Isso pode resultar na diminuição da recombinação de portadores fotogerados e no aumento da eficiência de transferência de carga. A produção destes materiais heteroestruturados obtidos por eletrofição mostra potencial para aplicação de eficientes fotoânodos em sistemas de geração de hidrogênio pela decomposição da água.

Palavras-chave: semicondutores; eletrofições; heterojunção; fotoânodo; decomposição da água.

BENUTO, Beatriz Caetano. **Metal oxide fibers obtained by electrospinning applied in the photoelectrocatalytic generation of hydrogen**. 2024. 131 f. Thesis (PhD in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2024.

ABSTRACT

The growing global demand for energy and geopolitical challenges related to fossil resources have intensified price increases and environmental impacts. This reality highlights the need to invest in renewable and clean energy sources and has driven research into photocatalytic materials to produce hydrogen from solar energy, through a process known as water splitting. This process has the potential to produce green hydrogen; however, the efficiency of solar-to-hydrogen conversion needs to be increased to become competitive. This thesis focuses on the synthesis of efficient nanostructured materials for photoelectrocatalysis using the electrospinning technique. This technique which allows the production of polymer and semiconductor fibers, has proven to be an accessible and promising approach, mainly due to its large-scale production capacity. The first studies carried out in this work involved obtaining fibers from semiconductor materials (WO_3 and TiO_2), addressing the challenges of uniformity and parameters for electrospinning selection, where they were characterized by thermal analyses (TGA/DSC). The incorporation of a second semiconductor (BiVO_4) through a dip-coating process also showed effectiveness in the formation of heterojunctions on an FTO substrate. The materials were characterized morphologically (SEM and EDS) and structurally (ERD and XRD). The evaluation of the photoelectrochemical performance was carried out using voltammetry and chronoamperometry, highlighting the $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction as the most effective for application in the photoelectrocatalytic process. In the second part, the $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction was selected to investigate the production parameters of photoanodes containing these semiconductors only by electrospinning, followed by calcination. Obtaining the heterojunction in a single step was made possible by the configuration of side-by-side and coaxial needles which allows the formation of semiconductor fibers in FTO. This performance highlights the efficient coupling of the photoactive phases, suggesting a type II band alignment. Compared to the core-shell and side-by-side heterostructures obtained by coaxial and double-ended needles, respectively, nanofibers containing a side-by-side heterostructure exhibit higher photoelectrocatalytic efficiency. These heterostructures provide complete exposure of the surface of the two components expanding the electrochemical area, unlike the core-shell type, which has thicker fibers and can be fully coated with the external semiconductor (shell). The side-by-side structure can increase charge transfer efficiency since the photogenerated electrons and holes travel shorter distances to reach both photoelectrode interfaces. This can result in decreased recombination of photogenerated carriers and increased charge transfer efficiency. The production of these heterostructured materials obtained by electrospinning shows potential for the application of efficient photoanodes in hydrogen generation systems through water splitting.

Keywords: semiconductors; electrospun; heterojunction; photoanode; water splitting.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - ESQUEMA DE BANDAS PARA (A) METAIS, (B) SEMICONDUTORES E (C) ISOLANTES. | 20 |
| FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA BANDA DE VALÊNCIA, BANDA DE CONDUÇÃO E <i>BANDGAP</i> DE ALGUNS SEMICONDUTORES EM RELAÇÃO AO POTENCIAL (V vs. SHE)..... | 21 |
| FIGURA 3 - ESTRUTURAS CRISTALINAS DO TiO ₂ , ANATASE, RUTILO E BROQUITA. | 22 |
| FIGURA 4 - ESTRUTURAS CRISTALINAS DE BiVO ₄ , SCHEELITA E ZIRCÔNIA. | 25 |
| FIGURA 5 - ESTRUTURA CRISTALINA MONOCLÍNICA DO WO ₃ | 26 |
| FIGURA 6 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UM SEMICONDUTOR AO SER FOTOATIVADO. | 28 |
| FIGURA 7 - DECOMPOSIÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DA ÁGUA UTILIZANDO ELETRODO COM SEMICONDUTOR DO TIPO N. | 29 |
| FIGURA 8 - INVESTIMENTO GLOBAL EM ENERGIA LIMPA E EM COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS, DE 2015 A MAIO/2023. | 30 |
| FIGURA 9 - CLASSIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO DE ACORDO COM A EMISSÃO DE CARBONO. | 32 |
| FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DE CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA USADA PARA EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR QUEBRA DA ÁGUA. | 34 |
| FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO DE PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS SOBRE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR FOTOELETROQUÍMICA. | 34 |
| FIGURA 12 - CONFIGURAÇÃO PADRÃO DO SISTEMA DE ELETROFIAÇÃO. | 36 |
| FIGURA 13 - REPRESENTAÇÕES DOS TIPOS DE SISTEMAS DE ESTRUTURAS PARA OS MATERIAIS QUE APRESENTAM HETEROJUNÇÕES. | 43 |
| FIGURA 14 - CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA CONECTADA AO POTENCIOSTATO E LÂMPADA XÊNON COMO FONTE DE RADIAÇÃO. | 55 |
| FIGURA 15 - ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA DE XÊNON AUTOMOTIVA (35 W). INSERTO MOSTRANDO AMPLIAÇÃO DA BASE DO ESPECTRO ENTRE 350 E 650 NM. | 55 |
| FIGURA 16 - EQUIPAMENTO DE ELETROFIAÇÃO (E-SPIN TECH) UTILIZADO. | 58 |
| FIGURA 17 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS POLÍMEROS (A) PVOH E (B) PVP. | 59 |
| FIGURA 18 - IMAGENS DE MEV DAS ELETROFIAÇÕES DE PVOH EM AUMENTOS DE 6000x (A), 12000x (B) COM INSERTO DA AGULHA DE 700 μm DE DIÂMETRO UTILIZADA, E HISTOGRAMA REPRESENTANDO A DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS FIBRAS (C). | 60 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 19 – IMAGENS DE MEV DAS ELETROFIAÇÕES DE PVOH COM OS PRECURSORES (A) Na_2WO_4 E (B) H_2WO_4 EM AUMENTOS DE 6000X, 12000X E 20000X..... | 60 |
| FIGURA 20 – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS ELETROFIADAS DE WO_3 UTILIZANDO PRECURSOR (A) Na_2WO_4 E (B) H_2WO_4 APÓS CALCINAÇÃO A 500 °C, EM AUMENTO DE 12000X. | 61 |
| FIGURA 21 – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS (A) WT-DIP E (B) WB-DIP APÓS CALCINAÇÃO (500 °C/1 HORA) EM AUMENTOS DE 1600X, 12000X E 20000X, E AS AMOSTRAS (C) T (TiO_2) E (D) B (BiVO_4) DEPOSITADAS POR <i>DIP-COATING</i> DIRETAMENTE EM FTO..... | 62 |
| FIGURA 22 – CURVAS DE ANÁLISES TÉRMICAS TGA/DTA DAS MEMBRANAS ELETROFIADAS DE (A) PVOH E (B) PVP EM N_2 , SOB TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 °C/MIN..... | 64 |
| FIGURA 23 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS (A) PVOH-W ELETROFIADO, APÓS TRATAMENTO TÉRMICO (140 °C/4 HORAS), (B) WT-DIP E (C) WB-DIP CALCINADAS A 500 °C POR 1 HORA EM AUMENTO DE 20000X. | 65 |
| FIGURA 24 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS (A) T E (B) TB-DIP CALCINADAS A 500 °C POR 1 HORA EM AUMENTOS DE 12000X E 30000X..... | 66 |
| FIGURA 25 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO SUBSTRATO DE FTO LIMPO E CALCINADO EM 500 °C DURANTE 1 HORA. | 67 |
| FIGURA 26 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FOTOÂNODOS (A) WT, W E T, E (B) WB, W E B EM FTO CALCINADOS A 500 °C DURANTE 1 HORA. | 67 |
| FIGURA 27 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS TB, T E B EM FTO CALCINADAS A 500 °C DURANTE 1 HORA. | 69 |
| FIGURA 28 - (A) VOLTAMOGRAMAS LINEARES NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE LUZ VISÍVEL E (B) CRONOAMPEROGRAMAS EM 0,8 V (vs Ag/AgCl) SOB CONDIÇÃO DE LUZ INTERMITENTE PARA O SUBSTRATO FTO E FOTOÂNODOS WT-DIP, W E T EM Na_2SO_4 (0,1 mol L ⁻¹). | 70 |
| FIGURA 29 - (A) VOLTAMOGRAMAS LINEARES NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE LUZ VISÍVEL E (B) CRONOAMPEROGRAMAS EM 0,8 V (vs Ag/AgCl) SOB CONDIÇÃO DE LUZ INTERMITENTE PARA O SUBSTRATO FTO E FOTOÂNODOS WB-DIP, W E B EM Na_2SO_4 (0,1 mol L ⁻¹). | 71 |
| FIGURA 30 - (A) VOLTAMOGRAMAS LINEARES NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE LUZ VISÍVEL E (B) CRONOAMPEROGRAMAS EM 0,8 V (vs Ag/AgCl) SOB CONDIÇÃO DE LUZ INTERMITENTE PARA O SUBSTRATO FTO E FOTOÂNODOS TB-DIP, T E B EM Na_2SO_4 (0,1 mol L ⁻¹). | 72 |
| FIGURA 31 - SOLUÇÕES POLIMÉRICAS COM ESPÉCIES PRECURSORAS DE BiVO_4 (ÍON B^{3+} , V^{4+}) E WO_3 (ÍON W^{6+}) EM PVP..... | 75 |
| FIGURA 32 - PÓS DE WO_3 E BiVO_4 OBTIDOS APÓS CALCINAÇÃO E SUAS SUSPENSÕES ELETROFIÁVEIS EM SOLUÇÃO DE PVP 12%..... | 77 |
| FIGURA 33 - AGULHAS PARA ELETROFIAÇÃO DOS TIPOS (A) PONTA DUPLA E (B) COAXIAL.... | 77 |
| FIGURA 34 - QUANTIDADE DE MASSA ELETROFIADA PARA OS ELETRODOS B-PD, W-PD, WB-PD, WB-C1, WB-C2 E WB-C3..... | 78 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 35 - IMAGEM DAS AMOSTRAS ELETROFIADAS E CALCINADAS W-PD, B-PD, OWB-PD, WB-C1, WB-C2, WB-C3 E WB-PD. | 79 |
| FIGURA 36 - IMAGENS DAS AGULHAS DURANTE O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS PARA OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS (A) W-PD, (B) B-PD E (C) WB-PD. INSERTO DESTACANDO MISTURA DAS DUAS SOLUÇÕES DURANTE ELETROFIAÇÃO DA AMOSTRA WB-PD E ESQUEMA DO CONE DE TAYLOR. | 80 |
| FIGURA 37 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PÓS DE (A) $BiVO_4$ E (B) WO_3 E OBTIDOS APÓS CALCINAÇÃO (500° C POR 1 HORA). | 81 |
| FIGURA 38 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS ELETROFIADAS SOBRE FTO E CALCINADAS A 500 °C POR 1 HORA. | 82 |
| FIGURA 39 – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS B-PD, W-PD, OWB-PD E WB-PD, ELETROFIADAS COM AGULHA DUPLA EM AUMENTOS DE 12000x E 50000x. | 86 |
| FIGURA 40 – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS WB-C1, WB-C2 E WB-C3 | 87 |
| FIGURA 41 – IMAGENS DE MAPEAMENTO EDS DAS AMOSTRAS (A) B-PD E (B) W-PD. | 89 |
| FIGURA 42 – IMAGENS DE MAPEAMENTO EDS DAS AMOSTRAS (A) OWB-PD E (B) WB-PD. | 90 |
| FIGURA 43 – IMAGENS DE MAPEAMENTO EDS DAS AMOSTRAS (A) WB-C1, (B) WB-C2 E (C) WB-C3. | 91 |
| FIGURA 44 – (A) ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA UV-VIS DOS PÓS DE WO_3 E $BiVO_4$ SINTETIZADOS PELA CALCINAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS EM PVP E (B) GRÁFICOS TAUC DA FUNÇÃO MODIFICADA DE KUBELKA-MUNK <i>VERSUS</i> ENERGIA. | 92 |
| FIGURA 45 – (A) ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA UV-VIS DO SUBSTRATO FTO, DOS ELETRODOS ELETROFIADOS POR PD E C, E (B) GRÁFICOS TAUC DA FUNÇÃO MODIFICADA DE KUBELKA-MUNK <i>VERSUS</i> ENERGIA. | 94 |
| FIGURA 46 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS PARA O ELETRODO DE PLATINA EM H_2SO_4 (0,5 MOL L ⁻¹) SOB DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA. INSERTO DESTACANDO A DESSORÇÃO DE H EM FAIXA DE POTENCIAL DE -0,2 A 0,4 V. | 96 |
| FIGURA 47 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO PARA O ELETRODO DE PLATINA EM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (6,6x 10 ⁻⁴ MOL L ⁻¹) E KCL (0,1 MOL L ⁻¹) SOB VELOCIDADE DE VARREDURA DE 0,1 V S ⁻¹ | 97 |
| FIGURA 48 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS PARA SOLUÇÃO SOLUÇÃO DE $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (6,6x10 ⁻⁴ MOL L ⁻¹) EM KCL (0,1 MOL L ⁻¹) PARA OS FOTOÂNODOS, SOB VELOCIDADE DE VARREDURA DE 0,1 V S ⁻¹ | 97 |
| FIGURA 49 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE LUZ VISÍVEL PARA O SUBSTRATO FTO EM Na_2SO_4 (0,1 MOL L ⁻¹). | 99 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 50 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE LUZ VISÍVEL PARA OS FILMES ELETROFIADOS DO TIPO (A) PONTA DUPLA (PD) E (B) COAXIAL (C) EM Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)..... | 99 |
| FIGURA 51 - ESQUEMA ILUSTRATIVO PARA OS FILMES ELETROFIADOS WB-PD E WB-C3, EM SISTEMA FOTOELETROQUÍMICO, COM O DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA PARA A HETEROJUNÇÃO $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ | 101 |
| FIGURA 52 - CRONOAMPEROGRAMAS EM $0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) SOB CONDIÇÃO DE LUZ INTERMITENTE PARA OS FILMES ELETROFIADOS DO TIPO (A) PONTA DUPLA (PD) E (B) COAXIAL (C) EM Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). | 102 |
| FIGURA 53 - CRONOAMPEROGRAMAS EM $0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) SOB CONDIÇÃO DE LUZ INTERMITENTE PARA OS FILMES ELETROFIADOS DO TIPO PONTA DUPLA (WB-PD) E COAXIAL (WB-C3) EM Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). | 103 |
| FIGURA 54 - VOLTAMOGRAMAS LINEARES OBTIDOS EM UMA FAIXA DE POTENCIAL DE 0 V ATÉ $1,2 \text{ V}$ VERSUS Ag/AgCl E VELOCIDADE DE VARREDURA DE 5 mVs^{-1} SOB CONDIÇÃO DE ILUMINAÇÃO INTERMITENTE (<i>CHOPPED</i>) A CADA 5 s PARA FILMES ELETROFIADOS DO TIPO PONTA DUPLA (PD) E COAXIAL (C) EM Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)..... | 103 |
| FIGURA 55 – MODELO DO CIRCUITO EQUIVALENTE PARA AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS E GRÁFICOS DE NYQUIST PARA AS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA, EM SOLUÇÃO DE $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) E KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). | 105 |
| FIGURA 56 – MODELO DO CIRCUITO EQUIVALENTE PARA AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS E GRÁFICOS DE NYQUIST PARA AS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA SOB LUZ, EM SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). | 107 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| TABELA 1 - FOTOCATALISADORES ELETROFIADOS CONTENDO BiVO_4 | 41 |
| TABELA 2 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO E <i>DIP-COATING</i> CALCINADAS A 500 °C. | 49 |
| TABELA 3 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO UTILIZANDO AGULHAS DO TIPO PONTA DUPLA (PD) E COAXIAL (C) CALCINADAS A 500 °C. .. | 50 |
| TABELA 4 - FASES CRISTALINAS, PARÂMETROS DE REDE, VOLUME DE CELA UNITÁRIA (V_{CELA}) E TAMANHO DE CRISTALITO (D) OBTIDOS DO REFINAMENTO PELO MÉTODO RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS PÓS CALCINADOS A 500 °C POR 1 HORA. | 81 |
| TABELA 5 - FASES CRISTALINAS, PARÂMETROS DE REDE, VOLUME DE CELA UNITÁRIA (V_{CELA}) E TAMANHO DE CRISTALITO (D) OBTIDOS DO REFINAMENTO PELO MÉTODO RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS FOTOÂNODOS CALCINADOS A 500 °C POR 1 HORA. . | 84 |
| TABELA 6 - VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO (I_{PA}) OBTIDOS POR VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($6,6 \times 10^{-4}$) MOL L^{-1} EM KCl ($0,1 \text{ MOL L}^{-1}$) PARA ESTIMATIVA DO FATOR DE VARIAÇÃO DA ÁREA ELETROQUÍMICA EM RELAÇÃO AO ELETRODO DE PLATINA (FVA)..... | 98 |
| TABELA 7 - VALORES DE ELEMENTOS DE CIRCUITO EQUIVALENTE OBTIDOS PELO AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA EM SOLUÇÃO DE $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($6,6 \times 10^{-4}$) MOL L^{-1} E KCl ($0,1 \text{ MOL L}^{-1}$) PARA OS FOTOÂNODOS | 106 |
| TABELA 8 - VALORES DE ELEMENTOS DE CIRCUITO EQUIVALENTE OBTIDOS PELO AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA EM SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 ($0,1 \text{ MOL L}^{-1}$), PARA OS FOTOÂNODOS. | 107 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------|---|
| θ | Ângulo de difração de Bragg |
| A | Área de superfície do eletrodo |
| AE | Área eletroquímica |
| AG | Área geométrica |
| BC | Banda de condução |
| BV | Banda de valência |
| C | Coaxial |
| C_{Pt} | Carga elétrica da platina |
| CPE | <i>Constant phase element</i> (Elemento de fase constante) |
| k | Constante cinética aparente |
| B | Constante de absorção |
| k_b | Constante de Boltzman |
| CA | Corrente alternada |
| i_{pa} | Corrente de pico anódico |
| j | Densidade de corrente |
| DRX | Difração de Raios X |
| ΔG° | Energia Livre de Gibbs |
| e^- | Elétron |
| E | Energia |
| E_F | Energia de Fermi |
| E_g | Energia de <i>bandgap</i> |
| EIE | Espectroscopia de impedância eletroquímica |
| ERD | Espectroscopia de reflectância difusa |
| ν | Frequência da luz |
| F(R) | Função de Kubelka-Munk |
| FTO | <i>Fluorine doped tin oxide</i> (óxido de estanho dopado com flúor) |
| FVA | Fator de variação de área eletroquímica |
| χ^2 | <i>Goodness of fit</i> (qualidade de ajuste) |
| h^+ | Lacuna |
| β | Largura à meia altura |
| HOMO | <i>Highest occupied molecular orbital</i> (orbital molecular ocupado mais alto) |

| | |
|------------|--|
| HER | <i>Hydrogen evolution reaction</i> (reação de evolução de hidrogênio) |
| LARX | Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X |
| ESPEC | Laboratório de Espectroscopia |
| LMEM | Laboratório de Microscopia e Microanálise |
| LUMO | <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> (orbital molecular mais baixo desocupado) |
| OER | <i>Oxygen evolution reaction</i> (reação de evolução de oxigênio) |
| PC | <i>Particulate photocatalytic</i> (fotocatalítico particulado) |
| PEC | <i>Photoelectrochemical</i> (fotoeletroquímica) |
| PVOH | Poli(álcool vinílico) |
| PVP | Poli(vinil pirrolidona) |
| PV-PEC | <i>Photovoltaic-photoelectrochemical</i> (fotovoltaica-fotoeletroquímica) |
| POAs | Processos oxidativos avançados |
| R | Reflectância |
| R_s | Resistência de solução |
| R_{ct} | Resistência de transferência de carga |
| RHE | <i>Reversible hydrogen electrode</i> (eletrodo reversível de hidrogênio) |
| SHE | <i>Standard hydrogen electrode</i> (eletrodo padrão de hidrogênio) |
| D | Tamanho de cristalito |
| T | Temperatura |
| n | Tipo de transição eletrônica do material |
| UV | Ultravioleta |
| UEL | Universidade Estadual de Londrina |
| Vis | Visível |
| VC | Voltametria cíclica |
| VL | Voltametria linear |
| V_{cela} | Volume da célula unitária |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES | 10 |
| LISTA DE TABELAS | 14 |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | 15 |
| 1 INTRODUÇÃO, MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS..... | 16 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 2.1 MATERIAIS SEMICONDUTORES | 19 |
| 2.1.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂) | 22 |
| 2.1.2 Vanadato de Bismuto (BiVO ₄) | 23 |
| 2.1.3 Trióxido de Tungstênio (WO ₃) | 25 |
| 2.2 FUNDAMENTOS DE FOTOELETROCATÁLISE | 27 |
| 2.3 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA <i>WATER SPLITTING</i> | 29 |
| 2.4 ELETROFIAÇÃO | 35 |
| 2.5 SEMICONDUTORES ELETROFIADOS..... | 37 |
| 2.6 HETEROJUNÇÕES..... | 42 |
| 3 OBJETIVO GERAL..... | 46 |
| 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 46 |
| 4 PARTE EXPERIMENTAL | 47 |
| 4.1 HETEROJUNÇÕES DE WO ₃ /TiO ₂ , WO ₃ /BiVO ₄ E TiO ₂ /BiVO ₄ OBTIDAS POR <i>ELETROSPINNING</i> E <i>DIP-COATING</i> | 47 |
| 4.2 HETEROJUNÇÕES DE WO ₃ /BiVO ₄ OBTIDAS POR <i>ELETROSPINNING</i> COM AGULHAS DO TIPO PONTA DUPLA E COAXIAL | 49 |
| 4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DSC)..... | 51 |
| 4.3.2 Difração de raios X (DRX) | 51 |
| 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Digital..... | 52 |
| 4.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) | 53 |
| 4.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) | 53 |
| 4.3.6 Caracterizações Eletroquímicas | 54 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 58 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.1 | HETEROJUNÇÕES DE WO_3/TiO_2 E $WO_3/BiVO_4$ OBTIDAS POR <i>ELETROSPINNING</i> E <i>DIP-COATING</i> | 58 |
| 5.1.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 59 |
| 5.1.2 | Análise Termogravimétrica (TGA/DSC)..... | 63 |
| 5.1.3 | Difração de Raios X (DRX)..... | 66 |
| 5.1.4 | Caracterizações Fotoeletroquímicas | 69 |
| 5.1.5 | Conclusão Parcial I..... | 74 |
| 5.2 | HETEROJUNÇÕES DE $WO_3/BiVO_4$ OBTIDAS POR <i>ELETROSPINNING</i> COM AGULHAS DO TIPO PONTA DUPLA E COAXIAL | 75 |
| 5.2.2 | Difração de Raios X (DRX)..... | 80 |
| 5.2.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 85 |
| 5.2.4 | Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) | 88 |
| 5.2.5 | Propriedades Ópticas e Elétricas – Bandgap | 92 |
| 5.2.6 | Caracterizações Fotoeletroquímicas | 94 |
| 5.2.7 | Conclusão Parcial II..... | 108 |
| 6 | CONCLUSÃO | 110 |
| | REFERÊNCIAS | 112 |

1 INTRODUÇÃO, MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Em um mundo cada vez mais globalizado, nota-se a integração de economias com a circulação de mercadorias e capitais, bem como recursos naturais para alimentação da matriz energética. A crescente demanda mundial de energia e até mesmo conflitos geopolíticos em territórios detentores de recursos fósseis têm gerado alta de preços, impactos ambientais quanto a emissão de poluentes na atmosfera e, com isso, a necessidade de investimentos em fontes de energia limpas e renováveis (Mohsin *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2021).

A energia solar é uma dessas fontes de energia limpa, que pode inclusive viabilizar a produção do combustível hidrogênio pela reação de quebra das moléculas de água (em inglês, “*water splitting*”) utilizando metais e semicondutores como catalisadores em processo fotoeletroquímico. Assim, a geração de hidrogênio empregando uma fonte energética renovável e abundante, é considerada uma rota de produção de hidrogênio verde, com emissão zero de carbono quando comparada à geração a partir de gás natural, carvão e biomassa (Dong *et al.*, 2022; Kakoulaki *et al.*, 2021).

Apesar de a produção de hidrogênio verde representar uma abordagem mais sustentável, os custos associados aos materiais utilizados nos sistemas, como a platina, continuam sendo elevados. Portanto é crucial estudar e otimizar eletrodos eficientes produzidos com diferentes materiais, como os semicondutores, a fim de tornar esses sistemas mais econômicos e acessíveis (Germescheidt *et al.*, 2021).

Dentre os inúmeros materiais semicondutores estudados, o dióxido de titânio (TiO_2) (Souza *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020; Yu *et al.*, 2021), o vanadato de bismuto (BiVO_4) (Dinesh *et al.*, 2022; Meng *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2023) e o trióxido de tungstênio (WO_3) (Hromádka *et al.*, 2021; Yao *et al.*, 2021) destacam-se pela atividade fotocatalítica, estabilidade química em diferentes sistemas fotoeletrocatalíticos, eficiência de absorção de luz e possibilidade de obtenção por diferentes rotas de síntese. Entretanto, esses semicondutores empregados individualmente como fotocatalisadores ainda estão longe de atender a quesitos como elevada atividade catalítica, principalmente sob radiação visível, estabilidade química e elétrica, durabilidade e baixo custo em relação a outros materiais semicondutores (Li *et al.*, 2018).

As maiores eficiências de conversão de energia solar em hidrogênio (sob radiação no visível) empregando materiais nanoparticulados foram estimadas em torno de 3% (Moss *et al.*, 2021; Wang, Q. *et al.*, 2016), enquanto a estimativa desta conversão para se tornar fonte de energia competitiva no cenário mundial frente aos processos industriais é de no mínimo 10% (Chen *et al.*, 2018; Desai e Bhosale, 2021). Sendo assim, realizar o processo de *water splitting* utilizando fotocatalisadores capazes de absorver luz em toda a faixa espectral, principalmente do visível, ainda um grande desafio a ser superado para a conversão de energia solar em energia química (Chen *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2023).

A eficiência quântica dos fotocatalisadores (separação de portadores de cargas foto geradas), também é uma questão extremamente relevante (Wang, Huang e Wang, 2019; Zhang *et al.*, 2021). Atualmente, após a formação dos portadores de carga, têm sido estudadas estratégias para aumentar o tempo de vida destas espécies e, conseqüentemente, a eficiência fotocatalítica. Por exemplo, o uso de co-catalisadores (Li *et al.*, 2022; Pratomo, Purnama e Mulyana, 2020; Singh, Karmakar e Basu, 2021), junções p-n (Oh *et al.*, 2019), heterojunções (Cheng *et al.*, 2017; Grigioni *et al.*, 2021; Medina *et al.*, 2018; Shen *et al.*, 2017; Xu *et al.*, 2018; Yin, Zhu e Zhang, 2017), junções de fase e separação de carga espacial entre diferentes facetas têm sido amplamente utilizadas e bem-sucedidas, aumentando a eficiência quântica dos sistemas fotocatalíticos (Cheng, Feng e Pan, 2015; Wang, W. *et al.*, 2016). Entretanto, de acordo com Hamdani e Bhaskarwar (Hamdani e Bhaskarwar, 2021), ainda há muitas questões científicas desafiadoras que precisam ser urgentemente abordadas na pesquisa envolvendo fotocatalisadores, especialmente no processo de *water splitting* (decomposição da água).

A técnica de Eletrofiação (*Electrospinning*) (Subianto, Cornu e Cavaliere, 2016) para a obtenção de materiais homo/heteroestruturados depositados na forma de fibras, mostra-se uma metodologia de síntese relativamente simples e acessível. Esta técnica surge como uma alternativa versátil para sínteses desses materiais fotocatalisadores, com a possibilidade de se obter fibras submicrométricas a partir de soluções poliméricas com propriedades aprimoradas e ajustáveis, com alta eficiência em fotoeletrocatalise na produção de hidrogênio. Além disso, a expansão relativamente fácil desse processo possibilita a produção em larga escala desses materiais e introdução no mercado tecnológico (Opoku *et al.*, 2017; Subianto, Cornu e Cavaliere, 2016).

É amplamente reconhecido no meio científico que as pesquisas fundamentais desempenham um papel crucial no aprofundamento da compreensão dos mecanismos de reação, ao mesmo tempo em que oferecem diretrizes valiosas para a criação de sistemas de conversão de energia solar em energia química altamente eficientes. A contínua e abrangente investigação na área desses materiais está estrategicamente direcionada para abrir caminho em direção a um futuro em que sistemas fotocatalíticos possam surgir com características não apenas altamente eficientes, mas também robustas e vantajosas sob o ponto de vista econômico.

Diante deste cenário científico e perspectivas futuras, o objetivo deste estudo é utilizar a metodologia da eletrofição para produzir fotoânodos compostos por fibras de materiais fotocatalisadores altamente eficazes em todo o espectro visível. Além disso, pretende-se aprofundar a compreensão dos elementos cruciais envolvidos nesse processo como, por exemplo: (i) o efeito fotocatalítico apresentado por fibras eletrofiadas de WO_3 , TiO_2 e BiVO_4 , (ii) a eficiência quântica formando heterojunções a partir desses fotocatalisadores em diferentes configurações morfológicas proporcionadas pela técnica de eletrofição.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS SEMICONDUTORES

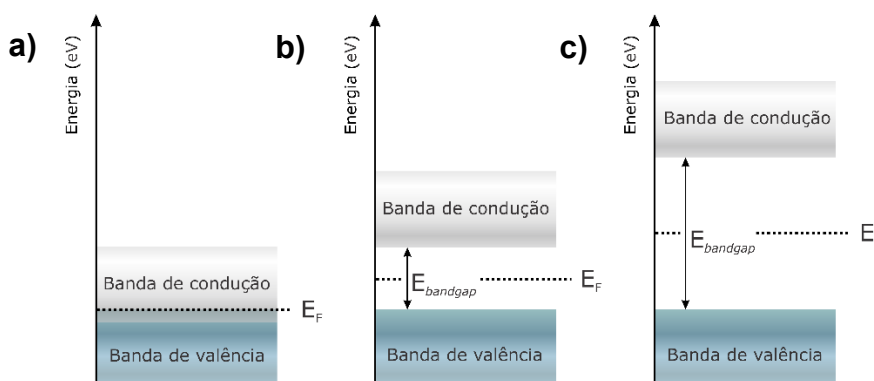
Os materiais semicondutores possuem características elétricas que estão localizadas entre as dos condutores e isolantes. Isso ocorre devido à distribuição de níveis de energia permitidos para os elétrons em sua estrutura. As características elétricas únicas desses materiais são essenciais para entender seu funcionamento em dispositivos eletrônicos e como suas propriedades podem ser ajustadas para aplicações específicas, como fotocatalisadores (Opoku *et al.*, 2017; Phillips, 1973).

Em uma estrutura sólida, os átomos existentes apresentam orbitais adjacentes que se sobrepõem para a formação de ligações. À medida que os átomos se aproximam para a formação do sólido, mais orbitais moleculares são gerados, dando origem a um conjunto de orbitais não degenerados que constituem bandas de energia de estados permitidos. Entre essas bandas de energia pode existir uma região na qual não há estados permitidos, que é formada devido à diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes, região denominada banda proibida ou *bandgap* (E_g) (Wolkenstein, 1960). Nesta região energeticamente proibida, localiza-se o nível de Fermi (E_F), que é definido como o potencial eletroquímico entre as duas bandas, ou seja, é o limite entre os níveis de energia ocupados e os níveis de energia desocupados dos elétrons em um material (Phillips, 1973). A banda localizada abaixo do nível de Fermi é denominada de banda de valência (BV), que está associada ao orbital molecular *HOMO* (do inglês: *highest occupied molecular orbital*), ou seja, banda de mais alta energia ocupada. Enquanto a banda localizada acima do nível de Fermi é denominada de banda de condução (BC), que está associada ao orbital molecular *LUMO* (do inglês: *lowest unoccupied molecular orbital*), banda de mais baixa energia desocupada (Phillips, 1973; Zhang *et al.*, 2018).

A disposição dessas bandas estabelece uma distinção entre as estruturas eletrônicas de metais, semicondutores e isolantes. Em metais, observa-se a sobreposição entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), permitindo que os elétrons provenientes da BV alcancem a BC como estados termicamente acessíveis. Conseqüentemente, a BC possui uma ocupação parcial, enquanto a BV não está completamente preenchida. Sob a influência de um campo elétrico, ocorre o transporte de carga através do material. Para ser classificado como material

semicondutor, o *bandgap* deve ser inferior a 4 eV (Baccaro e Gutz, 2018). O E_F nesses materiais se encontra entre a BV e BC, assim, alguns níveis inferiores da BC são termicamente acessíveis para o e^- que está no topo da BV à temperatura ambiente, de modo que, com uma excitação eletrônica, transformam-se em portadores de carga: e^- na BC e h^+ na BV. Em materiais isolantes, o E_F encontra-se no meio de um *bandgap* extenso, assim os e^- ficam isolados na BV mesmo sob um campo elétrico (Wolkenstein, 1960). A Figura 1 apresenta os modelos de bandas para metais, semicondutores e isolantes.

Figura 1 - Esquema de bandas para (a) metais, (b) semicondutores e (c) isolantes.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Além disso, a posição do nível de Fermi exerce influência na concentração dos portadores de carga (e^-/h^+) e diferencia os semicondutores nos tipos *n* e *p*. Um semicondutor do tipo *n* possui o E_F próximo à BC, e para um semicondutor do tipo *p*, o E_F está próximo à BV (Wolkenstein, 1960).

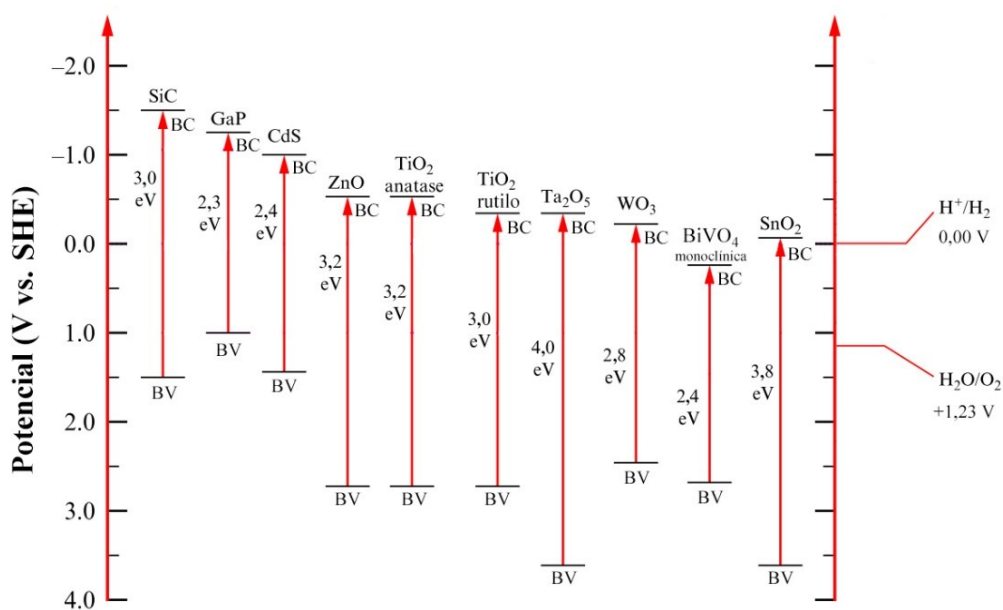
Em sistemas fotoeletroquímicos, o tipo de semicondutor (*n* ou *p*) caracteriza o tipo de processo que irá existir na interface semicondutor e solução. Em semicondutores do tipo *n* (Wang, Huang e Wang, 2019), os h^+ fotogerados migram para a superfície do material para oxidar qualquer espécie que possua o orbital *HOMO* com energia superior à sua energia da BV. Em semicondutores do tipo *p*, os e^- fotogerados migram para a superfície para reduzir espécies que possuam o orbital *LUMO* abaixo da energia da BC (Wolkenstein, 1960).

Desde a primeira demonstração de decomposição da água utilizando um eletrodo com semicondutor TiO_2 (FUJISHIMA e HONDA, 1972), um número crescente de materiais semicondutores tem sido estudado e aplicado em processos fotoeletrocatalíticos. Em sistemas fotoeletroquímicos por exemplo, são utilizados

como fotoânodos ou fotocátodos, dependendo da estabilidade química e das suas propriedades elétricas, texturais e ópticas (Kalanoor, Seo e Kalanur, 2018; Kaneko, Minegishi e Domen, 2018).

Semicondutores utilizados como fotocatalisadores incluem principalmente óxidos metálicos, compostos metálicos nobres, sulfetos e polímeros (Ahmad *et al.*, 2015; Eftekhari, Babu e Ramakrishna, 2017). Dentre esses, os óxidos de metais de transição estão entre os mais promissores para aplicações envolvendo fotoeletrocatalise pois apresentam importantes vantagens incluindo viabilidade de produção, fácil preparação e manipulação, estabilidade em meio corrosivo, além de ser favorável à formação de diferentes nanoestruturas. Alguns exemplos são TiO₂ (Park *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2016), ZnO (Batista-grau *et al.*, 2021; Qi *et al.*, 2017; Zhu, J. *et al.*, 2018), WO₃ (Song *et al.*, 2018; Yao *et al.*, 2021), o óxido binário BiVO₄ (Dinesh *et al.*, 2022; Kiama e Ponchio, 2020; Yang *et al.*, 2023), além de outros semicondutores cerâmicos, como CdS (Cho *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2018). A Figura 2 apresenta a posição das bandas de valência e de condução de alguns materiais semicondutores, com os seus respectivos valores de *bandgap* em relação ao potencial padrão do eletrodo de hidrogênio.

Figura 2 – Representação da banda de valência, banda de condução e *bandgap* de alguns semicondutores em relação ao potencial (V vs. SHE).



Fonte: Adaptada de (Spadaro, Arena e Palella, 2018; Wei, Liu e Wang, 2022).

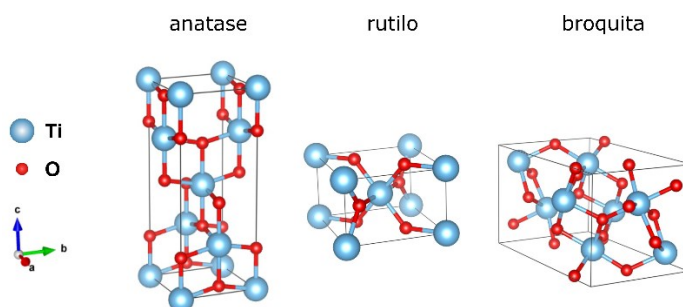
Apesar das vantagens do uso de semicondutores para o processo de fotodegradação e de decomposição da água, cada um destes apresenta características que trazem desvantagens, sendo a principal, a limitação na absorção da luz visível devido ao elevado valor da energia de *bandgap* (Zhu, J. *et al.*, 2018). Além disso, certos semicondutores exibem elevadas taxas de recombinação entre pares elétron-lacuna e/ou podem não demonstrar estabilidade química em ambientes oxidativos (Park *et al.*, 2021; Zhu, J. *et al.*, 2018).

Para ocorrer a oxidação da água de maneira eficiente em um fotoânodo, é fundamental que a BV do material esteja situada a um potencial positivo em relação ao potencial de oxidação do par redox da água ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$) que, sob condições padrão (pH 7,0), esse potencial é cerca de +1,23 V vs. NHE. Portanto, o fotoânodo deve ter uma banda de valência com potencial superior a +1,23 V em relação ao NHE para permitir que os elétrons excitados tenham energia suficiente para realizar a oxidação da água (Chen *et al.*, 2018; Haider *et al.*, 2020).

2.1.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O uso extensivo do dióxido de titânio (TiO_2), um semicondutor do tipo *n*, como fotocatalisador justifica-se devido a sua estabilidade química em diferentes valores de pH, disponibilidade comercial, não-toxicidade e fotoatividade (Min *et al.*, 2019; Xiong e Hu, 2017). Este óxido possui naturalmente três principais fases cristalinas, denominadas anatase, rutilo e broquita, representadas na Figura 3 com *bandgap* de 3,2 eV, 3,0 eV e 3,4 eV, respectivamente (Dubey, 2018; Freyria *et al.*, 2020), sendo assim, o TiO_2 é fotoativado efetivamente apenas por luz ultravioleta (UV) ($\lambda < 380$ nm) (Jallouli *et al.*, 2017).

Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO_2 , anatase, rutilo e broquita.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A fase anatase sofre transição para a fase rutilo de maneira irreversível quando submetido a temperaturas acima de 400 °C. Esta transição de fase pode ser influenciada por impurezas, tratamento térmico, tamanho e forma das partículas, área superficial e tempo de calcinação (Dubey, 2018).

As fases anatase e rutilo apresentam sistema cristalino tetragonal, sendo a fase anatase pertencente ao grupo espacial $I4_1/amd$, com parâmetros de rede $a = b = 3,7842 \text{ \AA}$ e $c = 9,5146 \text{ \AA}$ (PDF: 01-071-1166), a fase rutilo pertencente ao grupo espacial $P4_2/mnm$ com parâmetros de rede $a = b = 4,5941$ e $c = 2,9589$ (PDF: 01-076-0650), enquanto a fase broquita é caracterizada pela estrutura cristalina ortorrômbica, grupo espacial igual a $Pbca$, com parâmetros de rede $a = 9,175 \text{ \AA}$ $b = 5,459 \text{ \AA}$ e $c = 5,149 \text{ \AA}$. (PDF: 01-076-1935).

A estruturas cristalinas possuem íons Ti^{4+} coordenados com seis íons O^{2-} , formando octaedros do tipo TiO_6 . As fases anatase e rutilo diferem, além da distância de ligação Ti-Ti e Ti-O, quanto à deformação dos octaedros, resultando em quatro *clusters* de TiO_6 na fase anatase e dois *clusters* na fase rutilo, tornando-a mais compacta quando comparada à fase anatase (Manzoli *et al.*, 2022).

A atividade fotocatalítica do TiO_2 depende da estrutura de fases, tamanho de cristalito, área específica e estrutura dos poros. A fase anatase apresenta comumente uma melhor atividade fotocatalítica quando comparada a fase rutilo, devido a maior mobilidade dos portadores de carga foto gerados, maior capacidade de adsorção superficial dos grupos hidroxilas, e ter uma taxa de recombinação do par elétron-lacuna inferior à da fase rutilo (Carp, Huisman e Reller, 2004; Hanaor e Sorrell, 2011).

2.1.2 Vanadato de Bismuto ($BiVO_4$)

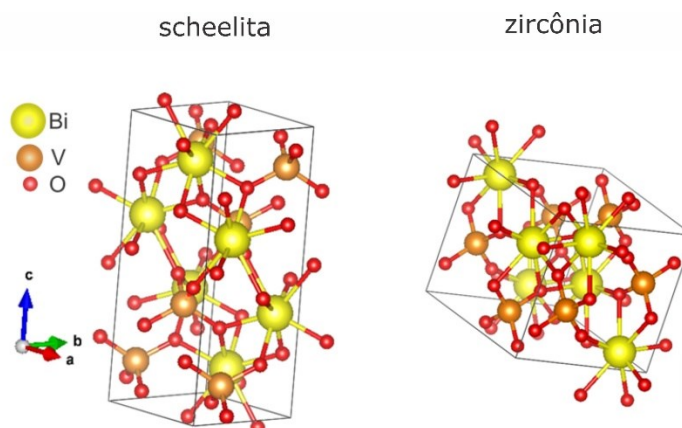
Em 1972, Fujishima e Honda (FUJISHIMA e HONDA, 1972) desempenharam um papel pioneiro na investigação do semicondutor TiO_2 no contexto da fotoeletrocatalise, inaugurando um campo de pesquisa altamente promissor voltado para a criação de materiais destinados à produção de energia sustentável a partir da energia solar, bem como para a degradação fotoeletrocatalítica de poluentes orgânicos. Entretanto, o alto valor de *bandgap* (3,2 eV) (Saraf *et al.*, 2017) reduz drasticamente sua eficiência fotocatalítica devido a absorção de luz ocorrer em comprimentos de ondas na região do ultravioleta (UV), região que corresponde apenas a 4% de toda a radiação do espectro solar.

Em 1998, Kudo *et al.* (1998) realizaram um experimento que consistia na incidência de luz na região do visível (Vis) sobre o vanadato de bismuto (BiVO_4) na presença de íons prata em solução aquosa e observaram a liberação de gás oxigênio. Essa reação claramente revelou a conexão da excitação dentro da faixa visível do material semiconductor, diretamente associada ao seu valor de *bandgap* (entre 2,4 eV e 2,9 eV), permitindo a absorção de luz nessa faixa de comprimento de onda. Desde então, a atividade fotocatalítica desse óxido tem sido extensivamente investigada (Dinesh *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016; Ma e Wei, 2020; Nalbandian *et al.*, 2015; Pratomo, Purnama e Mulyana, 2020).

O BiVO_4 é encontrado na natureza em três diferentes polimorfos: *clinobisvanite* monoclinica, *dreyerite* tetragonal e *pucherite* ortorrômbica (Leduc *et al.*, 2017; Wang, Huang e Wang, 2019). O mineral *clinobisvanite* possui uma estrutura monoclinica do tipo *scheelita*, com parâmetros de rede $a = 5,1956 \text{ \AA}$, $b = 5,0935 \text{ \AA}$ e $c = 11,7045 \text{ \AA}$, e pertence ao grupo espacial I2/a (PDF: 01-083-1699). A *dreyerite* tem uma estrutura tetragonal do tipo zircônia, com parâmetros de rede $a = b = 7,2999 \text{ \AA}$ e $c = 6,4573 \text{ \AA}$, e pertence ao grupo espacial I41/amd (PDF: 00-014-0133). Enquanto a *pucherite* exibe uma estrutura ortorrômbica, com parâmetros de rede $a = 5,3282 \text{ \AA}$, $b = 5,0522 \text{ \AA}$ e $c = 12,0003 \text{ \AA}$, e pertence ao grupo espacial Pnca. As características fotoeletrocatalíticas do BiVO_4 estão relacionadas com suas estruturas cristalinas, sendo possível obtê-lo na forma *scheelita* (monoclinica ou tetragonal) ou zircônia (tetragonal), representadas na Figura 4.

Tanto na fase tetragonal (zircônia) quanto na fase monoclinica (*scheelita*), cada átomo de Bi é cercado por oito átomos de O provenientes de oito unidades de VO_4 , formando um dodecaedro, e cada átomo de V é coordenado por quatro átomos de O, formando um tetraedro. No entanto, os ângulos das ligações entre os átomos de V e Bi são mais distorcidos na estrutura *scheelita* em comparação com a estrutura zircônia (Wang, Huang e Wang, 2019). Tais distinções acarretam uma diferença significativa nos valores de *bandgap*, favorecendo a atividade fotocatalítica da fase monoclinica do tipo *scheelita*, de menor *bandgap* (2,4 eV) (Kudo, Omori e Kato, 1999; Packiaraj *et al.*, 2018).

Figura 4 - Estruturas cristalinas de BiVO₄, scheelita e zircônia.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Apesar das vantagens do BiVO₄ como fotocatalisador sob radiação visível, este não demonstra boa eficiência quando utilizado em sistemas fotoeletroquímicos (PEC, do inglês: *photoelectrochemical*) como fotocátodo para geração de H₂, pois sua banda de condução não está em um nível de energia suficientemente baixo (potencial negativo) para permitir que a semi-reação de redução H⁺/H₂ ocorra de forma eficaz quando exposto à luz (Wang, Huang e Wang, 2019), e seu estreito valor de *bandgap* gera uma indesejada recombinação rápida dos portadores de carga, diminuindo a cinética de oxidação da água (H₂O/O₂), quando utilizado como fotoânodo (Pratomo, Purnama e Mulyana, 2020).

Para aprimorar o desempenho do BiVO₄, diversas estratégias têm sido empregadas visando controlar sua morfologia, promovendo um aumento na área específica das facetas do tipo (010) o que resulta em uma efetiva separação de cargas e menor recombinação (Kim *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2014; Meng *et al.*, 2021). Outros estudos ainda abordam dopagem ou incorporação de outros semicondutores em junções como WO₃ e Ag₂S (Orimolade e Arotiba, 2020; Xu *et al.*, 2018), ou adição de co-catalisadores como CoFe-NH₃, derivado do corante azul da prússia (PIRES *et al.*, 2020) e estruturas lamelares, como NiFeCr (Singh, Karmakar e Basu, 2021).

2.1.3 Trióxido de Tungstênio (WO₃)

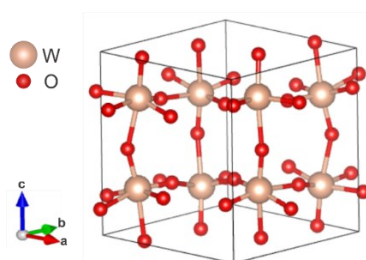
Principal componente de dispositivos eletrocromáticos, o trióxido de tungstênio (WO₃) é destaque em aplicações tecnológicas, como janelas inteligentes, que variam

a cor reversivelmente frente a uma diferença de potencial ou corrente elétrica aplicada (Mouratis *et al.*, 2022), como sensor de gás (Morais *et al.*, 2021) devido à sua capacidade de adsorção, e fotocatalisador (Xu *et al.*, 2019). Além dessas aplicações, este semicondutor do tipo *n* tem sido empregado no processo de *water splitting* devido às suas propriedades de transporte de carga, excelente condutividade elétrica, abundância na terra a partir dos minerais *wolframita* e *scheelita*, viabilidade de produção, alta estabilidade química em valores moderados de pH e não é tóxico quando aplicado em dispositivos fotoeletroquímicos (Choi *et al.*, 2018; Mouratis *et al.*, 2022; Xu *et al.*, 2019).

O WO_3 pode existir em diferentes estruturas cristalinas, cada uma com diferentes arranjos de átomos de tungstênio e oxigênio, organizados em octaedros de WO_6 . As principais formas cristalinas são: hexagonal (h-WO_3) e monoclinica (m-WO_3), sendo que a sua forma hexagonal (h-WO_3) sofre uma transição de fase para m-WO_3 durante o processo de calcinação. Ambas as fases são geralmente utilizadas como fotocatalisadores em processos fotocatalíticos (Kang *et al.*, 2020).

A fase mais estável em temperatura ambiente é a m-WO_3 , apresentada na Figura 5, com um *bandgap* de aproximadamente 2,8 eV, que corresponde à diferença entre os níveis de energia da banda de valência, formada pelos orbitais preenchidos 2p do O e a banda de condução, formada pelos orbitais vazios 5d do W (Kang *et al.*, 2020). Esta fase apresenta parâmetros de rede $a = 7,3060 \text{ \AA}$, $b = 7,5400 \text{ \AA}$ e $c = 7,6920 \text{ \AA}$ e grupo espacial $P21/n$ (PDF: 01-072-0677).

Figura 5 – Estrutura cristalina monoclinica do WO_3 .



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Assim como em outros semicondutores de óxidos metálicos, a atividade fotocatalítica do WO_3 é limitada devido à rápida recombinação de portadores de carga foto-gerados (Samuel *et al.*, 2022). Em função disso, vários métodos são adotados para minimizar essa limitação e aumentar a eficiência quântica, como engenharia

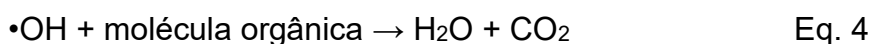
morfológica para desempenho aprimorado de nanoestruturas (Song *et al.*, 2018), dopagem (Yang *et al.*, 2015), e formação de heterojunções (Grigioni *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2018; Yin, Zhu e Zhang, 2017).

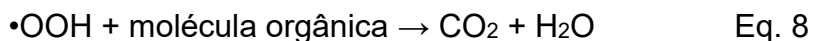
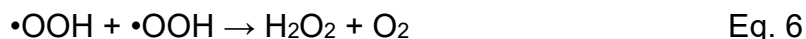
2.2 FUNDAMENTOS DE FOTOELETROCATÁLISE

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se baseiam na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes capazes de reagir com diversas classes de compostos, resultando na degradação destes em espécies menos impactantes para o meio ambiente. Além disso, podem catalisar a produção de O_2 na semi-reação de oxidação, enquanto o H_2 é gerado por meio da semi-reação de redução no processo de eletrólise da água (Opoku *et al.*, 2017). Os POA podem ser categorizados em sistemas homogêneos e heterogêneos.

Nos sistemas homogêneos, tanto os reagentes quanto o catalisador estão na mesma fase ou estado de agregação, e para sistemas heterogêneos, pelo menos um dos reagentes ou o catalisador está em uma fase diferente dos outros, ou seja, os reagentes e o catalisador estão em estados diferentes de agregação. Nesse processo heterogêneo destacam-se os materiais semicondutores como eficientes fotocatalisadores para a geração de radicais livres (Miklos *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2022).

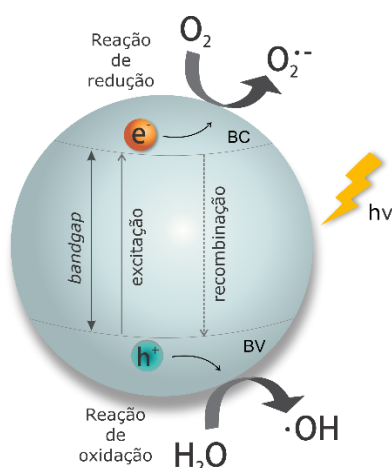
O semicondutor empregado na fotocatalise heterogênea é fotoativado por luz solar ou artificial (ultravioleta e/ou visível), quando é fornecida energia ($E=h\nu$) igual ou superior ao seu respectivo valor de energia de *bandgap*. Uma vez gerados, tanto e^- quanto h^+ podem se recombinar liberando energia (Equação 1) ou permearem pelo sólido até a interface partícula/solução (ou gás) e reagirem, por meio de reações redox, com receptores e doares de elétrons que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor, como representado nas Equações 1-8. Este mecanismo é amplamente utilizado na literatura para explicar as reações de fotodegradação de moléculas orgânicas (Ma *et al.*, 2021; Medina *et al.*, 2018; Miklos *et al.*, 2018).





As lacunas (h^+) na BV podem oxidar as moléculas de H_2O (Equação 2) que estão na superfície do semiconductor para produzirem radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) ($E^0(\text{OH}^{\cdot-}_{\text{aq}}/\text{OH}^{\cdot}_{\text{aq}}) = 1.9\text{V vs. RHE}$) e ($E^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}/\text{OH}^{\cdot}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}}) = 2,73\text{ V vs. RHE}$). Os elétrons (e^-) na BC podem ser capturados rapidamente pelo oxigênio molecular dissolvido em solução e adsorvido na partícula do sólido, esse oxigênio é então reduzido, formando o radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (Equação 3). Os radicais $\cdot\text{OH}$ podem oxidar espécies orgânicas produzindo CO_2 e H_2O (Equação 4) que pode reagir com o poluente (Equação 7) ou com H^+ (Equação 5), formando o radical hidroperóxil ($\cdot\text{OOH}$), que pode sofrer redução eletroquímica e produzir H_2O_2 como produto da reação (Equação 6) ou ser um dos responsáveis pela possível mineralização do poluente a CO_2 e H_2O (Equação 8) (Ma *et al.*, 2021). A Figura 6 apresenta o esquema de um semiconductor fotoativado e as principais espécies formadas durante o processo de fotocatalise heterogênea.

Figura 6 - Esquema representativo de um semiconductor ao ser fotoativado.



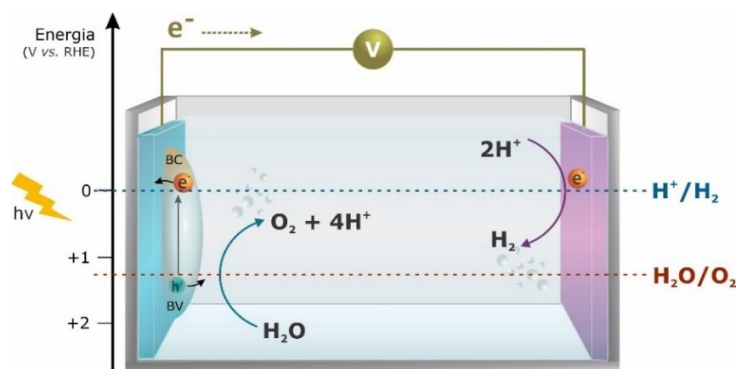
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A fotocatalise heterogênea não é empregada apenas na degradação de poluentes, mas também, é utilizada na produção de H_2 a partir da reação de decomposição da água, e em reações para redução de CO_2 (Faria *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2018; Saraf *et al.*, 2017; Xie *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2017).

Em processos fotoeletroquímicos para reação de decomposição da água, por exemplo, os materiais semicondutores são usados como fotoeletrodos (fotoânodo ou fotocátodo) de modo que a geração de H_2 e O_2 ocorra em diferentes eletrodos, como mostra a Figura 7.

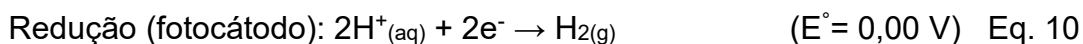
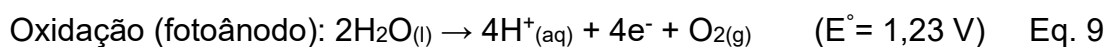
Nesse sistema eletroquímico conectado a uma fonte de tensão externa, como um potenciostato, os elétrons fotoexcitados no fotoeletrodo do tipo n são transferidos para o eletrodo auxiliar, que comumente é constituído de platina, por meio do circuito externo, ocasionando a redução da água a H_2 enquanto as lacunas foto geradas na superfície do eletrodo promovem a oxidação da água, gerando O_2 (Park *et al.*, 2019).

Figura 7 - Decomposição fotoeletroquímica da água utilizando eletrodo com semicondutor do tipo n .



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As duas semi-reações separadas que descrevem o processo de decomposição da água são mostradas pelas Equações 9 e 10.



Para ambos os processos, o desempenho e aumento da eficiência dos materiais fotocatalisadores são objeto de estudos em diferentes centros de pesquisa em todo o mundo.

2.3 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA WATER SPLITTING

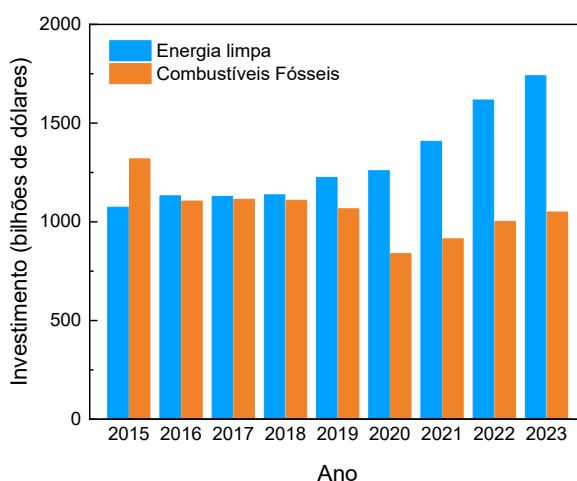
Com o progressivo aumento da população e crise energética proveniente de conflitos geopolíticos, surge uma demanda de energia em constante expansão,

apresentando desafios cada vez mais complexos para o seu suprimento. Em 2021, o consumo energético mundial foi de aproximadamente 595 EJ (exajoule), e diante da taxa de crescimento anual, a perspectiva é de que supere o patamar de 650 EJ em 2031 (BP, 2022).

Os combustíveis fósseis ainda são as principais fontes energéticas no mundo, sendo o petróleo, carvão mineral e gás natural os mais consumidos (Abdalla *et al.*, 2018). A exploração e consumo exacerbado destas fontes acarretam o efeito estufa devido aos elevados índices de emissão de gases poluentes, como o dióxido de carbono (CO₂), para a atmosfera. Sendo assim, a substituição dos atuais combustíveis fósseis ricos em carbono por fontes de energia renováveis e ecológicas, mostra-se uma solução fundamental para o desenvolvimento sustentável (Zhiznin, Vassilev e Gusev, 2019).

Essa tendência reflete os investimentos no setor, mostrando um aumento significativo no investimento em “energia limpa” nos últimos três anos em comparação com os investimentos em combustíveis fósseis, conforme revelado pela Agência Internacional de Energia (em inglês, *International Energy Agency, IEA*) e apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Investimento global em energia limpa e em combustíveis fósseis, de 2015 a maio/2023.



Fonte: IEA, *Global energy investment in clean energy and in fossil fuels, 2015-2023*, IEA, Paris. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-energy-investment-in-clean-energy-and-in-fossil-fuels-2015-2023>>. Acesso em: 14 de agosto de 2023.

Dentre essas fontes alternativas de energia, a energia solar apresenta-se como potencial solução para a sustentabilidade energética, uma vez que a energia resultante é limpa, renovável e gera impacto ambiental mínimo (Kim *et al.*, 2019). Uma

das formas mais atrativas de converter energia solar é na forma de combustíveis químicos, como gás hidrogênio (H_2). O combustível H_2 possibilita a alimentação de veículos e aquecimento domésticos, uma vez que o hidrogênio pode ser convertido em energia elétrica e/ou térmica, de maneira mais limpa (Bak *et al.*, 2002; Li, 2017). Sendo uma opção de longo prazo para reduzir as emissões de CO_2 vindas da queima de combustíveis fósseis e processos industriais (Kim *et al.*, 2019; Shimura e Yoshida, 2011).

Embora o uso de hidrogênio como combustível para veículos seja uma aplicação importante, representa apenas 5,68% do consumo global dessa fonte, enquanto 42,62% de todo o hidrogênio produzido mundialmente é utilizado na produção de amônia. É fundamental destacar que a amônia desempenha um papel crucial na fabricação de fertilizantes e na melhoria do desempenho agrícola, exercendo um impacto significativo na produção global de alimentos (Germescheidt *et al.*, 2021; Zuben, Von *et al.*, 2022).

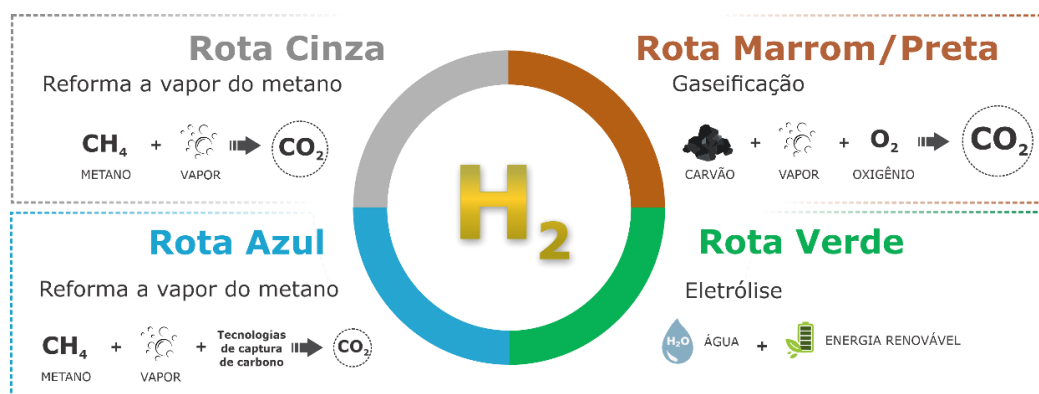
A produção industrial de H_2 em larga escala é realizada principalmente pela reforma de combustíveis fósseis, que emitem grande quantidade de CO_2 ou por meio da eletrólise da água, que requer um grande fornecimento de energia devido ao elevado sobrepotencial de oxidação (Kim *et al.*, 2019). Assim, busca-se o desenvolvimento de um sistema capaz de produzir H_2 sustentável, com alta eficiência e neutro em carbono a um custo relativamente menor (Acar e Dincer, 2019; Baykara, 2018). O hidrogênio gerado desta forma pode ser classificado atualmente como “hidrogênio verde”. (Arcos e Santos, 2023; Zhang e Yang, 2022).

De acordo com Zhang e Yang, o H_2 pode ser classificado em cores de acordo com a emissão de CO_2 nos processos de obtenção (Zhang e Yang, 2022), no qual este processo depende do aporte energético, do tipo de matéria-prima e do processo industrial (Acar e Dincer, 2020). Um dos principais modelos proposto para a classificação H_2 é baseado em quatro cores de rotas de produção, de acordo com a emissão de CO_2 . A rota marrom é viabilizada pela queima do carvão, consumindo oxigênio e vapor, o que produz elevada quantidade de CO_2 . Durante a rota cinza, o H_2 é gerado por meio de reforma a vapor do metano (CH_4) e, apesar do aproveitamento do gás, emite CO_2 ao final do processo, sendo considerado um hidrogênio “sujo”. O processo de produção do H_2 pela rota azul difere do processo da rota cinza pelo fato do carbono produzido ser capturado e armazenado, diminuindo as emissões de CO_2 para o ambiente. Por fim, têm-se o hidrogênio verde, que é

considerado um hidrogênio renovável devido ao uso da água como fonte de H₂ e energia renovável no processo eletrolítico, conhecido como reação de decomposição da água (*water splitting*), que se enquadra com a abordagem de emissão zero de carbono (Zhang e Yang, 2022). A Figura 9 apresenta um esquema comparativo desses três processos.

A produção de H₂ verde por *water splitting* utilizando irradiação de luz solar pode ser viabilizada por meio da fotocatalise ou fotoeletrocatalise, processos que se baseiam na captação da luz solar por um material semiconductor, sem a emissão de gases poluentes ao meio ambiente durante a geração de H₂ (Lang *et al.*, 2020; Zhao e Chen, 2017).

Figura 9 – Classificação da produção de hidrogênio de acordo com a emissão de carbono.

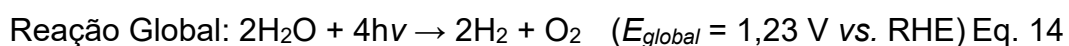
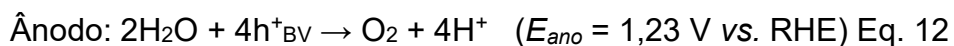


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O estudo inovador conduzido por Fujishima e Honda (FUJISHIMA e HONDA, 1972), no qual empregaram TiO₂ na fase rutilo como fotoânodo, combinado com um cátodo de platina, incentivou pesquisas voltadas à otimização de diversos materiais, visando à aplicação fotoeletroquímica na divisão da água (*water splitting*).

O mecanismo de reação para a decomposição da água em meio ácido utilizando fotoeletrodos (Equações 11-14) envolvem a transferência de quatro elétrons e quatro prótons. Inicialmente o ânodo, formado por um semiconductor (fotocatalisador), é fotoexcitado gerando os portadores de carga e⁻ e h⁺ (Equação 11). Simultaneamente, ocorre a oxidação da água (OER, do inglês: *oxygen evolution reaction*) a partir do h⁺ (Equação 12), gerando O₂, e a redução do próton (HER, do inglês: *hydrogen evolution reaction*) no cátodo a partir do e⁻ fotogerado (Equação 13), formando H₂. A reação global do processo de *water splitting* está descrita na Equação 14, sendo uma reação com Energia de Gibbs (ΔG°) de +237 kJ mol⁻¹, ou seja, uma

reação que não ocorre espontaneamente à temperatura ambiente por ser termodinamicamente desfavorável (Kim *et al.*, 2019).



Por meio deste processo, a grande limitação para a produção de hidrogênio está na reação anódica, na qual ocorre a evolução do oxigênio (oxidação da água), que é a etapa mais intensiva em energia e cineticamente lenta em todo o processo de *water splitting* (Shen *et al.*, 2018).

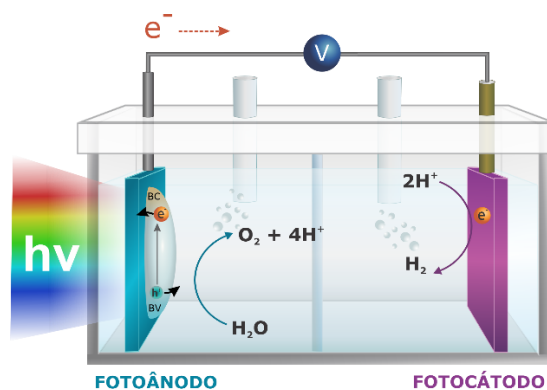
Além disso, a seleção do material semicondutor a ser empregado nos processos de divisão da água requer uma atenção criteriosa, pois, para que a reação ocorra deve-se fornecer um potencial maior do que 1,23 V, além do que, o nível da BC do semicondutor deverá ser mais negativo do que o potencial redox de H^+/H_2 (0 V vs. RHE), enquanto o nível da BV deverá ser mais positivo que o potencial redox de $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (1,23 V vs. NHE) (Yang *et al.*, 2023).

Os principais dispositivos desenvolvidos para *water splitting* são divididos em: sistemas com fotocatalisadores particulados (PC, do inglês: *particulate photocatalytic*), fotoeletroquímicos (PEC, do inglês: *photoelectrochemical*) e fotovoltaicos (PV, do inglês: *photovoltaic*), destacando-se a geração de hidrogênio via processos fotoeletroquímicos (PEC). Nesse sistema, não há necessidade de separação de gás, pois a produção de H_2 e O_2 ocorre em diferentes eletrodos inseridos em lados opostos da célula eletroquímica, com uma membrana semipermeável dividindo seus compartimentos (Chen *et al.*, 2018; Kim *et al.*, 2019).

Os fotoeletrodos contendo materiais semicondutores em dispositivo PEC podem atuar como cátodo ou ânodo. No caso de aplicação como fotoânodo, quando exposto à luz solar, ocorre excitação de elétrons que percorrem o sistema externo até atingirem o cátodo, deixando lacunas positivas para trás. Essas lacunas oxidam a água para produzir gás oxigênio, enquanto no cátodo os elétrons promovem a redução de H^+ produzindo gás hidrogênio (Hamdani e Bhaskarwar, 2021). A Figura 10 mostra um sistema simplificado do sistema em que ocorrem esses processos.

Em contrapartida, o custo para montagem do sistema PEC é maior que o sistema PC, que utiliza apenas material particulado, e as maiores eficiências relatadas são em torno de 3%, e custo de produção de 5,70 dólares/kg de hidrogênio em vários sistemas típicos de fotoeletrodos, diferente da projeção de viabilidade comercial, de $\geq 25\%$ de eficiência e custo de 2,10 dólares/kg de hidrogênio (Moss *et al.*, 2021).

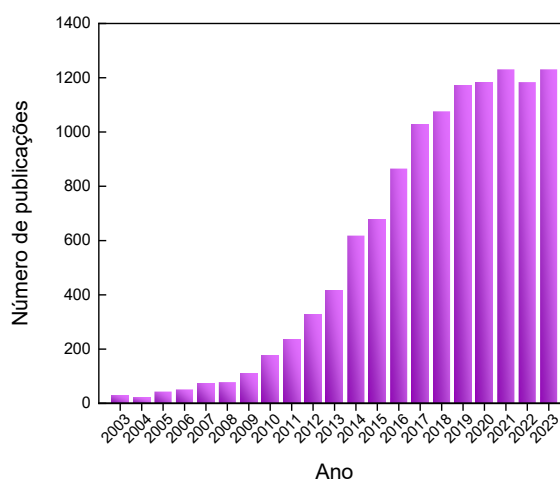
Figura 10 - Representação de célula fotoeletroquímica usada para evolução de hidrogênio por quebra da água.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O potencial tecnológico e as possibilidades de otimização dos materiais aplicados em processos fotoeletroquímicos refletem o aumento considerável das publicações científicas com foco em evolução de hidrogênio, conforme demonstrado graficamente pela análise do banco de dados da plataforma *Web of Science* (Figura 11).

Figura 11 - Distribuição de publicações científicas sobre evolução de hidrogênio por fotoeletroquímica.



Fonte: Pesquisa por "photoelectrochemical hydrogen; photoelectrochemical water splitting" em *Web of Science Core Collection*, (analisado em 10 de março de 2024).

O crescimento exponencial das publicações sobre o tema foi interrompido somente a partir do ano de 2021. Nesse período, observou-se que a pandemia de Covid-19, pode ter afetado significativamente o início de novos projetos, o desenvolvimento de pesquisas e a produção científica, especialmente em áreas não relacionadas à saúde (Gao *et al.*, 2021).

A aplicação de semicondutores como materiais fotocatalíticos em processos de obtenção de hidrogênio por meio da reação de decomposição da água representa uma abordagem altamente promissora. Grande parte da pesquisa atual envolvida no avanço da tecnologia PEC concentra-se no desenvolvimento de novos semicondutores que possuem um *bandgap* mais estreito para que possam reagir a uma faixa mais ampla do espectro de luz, além de gerar portadores de carga de maneira mais efetiva, tornando o processo mais rápido e eficiente (Haider *et al.*, 2020).

2.4 ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação (em inglês, “*electrospinning*”), apresenta grande potencial para a fabricação contínua de fibras com diâmetros submicrométricos para distintas aplicações, permitindo obter uma rede de fibras poliméricas e de óxidos metálicos com alto controle morfológico de uma maneira relativamente simples, rápida e com viabilidade de produção em larga escala (Santangelo, 2019).

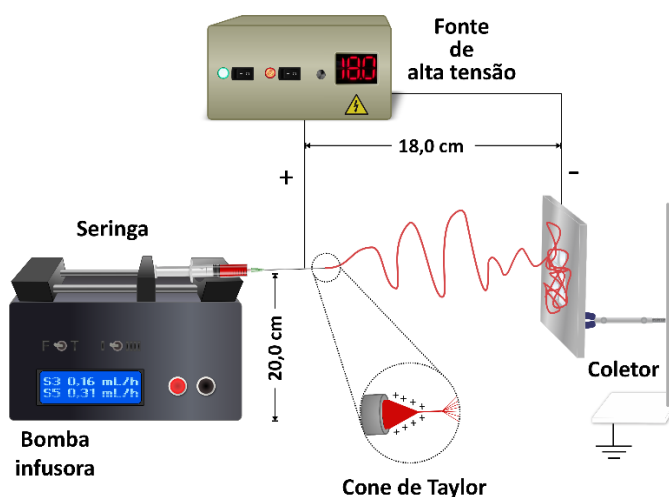
O processo de eletrofiação consiste na aplicação de um elevado potencial elétrico (na ordem de 10 a 30 kV) entre uma agulha metálica (eletrodo capilar) contida em uma seringa e uma placa metálica coletora. Na seringa é colocada a solução polimérica juntamente com o(s) material (is) de interesse. A aplicação de um potencial elétrico cada vez maior em uma gota de polímero, sob fluxo controlado, na ponta da agulha, faz com que esta seja estirada até o ponto em que subitamente ela tende a um formato cônico, denominado cone de Taylor. A partir do cone de Taylor, é formado o jato polimérico que atinge uma placa coletora aterrada (Reyes e Lagerwall, 2020). Na Figura 12 é mostrada a configuração padrão de um sistema de eletrofiação formado por uma (ou mais) bomba infusora, seringa, fonte de alta tensão e coletor metálico.

O jato eletrofiado pode ser dividido em cinco regiões distintas, o eixo longitudinal da trajetória (definido pela agulha), o cone de Taylor, a zona de transição, o segmento linear e a região de espalhamento. Durante a trajetória, o solvente deste

jato é evaporado, especificamente na região de espalhamento, permitindo a solidificação e formação de membranas nanofibrilicas.

A formação uniforme das fibras com diâmetros desejados depende de diversos parâmetros, que podem ser categorizados em três grupos: parâmetros da solução, do processo e ambientais. Os parâmetros do processo estão relacionados à configuração do sistema de eletrofiação, incluindo o diâmetro e o arranjo da agulha, a tensão elétrica aplicada e a distância entre a agulha e a placa coletora. Os parâmetros da solução envolvem a viscosidade da solução, a volatilidade do solvente e a massa molar do polímero. Enquanto os parâmetros ambientais dizem respeito principalmente à temperatura e à umidade, que influenciam diretamente a taxa de evaporação do solvente e a morfologia das fibras formadas (Kim *et al.*, 2021; Lasprilla-Botero, Álvarez-Láinez e Lagaron, 2018; Lee *et al.*, 2020).

Figura 12 - Configuração padrão do sistema de eletrofiação.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A concentração da solução polimérica e, conseqüentemente, a viscosidade da solução, é um parâmetro de fundamental importância na eletrofiação (Rwei e Huang, 2012). Para obtenção de fibras uniformes, sem a formação de *beads* (grânulos) é necessário que seja formada uma rede de cadeias na solução polimérica, a qual corresponde a uma viscosidade mínima, conhecida como a concentração de emaranhamento. Com o aumento do valor de concentração de emaranhamento e mantendo-se fixo os demais parâmetros do processo, a tendência é ocorrer um aumento do diâmetro das fibras. Porém, quando o valor da concentração é muito baixo, o emaranhamento das cadeias poliméricas é pequeno, causando uma

instabilidade capilar na extremidade do jato. Outro processo possível é um espalhamento eletrostático (*electrospraying*), favorecendo a formação de partículas esféricas ou fibras com *beads* (Utkarsh *et al.*, 2020).

A tensão superficial é um parâmetro que está diretamente relacionada com a formação do cone de Taylor. Este fenômeno ocorre quando a voltagem aplicada é suficientemente alta para fazer com que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota (Zhao, Yalcin e Cakmak, 2015). A condutividade elétrica da solução polimérica também influencia na morfologia das fibras produzidas. Em geral, a adição de um sal à solução faz com que a sua condutividade elétrica aumente, resultando em uma maior mobilidade dos íons em solução (Khajavi e Abbasipour, 2017). Com a aplicação de um campo elétrico externo, estas cargas se orientam permitindo que a gota sofra um maior alongamento, resultando em segmentos menos espessos e uma diminuição nos diâmetros das fibras.

A obtenção de materiais semicondutores nanoestruturados na forma de fios por eletrofiação possibilita um aumento significativo no desempenho fotocatalítico desses materiais em processos como despoluição ambiental e geração de hidrogênio. Isso ocorre porque a eletrofiação permite modificar propriedades químicas, elétricas, ópticas e texturais dos fotocatalisadores em função da morfologia obtida, que favorece o aumento de sua atividade fotocatalítica.

2.5 SEMICONDUTORES ELETROFIADOS

A possibilidade de mudança da escala micrométrica para a escala submicrométrica, alta razão área superficial/volume, flexibilidade em funcionalidades de superfície, composição e propriedades mecânicas variáveis em relação a outros materiais, tornam a eletrofiação uma técnica extremamente viável para obtenção de fibras de materiais semicondutores com potencial aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos.

Para transformar essas fibras eletrofiadas em materiais semicondutores, o processo de calcinação é essencial. Esse processo envolve a decomposição térmica de precursores orgânicos para formar óxidos metálicos ou outros materiais semicondutores, removendo compostos voláteis e induzindo a cristalização. A calcinação purifica o material, define a estrutura cristalina e a morfologia das fibras, e otimiza suas propriedades elétricas e mecânicas (Hedayati *et al.*, 2021; Ji *et al.*, 2020).

Uma vez que as fibras de materiais semicondutores apresentam variações em relação à morfologia, é fundamental realizar pesquisas abrangentes para elucidar o mecanismo de transferência de calor e cristalização das estruturas eletrofiadas. Esses estudos não dependem apenas dos parâmetros de calcinação, mas também das concentrações dos reagentes na solução polimérica precursora, podendo fornecer melhor compreensão sobre as propriedades mecânicas, a relação entre superfície e volume e a porosidade das fibras.

Amplamente utilizado em processos fotocatalíticos, o TiO_2 pode ser obtido na forma de fibras por meio da eletrofição de uma solução contendo precursores de TiO_2 ou pela dispersão estável de nanopartículas do óxido na solução polimérica. Krishnamoorthy *et al.* (2011) produziram nanofibras de TiO_2 alinhadas diretamente nos substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) a partir de polivinilpirrolidona (PVP) e isopropóxido de titânio como precursor metálico (Krishnamoorthy *et al.*, 2011). Outro trabalho abordou a possibilidade de síntese de fibras ocas e porosas para aumento da eficiência fotocatalítica em função da elevada área superficial (Hou *et al.*, 2015). Mesmo sendo um dos semicondutores mais utilizados em fotocatalise, o TiO_2 ainda apresenta a desvantagem de ser fotoativado apenas na região UV, inviabilizando um processo conduzido pela radiação na região visível do espectro solar (Odhiambo *et al.*, 2021).

A obtenção de materiais de WO_3 com morfologias unidimensionais, como fibras, é de grande interesse científico devido à sua capacidade de melhorar significativamente a transferência de carga. Isso se deve ao fato de que os elétrons e lacunas foto gerados percorrem distâncias relativamente mais curtas para alcançar ambas as extremidades de um fotoeletrodo. Essa eficiência é semelhante à observada em materiais funcionalizados com nanotubos de carbono, que exibem alta mobilidade eletrônica atribuída à menor resistência e menor dispersão dos elétrons (Liu *et al.*, 2024).

As fibras eletrofiadas de WO_3 podem ser obtidas a partir de diferentes precursores, como cloreto de tungstênio (VI) (WCl_6) (Xu *et al.*, 2018), ácido túngstico (H_2WO_4) (Morais *et al.*, 2021), metatungstato de amônio (AMT) (Hromádko *et al.*, 2021), em solução polimérica de PVP. Mesmo diante das vantagens do seu uso para *water splitting* (Cristino *et al.*, 2011; Reyes-gil e Robinson, 2013; Tacca *et al.*, 2012; Wang, Valentin e Pacchioni, 2012), a eficiência dessas estruturas de WO_3 como fotoânodo ainda é limitada devido a sua resposta frente a luz visível, baixa difusão do

h^+ durante a fotoexcitação e baixo coeficiente de absorção para fótons (Eftekhari, Babu e Ramakrishna, 2017; Wang *et al.*, 2014; Zhu e Zäch, 2009).

O estudo da influência morfológica no desempenho fotocatalítico de fibras de BiVO_4 , é relatado por alguns autores. Nestes estudos, sintetizaram as fibras com variações na morfologia, partículas menores e aumento na cristalinidade, resultando em materiais com um *bandgap* mais amplo em comparação com outras sínteses relatadas. Isso levou a uma menor taxa de recombinação de portadores de carga e, conseqüentemente, a uma maior eficiência fotocatalítica (Liu *et al.*, 2014, 2015).

Na maior parte dos trabalhos envolvendo a síntese de fibras de BiVO_4 , a formação da rede polimérica ocorre principalmente com a utilização do polímero PVP (polivinilpirrolidona), possivelmente pela boa eletrofiabilidade e estabilidade diante dos solventes das soluções precursoras de BiVO_4 (Liu *et al.*, 2020, 2015; Ma e Wei, 2020; Ren e Zhu, 2020). Embora tenham sido utilizados reagentes de partida e tratamento térmico similares, foram obtidas fibras com porosidades e diâmetros diferentes.

Os diferentes diâmetros e a porosidade podem ser atribuídos à concentração da solução polimérica e solventes utilizados, que interferem diretamente em sua viscosidade e dimensionamento das fibras com a agregação das espécies formadoras do óxido semicondutor. Além disso, a etapa de calcinação reflete diretamente na cristalinidade do material e, mesmo utilizando temperaturas iguais ou próximas, a simples variação na taxa de aquecimento do equipamento pode alterar o mecanismo de nucleação e formação do óxido durante o processo de síntese (Kiama e Ponchio, 2020).

As estruturas mesoporosas das fibras sintetizadas aumentam a área específica e melhoram consideravelmente o desempenho fotocatalítico dos óxidos. Liu *et al.* (2016) obtiveram nanofibras mesoporosas pela adição de azodicarboxilato de diisopropil como agente espumante. Com o mesmo propósito de obter estruturas porosas, outros trabalhos avaliaram a influência do tratamento térmico. Cheng *et al.* (2013) verificaram que o aumento da temperatura de calcinação resulta no aumento simultâneo do tamanho das nanopartículas de BiVO_4 e do diâmetro dos poros nas fibras. Proporcionado, respectivamente, uma maior a cristalinidade das nanopartículas de BiVO_4 e uma menor área superficial das fibras porosas de BiVO_4 , concluindo que a temperatura de calcinação tem importante influência no desempenho fotocatalítico.

Uma vez que as fibras de BiVO_4 produzidas apresentam variações em relação à morfologia, é fundamental realizar pesquisas abrangentes para elucidar o mecanismo de transferência de calor e cristalização das estruturas eletrofiadas. Esses estudos não dependem apenas dos parâmetros de calcinação, mas também das concentrações dos reagentes na solução polimérica precursora, podendo fornecer melhor compreensão sobre as propriedades mecânicas, a relação entre superfície e volume e a porosidade das fibras.

Na pesquisa de Wang *et al.* (2016), a estrutura de BiVO_4 com elevada porosidade foi obtida na decomposição e combustão lenta da matriz polimérica (PVP e HNO_3) sob maior temperatura ($550\text{ }^\circ\text{C}$ a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Esse processo produziu materiais com maior grau de cristalinidade e grande área superficial específica, influenciando de maneira positiva na difusão das espécies durante a fotodegradação.

Há relativamente poucos trabalhos na literatura que realizaram eletrofições de BiVO_4 . Isso provavelmente está relacionado ao desafio e/ou dificuldade de preparar a solução polimérica precursora, de maneira estável e homogênea, contendo as espécies iônicas Bi^{3+} e $(\text{VO}_4)^{3-}$ em diferentes solventes.

Apesar das vantagens quanto às propriedades fotocatalíticas apresentadas para os semicondutores TiO_2 , BiVO_4 e WO_3 , estes demonstram eficiência limitada quando utilizados individualmente em sistemas PEC como fotoânodos. Dependendo da fase cristalina, o TiO_2 é fotoativado apenas na região UV, o BiVO_4 e o WO_3 podem sofrer rápida recombinação do par elétron-lacuna, além de apresentarem propriedades de transporte de cargas deficientes e baixa cinética de oxidação da água (Park, McDonald e Choi, 2013). Desta forma, a formação de junções entre diferentes materiais, ou entre fases cristalinas diferentes de um mesmo material, tem se mostrado uma estratégia efetiva no aumento da atividade fotocatalítica de eletrofições de materiais semicondutores.

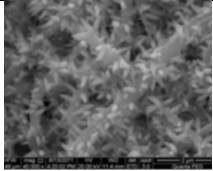
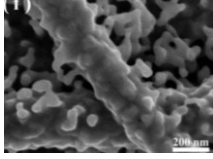
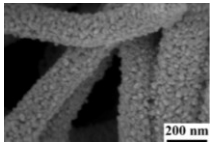
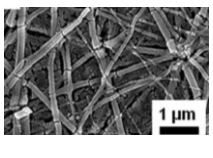
Ren e Zhu (2020) obtiveram fibras porosas de BiVO_4 e incorporaram nanopartículas de Ag_2O por reação de redução nessa estrutura porosa. A formação dessa junção p-n entre os materiais resultou em um desempenho fotocatalítico aprimorado em função da morfologia e efeito sinérgico de nanopartículas de Ag_2O e nanofibras de BiVO_4 , minimizando significativamente a recombinação dos portadores de carga.

Outro estudo abordou a síntese de fibras compostas pela junção das fases monoclinica e tetragonal de BiVO_4 (Cheng, Feng e Pan, 2015), evidenciando que, a

formação de sítios de captura de elétrons na estrutura diminuiu a recombinação do par elétron/lacuna e, conseqüentemente, favoreceu a degradação fotocatalítica do corante rodamina B. A incorporação de dopantes na rede de nanofibras, como Mo, CdS, NiCo e Au, também pode influenciar na atividade fotocatalítica, promovendo redução na taxa de recombinação e uma melhora na condutividade eletrônica (Jung *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2017, 2020; Nalbandian *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2019).

Na Tabela 1 são relatados trabalhos nos quais obtiveram compósitos de materiais semicondutores a partir de fibras eletrofiadas, com informação da matriz polimérica, composição formada, bem como imagem da morfologia e avaliação fotocatalítica.

Tabela 1 - Fotocatalisadores eletrofiados contendo BiVO₄.

| Solução polimérica | Compósito | Tratamento térmico | Morfologia | band gap | Desempenho fotocatalítico | Ref. |
|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|----------|---|-----------------------------|
| PVP/Ácido acético e etanol | TiO ₂ / BiVO ₄ | 550 °C/2h 160 °C/24h (autoclave) |  | n.i | Degradação de Rodamina B sob luz visível: 92% em 4h | (Guo <i>et al.</i> , 2016) |
| PVP/Ácido acético, etanol e DMF | WO ₃ /BiVO ₄ | 500 °C/30min 500 °C/1h |  | 2,34 eV | Densidade de fotocorrente máx.: 2,8 mA.cm ⁻² (1,23 V vs. RHE) sob luz solar simulada | (Xu <i>et al.</i> , 2018) |
| PVP/Ácido acético e etanol | TiO ₂ / BiVO ₄ | 500 °C/2h 160 °C/24h (hidrotermal) |  | 2,93 eV | Degradação de Rodamina B sob luz visível: 95,7% em 3h30min | (Ma e Wei, 2020) |
| PVAc/Ácido acético e DMF | WO ₃ /BiVO ₄ | 500 °C/3h 500 °C/3h |  | 2,51 eV | Densidade de fotocorrente máx.: 0,04 mA.cm ⁻² (0,7 V vs. Ag/AgCl) sob luz solar simulada | (Choi <i>et al.</i> , 2018) |

* PVP= polivinilpirrolidona; DMF= dimetilformamida, PVAc= poli(acetato de vinila), n.i.= não informado.

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A geração de hidrogênio por meio de sistemas PEC empregando eletrodos constituídos por fibras eletrofiadas é significativamente influenciada pela composição química do eletrodo, assim como a morfologia, microestrutura (porosidade, tamanhos

de partículas e junção entre partículas) e de fenômenos de interface eletrodo-eletrólito (adsorções e transferência de carga). Assim, consolidar esses parâmetros de síntese, estudar diferentes estruturas poliméricas, inclusive polímeros de origem natural, e incorporar materiais que ampliem as características de efetividade na transferência de carga de fotoeletrodos eletrofiados de materiais semicondutores são etapas importantes para o futuro de dispositivos PEC mais eficientes.

Visando obter uma separação de cargas mais efetiva em materiais semicondutores com possibilidade de aplicação em dispositivos PEC, várias estratégias têm sido estudadas como: o controle morfológico durante as sínteses (Wang, Huang e Wang, 2019); a dopagem com outros elementos (Kalanoor, Seo e Kalanur, 2018; Rosario *et al.*, 2012; Sarker, Rao e Huda, 2019; Wang, Valentin e Pacchioni, 2012); e a formação de junções de semicondutores (Feng, Hu e Hu, 2011; Wang, Huang e Wang, 2019; Yang *et al.*, 2019), como as homo e heterojunções.

Dentre os exemplos citados, para melhorar o desempenho fotocatalítico, a formação de heterojunções tem recebido grande destaque (Bai *et al.*, 2019) pois, por meio dela há um aumento significativo no efeito sinérgico existente entre os semicondutores, como será abordado no tópico a seguir.

2.6 HETEROJUNÇÕES

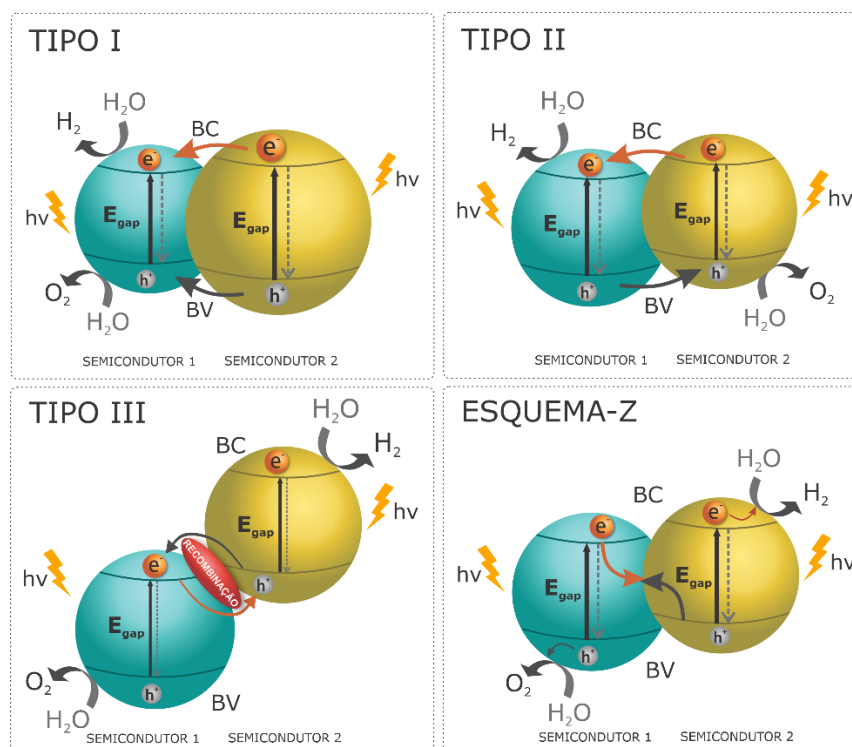
Os semicondutores são empregados extensivamente como fotocatalisadores em aplicações voltadas ao tratamento ambiental e à conversão de energia, sob diversas metodologias de síntese (Arunkumar e Alagiri, 2017; Durán-Álvarez *et al.*, 2018; Lopez-Iscoa *et al.*, 2018). No entanto, uma das principais limitações reside no desempenho fotocatalítico desses materiais, devido à elevada taxa de recombinação do par e^-/h^+ , e ativação efetiva sob radiação UV, resultando em uma eficiência quântica reduzida. (Bairamis e Konstantinou, 2021; Medina *et al.*, 2018). O uso de materiais contendo heterojunções tem sido uma alternativa eficaz para minimizar significativamente estes efeitos. Isso porque, os e^- e h^+ migram de um semicondutor para outro, aumentando seu tempo de vida e, conseqüentemente, evitando sua recombinação.

Materiais formados por dois ou mais semicondutores de composições diferentes são descritos com heterojunções (Dharani *et al.*, 2023). Alguns exemplos são materiais formados por $TiO_2/BiVO_4$ (Ma e Wei, 2020; Resasco *et al.*, 2016),

WO₃/TiO₂ (Davaslioğlu *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2018), WO₃/BiVO₄ (Grigioni *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2018), entre outros. A separação de cargas nesses materiais é conduzida pelo campo elétrico interno formado na heterojunção, ocorrendo um aumento na vida útil das cargas fotogeradas o que atribui um melhor desempenho fotocatalítico (Cheng *et al.*, 2017; Shen *et al.*, 2017). Quando a heteroestrutura é formada por semicondutores com *bandgap* diferentes, sendo um maior do que o outro, pode ocorrer aumento da fotoatividade sob luz visível, por conta da migração dos portadores de carga entre as bandas de valência e condução dos materiais (Medina *et al.*, 2018).

As características dos materiais em relação à posição relativa das bandas de valência e condução, permitem classificar as heterojunções, principalmente, em três tipos: tipo I, tipo II e tipo III (Dharani *et al.*, 2023; Mishra *et al.*, 2022), além da possibilidade de um tipo característico devido à migração de cargas, denominado de esquema-Z, representados na Figura 13.

Figura 13 – Representações dos tipos de sistemas de estruturas para os materiais que apresentam heterojunções.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

No tipo I, os elétrons (e^-) e as lacunas (h^+) movem-se do semicondutor 2 para o semicondutor 1, uma vez que a banda de condução (BC) do semicondutor 2 é mais

negativa que a do semicondutor 1, e sua banda de valência (BV) é mais positiva. Este tipo de estrutura não melhora significativamente o desempenho fotocatalítico, devido ao acúmulo dos portadores de carga em um único semicondutor (Mishra *et al.*, 2022).

Na heteroestrutura do tipo II, tanto a BC quanto a BV do semicondutor 2 estão posicionadas acima das respectivas bandas do semicondutor 1. Isso resulta na migração de elétrons excitados do semicondutor 2 para o 1, enquanto as lacunas fotogeradas seguem o caminho inverso, migrando do semicondutor 1 para o 2. Esse processo efetivamente reduz a recombinação dos portadores de carga. Além disso, nessa estrutura do tipo II, na junção formada entre os semicondutores, ocorre a criação de um campo elétrico interno que desempenha um papel significativo na redução dessa recombinação. Como resultado, o desempenho fotocatalítico do material é aprimorado.

O tipo III é constituído de semicondutores com as posições de bandas de valência e condução bastante diferentes. Este tipo funciona apenas com um mediador de elétrons apropriado ou com algum tipo de ponte que liga os dois semicondutores. Devido à essa limitação, ainda não é um tipo de estrutura muito aplicado (Dharani *et al.*, 2023).

Diante dos três tipos de estruturas apresentados, a formação de heterojunções do tipo II possui maior potencial de aplicação em sistemas fotocatalíticos, com foco em degradação de poluentes e geração de hidrogênio (Mishra *et al.*, 2022; Resasco *et al.*, 2016).

Além das classificações apresentadas, há a estrutura denominada de esquema-Z, que apresenta bastante semelhança com as do tipo II, como pode ser visto na Figura 13. O que diferencia uma estrutura de outra é o mecanismo de migração das cargas fotogeradas. Em um típico sistema de esquema-Z o caminho de migração das cargas se assemelha à letra “Z” do alfabeto (Bairamis e Konstantinou, 2021). Após a fotoativação, os elétrons do semicondutor 2, com menor capacidade de redução, se recombina com as lacunas fotogeradas no semicondutor 1 com uma menor capacidade de oxidação, assim, elétrons fotogerados no semicondutor 1 com alta capacidade de redução e as lacunas fotogeradas no semicondutor 2 com uma alta capacidade de oxidação, podem ser mantidos. Como resultado, a capacidade redox do fotocatalisador que apresenta esquema-Z é otimizada. Além disso, a migração de portadores de carga para o fotocatalisador que apresenta esquema-Z é fisicamente mais viável do que para os fotocatalisadores com heteroestrutura do tipo

II, devido à atração eletrostática existente entre o elétron e a lacuna (Dharani *et al.*, 2023; Mishra *et al.*, 2022).

A otimização do desempenho fotoeletroquímico frente à influência morfológica e formação de heterojunções de materiais semicondutores também foi observada por Zhao e Chen (Zhao e Chen, 2017), que sintetizaram filmes finos de BiVO₄ dopado com tungstênio (W), obtendo uma estrutura porosa com ganho de quase 50% de fotocorrente. Essa melhora foi atribuída ao aumento da absorção de luz e dos sítios de reação, assim como uma separação dos portadores de carga mais efetiva devido ao caminho de difusão para a superfície facilitada pelos poros.

Vários fatores podem influenciar na formação das estruturas dos materiais contendo homojunções e heterojunções, sendo necessário estudar e verificar quais são os melhores materiais com desempenhos fotocatalíticos elevados, melhor eficiência quântica e custo de produção baixo, que atendam às necessidades para alcançar a eficiência em processos fotoeletrocatalíticos.

Sendo assim, visando aprimorar o desempenho fotocatalítico dos semicondutores, foi realizado um estudo sobre a eficiência da heterojunção e obtenção de tais estruturas por eletrofiação. Na primeira parte deste trabalho é estudada a síntese de eletrofiações de WO₃ e TiO₂ às quais incorporou-se BiVO₄ por *dip-coating* visando avaliar a fotoatividade das heterojunções. Na segunda parte, foi descrita a obtenção e avaliação do desempenho fotoeletrocatalítico da heterojunção WO₃/BiVO₄ sob diferentes configurações de eletrofiação, como agulha de ponta dupla e coaxial, para aplicação como fotoânodos na geração de hidrogênio via *water splitting*.

3 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta tese de doutorado foi utilizar a técnica de eletrofição para produzir fibras de TiO_2 , BiVO_4 e WO_3 , com o propósito de aprimorar a atividade catalítica desses materiais em processos de *water splitting*, visando a produção de hidrogênio. O estudo concentrou-se na análise de aspectos morfológicos e propriedades elétricas, especialmente nas heterojunções formadas por esses materiais.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter fibras eletrofiadas de TiO_2 , BiVO_4 e WO_3 a partir de soluções poliméricas de PVOH e PVP com diâmetros submicrométricos;
- Estudar condições de síntese para a obtenção de heterojunções em fibras duplas e, em fibras recobertas por um segundo material empregando agulhas simples, coaxial e de ponta dupla no processo de *electrospinning*;
- Caracterizar morfologia e cristalinidade dos óxidos eletrofiados formados após tratamento térmico;
- Caracterizar fotoeletroquimicamente os eletrodos (fotoânodos) formados pelos óxidos de TiO_2 , BiVO_4 e WO_3 eletrofiados sobre substrato FTO empregando luz visível;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos (óxidos eletrofiados) frente ao processo de *water splitting*.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Para as eletrofiações, inicialmente foram definidas as condições usando apenas as soluções poliméricas de poli(vinil)álcool (PVOH, Sigma-Aldrich®, PM 89.000-98.000, 99,0+% hidrolisado, CAS 9002-89-5) e polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich®, PM 130.000, CAS 9003-39-8).

Como reagentes precursores dos óxidos metálicos, foram utilizados tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Reagen, 99%, CAS 10213-10-2), ácido tungstico (H_2WO_4 , Stream Chemicals, 99%, CAS 7783-03-01), cloreto de tungstênio (WCl_6 , Sigma-Aldrich®, 99,9%, CAS 13283-01-7), isopropóxido de titânio (IV) ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Sigma-Aldrich®, 97%, CAS 546-68-9) butóxido de titânio (IV) ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, Sigma-Aldrich®, 97%, CAS 5593-70-4), nitrato de bismuto (III) pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich®, 98%, CAS 10035-06-0), metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , Sigma-Aldrich®, 99%, CAS 9003-39-8) e acetilacetonato de oxo vanádio (IV) ($\text{VO}(\text{acac})_2$, Sigma-Aldrich®, 98%, CAS 3153-26-2).

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, e solventes como ácido nítrico (65%), etanol (99,5%), dimetilformamida (99,8%) e ácido acético (99%), adquiridos da Sigma-Aldrich®.

O substrato utilizado para fabricação dos eletrodos foi o vidro de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, *Fluorine doped Tin Oxide*, Sigma-Aldrich®, 2,2 mm, $\sim 7 \Omega/\text{sq}$) cortado (2,0 x 1,0 cm) e previamente limpos com imersão em “solução piranha” ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ concentrados, 3:1 v/v) e enxágue com água ultrapura.

Os materiais foram eletrofiados no equipamento E-Spin Tech, composto por fonte de alta tensão, bomba injetora, além de coletores fixo e rotativo, acondicionado em caixa de madeira e material acrílico com controle de temperatura e umidade relativa.

4.1 HETEROJUNÇÕES DE WO_3/TiO_2 , $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ E $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ OBTIDAS POR ELETROSPINNING E DIP-COATING

Primeiramente foram testadas as sínteses de eletrofiações de tungstênio a partir de dois reagentes precursores: i) H_2WO_4 e ii) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

i) As fibras de WO_3 foram obtidos por eletrofiação de 3,0 mL de solução de PVOH a 12% em massa, em água ultrapura, preparada sob aquecimento de 70 °C e

agitação de 2 horas, com posterior adição de 0,5 mM de H_2WO_4 (dissolvido em 1 mL de NH_4OH). Foi aplicado um potencial elétrico de 12 kV, fluxo de 0,6 mL/h, a 20 cm do coletor fixo, diretamente em FTO ($1,0 \text{ cm}^2$), com agulha sem bisel 22G (0,7x25 mm). Os materiais eletrofiados foram secos a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 horas (Ghasemi *et al.*, 2020; Kundrat *et al.*, 2022; Zhu, M. *et al.*, 2018);

ii) A segunda rota para produção de fibras de WO_3 consistiu na eletrofição de 3,0 mL de solução de PVOH a 12% em massa, em água ultrapura, preparada sob aquecimento de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 2 horas, com posterior adição 2 mM de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Foi aplicado um potencial elétrico de 12 kV, fluxo de 0,6 mL/h, a 20 cm do coletor fixo, diretamente em FTO ($1,0 \text{ cm}^2$), com agulha sem bisel 22G (0,7x25 mm). Os materiais eletrofiados foram secos a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 horas (Xu *et al.*, 2018; Zhu, M. *et al.*, 2018);

Os fotoânodos WO_3/TiO_2 foram obtidos em duas etapas:

i) As fibras de WO_3 foram obtidos por eletrofição de 3,0 mL de solução de PVOH a 12% em massa, em água ultrapura, preparada sob aquecimento de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 2 horas, com posterior adição 0,6 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Foi aplicado um potencial elétrico de 12 kV, fluxo de 0,6 mL/h, a 20 cm do coletor fixo, diretamente em FTO ($1,0 \text{ cm}^2$), com agulha sem bisel 22G (0,7x25 mm). Os materiais eletrofiados foram secos a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 horas (Xu *et al.*, 2018; Zhu, M. *et al.*, 2018);

ii) Em seguida, eles foram revestidos por *dip-coating*, por 10 segundos, em uma solução alcoólica de isopropóxido de titânio (IV) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

De maneira semelhante, os fotoânodos $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ foram obtidos em duas etapas:

i) A eletrofição do PVOH a 12% em peso, em água ultrapura, preparada sob aquecimento de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 2 horas, com posterior adição 0,6 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Foi aplicado um potencial elétrico de 12 kV, fluxo de 0,6 mL/h, a 20 cm do coletor fixo, diretamente em FTO ($1,0 \text{ cm}^2$), com agulha sem bisel 22G (0,7x25 mm). Os materiais eletrofiados foram secos a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 horas;

ii) O revestimento de BiVO_4 foi feito por *dip-coating*, em soluções de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e NH_4VO_3 em HNO_3 1 mol L^{-1} , por 10 segundos de imersão e secagem de 10 minutos a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para cada solução, seguida de calcinação a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

Para obtenção da heterojunção $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, também foram necessárias duas etapas:

i) Preparou-se uma solução com 0,75 g de PVP, 10,0 g de etanol e 2,0 g de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, que foi homogeneizada sob agitação por 4 horas (Xu *et al.*, 2020). 3,0 mL de solução foi eletrofiada sob um potencial elétrico de 12 kV, fluxo de 0,6 mL/h, a 20 cm do coletor fixo, diretamente em FTO ($1,0 \text{ cm}^2$), com agulha sem bisel 22G (0,7x25 mm). Os materiais eletrofiados foram calcinados $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

ii) O revestimento de BiVO_4 foi feito por *dip-coating*, em soluções de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e NH_4VO_3 em HNO_3 1 mol L^{-1} , por 10 segundos de imersão e secagem de 10 minutos a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para cada solução, seguida de calcinação a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

A Tabela 2 a seguir descreve as amostras sintetizadas de acordo com a composição e tipo de agulha empregada.

Tabela 2 – Descrição das amostras obtidas pela técnica de eletrofição e *dip-coating* calcinadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

| Amostra | Composição |
|---------|------------------------------|
| W | WO_3 |
| B | BiVO_4 |
| WT-DIP | WO_3/TiO_2 |
| WB-DIP | $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ |
| T | TiO_2 |
| TB-DIP | $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ |

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As amostras denominadas W e B são compostas exclusivamente por fibras de WO_3 depositadas por eletrofição e partículas de BiVO_4 depositadas por *dip-coating*, respectivamente. Esses eletrodos, contendo apenas um material semiconductor, foram produzidos para serem comparados às heterojunções.

4.2 HETEROJUNÇÕES DE $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ OBTIDAS POR *ELETROSPINNING* COM AGULHAS DO TIPO PONTA DUPLA E COAXIAL

Nesta etapa do trabalho, foi proposto o uso de agulhas com diferentes arranjos, como a de ponta dupla e coaxial, com o objetivo de obter a heterojunção efetiva de $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ em etapa única. Para isso, foram preparadas as duas soluções poliméricas:

i) A solução precursora de WO_3 foi preparada adicionando-se 0,4 g de PVP em 1,0 g de etanol, 4,0 g de dimetilformamida e, após homogeneização, 2,0 g de WCl_6 (Song *et al.*, 2018). Após 2 horas de agitação, formou-se uma solução azul escura que foi eletrofiada.

ii) Para a solução precursora de BiVO_4 , foram dissolvidos 0,7 g de PVP em 2,5 g de etanol, 2,0 g de ácido acético e 2,5 g de dimetilformamida. Posteriormente foram adicionados 1,24 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,68 g de NH_4VO_3 . Após 2 horas de homogeneização, foi obtida uma solução verde (Liu *et al.*, 2020);

Essas soluções foram eletrofiadas separadamente (W-PD e B-PD) ou combinadas (WB-PD, WB-C1, WB-C2, WB-C3), sob potencial de 15 kV, 15 cm de distância e fluxo de 0,18 mL/h (em cada seringa) a fim de formarem as amostras com um ou dois semicondutores eletrofiados, com agulha de ponta dupla (PD) ou coaxial (C). Na produção de eletrofições em agulha coaxial, testou-se a variação da proporção dessas soluções em função dos metais, bismuto e tungstênio.

Para fins de comparação com as heterojunções eletrofiadas a partir desses precursores metálicos, foram sintetizados pós de WO_3 e BiVO_4 a partir da calcinação dessas soluções precursoras, sob os mesmos parâmetros, 500 °C por 1 h (5 °C/min). Após serem macerados, foram incorporados 10 mmol destes óxidos às soluções poliméricas de PVP e submetidas ao processo de eletrofição com agulha de ponta dupla, resultando na amostra OWB-PD.

Após o processo de eletrofição, todas as amostras foram calcinadas a 500 °C por 1 hora (5 °C/min). A Tabela 3 a seguir descreve as amostras sintetizadas de acordo com a composição e tipo de agulha empregada.

Tabela 3 – Descrição das amostras obtidas pela técnica de eletrofição utilizando agulhas do tipo ponta dupla (PD) e coaxial (C) calcinadas a 500 °C.

| Amostra | Composição | Proporção (W/B) |
|---------|---------------------------------|-----------------|
| B-PD | BiVO_4 | 0:1 |
| W-PD | WO_3 | 1:0 |
| WB-PD | $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ | 1:1 |
| OWB-PD | Pós $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ | 1:1 |
| WB-C1 | $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ | 1:1 |
| WB-C2 | $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ | 1:0,1 |
| WB-C3 | $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ | 0,1:1 |

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DSC)

As curvas termogravimétricas dinâmicas (TGA) foram obtidas em uma termobalança (Shimadzu, modelo TGA-50) utilizando célula de platina. O aparelho foi calibrado com oxalato de cálcio monoidratado. No estudo, foi utilizada uma atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min⁻¹. A massa da amostra foi de 6,33 ± 0,1 mg. Os dados da TGA dinâmica foram analisados usando o Software TasyS da Shimadzu.

A análise por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC, do inglês: *Differential Scanning Calorimetry*) visa medir as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. As curvas foram obtidas em calorímetro (Shimadzu, modelo DSC-60), utilizando 2,80 mg de amostra e atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

Os experimentos foram conduzidos no intervalo de temperatura de 25-500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da Universidade Estadual de Londrina.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

A análise estrutural dos materiais foi realizada por meio das medidas de Difração de Raios X (DRX). Como todos os materiais sintetizados foram cristalinos, foi possível determinar suas composições química e informações cristalográficas.

As medidas de Difração de Raios X (XRD) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LARX) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP), da Universidade Estadual de Londrina. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação CuK α , utilizando a técnica conhecida como Bragg-Brentano para as amostras em pó e a técnica de ângulo rasante para as amostras na forma de filme. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O ângulo de incidência dos raios X foi em 6° nas medidas com os filmes. O intervalo de varredura 2 θ utilizado foi de 5 a 80° com passo angular de 0,04°. O tempo de contagem por ponto foi de 6,0 s. Para

poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras e homogeneizar a medida na superfície das amostras na forma de pó, estas foram giradas durante o processo de medida com um período de 1 segundo.

O tamanho médio de cristalito das fases rutilo e anatase foi calculado usando a Equação de Scherrer descrita pela Equação 15 (Langford e Wilson, 1978):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. 15}$$

No qual D é o tamanho de cristalito (nm), λ é o comprimento de onda da radiação de raios X ($\text{CuK}\alpha = 0,15406$ nm), k é uma constante adimensional (0,9), β é a largura à meia altura (FWHM – do inglês *full-width-at-half maximum*) do pico de difração após corrigir o alargamento instrumental, e θ é o ângulo de difração de Bragg. A correção do alargamento instrumental foi feita utilizando silício como padrão externo.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Digital

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações morfológicas e topográficas essenciais para a caracterização de superfícies. Esse microscópio opera utilizando um feixe de elétrons que são acelerados e focados em escala nanométrica sobre a superfície da amostra preparada para sondagem. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra é monitorada por detectores que medem as intensidades de diferentes áreas de interação, formando uma imagem detalhada (Sun *et al.*, 2020).

A análise topográfica obtida pela MEV é crucial para entender a estrutura superficial e as propriedades dos materiais, permitindo a identificação de características como rugosidade, homogeneidade e defeitos, que são fundamentais para otimizar o desempenho de dispositivos fotoeletroquímicos e outros sistemas baseados em nanomateriais (Kim *et al.*, 2018; Kosar *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2020).

Os óxidos metálicos sintetizados foram submetidos à análise por MEV no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM), da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP), da Universidade Estadual de Londrina, em um microscópio eletrônico de varredura FEI 46 QUANTA 200, sob tensão de 8 e 30 kV, 106 μA e 30 mA de corrente e aumento de 12000 e 30000 vezes.

Para avaliação do processo de eletrofiacção e formação do Cone de Taylor enquanto a solução é ejetada da agulha, foi acoplado um Microscópio Digital USB, com aumento de até 1600 vezes e as imagens foram registradas em um computador.

4.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica que possibilita identificar e quantificar os elementos presentes em uma amostra. É frequentemente usada em conjunto com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para obter informações sobre a composição química e a distribuição dos elementos em uma amostra. A técnica baseia-se na detecção de raios X emitidos por uma amostra quando esta é bombardeada com um feixe de elétrons de alta energia, como os gerados por um microscópio eletrônico de varredura. Cada elemento químico tem raios X característicos associados aos elétrons que são ejetados dos níveis de energia interna para preencher lacunas deixadas por elétrons que foram removidos. Esses raios X são capturados e analisados pelo detector de EDS.

As análises de EDS foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica, da Universidade Federal do Paraná (UFPR), em Sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com *software* AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm².

4.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)

A técnica de reflectância difusa UV-Vis foi utilizada como ferramenta para verificar bandas de absorção características do material e estimar os valores de energia de *band gap* (E_g) por representação gráfica.

O modelo descrito por Kubelka-Munk (*K-M*) produz a proporção entre os coeficientes de absorção e espalhamento, representados pela função $F(R)$ de Kubelka-Munk em espectros de reflectância (R) (Equação 16) (Landi *et al.*, 2022; López e Gómez, 2012).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Eq. 16}$$

Para semicondutores, o principal o mecanismo de absorção é devido a transições entre bandas, deste modo o coeficiente de absorção pode ser escrito sob a forma da Equação 17 e deduzido à Equação 18.

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_g)^n / h\nu \quad \text{Eq. 17}$$

$$(F(R) \times (h\nu)) = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Eq. 18}$$

O coeficiente de absorção (α) é proporcional à função de Kubelka-Munk ($F(R)$), e considera a energia do fóton incidente ($h\nu$), em que h representa a constante de Planck (J.s) e ν representa a frequência da luz (s^{-1}). Além disso, a equação inclui a energia de *band gap* E_g e o coeficiente n associado à transição eletrônica (Eq. 17). Especificamente na Equação 18, A é a constante de proporcionalidade independente da energia do fóton, proveniente do fenômeno de espalhamento. O valor n caracteriza a transição específica passível de determinação experimental a partir do melhor ajuste linear dos espectros de absorção usando as diferentes equações.

Para a análise gráfica de E_g , o espectro UV-Vis gerado no modo de refletância é transformado em uma magnitude $F(R)$ e representado graficamente em relação a $h\nu$ e, pelo ajuste linear e extrapolação da inclinação $\alpha=0$, obtêm-se o valor de E_g (Landi *et al.*, 2022; López e Gómez, 2012).

Os espectros de reflectância difusa dos óxidos foram registrados pelo programa computacional UV Probe conectado a Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível Shimadzu, modelo UV-2600 com acessório para reflectância especular, no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da Universidade Estadual de Londrina.

4.3.6 Caracterizações Eletroquímicas

As caracterizações fotoeletroquímicas foram realizadas em uma célula de três eletrodos contendo como eletrodo de trabalho fotoânodos preparados, como eletrodo auxiliar uma placa de platina ($0,25 \text{ cm}^2$) e como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$). As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato PalmSens 4 e, para as caracterizações fotoeletrocatalíticas, foi utilizado como fonte de iluminação uma lâmpada Xênon automotiva (35 W), conforme esquematizado na

Figura 14. Em todos os experimentos foram mantidas as posições dos eletrodos e fonte de radiação, para padronização dos resultados.

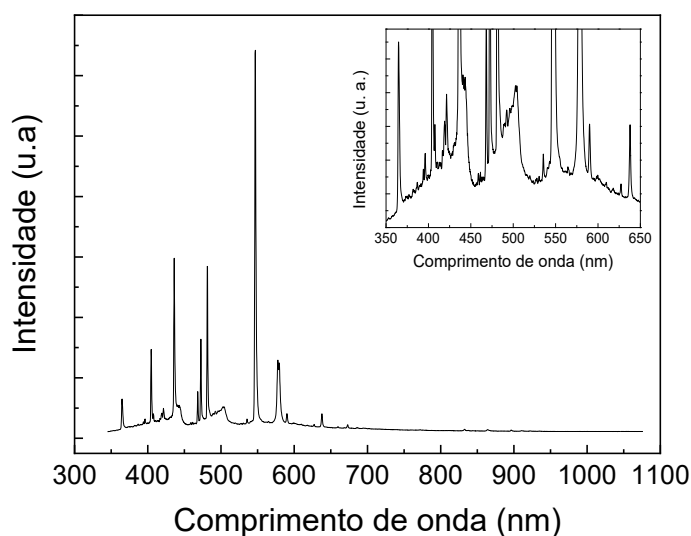
Figura 14 - Célula fotoeletroquímica conectada ao potenciostato e lâmpada Xênon como fonte de radiação.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O espectro de emissão da lâmpada de Xênon usada para ativação do fotoeletrodo é mostrado na Figura 15. Sua emissão compreende principalmente a região do visível, entre 350 e 650 nm, conforme inserto.

Figura 15 – Espectro de emissão da lâmpada de Xênon automotiva (35 W). Inseto mostrando ampliação da base do espectro entre 350 e 650 nm.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Foram realizadas medidas de voltametria linear (VL), voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria empregando uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4 , Labsynth, P.A, 99%, CAS 7757-82-6) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito.

No estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), as medidas de foram realizadas sob duas condições: i) solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando uma faixa de frequência de 0,02 Hz até 37500 Hz e potencial E_{dc} de 0,19 V, e ii) solução de Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando uma faixa de frequência de 0,1 Hz até 37500 Hz e potencial E_{dc} de 0,8 V.

Para comparação e estimativa de área eletroquímica (AE), utilizou-se soluções contendo o par redox de hexacianoferrato de potássio ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) de concentração igual $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e solução de cloreto de potássio (KCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Além disso, utilizou-se solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Labsynth, P.A, 98%, CAS 7664-93-9) como eletrólito.

A célula eletroquímica incluía um eletrodo de trabalho de platina (área geométrica medida de $0,0314 \text{ cm}^2$) incorporado em poli(tetrafluoroeteno) (PTFE), empregando VC em uma faixa de potencial de -0,2 a 0,8 V *versus* Ag/AgCl (KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$). O pré-tratamento para a superfície da platina envolveu as seguintes etapas: (i) polimento mecânico, (ii) oxidação química e (iii) tratamento eletroquímico. O polimento mecânico foi realizado com lixa de polimento de veludo e suspensões de alumina ($1,0$, $0,5$ e $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ suspensas em água). O polimento resultou em uma superfície espelhada. Após este procedimento, o eletrodo foi submetido ao ultrassom em água ultrapura para eliminação de partículas residuais. A oxidação química de possíveis contaminantes na superfície do eletrodo foi realizada pela imersão em “solução piranha” ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1 v/v) e enxague com água ultrapura. O tratamento eletroquímico foi realizado utilizando VC na faixa de potencial de -0,22 e 1,1 V (vs. Ag/AgCl) utilizando H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. A etapa de condicionamento consistiu em aplicar, na superfície do eletrodo, 100 ciclos a 1 V s^{-1} , 50 ciclos a $0,5 \text{ V s}^{-1}$, 25 ciclos a $0,25 \text{ V s}^{-1}$ e 10 ciclos a $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

O cálculo consistiu na razão descrita pela Equação 19, entre a carga medida devido à oxidação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido ($A_{H \text{ ads}}$) em potenciais mais negativos, e a carga da platina por unidade de área (C_{Pt}) de $210 \text{ }\mu\text{C.cm}^{-2}$, considerando a densidade atômica de $1,30 \times 10^{15} \text{ átomos.cm}^{-2}$ (Coelho, Luiz e Machado, 2021; Schulenburg *et al.*, 2010).

$$AE = \frac{A_{H \text{ ads}}}{C_{Pt}} \quad \text{Eq. 19}$$

Assim, as cargas de dessorção anódica de hidrogênio obtidas nos VC fornecem a área eletroquímica (AE) e possibilitam comparar com a resposta de corrente em VC dos materiais produzidos neste trabalho, sob sonda eletroquímica ($[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$) (Coelho, Luiz e Machado, 2021).

A Equação 20 indica o cálculo do fator de variação da área eletroquímica (FVA) obtido a partir da AE e corrente de pico anódico ($i_{pa Pt}$) do eletrodo de platina em função da corrente de pico anódico (i_{pa}) e área geométrica (AG) do eletrodo analisado.

$$FVA = \left(\frac{i_{pa} \times AE}{i_{pa Pt}} \right) \times \left(\frac{1}{AG} \right) \quad \text{Eq. 20}$$

As medidas de VL foram feitas na ausência e presença de luz em uma faixa de potencial de -0,2 V até +1,2 V *versus* Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) com velocidades de varredura de 5 e 20 mV s⁻¹, além disso, foram feitas também medidas de VL sob condição de iluminação intermitente (*chopped*) a cada 5 s. As medidas de cronoamperometria foram realizadas aplicando potencial em uma faixa de -0,4 V até igual +1,0 V *versus* Ag/AgCl durante 150 s sob iluminação intermitente (*chopped*), sendo 50 s no escuro, 50 s sob irradiação seguidos de mais 50 s no escuro, este procedimento foi realizado em todos os potenciais aplicados selecionados. As medidas de VC foram feitas em uma faixa de -0,4 V até 1,0 V *versus* Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) na ausência e presença de luz com a velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

Para conversão do potencial do eletrodo de Ag/AgCl para eletrodo reversível de hidrogênio (RHE, do inglês: *reversible hydrogen electrode*) a equação de Nernst (Equação 21) foi utilizada (Pihosh *et al.*, 2014).

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + (0,059 \times pH) + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad \text{Eq. 21}$$

Sendo E_{RHE} o potencial convertido, $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$ é o potencial padrão de Ag/AgCl em 25 °C (0,197 V *versus* eletrodo padrão de hidrogênio) (Sun *et al.*, 2022), $E_{Ag/AgCl}$ é o potencial experimental medido *versus* Ag/AgCl e pH igual a 7.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 HETEROJUNÇÕES DE WO_3/TiO_2 E $WO_3/BiVO_4$ OBTIDAS POR *ELETROSPINNING* E *DIP-COATING*

Inicialmente foram ajustados os parâmetros de síntese, assim como a configuração do equipamento de eletrofiação localizado em laboratório com controle de temperatura e umidade, apresentado na Figura 16, a fim de obter-se fibras contínuas e uniformes, sem formação de “miçangas” (do inglês: *beads*) em sua estrutura.

Figura 16 - Equipamento de eletrofiação (E-Spin Tech) utilizado.

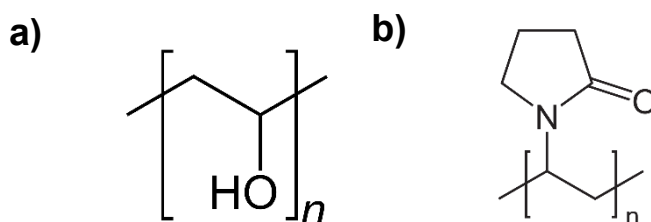


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A produção dos materiais eletrofiados deste trabalho ocorreu com a eletrofiação de soluções poliméricas de álcool polivinílico (PVOH) e polivinilpirrolidona (PVP).

Na Figura 17 são representadas as estruturas moleculares dos monômeros formadores das cadeias poliméricas de PVOH e PVP. Ambos são polímeros comerciais, solúveis em água e solventes orgânicos, inodoros, biodegradáveis, e com possibilidade de formação de fibras eletrofiadas, especialmente quando apresentam alta massa molar (Mwiiri e Daniels, 2020).

Figura 17 – Estrutura molecular dos polímeros (a) PVOH e (b) PVP.



Fonte: Adaptada de (Canevarolo Jr, S, 2006; Mano e Mendes, 2004).

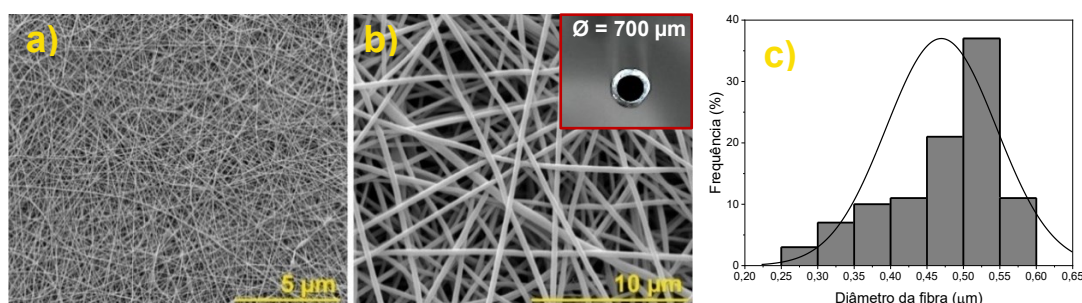
Considerando que a técnica de eletrofição baseia-se no processo de evaporação de solventes durante o alinhamento das cadeias poliméricas, todos os experimentos foram realizados com temperatura média de 22 °C (+- 4 °C) e umidade relativa de 45% (+- 5%).

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na literatura, resultados experimentais demonstraram que a eletrofição da solução de PVOH depende principalmente da concentração e, em segundo lugar, da massa molecular do polímero dissolvido (Rwei e Huang, 2012). A maior parte dos trabalhos destaca a faixa de concentração de 8 a 14% em peso e a massa de 88.000 a 98.000 g mol⁻¹, como ideal para obter a viscosidade necessária para a extensão da solução eletrofiada ao ser ejetada (Dasdevan, Mohd Abdah e Sulaiman, 2019; Duman *et al.*, 2022; Rwei e Huang, 2012; Sherif *et al.*, 2012). Alguns trabalhos destacam avaliam a adição de surfactantes, como Triton (Araújo, Nascimento e Oliveira, de, 2013; Torres-Martínez *et al.*, 2020) ou sais (Khajavi e Abbasipour, 2017) para otimizar a formação de fibras uniformes, modificando parâmetros de tensão superficial e condutividade elétrica da solução, respectivamente.

Neste estudo, utilizou-se uma solução polimérica de PVOH com uma faixa de massa variando de 88.000 a 98.000 g mol⁻¹ e uma concentração de 12% em massa, utilizando exclusivamente água ultrapura como solvente. O potencial elétrico aplicado foi de 12 kV, enquanto a distância entre a agulha e o coletor foi mantida constante a 18 cm. Foram obtidas fibras uniformes de PVOH com diâmetros aproximados de 0,47 µm, conforme evidenciado nas imagens obtidas por MEV e estimado por histograma de distribuição de diâmetros das fibras (Figura 18).

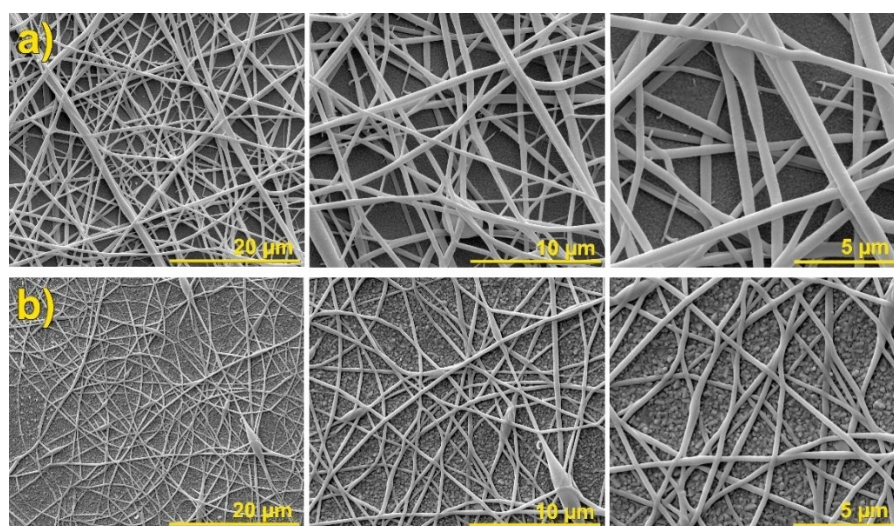
Figura 18 – Imagens de MEV das eletrofições de PVOH em aumentos de 6000x (a), 12000x (b) com inserto da agulha de 700 μm de diâmetro utilizada, e histograma representando a distribuição do diâmetro das fibras (c).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Para fabricação dos eletrodos contendo fibras de WO_3 , as soluções precursoras de tungstato de sódio (Na_2WO_4 , 2 mM) e ácido tungstico (H_2WO_4 , 0,5 mM) em PVOH 12% em água (m/m) foram eletrofiadas diretamente na superfície de substratos de FTO acoplados ao coletor fixo do equipamento. Na Figura 19 são ilustradas as fibras obtidas pelos dois precursores.

Figura 19 – Imagens de MEV das eletrofições de PVOH com os precursores (a) Na_2WO_4 e (b) H_2WO_4 em aumentos de 6000x, 12000x e 20000x.



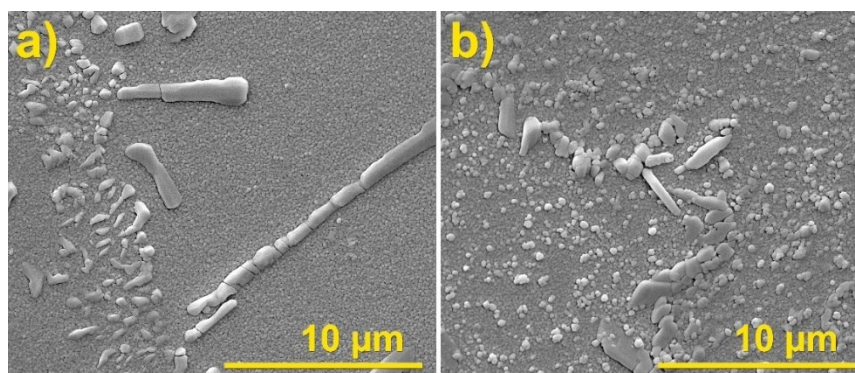
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Fibras compostas de PVOH e tungstênio foram obtidas por eletrofição, utilizando como precursores, tungstato de sódio (Na_2WO_4) e ácido tungstico (H_2WO_4). O precursor ácido, apesar de formar fibras de menor diâmetro, em torno de 0,30 μm (Figura 19-b), em comparação às fibras com cerca de 0,60 μm produzidas a partir do sal precursor (Figura 19-a), necessita de solvente NH_4OH para solubilização e após

resfriamento, a solução cristaliza-se. Desta forma, optou-se por empregar a solução contendo o sal precursor (Na_2WO_4) para as etapas seguintes.

Apesar da formação de fibras uniformes e contínuas observadas logo após o processo de eletrofição (Figura 19), ao serem submetidas a tratamento térmico de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, a matéria orgânica proveniente do polímero é removida, e as estruturas de fibras são praticamente desfeitas na superfície do FTO, para ambos os precursores (Na_2WO_4 e H_2WO_4), como pode ser visto na Figura 20.

Figura 20 – Imagens de MEV das amostras eletrofiadas de WO_3 utilizando precursor (a) Na_2WO_4 e (b) H_2WO_4 após calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$, em aumento de 12000x.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

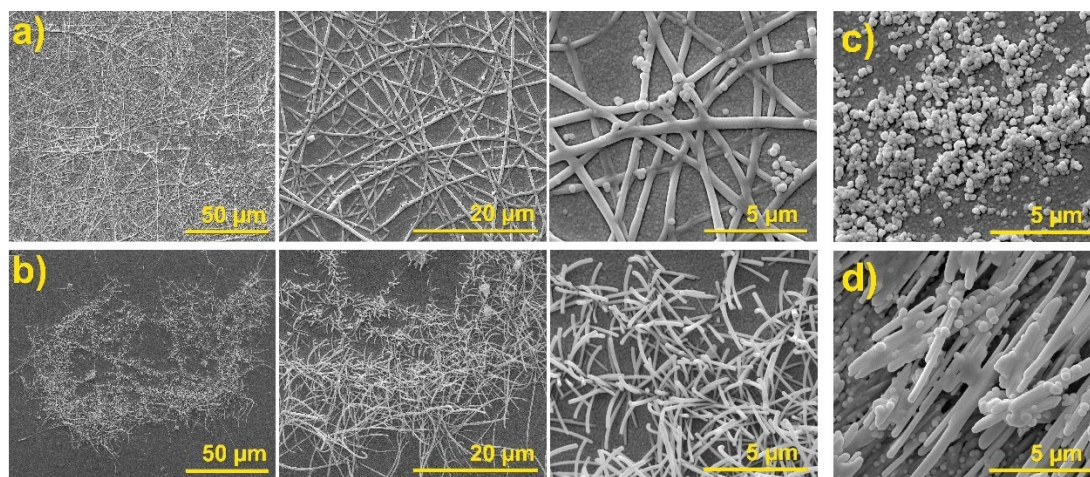
Nas pesquisas desenvolvidas por Nguyen *et al.* (2011) e Ofori *et al.* (2015), foram obtidas fibras contínuas a partir da eletrofição de solução polimérica contendo o precursor de tungstênio (H_2WO_4), mesmo após a etapa de calcinação. Vale destacar que, nessas investigações, optou-se pelo uso do polímero PVP em vez de PVOH. A presença de grupos pirrolidona no PVP pode contribuir para interações mais fortes entre o PVP e os íons metálicos. Este fator resulta em uma maior aderência e estabilidade dessas interações durante as etapas de solubilização dos precursores e formação das fibras após a calcinação.

No estudo conduzido por Ghasemi *et al.* (2020), são produzidas fibras compostas a partir dos precursores H_2WO_4 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, contudo, após etapa de calcinação as estruturas porosas obtidas também diferem das fibras recém eletrofiadas. Essa variação na morfologia é atribuída à instabilidade do jato eletrofiado, assim como à agregação de material particulado proveniente das gotas da solução polimérica após tratamento térmico.

Conforme observado na Figura 20, que a morfologia de fibras não é mantida após a calcinação, os filmes recém eletrofiados de PVOH contendo precursor de tungstênio (Na_2WO_4) foram submetidos ao processo de deposição por *dip-coating* em solução alcoólica de isopropóxido de titânio (IV), e em solução ácida de nitrato de bismuto e metavanadato de amônio, seguido da etapa de calcinação.

As duas etapas foram empregadas para formação das heterojunções WO_3/TiO_2 e $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, respectivamente, apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – Imagens de MEV das amostras (a) WT-DIP e (b) WB-DIP após calcinação (500 °C/1 hora) em aumentos de 1600x, 12000x e 20000x, e as amostras (c) T (TiO_2) e (d) B (BiVO_4) depositadas por *dip-coating* diretamente em FTO



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As imagens de MEV da Figura 21-a indicam que, para a amostra WT-DIP, a morfologia de fibras foi mantida mesmo após *dip-coating* e calcinação a 500 °C, sugerindo que a solução precursora de titânio foi responsável pelo recobrimento das fibras poliméricas e, após a calcinação a 500 °C, com a eliminação da matéria orgânica, têm-se WO_3 no seu interior. As partículas esféricas aderidas às fibras são atribuídas justamente ao excesso de Ti^{4+} presente na solução que deu origem ao óxido TiO_2 na superfície após tratamento térmico, pois apresentam a mesma morfologia da amostra contendo apenas TiO_2 , depositado por *dip-coating*, como controle.

Para a amostra WB-DIP (Figura 21-b), as fibras foram desfeitas parcialmente e, observou-se o crescimento de BiVO_4 com morfologia de bastões ao longo das fibras remanescentes. A amostra contendo apenas BiVO_4 depositado por *dip-coating* sobre o FTO também exhibe a formação de bastões e esferas. Este crescimento preferencial

em uma direção, empregando nitrato de bismuto e metavanadato de amônio como precursores de BiVO_4 e tratamento térmico, também foi relatado na literatura (Hu *et al.*, 2014; Meng *et al.*, 2021) e atribuído ao crescimento preferencial no plano (001) do cristal (Hu *et al.*, 2014; Zhou, Wang e Xu, 2008).

Na análise das imagens obtidas por MEV, constatamos que a etapa de calcinação a 500 °C, antes mesmo da incorporação de outro semicondutor, impossibilitou a manutenção das fibras. Além disso, o polímero PVOH é hidrossolúvel (Rianjanu *et al.*, 2018), o que justifica a deformação da estrutura de fibras logo após imersão em solução durante o processo de *dip-coating*.

5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA/DSC)

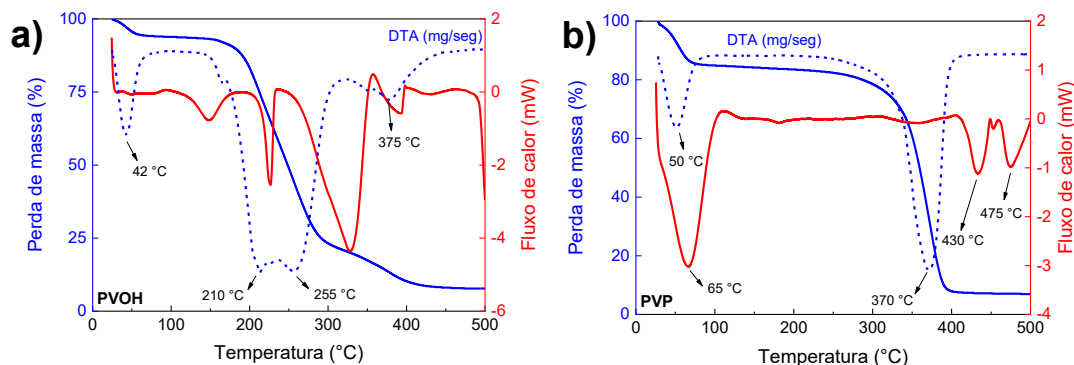
A análise termogravimétrica (TGA) baseia-se no estudo das propriedades térmicas da amostra à medida que a temperatura é alterada de maneira controlada. A TGA é frequentemente usada para estudar mudanças na composição química de materiais, como minerais, compostos orgânicos e polímeros (Arzumanyan *et al.*, 2023; Baruah e Tiwari, 2022; Mahesh *et al.*, 2022).

Neste trabalho, o estudo termogravimétrico possibilitou compreender a estabilidade térmica dos polímeros precursores das eletrofições, PVOH e PVP, assim como propor um tratamento térmico para a cristalização e manutenção da morfologia de fios das eletrofições de PVOH durante o processo de *dip-coating*.

As curvas contidas na Figura 22 obtidas por TGA indicam perda de massa percentual, os dados de termogravimetria derivada (DTA) e a calorimetria de varredura diferencial (DSC, do inglês: *Differential Scanning Calorimetry*) para os polímeros PVOH e PVP.

A DTA é o tratamento matemático, em que a derivada primeira da variação de massa em relação a temperatura é registrada durante o aquecimento da amostra. Nas curvas DTA (Figura 22-a,b) são observadas etapas de degradação associadas à liberação de água adsorvida e à degradação da estrutura principal dos materiais. O processo endotérmico inicial observado nas curvas DTA dos polímeros PVOH e PVP, nas figuras 22-a e 22-b, respectivamente, indica que o solvente residual e a água adsorvida das eletrofições de PVOH são vaporizados mais rapidamente a 42 °C (perda de massa de 7%), enquanto nas eletrofições de PVP essa vaporização ocorre a 50 °C (perda de massa de 15%).

Figura 22 – Curvas de análises térmicas TGA/DTA das membranas eletrofiadas de (a) PVOH e (b) PVP em N₂, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Especificamente para as eletrofições de PVOH, observa-se maior perda de massa (80%) em inflexões de DTA localizadas em 210 e 255 °C, referentes à deformação da cadeia polimérica, diminuição dos grupos hidroxila (-OH) laterais e formação de duplas ligações (López-Córdoba, Castro e Goyanes, 2016).

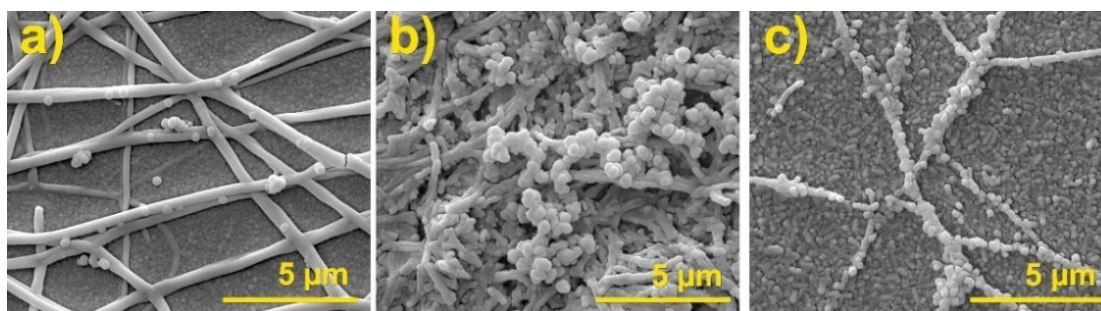
A última etapa de decomposição dos materiais ocorre em 375 °C para o PVOH, e 370 °C para o PVP. No caso do PVOH (Figura 22-a), este último estágio de decomposição resulta em 93% de perda da massa inicial, e está relacionado com a degradação em subprodutos da cadeia polimérica, como grupos aldeído, alceno e éster vinílico durante o aquecimento (Mutuk e Gürbüz, 2023). A Figura 22-b indica que, neste último evento de degradação ocorre grande perda de massa (85%) para o PVP, sendo atribuída à quebra dos grupos laterais pirrolidona e, à decomposição da estrutura da cadeia polimérica (Szilágyi *et al.*, 2011).

A análise termogravimétrica permite extrair informações relevantes para propor um tratamento térmico que aumente a sua insolubilidade durante o processo de *dip-coating*. A perda de massa mínima que ocorre na faixa de temperatura de 100-150 °C possibilita que seja aplicado um tratamento térmico nas fibras a 140 °C sem que ocorra degradação das fibras, em função do aumento de sua cristalinidade (Wong, Zinke-Allmang e Wan, 2010). López-Cordoba *et al.* (2016) investigaram a influência do tratamento térmico na insolubilidade de fibras de PVOH. Em seu trabalho, concluíram que uma diminuição dos grupos -OH disponíveis que ocorre no tratamento entre 100-150 °C leva a uma perda na natureza polar do composto e, como resultado, a solubilidade do polímero em água diminui.

Diante disso, foi aplicado um tratamento térmico, a 140 °C por 4 horas para cristalização da cadeia polimérica das amostras recém eletrofiadas. Após o procedimento, os filmes foram imersos em soluções precursoras de TiO₂ e BiVO₄ para deposição por *dip-coating*.

Na Figura 23 é possível observar as fibras eletrofiadas com o precursor Na₂WO₄ tratadas termicamente, com maior rigidez e até mesmo uma região de ruptura da fibra, seguida da amostra WT-DIP (Figura 23-b) e WB-DIP (Figura 23-c) com fibras visivelmente recobertas com os semicondutores TiO₂ e BiVO₄.

Figura 23 - Imagens de MEV das amostras (a) PVOH-W eletrofiado, após tratamento térmico (140 °C/4 horas), (b) WT-DIP e (c) WB-DIP calcinadas a 500 °C por 1 hora em aumento de 20000x.

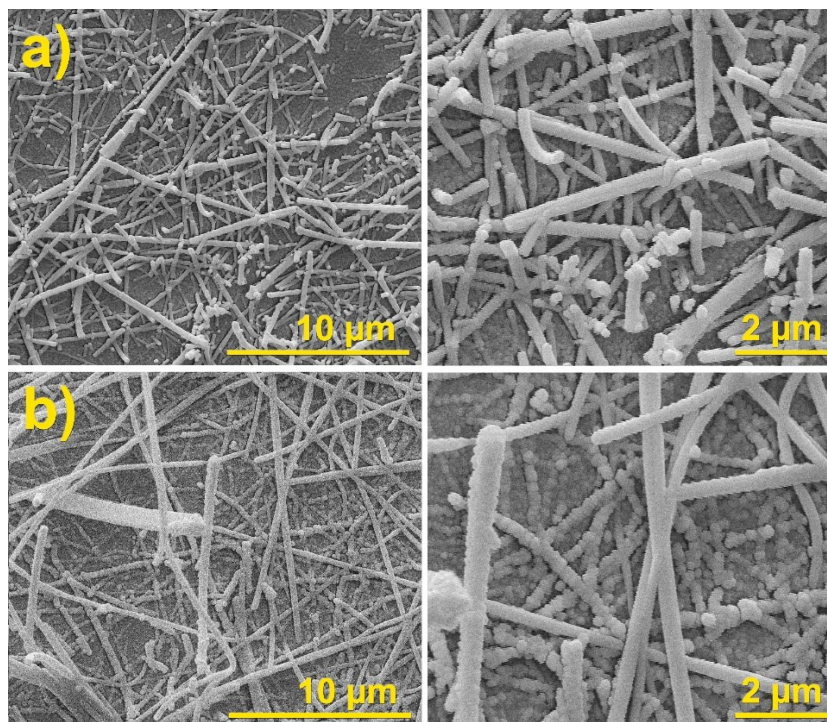


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Outro material sintetizado, composto pela heterojunção TiO₂/BiVO₄ (TB-DIP), foi obtido seguindo um processo de duas etapas semelhante ao dos materiais produzidos anteriormente. No entanto, na produção das fibras de TiO₂, optou-se por utilizar o polímero PVP. Isso se deve ao fato de que os grupos funcionais presentes no PVP são capazes de formar complexos com o butóxido de titânio, composto por quatro grupos alquila, originando interações efetivas do precursor de TiO₂ (Hou *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2013). Além disso, destaca-se a vantagem de utilizar etanol em vez de água como solvente para a solução polimérica, visando prevenir a hidrólise do butóxido de titânio (Xu *et al.*, 2021). Após a eletrofiação, as amostras foram calcinadas a 500 °C por 1 hora e submetidas ao processo de *dip-coating* para incorporação de BiVO₄.

Na Figura 24 são ilustradas as amostras T e TB-DIP, compostas de fibras de TiO₂ e a heterojunção TiO₂/BiVO₄, respectivamente.

Figura 24 - Imagens de MEV das amostras (a) T e (b) TB-DIP calcinadas a 500 °C por 1 hora em aumentos de 12000x e 30000x.



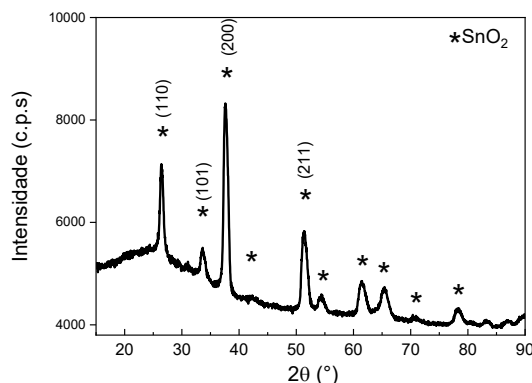
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As imagens obtidas por MEV para todas as amostras sintetizadas, tornam-se um instrumento essencial para caracterização dos materiais e compreensão em torno das metodologias empregadas. Foi evidente a formação de fibras com diâmetros entre 400 e 800 nm, empregando PVOH e PVP e precursores dos óxidos metálicos, WO_3 e TiO_2 . A incorporação de um segundo óxido metálico a fim de formar heterojunções, também foi verificada de acordo com a variação morfológica provocada nos compostos.

5.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Análises de DRX foram realizadas primeiramente no substrato de FTO limpo e calcinado a 500 °C durante 1 h, conforme difratograma mostrado na Figura 25. Como pode ser observado, o substrato utilizado para o preparo dos fotoânodos é composto apenas pelo óxido de estanho (SnO_2) (PDF: 01-077-0452).

Figura 25 - Difratoograma de raios X do substrato de FTO limpo e calcinado em 500 °C durante 1 hora.

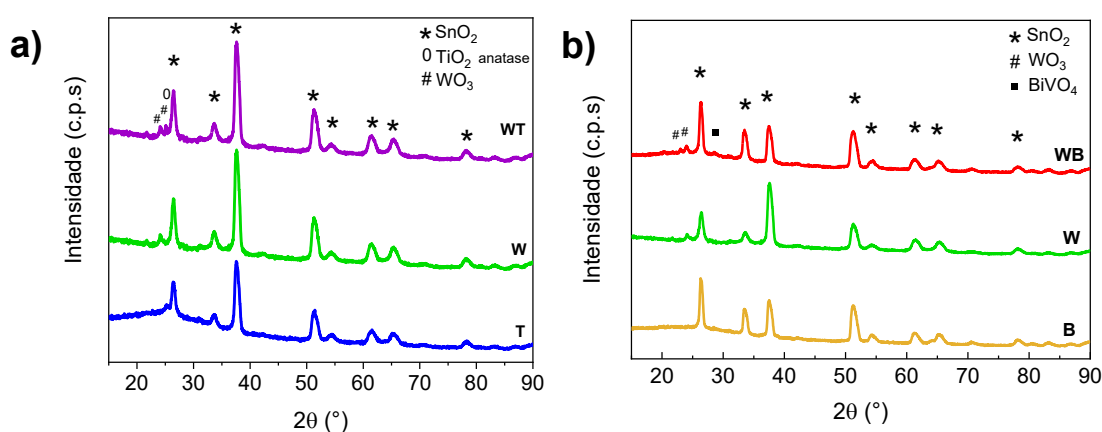


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Posteriormente, os três tipos de eletrodos produzidos, contendo as heterojunções WO_3/TiO_2 , $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ foram submetidos a caracterizações por meio da difração de raios X. Essas análises permitiram comparações apropriadas em relação aos óxidos individuais que compõem cada heterojunção.

A Figura 26-a é composta pelos difratogramas de raios X para os fotoânodos WT-DIP (fibras de WO_3 recobertas com TiO_2), W (fibras de WO_3) e T (partículas de TiO_2 depositas por *dip-coating*). Na Figura 26-b são apresentados os difratogramas para os fotoânodos WB-DIP (fibras de WO_3 recobertas com BiVO_4), W (fibras de WO_3) e B (partículas de BiVO_4 depositas por *dip-coating*). Os materiais foram preparados e tratados termicamente sobre FTO.

Figura 26 - Difratoogramas de raios X dos fotoânodos (a) WT, W e T, e (b) WB, W e B em FTO calcinados a 500 °C durante 1 hora.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Todos os fotoânodos apresentaram picos que podem ser atribuídos ao SnO₂ presente no substrato, sem picos referentes a outros materiais ou impurezas. Em ambos os difratogramas da Figura 26 foi evidenciado que a fase de WO₃ formada com a calcinação, quando este composto está presente, possui estrutura cristalina monoclinica, uma vez que apresentaram picos de difração em 23,08° e 24,04° (2θ), referentes aos planos (020) e (200) (PDF: 01-071-2141), respectivamente, característicos desta fase. É importante ressaltar que esta fase é a mais estável na temperatura ambiente e a fotoativa do WO₃ (Kang *et al.*, 2020).

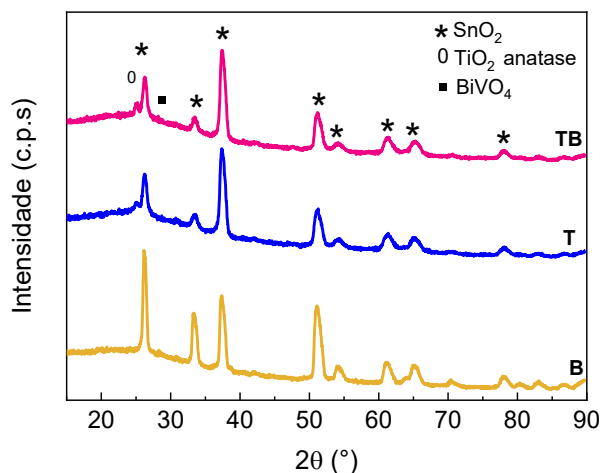
Na Figura 26-a identificamos um pico característico em 25,12° (2θ), referente ao plano (101) de TiO₂ na fase anatase (PDF: 96-901-5930), tanto para a amostra WT-DIP, quanto para a T. Esta fase é particularmente eficaz para a fotocatalise devido à sua estrutura cristalina única, que oferece uma ampla superfície com sítios ativos para as reações, sendo formada majoritariamente na temperatura de 500 °C aplicada durante a calcinação (Arévalo-Pérez *et al.*, 2020; Periyat, Naufal e Ullattil, 2016).

O pico de difração em 28,5° (2θ) referente ao plano (103) pode ser atribuído ao BiVO₄ monoclinico (PDF: 01-083-1699), quando presente nas amostras da Figura 26-b, WB e B. A baixa intensidade desse pico observado pode ser justificada pela baixa quantidade depositada na superfície do FTO, em relação ao próprio SnO₂ que o compõe. Esta fase é a que apresenta maior desempenho fotocatalítico sob luz visível ($\lambda > 420$ nm), devido ao seu *bandgap* com energia de aproximadamente 2,4 eV (Orimolade e Arotiba, 2020).

Os difratogramas apresentados na Figura 27 permitem confirmar a composição da heterojunção TB-DIP formada por fibras de TiO₂ e recobrimento com partículas de BiVO₄ pelo processo de *dip-coating*.

Assim como observado nos difratogramas dispostos anteriormente (Figura 26-a), na Figura 27 são identificados picos característicos de TiO₂ na fase anatase em 25,1° (2θ) (PDF: 01-71-1166) e BiVO₄ monoclinico em 28,5° (2θ), além dos picos evidentes do substrato (SnO₂). Em função da proporção de material na superfície do substrato, também foi observada menor intensidade desses picos em relação ao SnO₂, especialmente para a amostra contendo apenas partículas de BiVO₄.

Figura 27 - Difratomogramas de raios X das amostras TB, T e B em FTO calcinadas a 500 °C durante 1 hora.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Cabe destacar que a técnica de difração de raios X (DRX) não permite uma atribuição quantitativa precisa desses resultados. Contudo, as análises de DRX permitiram verificar a composição das heterojunções de materiais semicondutores cristalinos, formadas a partir dos processos de eletrofiação e *dip-coating*.

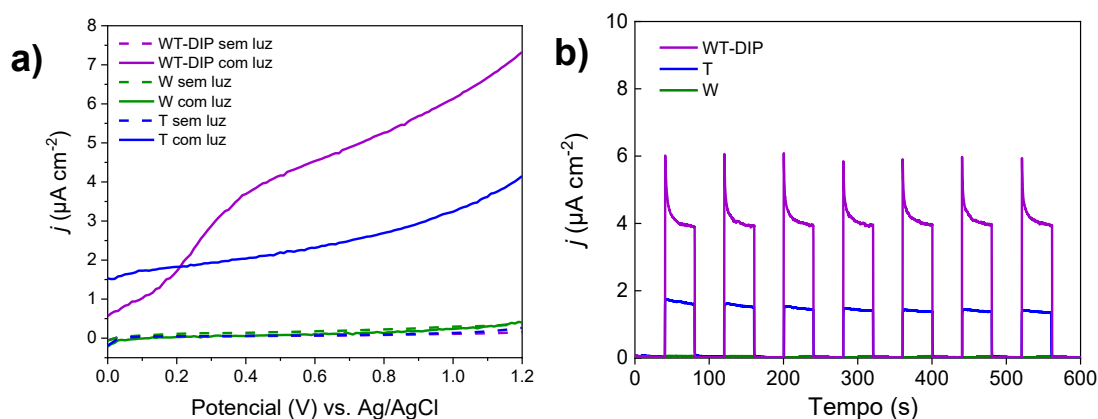
5.1.4 Caracterizações Fotoeletroquímicas

Para avaliar o potencial fotoeletrocatalítico das amostras preparadas via eletrofiação e *dip-coating*, foram analisadas as propriedades eletroquímicas empregando-as como fotoânodos, utilizando técnicas de voltametria linear e cronoamperometria.

Por meio de análise do voltamograma disposto na Figura 28-a, os maiores valores de densidade de corrente foram obtidos em potenciais mais positivos e, dentre as amostras, a heterojunção WT-DIP apresentou melhor resposta à oxidação da água, com valor de $7,30 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 1,2V (vs. Ag/AgCl). Este valor foi quase o dobro do determinado para a amostra T, contendo apenas partículas de TiO_2 . Além disso, observou-se uma diminuição da corrente no potencial de início para a amostra WT-DIP, e um salto de corrente a partir de 0,2 V, que pode ser atribuída à eficiência da oxidação das espécies na interface eletrodo/eletrólito (Yang *et al.*, 2018). O substrato FTO apresentou uma fotocorrente muito baixa frente aos demais materiais,

assim como a resposta encontrada para o fotoânodo constituído apenas por fibras de WO_3 (W).

Figura 28 - (a) Voltamogramas lineares na presença e ausência de luz visível e (b) cronoamperogramas em 0,8 V (vs Ag/AgCl) sob condição de luz intermitente para o substrato FTO e fotoânodos WT-DIP, W e T em Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



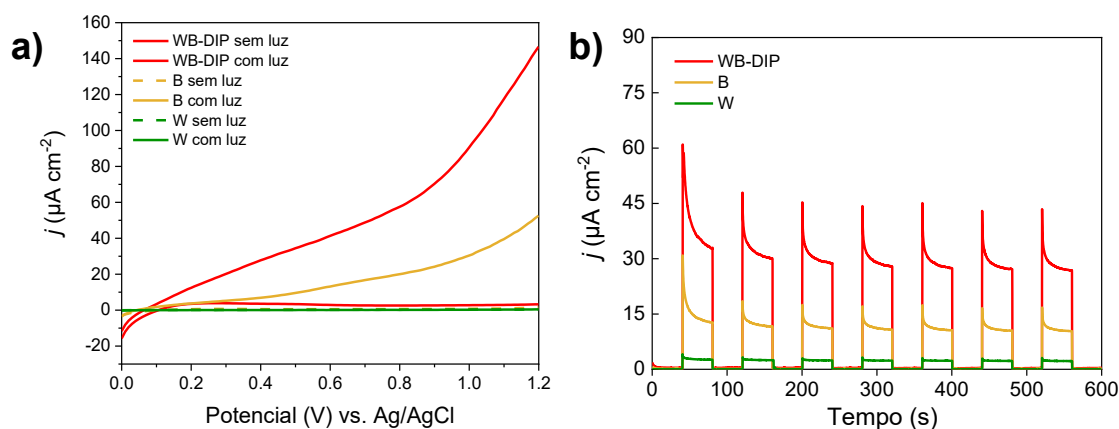
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As medidas de cronoamperometria também auxiliaram no estudo das propriedades eletroquímicas das amostras. Para isso, foi aplicado potencial de +0,8 V 40 s iniciais na ausência de irradiação luminosa, seguidos de 40 s sob incidência de luz visível e assim sucessivamente. O cronoamperograma da Figura 28-b indicam respostas em concordância com os resultados apresentados nas medidas de voltametria linear (Figura 28-a), comprovando o tipo n do material, assim como a estabilidade durante 600 s (Yang *et al.*, 2018).

O tempo médio requerido para que a fotocorrente atingisse seu valor máximo imediatamente após a exposição à radiação foi de 0,5 s para todos os fotoânodos. No entanto, constatou-se o processo de recombinação dos portadores de carga fotogerados, fato este justificado pelo decaimento de corrente logo após ter atingido o seu valor máximo, estabilizando após 20 s. Ao longo dos 600 s dos ciclos de irradiação e luz intermitente, foi possível observar a maior estabilidade de fotocorrente para a heterojunção em WT-DIP, em relação à amostra T.

Na Figura 29-a observamos que, a heterojunção WB-DIP também apresenta ganho expressivo de fotocorrente quando comparada às amostras W e B. Em 1,2 V (vs. Ag/AgCl) a densidade de corrente atingiu $146,80 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Figura 29 - (a) Voltamogramas lineares na presença e ausência de luz visível e (b) cronoamperogramas em 0,8 V (vs Ag/AgCl) sob condição de luz intermitente para o substrato FTO e fotoânodos WB-DIP, W e B em Na₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

No cronoamperograma da Figura 29-b, o tempo médio necessário para observação de fotocorrente máxima imediatamente após a exposição à radiação foi de 0,5 s para todos os fotoânodos, e constatou-se o processo de recombinação dos portadores de carga fotogerados, fato este justificado pelo decaimento de corrente logo após ter atingido o seu valor máximo. Entretanto, durante os 600 s manteve-se a estabilidade na densidade de corrente entre os ciclos de luz intermitente.

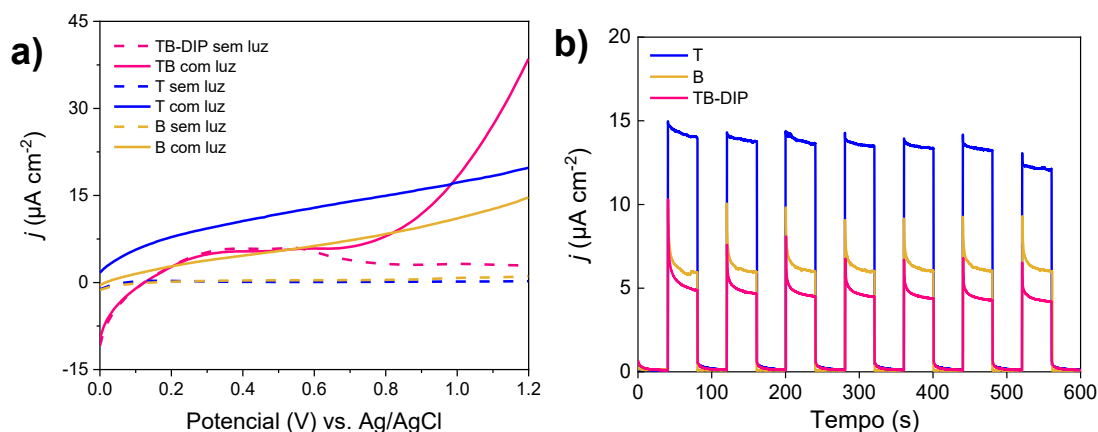
Entre as amostras WT-DIP e WB-DIP, notamos que, embora ambas as heterojunções sejam propícias para ganho de fotocorrente, a composição WO₃/BiVO₄ em WB-DIP destaca-se. Essa melhoria na fotocorrente, observada nos fotoânodos constituídos exclusivamente de WO₃ acoplado com BiVO₄, resulta da otimização na separação de cargas à medida que elétrons são transferidos de BiVO₄ para WO₃, após irradiação com luz, estabelecendo um alinhamento de tipo II (Grigioni *et al.*, 2021). Estes resultados confirmam a formação e a eficiência da heterojunção entre os semicondutores WO₃ e BiVO₄.

Adicionalmente, é importante destacar que a exposição à radiação proveniente da lâmpada Xenon (350-650 nm) por si só não se mostrou eficaz para a ativação do semicondutor TiO₂ presente na amostra WT, quando comparados os ganhos de corrente a partir de 0,8 V (vs. Ag/AgCl) para as duas heterojunções (Figura 28 e Figura 29). Esta menor eficiência é justificada pelo *bandgap* consideravelmente maior do TiO₂, necessitando de radiação mais energética (UV) (Yang *et al.*, 2018).

A amostra TB-DIP contendo a heterojunção TiO₂/BiVO₄ também foi avaliada quanto à eficiência de fotocorrente em relação às fibras de TiO₂ (T) e partículas de

BiVO₄ (B), por meio dos voltamogramas e cronoamperogramas da Figura 30-a e Figura 30-b, respectivamente.

Figura 30 - (a) Voltamogramas lineares na presença e ausência de luz visível e (b) cronoamperogramas em 0,8 V (vs Ag/AgCl) sob condição de luz intermitente para o substrato FTO e fotoânodos TB-DIP, T e B em Na₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Observa-se por meio dos voltamogramas (Figura 30-a) que, a heterojunção TB-DIP também apresentou ganho expressivo de fotocorrente quando comparada às amostras T e B, com 38,50 μA cm⁻² em 1,2 V (vc. Ag/AgCl). Apesar disso, essa fotocorrente superior às demais amostras foi observada apenas em potenciais elevados, acima de 0,95 V.

Assim como observado nos grupos de amostras anteriores, no cronoamperograma da Figura 30-b, o tempo médio necessário para observação de fotocorrente máxima imediatamente após a exposição à radiação foi de 0,5 s para todos os fotoânodos, e constatou-se o processo de recombinação dos portadores de carga fotogerados, especialmente para os materiais contendo BiVO₄. Entretanto, observa-se que a amostra B mantém maior estabilidade na densidade de corrente entre os ciclos de luz intermitente, ao longo dos 600s. De certa forma, o TiO₂ desempenha papel na diminuição da recombinação dos portadores de carga, enquanto o BiVO₄ favorece a estabilidade da fotocorrente ao longo dos ciclos.

Considerando as posições relativas das bandas (BV e BC) de TiO₂ e BiVO₄ puros, um alinhamento do tipo I deve ser previsto para esta heterojunção. Assim, sob irradiação de luz visível, resultaria no acúmulo de elétrons fotogerados e buracos no BiVO₄ (Polo *et al.*, 2020). Entretanto, embora a migração de elétrons da BC do BiVO₄ para a BC do TiO₂ seja termodinamicamente desfavorecida, evidências deste

alinhamento, caracterizado como tipo II, foram relatados recentemente (Fu *et al.*, 2023; Rehman *et al.*, 2023; Resasco *et al.*, 2016).

Pode-se inferir que, o uso de fibras de TiO₂ recobertas com BiVO₄, oferecem simultaneamente absorção de luz na região visível e maior eficiência na transferência de portadores de carga. Isso se deve ao possível alinhamento da heterojunção do tipo II necessário para uma transferência favorável de elétrons do BiVO₄ para o TiO₂ sob potenciais mais positivos.

O aumento de corrente registrado durante as varreduras de potenciais no sentido positivo corresponde ao processo de oxidação da água na interface fotoânodo/solução com a formação (evolução) de O₂, como mostrado na Equação 12 ($2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4\text{e}^-$) (Kim *et al.*, 2019). Este fenômeno ocorre devido à excitação eletrônica dos semicondutores (Baccaro e Gutz, 2018), pois foi fornecido energia $h\nu$ igual ou superior ao seu respectivo valor de energia de *bandgap* ocasionando a promoção de elétrons (e⁻) da BV para a BC, e a geração de lacunas (h⁺) na BV, conseqüentemente, ocorre o aumento dos valores de corrente.

Observa-se que os perfis dos voltamogramas apresentam semelhanças evidentes. Além disso, destaca-se um aumento substancial na fotocorrente quando ocorre a heteroestruturação entre WO₃ e BiVO₄. Essa melhoria na fotocorrente resulta da otimização na separação de cargas à medida que elétrons são transferidos de BiVO₄ para WO₃, estabelecendo um alinhamento de tipo II (Grigioni *et al.*, 2015). Estes resultados confirmam a formação e a eficiência da heterojunção entre os semicondutores WO₃ e BiVO₄.

Uma observação relevante nas avaliações fotoeletroquímicas consiste na orientação da iluminação, que foi conduzida a partir da parte posterior (costas) dos fotoânodos. Em situações de iluminação frontal, uma porção significativa da luz incidente pode ser refratada ao atingir o eletrólito. Os pares elétron/lacuna são então gerados na interface entre o eletrólito e o semicondutor externo, seguidos pela transferência do elétron para o semicondutor mais próximo do substrato condutor (FTO). Entretanto, o trajeto percorrido pelo elétron pode propiciar recombinações ao longo do caminho, especialmente influenciadas pela espessura do material semicondutor (Antony *et al.*, 2016).

Na amostra WB-DIP, por exemplo, isso resultaria em uma restrição na taxa de transporte de carga através da camada de BiVO₄ e da interface WO₃/BiVO₄, levando à obtenção de densidades de corrente relativamente baixas (Ding e Kim,

2018). Quando ocorre iluminação pelas costas, os portadores de cargas fotogerados podem ser separados de forma mais eficiente nos locais próximos as interfaces FTO/ WO_3 - BiVO_4 (Zhang *et al.*, 2017). Exposto a luz, na faixa de menores comprimentos de onda (<460 nm), pode ser absorvida primeiro por WO_3 , que está ligado a camada de FTO, e a luz transmitida com faixa de comprimento de onda maiores (<520 nm) através de WO_3 pode ser então absorvida por BiVO_4 . Adicionalmente, a exposição luminosa do filme fino a partir da face posterior viabilizará a disposição do eletrodo de trabalho em proximidade com o eletrodo auxiliar, que tipicamente não possui transparência ou translucidez. Isso resultará em uma distância reduzida que os prótons gerados no fotoânodo percorrerão até atingir o cátodo, favorecendo o processo de *water splitting* (Ding e Kim, 2018).

5.1.5 Conclusão Parcial I

Os primeiros estudos de eletrofição, realizados com polímeros PVOH e PVP, tanto puros quanto com adição de íons metálicos, que são os precursores dos semicondutores WO_3 e TiO_2 , desempenharam um papel fundamental na compreensão da viabilidade de produzir fibras, mesmo em face dos desafios que surgem em relação à uniformidade da morfologia, seleção adequada do polímero para cada precursor metálico, além dos solventes. A etapa subsequente de incorporação de um segundo semicondutor por meio do processo de *dip-coating* demonstrou ser uma alternativa eficaz, embora demande um maior número de etapas durante a síntese do material.

O desempenho fotoeletrocatalítico dos materiais foi avaliado por voltametria e a estabilidade comprovada por cronoamperometria. Como o material constituído pela heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ apresentou o melhor desempenho fotocatalítico no processo de *water splitting*, confirma o acoplamento eficiente entre as fases fotoativas envolvidas, sugerindo um alinhamento das bandas como sendo do tipo II para a heteroestrutura obtida.

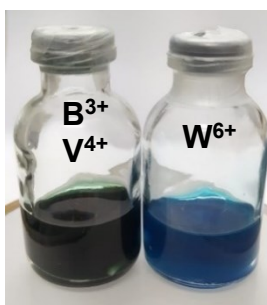
5.2 HETEROJUNÇÕES DE $WO_3/BiVO_4$ OBTIDAS POR *ELETROSPINNING* COM AGULHAS DO TIPO PONTA DUPLA E COAXIAL

No item 5.1 desta tese, vimos que o material constituído pela heterojunção $WO_3/BiVO_4$, desenvolvido a partir da eletrofiação de fibras de WO_3 e recobrimento com partículas de $BiVO_4$, apresentou o melhor desempenho fotocatalítico com potencial aplicação no processo de *water splitting*. Atribuímos essa eficiência ao acoplamento efetivo entre as fases fotoativas envolvidas, sugerindo um alinhamento das bandas como sendo do tipo II para a heteroestrutura obtida. Contudo, a busca por progresso na concepção de materiais, especialmente eletrodos empregados em sistemas fotoeletrocatalíticos, aspira a formulação orientada para processos cada vez mais eficientes e com procedimentos de preparação simplificados. Desta forma, foram iniciados os estudos de obtenção da heterojunção $WO_3/BiVO_4$ exclusivamente por meio da técnica de eletrofiação, utilizando agulhas de configuração de ponta dupla e coaxial.

5.2.1 Eletrofiações das Soluções Precursoras de WO_3 e $BiVO_4$

As soluções poliméricas contendo as espécies precursoras (W^{6+} , Bi^{3+} e V^{4+}) mostradas na Figura 31, foram utilizadas tanto para gerar fibras de óxidos por meio do processo de eletrofiação, quanto para a obtenção dos materiais na forma de pó após tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Os pós obtidos foram preservados para fins de comparação entre as eletrofiações realizadas com os óxidos sintetizados e as eletrofiações que consistiam apenas de precursores.

Figura 31 - Soluções poliméricas com espécies precursoras de $BiVO_4$ (ion Bi^{3+} , V^{4+}) e WO_3 (ion W^{6+}) em PVP.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

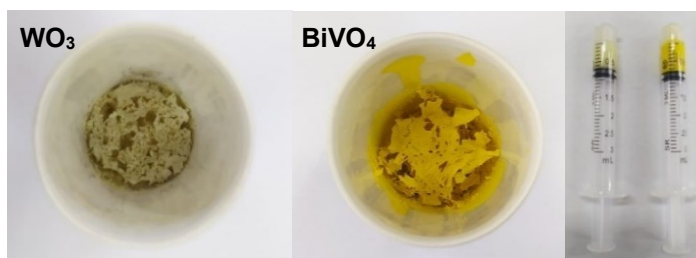
O preparo das soluções precursoras de óxidos metálicos eletrofiados assemelha-se à obtenção de solução denominada "sol" em processo sol-gel (Ramakrishna *et al.*, 2005). Este processo é caracterizado pela síntese de materiais, especialmente óxidos, que envolve a conversão de precursores químicos em uma solução líquida (sol) para formar um gel, que subsequentemente é tratado termicamente para obter o material sólido desejado. Esse sol é caracterizado pela dispersão coloidal de partículas ou aglomerados que contêm os íons ou moléculas que constituem o material desejado.

No ano de 1968, Stöber e Fink (Stöber, Fink e Bohn, 1968) estudaram o processo pelo qual partículas coloidais eram geradas e denominadas como "sol", seguido pela sua coagulação e subsequente formação do "gel". Embora o termo "sol-gel" não tenha sido adotado explicitamente por esses autores, a contribuição deste estudo se posicionou como um dos primeiros marcos na evolução da compreensão desse processo, assim como no desenvolvimento de diversas modificações (Durán-Álvarez *et al.*, 2018; Hu *et al.*, 2019; Seck *et al.*, 2013).

Na síntese por sol-gel, ocorrem reações de hidrólise e policondensação dos precursores presentes na solução, resultando na formação de uma rede tridimensional que retém o solvente. Esse processo gradualmente leva à formação de um gel, que é uma matriz sólida tridimensional com uma estrutura porosa e de consistência viscosa, assim como as soluções eletrofiáveis obtidas empregando polímero PVP. Após a formação do gel, o material é submetido a tratamento térmico a fim de remover o solvente residual e promover a transformação dos componentes do gel em fases cristalinas sólidas (Tao, Yi e Zhu, 2018).

Diante da semelhança nos processos, as soluções preparadas para eletrofição, sob as mesmas proporções de reagentes, foram calcinadas (500 °C/1 hora) a fim de produzir pós de BiVO₄ e WO₃. Posteriormente, estes pós foram macerados e incorporados à matriz polimérica (PVP), formando uma suspensão propícia para eletrofição, conforme apresentado na Figura 32.

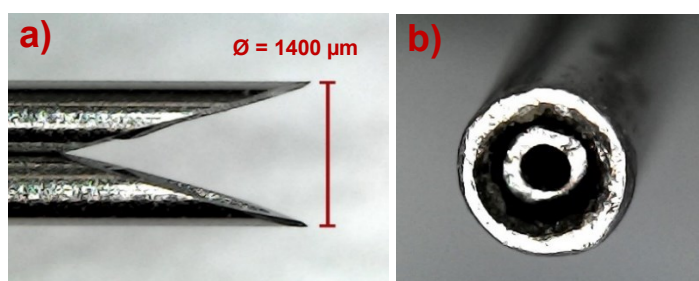
Figura 32 - Pós de WO_3 e BiVO_4 obtidos após calcinação e suas suspensões eletrofiáveis em solução de PVP 12%.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Na Figura 33, são mostradas imagens fotográficas de agulhas não convencionais utilizadas recentemente (Yoon *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2013), como as bicomponentes do tipo lado a lado, Figura 33-a, e as coaxiais, para a obtenção de materiais heteroestruturados (Figura 33-b). Devido ao grande número de variáveis envolvidas, como a interação entre as soluções poliméricas, variação da tensão superficial ou viscosidade (Yoon *et al.*, 2018), estes sistemas ainda são pouco compreendidos.

Figura 33 - Agulhas para eletrofiação dos tipos (a) ponta dupla e (b) coaxial.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Alguns estudos têm adotado essas configurações de agulhas duplas, por exemplo, como meio para criar estruturas que combinam dois materiais distintos proporcionando um efeito sinérgico, as quais são denominadas partículas “Janus” (Liu *et al.*, 2023; Sun *et al.*, 2022; Zheng *et al.*, 2021). A nomenclatura “Janus” evoca o deus romano de duas faces, Janus, cujo nome é uma alusão à dualidade representada por uma face direcionada para frente e outra para trás, assim como os materiais com duas regiões interligadas, como fibras bicomponentes do tipo lado a lado.

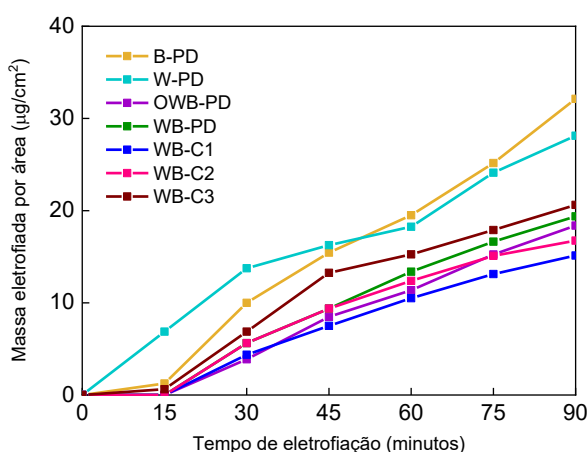
Zheng *et al.* (2021) produziram eletrofiações Janus lado a lado com foco na liberação controlada do fármaco citrato de tamoxifeno (TAM) em etilcelulose (EC) e

PVP como matrizes poliméricas transportadoras. Enquanto Sun et al. (Sun *et al.*, 2022) sintetizaram este tipo de estrutura com semicondutores TiO_2 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ visando aumentar a eficiência de separação de cargas foto geradas nesse compósito, para degradação de corante orgânico e geração de hidrogênio.

Apesar das possibilidades de obtenção ajustável desses materiais, infere-se a existência de desafios para a formação dessas estruturas bicomponentes empregando eletrofição. Essa complexidade é justificada, inclusive, pela escassez de estudos documentados na literatura abordando eletrofições da heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ em único processo.

Desta forma, foram estudados neste trabalho, eletrodos eletrofiados com agulha de ponta dupla (PD) para produção de fibras lado a lado, e coaxial para a obtenção de fibras do tipo *core-shell* (C) diretamente sobre FTO a fim de produzir fibras bicomponentes. Os eletrodos produzidos tiveram a área geométrica padronizada, em 1 cm^2 . Além disso, para que existisse equivalência de quantidade de material depositado nesta área delimitada, analisou-se a variação de massa dos eletrodos em função do tempo do processo de eletrofição. Os resultados de massa eletrofiada (μg) por cm^2 estão apresentados no gráfico da Figura 34.

Figura 34 - Quantidade de massa eletrofiada para os eletrodos B-PD, W-PD, OWB-PD, WB-C1, WB-C2 e WB-C3.

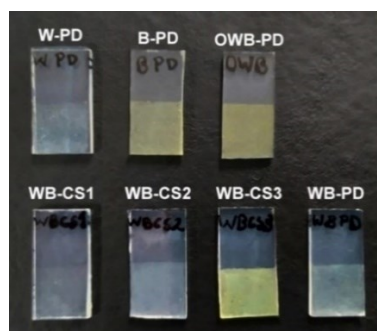


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Para o mesmo tempo de eletrofição, foram observadas variações de massa entre o conjunto de amostras estudado. Para as amostras B-PD, W-PD e OWB-PD, verificou-se um crescimento mais acentuado em comparação às amostras contendo precursores das heterojunções (WB-PD, WB-C1, WB-C2 e WB-C3).

Além disso, as amostras eletrofiadas por 60 e 90 minutos, embora resultem em maior densidade de fibras, geram fibras com maior aderência entre si do que ao substrato de FTO, causando a remoção da membrana durante o uso. Assim, padronizou-se o tempo de eletrofição a fim de produzir eletrodos com massa eletrofiada, em média, $15,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Os eletrodos produzidos e selecionados estão dispostos na Figura 35.

Figura 35 - Imagem das amostras eletrofiadas e calcinadas W-PD, B-PD, OWB-PD, WB-CS1, WB-CS2, WB-CS3 E WB-PD.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Este estudo permitiu comparar eletrodos contendo eletrofições de óxidos puros WO_3 (W-PD) e BiVO_4 (B-PD) e heterojunções derivadas de seus precursores. A quantidade de material na superfície do FTO afeta a espessura, a quantidade de sítios de adsorção e a concentração de fotocatalisador, influenciando diretamente a corrente observada nos ensaios fotoeletroquímicos.

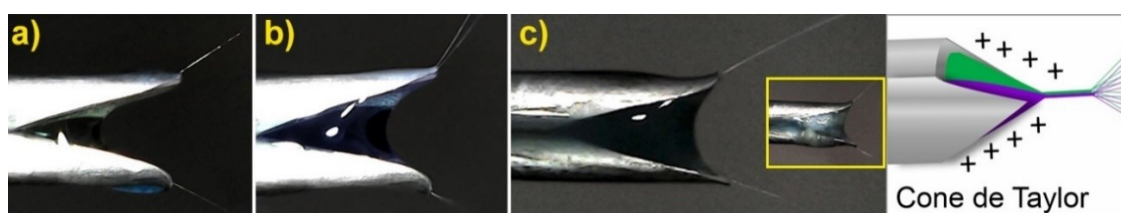
O eletrodo OWB-PD, produzido a partir da dispersão estável dos óxidos WO_3 e BiVO_4 em uma solução polimérica de PVP, foi desenvolvido para comparar as eletrofições obtidas a partir de precursores metálicos com aquelas produzidas a partir dos pós obtidos em etapas anteriores (Figura 32).

Analisou-se por Microscopia Digital a gota sendo ejetada das agulhas na configuração de ponta dupla e a formação do Cone de Taylor, conforme Figura 36.

Na Figura 36 são observadas eletrofições baseadas em soluções de mesma composição, precursoras das amostras B-PD e W-PD, que permaneceram com gotas translúcidas ejetadas e com segmento linear principalmente nas extremidades das agulhas, não favorecendo, nesta configuração, a formação de fibras duplas. Para a amostra WB-PD, da heterojunção ($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$), observou-se a mistura das soluções e turbidez após alguns minutos do processo, que possivelmente está associada à

insolubilidade das espécies químicas presentes em diferentes solventes. Uma possível reação química entre WCl_6 e DMF teria como resultado a formação de complexos organometálicos entre as espécies, sais, como tungstato de bismuto $Bi_2(WO_4)_3$ (Wang *et al.*, 2023), entretanto a reação mais provável levaria à formação de hidróxidos metálicos em processo de gelificação (Korotcenkov, 2021).

Figura 36 - Imagens das agulhas durante o processo de eletrofição das soluções poliméricas para obtenção das amostras (a) W-PD, (b) B-PD e (c) WB-PD. Inseto destacando mistura das duas soluções durante eletrofição da amostra WB-PD e esquema do Cone de Taylor.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

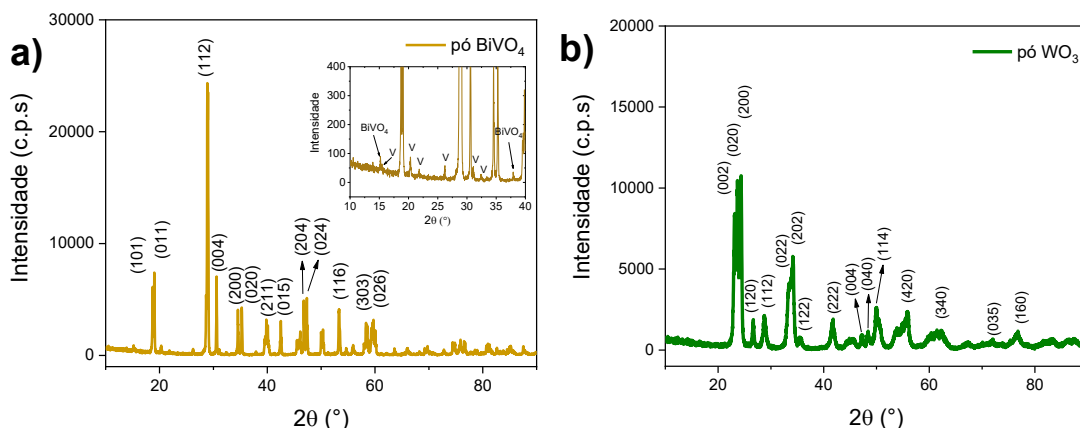
A instabilidade da mistura de soluções precursoras durante o processo de eletrofição, verificada na Figura 36-c, pode ser um indício da diminuição na variação de massa após 60 minutos de eletrofição, pois os íons metálicos podem ter se reorganizado para formação de outros produtos e não estarem disponíveis nas estruturas das fibras.

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Primeiramente foram feitas as análises de DRX dos materiais WO_3 e $BiVO_4$ obtidos após calcinação de suas soluções poliméricas precursoras. As amostras apresentam alta cristalinidade após a etapa de calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$, sendo identificadas as fases de $BiVO_4$ monoclinico (PDF: 01-083-1699), V_2O_5 ortorrômbico (PDF: 01-077-2418) e WO_3 monoclinico na Figura 37 (PDF: 01-071-2141) (Hatel e Baitoul, 2019; Wei, Liu e Wang, 2022).

Em relação ao $BiVO_4$, a fase monoclinica é identificada principalmente pela presença de picos característicos em $2\theta = 18,88^\circ$ (101), $19,00^\circ$ (011), $28,89^\circ$ (112) e $53,34^\circ$ (116). Além desses, outros picos são indexados na Figura 37-a, com indicação no inserto (V) dos picos que também são referentes à presença de V_2O_5 .

Figura 37 - Difratogramas de raios X dos pós de (a) BiVO_4 e (b) WO_3 e obtidos após calcinação (500°C por 1 hora).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A estrutura cristalina monoclinica de WO_3 também é confirmada na Figura 37-b, principalmente pela presença dos picos de difração em $2\theta = 24,37^\circ$ (200), $28,80^\circ$ (112) e $34,11^\circ$ (202) característicos desta fase. Ambos os semicondutores obtidos apresentam sua fase mais estável termicamente, além do conhecido maior desempenho fotocatalítico (Kang *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2014).

Na Tabela 4 são inseridos os dados obtidos por refinamento Rietveld para os pós. Foram identificados os compostos, assim como sua proporção na amostra, parâmetros de rede (a , b e c), volume da célula (V_{celda}) e tamanho de cristalito (D) estimado pela equação de Scherrer.

Tabela 4 - Fases cristalinas, parâmetros de rede, volume de célula unitária (V_{celda}) e tamanho de cristalito (D) obtidos do refinamento pelo método Rietveld dos difratogramas de raios X para os pós calcinados a 500°C por 1 hora.

| Amostra | Identificação do composto | Porcentagem na amostra (%) | Parâmetros de rede (Å) | V_{celda} (pm^3) | D (nm) | χ^{2*} |
|--------------------|---------------------------|----------------------------|---|--------------------------------------|----------|-------------|
| Pó BiVO_4 | BiVO_4 | 91 | $a = 7,25$ $b = 11,70$ $c = 5,09$ | 309 | 81 | 2,08 |
| | V_2O_5 | 9 | $a = 3,56$ $b = 11,50$ $c = 4,37$ | 179 | 73 | |
| Pó WO_3 | WO_3 | 100,0 | $a = 7,33$ $b = 7,52$ $c = 10,56$ | 423 | 26 | 1,83 |

* χ^2 : goodness of fit (parâmetro de qualidade do ajuste)

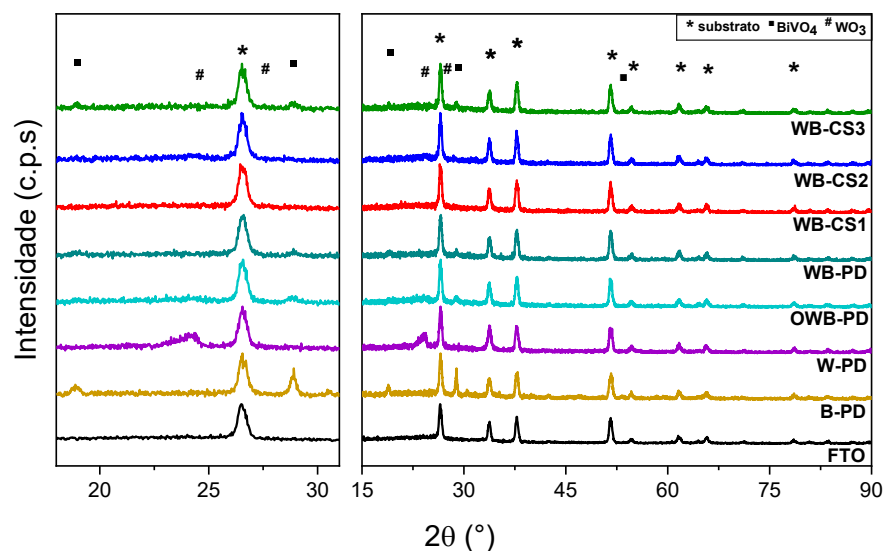
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O refinamento Rietveld permitiu identificar as estruturas monoclinicas em ambos os pós obtidos pela calcinação da solução eletrofiável, BiVO_4 e WO_3 . Observamos a formação indesejada de V_2O_5 (9%), possivelmente pela falta de uma dispersão uniforme dos precursores que contém Bi e V na solução polimérica.

Além dos materiais na forma de pó, as análises de DRX foram realizadas para investigação das estruturas cristalinas e componentes das amostras eletrofiadas com agulhas do tipo ponta dupla e coaxial, sobre o substrato de FTO. Com mostrado na Figura 25 da seção 5.1, os picos de difração associados a esse substrato foram indexados, e estão discerníveis em todos os difratogramas representados na Figura 38 subsequente.

Nos difratogramas apresentados na Figura 38, é nítida a maior intensidade dos picos referentes ao substrato FTO. Como discutido na seção 5.1, a menor intensidade dos picos referentes a BiVO_4 e WO_3 nos eletrodos pode ser associada neste caso à quantidade reduzida de eletrofições depositadas na superfície do FTO.

Figura 38 - Difratogramas de raios X das amostras eletrofiadas sobre FTO e calcinadas a 500 °C por 1 hora.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A intensidade dos picos nos padrões de difração de raios X (DRX) não indica diretamente a quantidade de material presente em uma amostra, e sim à dispersão dos raios X pelos átomos na estrutura cristalina da amostra. No entanto, a intensidade dos picos de difração e o refinamento Rietveld, podem ser usados para interpretação

da composição entre diferentes materiais. Como esperado, verificamos a maior intensidade para picos atribuídos ao SnO₂ na superfície do substrato FTO.

No eletrodo contendo apenas BiVO₄ (B-PD) são evidentes os picos em $2\theta = 18,85^\circ$, $28,90^\circ$ e $53,40^\circ$ atribuídos à fase monoclinica. Para o eletrodo composto apenas de WO₃, identificamos uma região com picos em $2\theta = 24,32^\circ$ e $27,30^\circ$ referentes à fase monoclinica. Nos eletrodos contendo as heterojunções, embora sejam menos intensos, os picos característicos de BiVO₄ e WO₃ foram identificados.

Na Tabela 5 foram inseridos os dados obtidos por refinamento Rietveld para os fotoânodos. Foram identificados os compostos, proporção na amostra, parâmetros de rede (*a*, *b* e *c*), *V_{cela}* e *D*, estimado pela equação de Scherrer.

Nos fotoânodos contendo as heterojunções WO₃/BiVO₄ observamos a expansão da rede cristalina de WO₃ em relação ao material puro (W-PD) e contração da rede cristalina de BiVO₄ em relação a B-PD, uma vez que os valores determinados para os parâmetros de rede são maiores. Esta expansão também é confirmada pelo volume da célula unitária.

Destacamos que, mesmo após refinamento não foi possível identificar picos referentes aos óxidos BiVO₄ e WO₃ na amostra WB-C1. Para a amostra WB-C3, foi identificada apenas a fase monoclinica do BiVO₄, possivelmente pela configuração da agulha coaxial, que neste caso, favorece a formação do BiVO₄ na parte externa da fibra, enquanto a solução precursora do WO₃ é ejetada a partir da agulha interna, sob menor concentração de íons de tungstênio. Esta ausência na identificação dos óxidos esperados pode ser justificada pela menor densidade de fibras revestindo a superfície nos materiais formados por agulha coaxial.

Embora seja possível observar valores próximos entre a porcentagem de óxidos BiVO₄ (52%) e WO₃ (48%) na amostra WB-C2, a composição de BiVO₄ é superior à esperada. Isto porque, neste material a solução na agulha externa era composta por solução precursora de BiVO₄ de menor concentração em relação à solução interna precursora de WO₃. Estes dados podem indicar o favorecimento da eletrofiação da solução precursora de BiVO₄, mesmo sob baixa concentração de seus íons.

Os valores estimados de tamanho de cristalito dos pós de BiVO₄ e WO₃ (Tabela 4) foram comparados aos eletrofiados sobre o substrato de FTO (Tabela 5) e, em todas as amostras é observada a diminuição significativa no tamanho de cristalito destes semicondutores.

Tabela 5 - Fases cristalinas, parâmetros de rede, volume de cela unitária (V_{cela}) e tamanho de cristalito (D) obtidos do refinamento pelo método Rietveld dos difratogramas de raios X para os fotoânodos calcinados a 500 °C por 1 hora.

| Amostra | Identificação do composto | Porcentagem na amostra (%) | Parâmetros de rede (Å) | V_{cela} (pm ³) | D (nm) | χ^{2*} |
|---------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|-------------|
| FTO | SnO ₂ (substrato) | 100 | a= 4,75 b=4,75 c= 3,20 | 72 | - | 1,71 |
| | SnO ₂ (substrato) | - | a= 4,75 b=4,75 c= 3,20 | 72 | - | |
| OWB-PD | BiVO ₄ monoclinico | 100 | a= 7,19 b=11,70 c= 5,08 | 307 | 41 | 1,81 |
| | SnO ₂ (substrato) | - | a= 4,75 b=4,75 c= 3,20 | 72 | - | |
| W-PD | WO ₃ monoclinico | 100 | a= 5,28 b=5,16 c= 7,65 | 208 | 16 | 1,58 |
| | SnO ₂ (substrato) | - | a= 4,75 b=4,75 c= 3,20 | 72 | - | |
| B-PD | BiVO ₄ monoclinico | 100 | a= 7,25 b=11,72 c= 5,10 | 310 | 52 | 1,59 |
| | SnO ₂ (substrato) | - | a= 4,75 b=4,75 c= 3,20 | 72 | - | |
| WB-PD | WO ₃ monoclinico | 44 | a= 7,35 b=7,39 c= 10,52 | 416 | 17 | 1,59 |
| | BiVO ₄ monoclinico | 56 | a= 7,23 b=11,70 c= 5,10 | 309 | 25 | |
| | SnO ₂ (substrato) | - | a= 4,75 b=4,75 c= 3,20 | 72 | - | |
| WB-C1 | SnO ₂ (substrato) | - | a= 4,75 b=4,75 c= 3,20 | 72 | - | 2,08 |
| WB-C2 | WO ₃ monoclinico | 48 | a= 7,31 b=7,38 c= 10,54 | 414 | 26 | 1,63 |
| | BiVO ₄ monoclinico | 52 | a= 7,21 b=11,91 c= 5,10 | 316 | 12 | |
| | SnO ₂ (substrato) | - | a= 4,75 b=4,75 c= 3,20 | 72 | - | |
| WB-C3 | BiVO ₄ monoclinico | 100 | a= 7,24 b=11,69 c= 5,11 | 309 | 34 | 2,16 |
| | SnO ₂ (substrato) | - | a= 4,75 b=4,75 c= 3,20 | 72 | - | |

* χ^2 : *goodness of fit* (parâmetro de qualidade do ajuste)

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Para os pós de BiVO_4 e WO_3 obtidos da calcinação das soluções poliméricas, estimou-se cristallitos de diâmetros de 81 nm e 26 nm, respectivamente. A formação destes cristallitos deu-se durante o processo de degradação da matéria orgânica e nucleação das espécies metálicas aglomeradas em solução, sob o tratamento térmico. Nas amostras eletrofiadas, as cadeias poliméricas contendo as espécies metálicas são estiradas sob o efeito de um alto campo eletrostático enquanto percorrem o caminho da agulha até o coletor. A partir desta organização, foram formadas as partículas nucleantes que, após a calcinação, resultaram em menores cristallitos de BiVO_4 e WO_3 (Yadawa *et al.*, 2024).

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

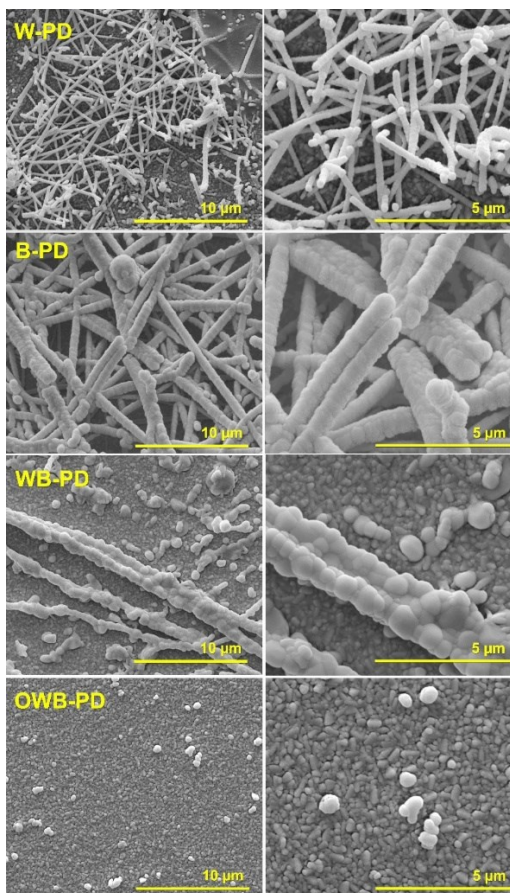
A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica fundamental para análise morfológica das eletrofições. Com as imagens de MEV da Figura 39, pudemos observar a formação das fibras produzidas por agulha de PD, constituídas dos materiais puros e combinados na forma de heterojunção.

O eletrodo B-PD apresenta fibras duplas lado a lado (em inglês, *side by side*) com superfície rugosa (diâmetro de aproximadamente $0,68 \mu\text{m}$), enquanto o eletrodo W-PD teve formação favorável de fibras únicas e relativamente menores (aproximadamente $0,24 \mu\text{m}$). Para o eletrodo contendo a heterojunção WB-PD, observamos a formação de fibra dupla, no entanto, não podemos afirmar que esta formação é predominante na superfície do substrato.

A amostra OWB-PD, formada a partir da eletrofição dos pós previamente sintetizados, não manteve a estrutura de fibras após a calcinação, resultando em óxidos dispersos por toda a superfície. Podemos inferir que a dispersão dos pós, na mesma proporção e massa da solução contendo os íons precursores utilizada para os demais eletrodos, não preservou uma agregação na cadeia polimérica que permitisse a manutenção da morfologia das fibras após a eliminação da matéria orgânica.

Esta dificuldade em criar estruturas duplas integradas são atribuídas a alguns fatores. Quando os dois fluidos de trabalho são ejetados das agulhas, eles são orientados pela mesma quantidade de cargas elétricas, o que inevitavelmente resulta em repulsão elétrica entre eles. Combinados com sua pequena área de contato, eles começam a se separar nas extremidades do bisel da agulha.

Figura 39 – Imagens de MEV das amostras B-PD, W-PD, OWB-PD e WB-PD, eletrofiadas com agulha dupla em aumentos de 12000x e 50000x.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Nas imagens mostradas na Figura 36 (item 5.2.1), a orientação da gota produzida pela diferença de potencial aplicado, induz a formação do cone de Taylor na ponta do bisel de cada agulha, dificultando a aproximação efetiva entre as duas soluções precursoras, o que diminui a probabilidade de formação de fibras duplas.

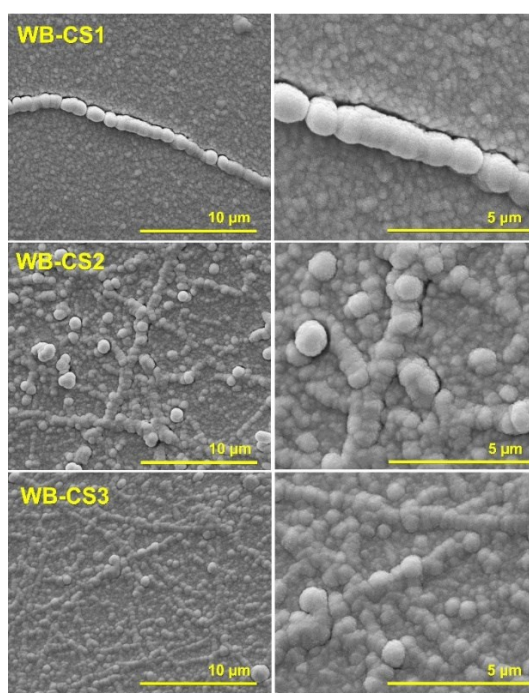
Essa dificuldade é a principal razão pela qual as publicações sobre fibras Janus são substancialmente menores do que as publicações sobre fibras *core-shell*. Isso porque, sob configuração coaxial a solução polimérica externa (*shell*) favorece a orientação das fibras, até mesmo em sistemas onde a solução interna (*core*) é menos eletrofiável (Longson *et al.*, 2011).

As imagens da Figura 40 indicam os materiais eletrofiados com agulha coaxial, empregando solução precursora de WO_3 na agulha interna (*core*) e solução precursora de $BiVO_4$ (*shell*) na agulha externa. Além desta configuração, variou-se a concentração destas soluções a fim de avaliar uma possível decoração destes

semicondutores quando adicionados em proporção inferior à necessária para formação e fibras contínuas.

A amostra WB-C1 é proveniente de soluções poliméricas de mesma concentração (1:1), enquanto a WB-C2 possui a solução externa precursora de BiVO_4 diluída em relação à interna precursora de WO_3 (1:0,1), e a WB-C3 foi eletrofiada com a solução interna precursora de WO_3 diluída (0,1:1). A amostra WB-C1 apresenta fibras espessas que podem ser um indício da formação de estrutura do tipo *core-shell*, embora tenha menor densidade de fibras formadas na superfície do eletrodo. Uma possível justificativa para essa condição, juntamente com a reduzida massa formada ao longo do tempo de eletrofição, seria a dificuldade de transpor a tensão superficial das soluções eletrofiadas sob mesmo potencial aplicado para as demais amostras (Reyes e Lagerwall, 2020).

Figura 40 – Imagens de MEV das amostras WB-C1, WB-C2 e WB-C3 eletrofiadas com agulha coaxial.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Para a formação bem-sucedida de fibras, a reação sol-gel deve ocorrer principalmente no jato eletrofiado. Neste caso, após a solução contendo polímero e precursor de óxido metálico ser eletrofiada, o alcóxido metálico inicia imediatamente a hidrólise, reagindo com a umidade do ar para formar uma rede contínua de gel dentro da matriz polimérica. Esta reação produz fibras à base de compósitos

denominados hidróxidos-polímeros. A hidrólise rápida muitas vezes causa o bloqueio da agulha, enquanto a gelificação rápida resulta em um jato menos extensível e, portanto, em fibras mais espessas e de menor comprimento. Normalmente, uma atmosfera com umidade relativa mais baixa e/ou saturada com o vapor do solvente pode reduzir substancialmente as taxas de hidrólise e gelificação e, portanto, dar origem à eletrofiação contínua (Korotcenkov, 2021).

Como a solução externa deve orientar a formação de fibras em sistema coaxial, pode-se atribuir a formação mais efetiva de uma estrutura do tipo *core-shell* na amostra WB-C1 devido a condição favorável de potencial aplicado (15 kV) e concentração utilizada para formação de fibras de BiVO_4 .

A amostra WB-C2 eletrofiada com a solução externa precursora de BiVO_4 diluída em relação à solução interna precursora de WO_3 (1:0,1), é caracterizada pela formação de fibras granulares aderidas ao substrato e decoradas com partículas esféricas atribuídas ao BiVO_4 . De maneira semelhante, a amostra WB-C3 eletrofiada com a solução interna precursora de WO_3 diluída em relação à solução precursora de BiVO_4 (0,1:1), apresenta fibras compostas por grânulos e aderidas ao substrato.

A concentração reduzida dos íons metálicos na solução polimérica atua como um fator inibidor na geração de fibras contínuas tanto externamente (WB-C2) quanto internamente (WB-C3). No entanto, essa condição pode facilitar a mistura entre essas espécies e a formação de heterojunções entre os semicondutores na estrutura resultante.

5.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise de mapeamento elementar por EDS permitiu correlacionar as informações adquiridas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a composição dos eletrodos produzidos por eletrofiação.

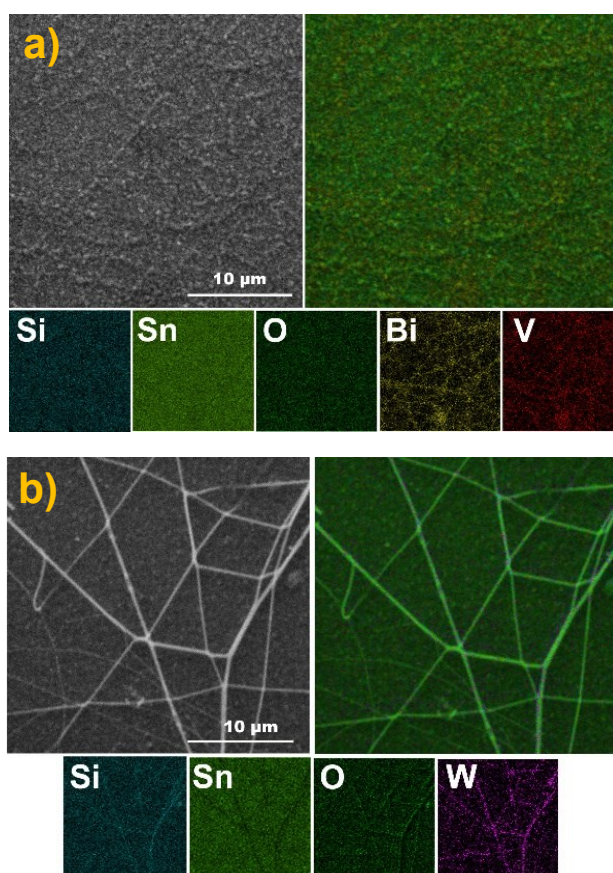
As análises foram conduzidas em uma região específica previamente definida por MEV, conforme ilustrado no lado esquerdo das figuras deste item (5.2.4). No lado direito das figuras, é apresentada uma sobreposição de cores que corresponde aos elementos identificados no mapeamento. A identificação e distribuição de cada elemento são detalhadas na parte inferior das figuras.

Em todas as amostras, são identificadas as composições de silício (Si), estanho (Sn) e oxigênio (O), provenientes exclusivamente do substrato FTO. Além

disso, é confirmada a existência dos elementos bismuto (Bi) e tungstênio (W) quando presentes na amostra. Na Figura 41 são mostradas as análises de EDS para B-PD (Figura 41-a) e W-PD (Figura 41-b).

Na Figura 41-a, a formação das fibras de BiVO_4 é evidenciada pela distribuição dos elementos Bi e V sob esta forma. As fibras de WO_3 mostradas na Figura 41-b são contínuas e uniformes, constituídas dos elementos W e O, conforme distribuição observada no mapa desses elementos.

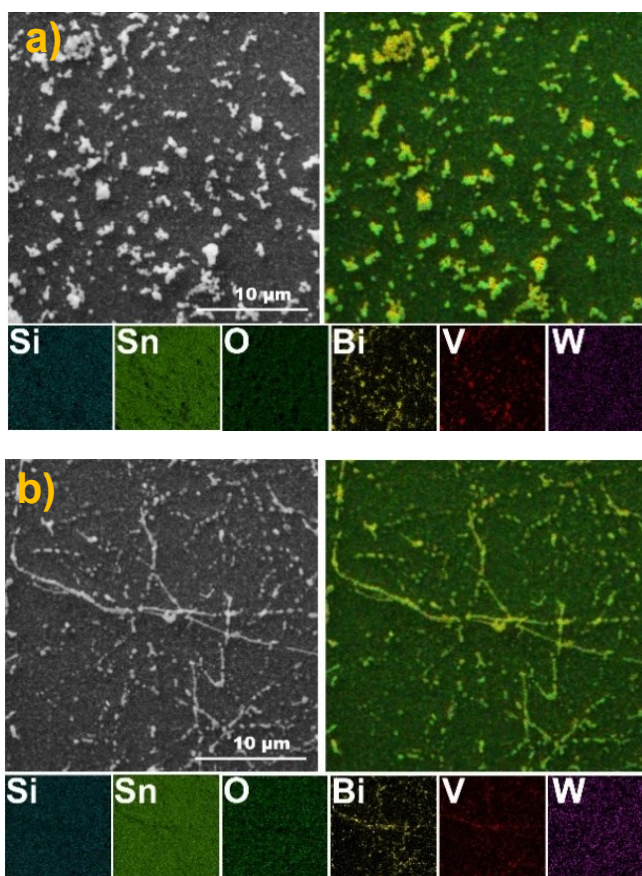
Figura 41 – Imagens de mapeamento EDS das amostras (a) B-PD e (b) W-PD.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A amostra OWB-PD, analisada na Figura 42-a, é formada pela dispersão de partículas de óxidos sem arranjo definido de fibras, e nota-se que as partículas de BiVO_4 são relativamente maiores que as partículas de WO_3 . A amostra WB-PD (Figura 42-b) exibe os elementos Bi e W, no entanto a morfologia de fibras é atribuída majoritariamente a BiVO_4 , sendo as partículas de WO_3 incorporadas sem formação de fibras contínuas.

Figura 42 – Imagens de mapeamento EDS das amostras (a) OWB-PD e (b) WB-PD.



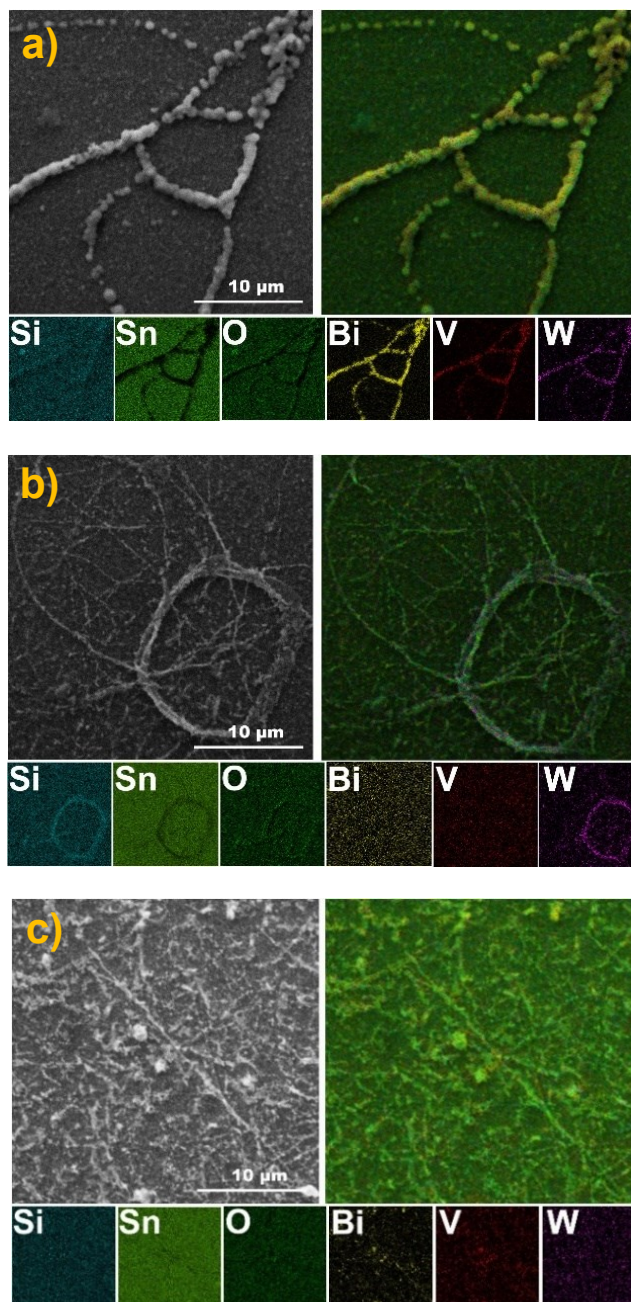
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

No conjunto de amostras da Figura 43 (WB-C1, WB-C2 e WB-C3), produzido em agulha coaxial, pretende-se investigar a formação de estruturas compostas por um núcleo central cercado por uma camada externa.

Para a amostra WB-C1 (Figura 43-a), apesar da descontinuidade das fibras com aspecto de miçangas, o mapeamento do elemento Bi indica sua presença em maior diâmetro, enquanto o elemento W é localizado principalmente na região interna, com menor diâmetro, o que indicaria uma estrutura do tipo *core-shell*.

A amostra WB-C2 (Figura 43-b) exibe uma fibra em formato circular, composta por W, enquanto o Bi é identificado disperso na superfície. Esta composição está associada à eletrofiação tendo como solução interna o precursor de W em concentração propícia para eletrofiação, e solução precursora de Bi diluída na cadeia polimérica, tornando este elemento disperso, como uma espécie de decoração após calcinação.

Figura 43 – Imagens de mapeamento EDS das amostras (a) WB-C1, (b) WB-C2 e (c) WB-C3.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O eletrodo WB-C3 (Figura 43-c) apresenta uma estrutura de fibras, formadas principalmente por BiVO_4 , conforme evidenciado pela localização do elemento Bi. Além disso, há uma dispersão de W, que estava diluído na solução polimérica utilizada na formação das fibras.

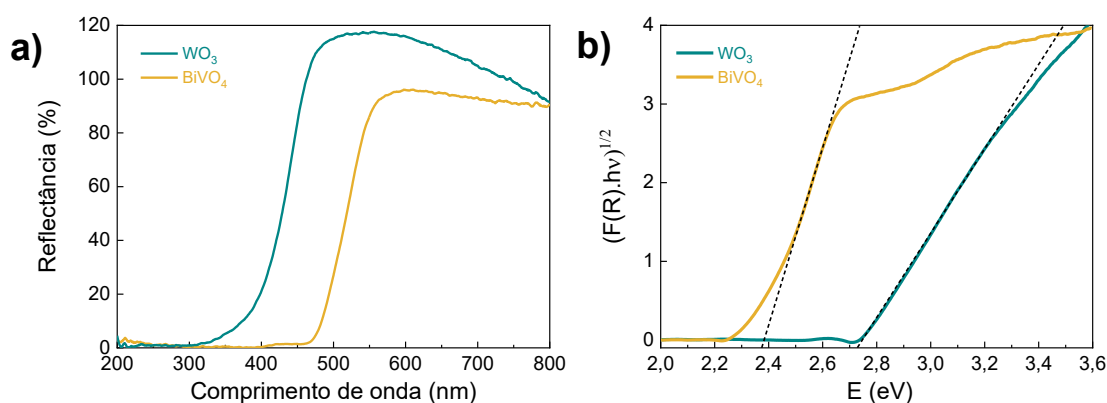
5.2.5 Propriedades Ópticas e Elétricas – *Bandgap*

Com o objetivo de avaliar as propriedades de absorção óptica das amostras e investigar a formação de heterojunções entre distintas fases cristalinas, empregou-se a técnica de espectroscopia de reflectância difusa UV-vis para o cálculo da energia de *bandgap* (E_g). A análise desta propriedade apresenta uma significativa relevância na compreensão dos materiais produzidos, uma vez que os valores de E_g podem ser suscetíveis a variáveis como o método de síntese, composição, morfologia, estrutura cristalina e dimensões das partículas (Gionco *et al.*, 2017; López e Gómez, 2012; Saraf *et al.*, 2017).

Semicondutores com *bandgap* em transição direta permitida ($n = 1/2$) são preferíveis em relação ao semicondutor com *bandgap* em transição indireta permitida ($n = 2$), pois a transferência dos elétrons da BV para a BC em transições diretas ocorre mais rapidamente, uma vez que, em *bandgap* indireto esta transferência é mais lenta devido a passagem dos elétrons por níveis energéticos intermediários.

Inicialmente foram avaliados os pós de WO_3 e $BiVO_4$ produzidos a partir de suas soluções precursoras. Na Figura 44-a são apresentados os espectros de reflectância (R) dos materiais *versus* o comprimento de onda, nos quais, a alta porcentagem de R indica uma baixa absorção no referido comprimento de onda. Na Figura 44-b são apresentados os gráficos Tauc baseados na função modificada de Kubelka-Munk $(F(R)h\nu)^{1/2}$ *versus* a energia (E) (Landi *et al.*, 2022).

Figura 44 – (a) Espectros de reflectância difusa UV-vis dos pós de WO_3 e $BiVO_4$ sintetizados pela calcinação das soluções precursoras em PVP e (b) gráficos Tauc da função modificada de Kubelka-Munk *versus* energia.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Observa-se baixa taxa de reflectância na região UV com aumento brusco a partir de 390 nm e 470 nm, para WO_3 e BiVO_4 , respectivamente. Isso demonstra a absorção característica e significativa entre UV e parte do visível (≥ 380 nm).

Na Figura 44-b, a energia de *bandgap* pode ser determinada extrapolando a região linear ($y=0$), acima da absorção fundamental, do gráfico de $(F(R)h\nu)^{1/2}$ em função da energia (eV). Assim, a energia de *bandgap* (E_g) da amostra de pó de WO_3 foi determinada em 2,72 eV, e para BiVO_4 , em 2,37 eV. Estes valores de E_g determinados para a fase monoclinica destes semicondutores estão próximos aos dados reportados na literatura de aproximadamente 2,7 eV e 2,4 eV, respectivamente (Kang *et al.*, 2020; Kudo, Omori e Kato, 1999).

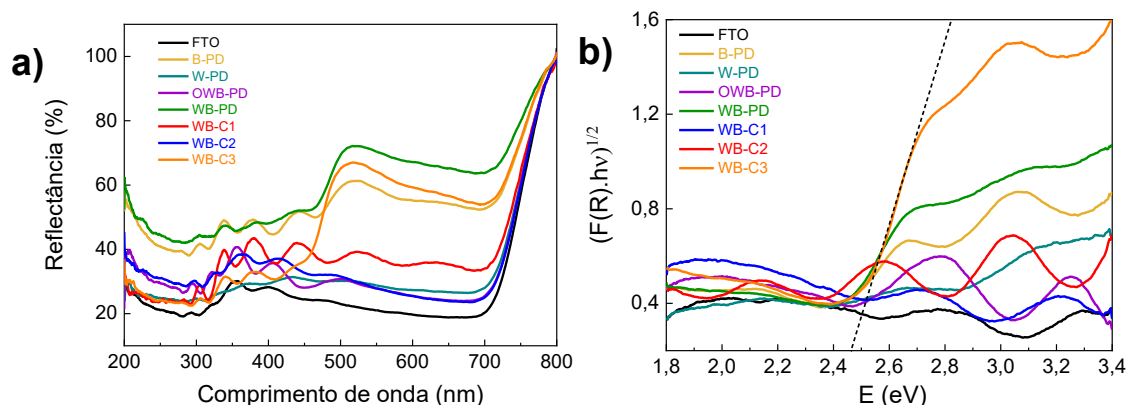
Para o WO_3 , durante as transições eletrônicas, um elétron em um orbital 5d do tungstênio (W) pode absorver energia e saltar para um nível de energia superior, possivelmente deixando um orbital vazio. Isso pode resultar em uma absorção de luz em uma certa faixa de comprimento de onda (~ 300 a 400 nm) (Wang *et al.*, 2019). Os orbitais 2p do oxigênio (O) também desempenham um papel nas transições eletrônicas do WO_3 , influenciando nas propriedades eletrônicas e ópticas (Coronado *et al.*, 2013; Huang *et al.*, 2019).

No BiVO_4 com estrutura monoclinica, a interação entre os orbitais 6s do bismuto (Bi) e os orbitais 2p do O, posicionados no ponto mais elevado da banda de valência, em conjunto com os orbitais vazios 3d do vanádio (V), situados no ponto mais baixo da banda de condução, sustenta as transições eletrônicas favoráveis. Esse acoplamento é também responsável pelo valor de *bandgap* mais baixo na fase monoclinica, bem como pela elevada mobilidade das lacunas fotoexcitadas.

Os eletrodos formados por eletrofiliações utilizando agulhas de ponta dupla e coaxial, foram analisados pelos espectros de reflectância difusa apresentados na Figura 45-a, e gráficos Tauc da função modificada de Kubelka-Munk $(F(R)h\nu)^{1/2}$ versus a energia (E) na Figura 45-b.

As propriedades ópticas do substrato de vidro dopado com flúor (FTO), incluindo sua capacidade de refletir a luz incidente, podem causar interferências nas medições de reflectância difusa, tornando desafiador determinar com precisão certos parâmetros, como a faixa linear para a extrapolação, a fim de calcular a energia de *gap*, especialmente quando se lida com quantidades mínimas de material depositado.

Figura 45 – (a) Espectros de reflectância difusa UV-vis do substrato FTO, dos eletrodos eletrofiados por PD e C, e (b) gráficos Tauc da função modificada de Kubelka-Munk *versus* energia.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Mesmo assim, do mesmo modo que foram determinados os valores de E_g para os pós WO_3 e BiVO_4 na Figura 45-b, foram estimados para os filmes contendo os materiais eletrofiados. A partir dos espectros de reflectância difusa (Figura 45-a) foram obtidos os gráficos de Tauc, e com a extrapolação das regiões lineares ($y=0$) determinou-se os valores de E_g para as amostras B-PD (2,34 eV), W-PD (2,54 eV), OWB-PD (2,34 e 2,96 eV), WB-PD (2,37 eV), WB-C1 (2,78 eV), WB-C2 (2,18 e 2,70 eV) e WB-C3 (2,47 eV).

Apesar da variação nas características ópticas dos óxidos após a etapa de calcinação, tanto para pós quanto para fibras eletrofiadas sobre FTO, a análise das energias de *bandgap* obtidas para pós produzidos a partir das mesmas soluções eletrofiáveis, sugere a viabilidade de gerar esses materiais eletrofiados com o *bandgap* semelhante ao observado para os pós de mesma composição.

5.2.6 Caracterizações Fotoeletroquímicas

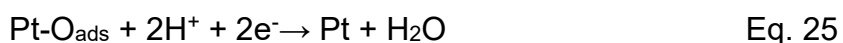
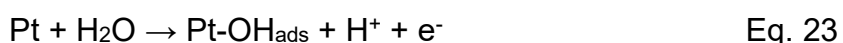
Para estudos das propriedades eletroquímicas dos fotoânodos preparados, foram empregadas técnicas de voltametria cíclica, voltametria linear, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Frequentemente são abordados estudos de determinação da área superficial, ou área eletroquímica, de eletrodos de trabalho, empregando equações de Randles-Ševčík ou Cottrell, ambas derivadas das leis de difusão de Fick que consideram o fluxo de espécies eletroativas através de um plano paralelo à superfície do eletrodo

(Bard, Faulkner e White, 2022; Ševčík, 1948). Com base nisso, a corrente de pico obtida em função do fluxo de espécies redox, como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, em uma voltametria cíclica seria proporcional à área real da superfície do eletrodo. No entanto, apenas em experimentos com eletrodos planos ou varredura muito rápida, onde a espessura da camada de difusão é menor em relação ao formato topográfico do nanomaterial, poderiam ser corretamente aplicados para calcular a área dos nanomateriais (Coelho, Luiz e Machado, 2021; Paixão, 2020).

Diante disso, diferentes abordagens podem ser empregadas para estimar ou comparar a área eletroquímica de eletrodos de nanomateriais, como Microscopia de Força Atômica (AFM), fisissorção de nitrogênio por Brunauer-Emmett-Teller (BET) e estudo de VC na adsorção de monocamada de hidrogênio na superfície da platina (Pt). Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina policristalino em eletrólito de ácido sulfúrico têm comportamento conhecido e são discutidos extensivamente na literatura (Chaparro *et al.*, 2009; Coelho, Luiz e Machado, 2021).

A fim de investigar a cinética eletroquímica da interface Pt/H₂SO₄ na faixa de potencial de -0,22 e 1,44 V vs Ag/AgCl, um mecanismo de reação envolvendo a adsorção/dessorção de hidrogênio e a reação de oxidação/redução de Pt é proposto nas Equações 22 a 25.



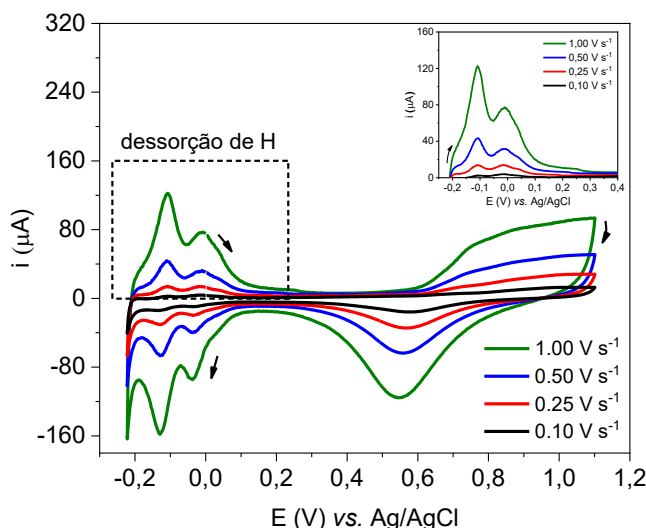
Na Equação 22 observamos o processo de transferência de um elétron na adsorção/dessorção de hidrogênio, seguido da descarga da molécula de H₂O para formar OH_{ads} e saída do próton (Eq. 23), e nas Equações 24 e 25 temos a descarga consecutiva da monocamada de OH_{ads} para formar O_{ads} e liberar próton (Wongbuanngam *et al.*, 2019).

Na Figura 46 pode ser visualizado o perfil voltamétrico do eletrodo de platina em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com destaque para a região referente à dessorção de hidrogênio, mesma reação eletroquímica representada pela Equação 22.

Considerando a carga da platina de 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$ e densidade atômica de 1,30 $\times 10^{15}$ átomos cm^{-2} e à integração da área referente ao processo de dessorção de

hidrogênio destacado na Figura 46, foi possível determinar a área eletroquímica do eletrodo de platina (AE) como $0,04 \text{ cm}^2$ (Eq. 19).

Figura 46 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de platina em H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sob diferentes velocidades de varredura. Inseto destacando a dessorção de H em faixa de potencial de $-0,2$ a $0,4 \text{ V}$.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

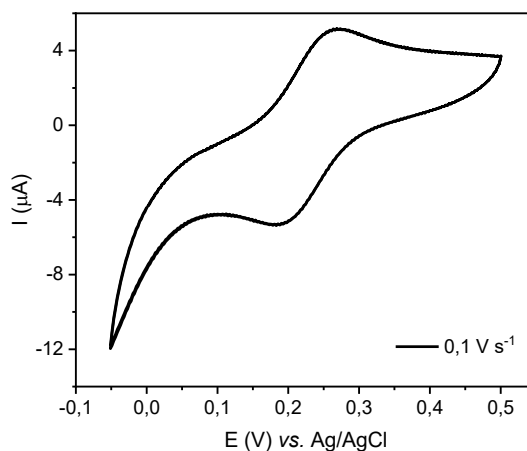
Observamos que, mesmo que o eletrodo de platina seja plano, polido, e não apresente rugosidade ou modificações em sua superfície, há o aumento de área eletroquímica em relação à área geométrica de $0,03 \text{ cm}^2$.

As reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo/solução são dependentes das áreas superficiais reais, resultando em maiores valores de corrente para superfícies mais rugosas e, conseqüentemente, com maiores sítios disponíveis.

O comportamento eletroquímico do mesmo eletrodo de platina em sonda eletroquímica $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi investigado no voltamograma cíclico característico obtido na Figura 47.

Deste voltamograma foi extraído o valor de corrente de pico anódico (i_{pa}), $5,10 \mu\text{A}$, em $0,27 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) referente à reação de oxidação da espécie neste potencial. Visando comparar a superfície dos eletrodos deste trabalho, aplicou-se o estudo do perfil voltamétrico do eletrodo de platina em sonda eletroquímica, sob as mesmas condições, para os fotoânodos eletrofiados. Todas as análises foram feitas na ausência e presença de luz, sendo que, como os resultados obtidos foram semelhantes para as duas condições, optou-se por utilizar os cromatogramas medidos na ausência de luz.

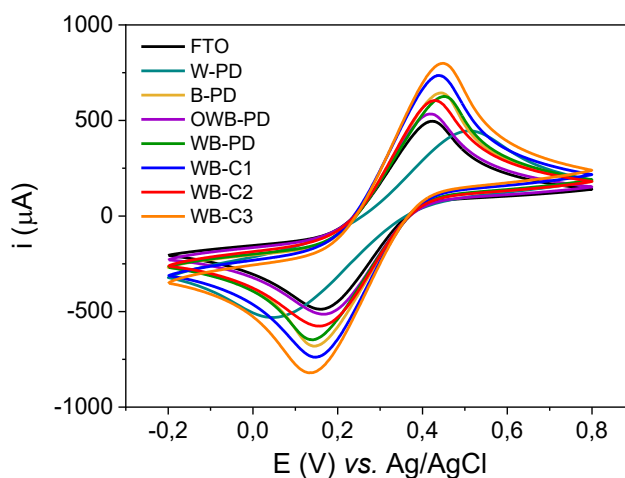
Figura 47 - Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de platina em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sob velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Na Figura 48 são apresentados os voltamogramas cíclicos sob velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para os fotoânodos preparados. Observa-se o perfil reversível de oxirredução da sonda eletroquímica, embora os picos de correntes resultantes sofram deslocamento de potencial, como o i_{pa} a partir de $0,45 \text{ V}$. Este deslocamento pode ser atribuído às propriedades intrínsecas do material, como a estrutura química e área de superfície, que influenciam nos fenômenos de interface eletrodo/solução (Bard, Faulkner e White, 2022).

Figura 48 - Voltamogramas cíclicos obtidos para solução solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para os fotoânodos, sob velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A partir dos voltamogramas cíclicos dos fotoânodos, foram estimados os fatores de variação da área eletroquímica (FVA) em relação ao valor da corrente de pico anódico (i_{pa}) e área eletroquímica para o eletrodo de platina sob as mesmas condições (Eq. 20), e foram dispostos na Tabela 6.

Analisando os resultados de FVA obtidos, o fotoânodo composto apenas por WO_3 apresentou o menor valor para este parâmetro (2,85), enquanto, o fotoânodo WB-C3 apresentou o maior valor (5,48). Estas variações no FVA podem ser atribuídas à densidade de fibras formadas na superfície do eletrodo, resultando em mais sítios ativos para reação conforme o fator aumenta.

Tabela 6 – Valores de corrente de pico anódico (i_{pa}) obtidos por voltamogramas cíclicos $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ($6,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) em KCl (0,1 mol L⁻¹) para estimativa do fator de variação da área eletroquímica em relação ao eletrodo de platina (FVA).

| Fotoânodo | i_{pa} (μA) | FVA | Desvio padrão (%) |
|-----------|-------------------------|------|----------------------|
| FTO | 487,42 | 3,98 | 0,02 |
| OWB-PD | 530,18 | 4,32 | 0,03 |
| W-PD | 349,34 | 2,85 | 0,07 |
| B-PD | 552,10 | 4,50 | 0,05 |
| WB-PD | 525,70 | 4,29 | 0,06 |
| WB-C1 | 624,55 | 5,09 | 0,03 |
| WB-C2 | 518,39 | 4,23 | 0,05 |
| WB-C3 | 672,28 | 5,48 | 0,06 |

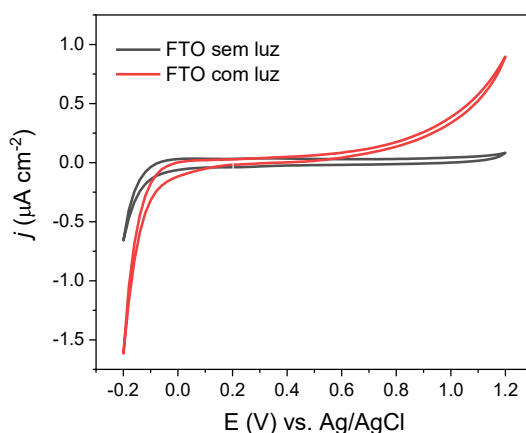
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

No caso do eletrodo W-PD, o menor fator observado para o FVA pode ser justificado pelo aumento de aglomerados de fibras na superfície do eletrodo, como verificado nas imagens de MEV, diminuindo a área disponível para a reação eletroquímica e favorecendo a recombinação de cargas (Huang *et al.*, 2021).

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas na faixa de potenciais de -0,2 V até 1,2 V *versus* Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹), na ausência e presença de luz, em solução de Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ para o substrato FTO (Figura 49) e os demais eletrodos eletrofiados do tipo PD (Figura 50-a) e C (Figura 50-b).

A análise de voltametria cíclica realizada no substrato FTO sob condições de ausência e presença de luz revela uma alteração na densidade de corrente de aproximadamente 1 μA em 1,2 V. Este valor de fotocorrente é relativamente baixo quando comparado aos valores obtidos para os eletrodos eletrofiados, conforme observado na Figura 50.

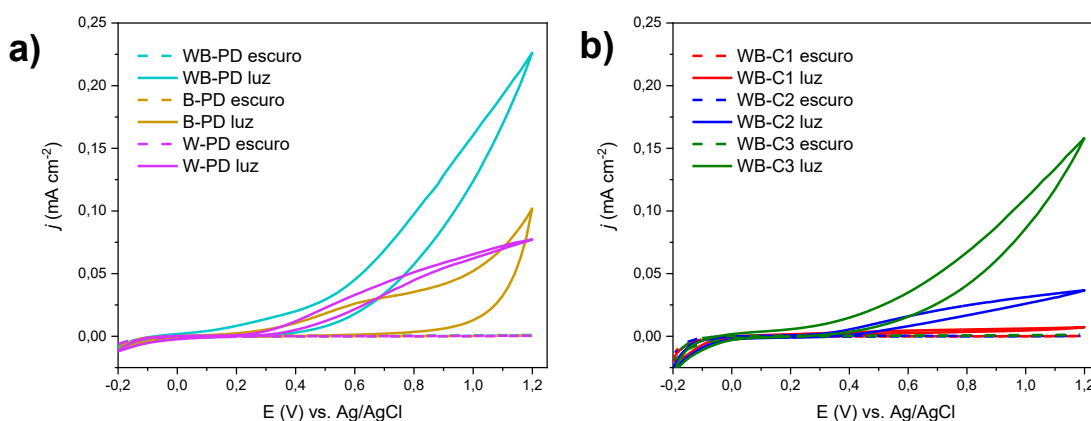
Figura 49 - Voltamogramas cíclicos na presença e ausência de luz visível para o substrato FTO em Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Por meio de análise dos voltamogramas dispostos na Figura 50, os maiores valores de densidade de corrente foram obtidos em potenciais mais positivos. O aumento de corrente observado durante as varreduras de potenciais no sentido positivo corresponde ao processo de oxidação da água na interface fotoânodo/solução com a formação (evolução) de O_2 , como mostrado na Equação 9 ($2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4e^-$) (Park *et al.*, 2019).

Figura 50 - Voltamogramas cíclicos na presença e ausência de luz visível para os filmes eletrofiados do tipo (a) ponta dupla (PD) e (b) coaxial (C) em Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

É possível notar que os perfis dos voltamogramas são semelhantes, além disso, um aumento significativo na fotocorrente é visto quando BiVO_4 está heteroestruturado com WO_3 .

A maior densidade de fotocorrente para fotoânodos constituídos de WO_3 acoplado a BiVO_4 surge da melhor separação de carga conforme os elétrons são transferidos de BiVO_4 para WO_3 (alinhamento do tipo II).

As BC e BV do BiVO_4 , que são mais negativas em energia do que as do WO_3 , facilitam essa separação de carga, ocasionando, por sua vez, uma diminuição da taxa de recombinação dos pares h^+/e^- fotogerados dentro de BiVO_4 . Da mesma forma, lacunas fotogeradas de WO_3 são transferidos para a BV de BiVO_4 , melhorando as propriedades de separação de carga dentro do sistema $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (Grigioni *et al.*, 2015).

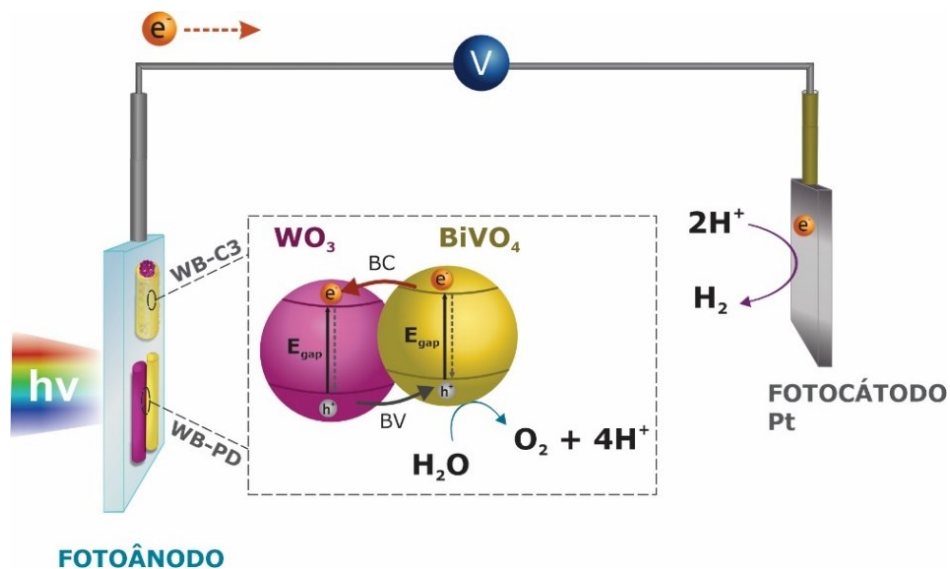
Estes resultados confirmam a formação e a eficiência da heterojunção entre os óxidos WO_3 e BiVO_4 . Este mecanismo não é favorecido em todos os eletrodos heteroestruturados devido principalmente às diferentes morfologias, aproximação entre os materiais e proporção para os eletrodos do tipo C.

Conforme evidenciado no voltamograma, Figura 50-b, constatou-se a menor densidade de fotocorrente para o material WB-C1. Esse efeito pode ser atribuído à estrutura de configuração *coaxial*, na qual o BiVO_4 reveste a parte interna da fibra composta por WO_3 . Essa disposição resulta em fibras de maior diâmetro, o que potencialmente pode induzir a recombinação de portadores de carga antes da transferência de elétrons na interface FTO/ WO_3 - BiVO_4 , suprimindo, assim, a fotocorrente para esse eletrodo.

Na Figura 51 é apresentado o diagrama demonstrando as posições da BV e BC, a fotoativação e transferência de elétrons entre a heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, atribuídos aos materiais mais eficientes para oxidação da água, WB-PD e WB-C3.

Analisando os fotoânodos WB-PD e WB-C3, que apresentaram maior ganho de fotocorrente em comparação aos demais, ambos em potencial igual a 0,6 V (vs. Ag/AgCl, equivalente a 1,23 V vs. RHE), nota-se que as correntes atingidas (0,08 mA cm^{-2} para WB-PD e 0,05 mA cm^{-2} para WB-C3) frente a irradiação de luz visível foram obtidos por apenas uma camada da heterojunção formada por $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$. Este valor é superior ao obtido por alguns trabalhos relatados na literatura para esta mesma heterojunção (Choi *et al.*, 2018; Yin, Zhu e Zhang, 2017). É importante ressaltar que, as comparações entre as respostas de fotocorrente são importantes para estabelecer as potencialidades entre os eletrodos desenvolvidos, contudo, é notório que os parâmetros associados nem sempre são uniformes, abrangendo elementos como eletrólito, concentração, quantidade de material depositado, fonte de luz, entre outros.

Figura 51 - Esquema ilustrativo para os filmes eletrofiados WB-PD e WB-C3, em sistema fotoeletroquímico, com o diagrama de bandas de energia para a heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

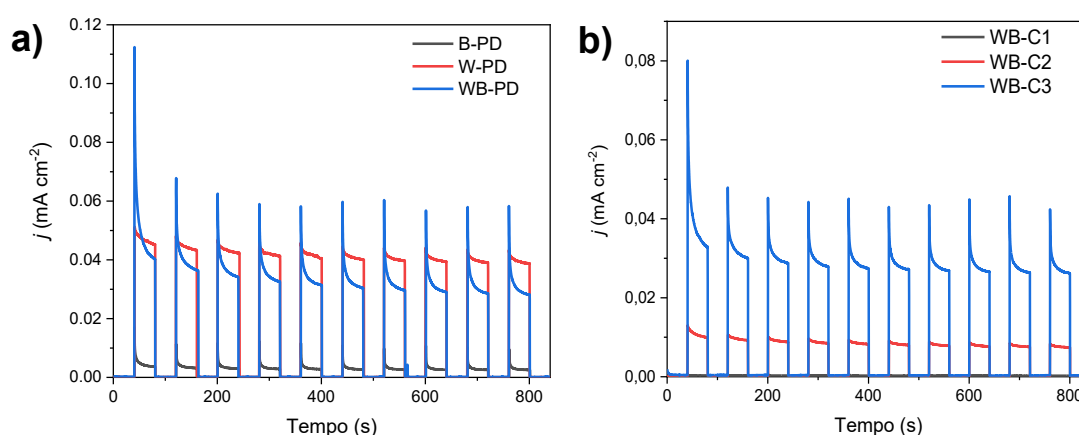
Grigioni *et al.* (2021), obtiveram a heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ por processos de *spin coating* e etapas de calcinação sobre FTO. A resposta frente a iluminação (simulador solar AM 1,5 G (300 W)) no potencial de 1,23 V vs. RHE indicou densidade de corrente menor que $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ com eletrodo composto por uma camada de 15 nm de semicondutor. Este estudo investigou a variação de fotocorrente em função da espessura do filme, explorando o limite viável para mobilidade dos portadores de carga (GRIGIONI *et al.*, 2021). Cabe ressaltar que, embora haja um aumento significativo na fotocorrente com o aumento do número de camadas e, conseqüentemente, do material depositado, a transferência de elétrons para o substrato condutor pode ser comprometida.

As medidas de cronoamperometria também auxiliaram no estudo das propriedades eletroquímicas das amostras. Para isso, foi aplicado potencial de +0,8 V, durante 40 s iniciais na ausência de luz, seguidos de 40 s sob incidência de luz visível e por fim, 40 s novamente na ausência de luz. Na Figura 52 estão os cronoamperogramas obtidos para os filmes eletrofiados do tipo ponta dupla (PD) e coaxial (C).

Analisando os cronoamperogramas (Figura 52), evidenciou-se que, para o potencial de 0,8V, o fotoânodo WB-PD apresentou a maior densidade de fotocorrente. Constatou-se também uma maior taxa de recombinação dos portadores de carga fotogerados neste material quando comparado aos materiais puros, B-PD e W-PD,

fato este revelado pelo decaimento abrupto de corrente logo após ter atingido o seu valor máximo. Estes resultados estão em concordância com os resultados apresentados nas medidas de voltametria cíclica (Figura 50), que em potenciais mais elevados, há um aumento significativo na reposta de fotocorrente para WB-PD, justificado pela eficiência na oxidação das espécies devido à transferência de portadores entre os materiais semicondutores (Xu *et al.*, 2018).

Figura 52 - Cronoamperogramas em 0,8 V (vs Ag/AgCl) sob condição de luz intermitente para os filmes eletrofiados do tipo (a) ponta dupla (PD) e (b) coaxial (C) em Na₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹).

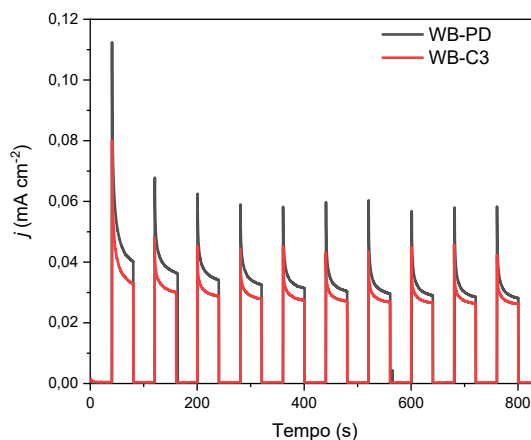


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As medidas cronoamperométricas comprovam a estabilidade e reprodutibilidade após os 10 ciclos de irradiação. Entre os materiais do tipo C, são observados cronamperogramas semelhantes, com maior resposta de fotocorrente para WB-C3, enquanto WB-C1 apresentou menor desempenho.

Na Figura 53, os cronoamperogramas dos fotoânodos WB-PD e WB-C3 são apresentados para comparação. Apesar de ambos os fotoânodos exibirem perfis semelhantes, o WB-PD demonstra uma resposta de fotocorrente ligeiramente maior. No entanto, o material WB-C3 se destaca por apresentar um menor decaimento de fotocorrente, o que indica uma menor recombinação dos pares elétron/lacuna (e^-/h^+). Além disso, o WB-C3 mostra uma maior estabilidade ao longo dos dez ciclos de luz intermitente.

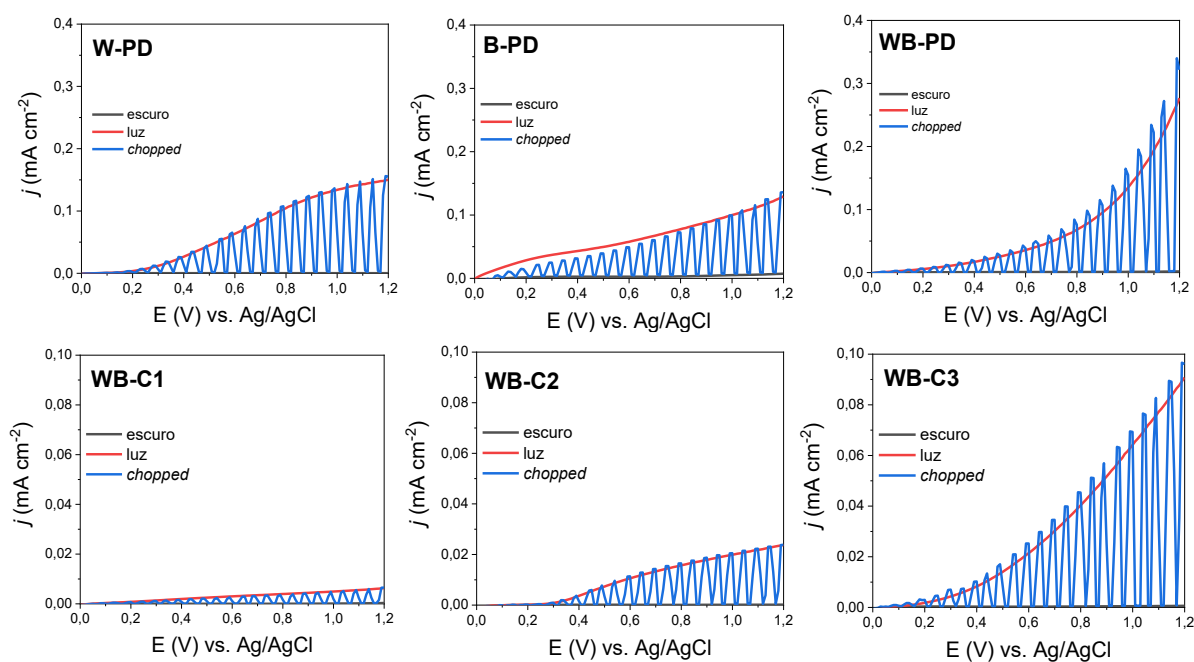
Figura 53 - Cronoamperogramas em 0,8 V (vs Ag/AgCl) sob condição de luz intermitente para os filmes eletrofiados do tipo ponta dupla (WB-PD) e coaxial (WB-C3) em Na₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As medidas de VL sob iluminação intermitente (*chopped*) foram realizadas em faixa de potencial de 0,0 V até 1,2 V vs Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) com uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ com corte de luz a cada 5 s. Estes voltamogramas são mostrados na Figura 54, no qual as escalas foram normalizadas para melhor visualização e comparação dos resultados.

Figura 54 - Voltamogramas lineares obtidos em uma faixa de potencial de 0 V até 1,2 V versus Ag/AgCl e velocidade de varredura de 5 mVs⁻¹ sob condição de iluminação intermitente (*chopped*) a cada 5 s para filmes eletrofiados do tipo ponta dupla (PD) e coaxial (C) em Na₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹)



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os valores máximos de corrente em função do potencial (vs. Ag/AgCl) alcançados sob a condição de *chopped* coincidem com os obtidos no experimento sob luz direta para todos os materiais (Figura 54). Essa observação indica a estabilidade dos fotoânodos, sugerindo a ausência de fenômenos de fotocorrosão ou desprendimento de material para a solução.

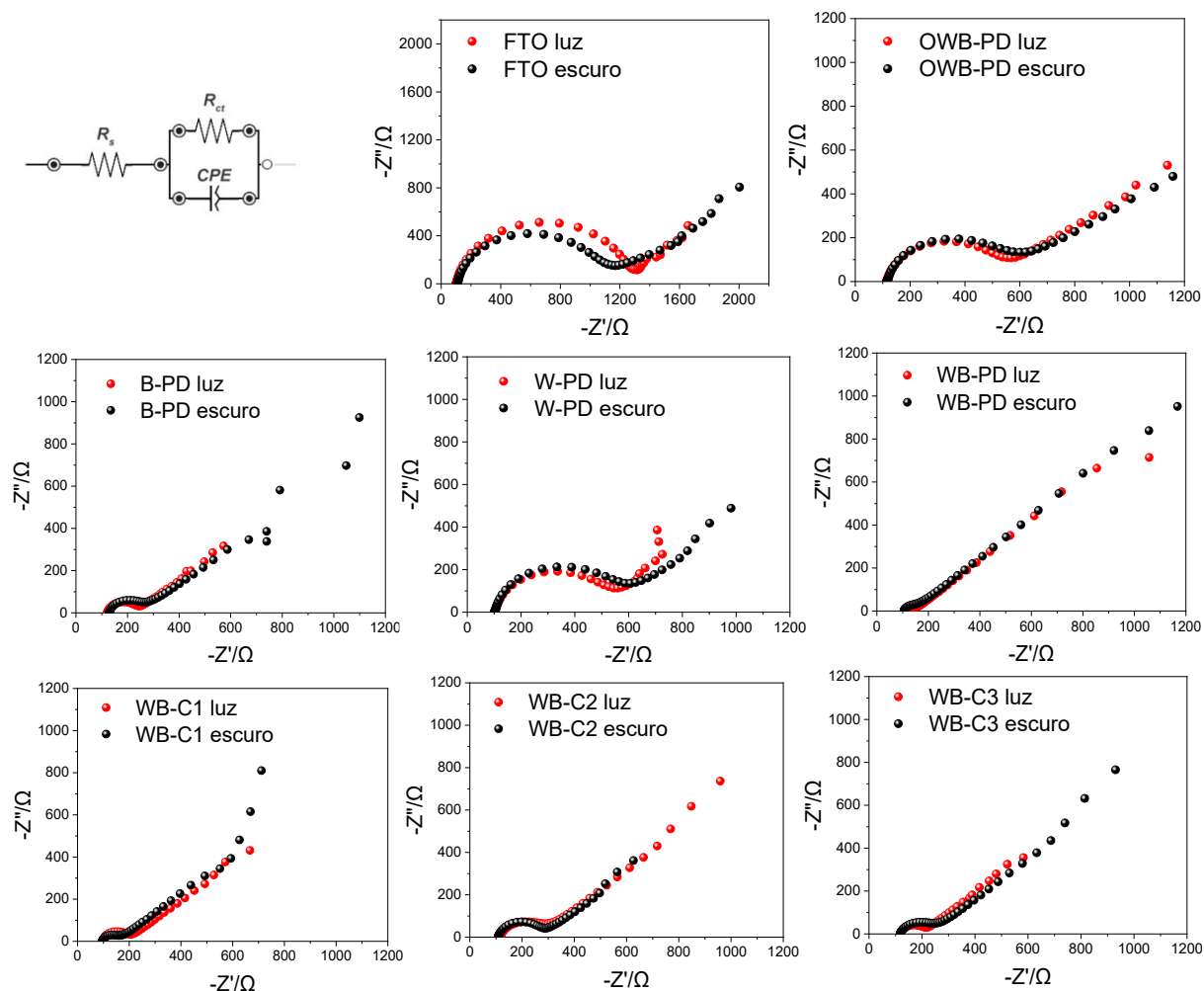
Com o objetivo de examinar o transporte de carga na interface eletrodo/solução, empregou-se a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), uma metodologia que proporciona informações cinéticas e mecanísticas de diversos sistemas eletroquímicos.

A técnica baseia-se na perturbação de um sistema eletroquímico em equilíbrio ou em estado estacionário, através da aplicação de um sinal senoidal. Este sinal sob corrente alternada (CA) em uma ampla faixa de frequências é monitorado em função da resposta senoidal (corrente CA ou tensão CA) do sistema em relação à perturbação aplicada (Lazanas e Prodromidis, 2023). A resposta deste sistema a uma determinada perturbação é governada por três processos: o carregamento/descarga da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, a cinética da reação faradaica e a difusão das espécies redox do *bulk* da solução para a superfície do eletrodo. Cada processo exibe uma constante de tempo diferente e as frequências características.

Na Figura 55 são apresentados os diagramas de Nyquist, gráfico comumente utilizado para a representação de dados de impedância, registrados para os fotoânodos. O estudo de EIE foi realizado na ausência e presença de luz visível em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Esta solução composta pelo par redox ferricianeto/ferrocianeto é amplamente utilizada devido à reversibilidade entre as reações de oxidação e redução, além da estabilidade eletroquímica (Lazanas e Prodromidis, 2023).

Os gráficos de EIE Nyquist (Figura 55) exibem apenas um semicírculo, revelando que a resistência à transferência de carga Faradaica por meio da interface do eletrodo é a única etapa limitante. O circuito equivalente de Randles referente ao gráfico de Nyquist é proposto na Figura 55, no qual, R_s é a resistência de solução (iniciando no eixo de impedância real, $-Z'$), R_{ct} indica a resistência de transferência de carga na interface eletrodo/solução e CPE significa elemento de fase constante (do inglês: *constant phase element*), uma referência à capacitância da dupla camada elétrica em um capacitor não ideal, para eletrodos que apresentam heterogeneidade na superfície (Lazanas e Prodromidis, 2023).

Figura 55 – Modelo do circuito equivalente para ajuste dos dados experimentais e gráficos de Nyquist para as medidas de impedância eletroquímica, em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($6,6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) e KCl ($0,1$ mol L^{-1}).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Geralmente, os valores de R_{ct} estão relacionados à atividade de transferência de carga na interface do fotoeletrodo/solução, que pode ser obtida a partir do diâmetro do semicírculo em gráficos de Nyquist. Um menor raio representa um valor de R_{ct} reduzido e, portanto, uma menor resistência à transferência de carga (Xu *et al.*, 2018). Na Tabela 7 são apresentados para os fotoânodos os valores de R_s e R_{ct} determinados após ajuste dos dados experimentais.

O substrato de FTO apresenta o maior raio no gráfico de Nyquist em relação aos materiais eletrofiados, enquanto o fotoânodo WB-PD possui o menor raio entre os materiais eletrofiados, com valores de R_{ct} de 1008Ω e 48Ω , respectivamente.

Tabela 7 - Valores de elementos de circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($6,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) e KCl (0,1 mol L⁻¹) para os fotoânodos

| Fotoânodo | R_s (Ω) escuro | R_{ct} (Ω) escuro | R_s (Ω) luz | R_{ct} (Ω) luz |
|-----------|---------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| FTO | 110 | 1008 | 102 | 1186 |
| OWB-PD | 116 | 460 | 115 | 425 |
| B-PD | 129 | 164 | 122 | 129 |
| W-PD | 101 | 454 | 102 | 425 |
| WB-PD | 106 | 48 | 105 | 42 |
| WB-C1 | 96 | 70 | 97 | 103 |
| WB-C2 | 110 | 176 | 113 | 168 |
| WB-C3 | 118 | 134 | 119 | 105 |

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As análises realizadas sob luz, indicam diminuição dos valores de R_{ct} para a maioria dos fotoânodos eletrofiados. A exceção ocorre apenas para o fotoânodo WB-C1, que também possui a menor resposta de fotocorrente no VC, atribuída ao recobrimento total de WO_3 por BiVO_4 , dificultando a ativação e transferência efetiva dos portadores de carga entre as interfaces.

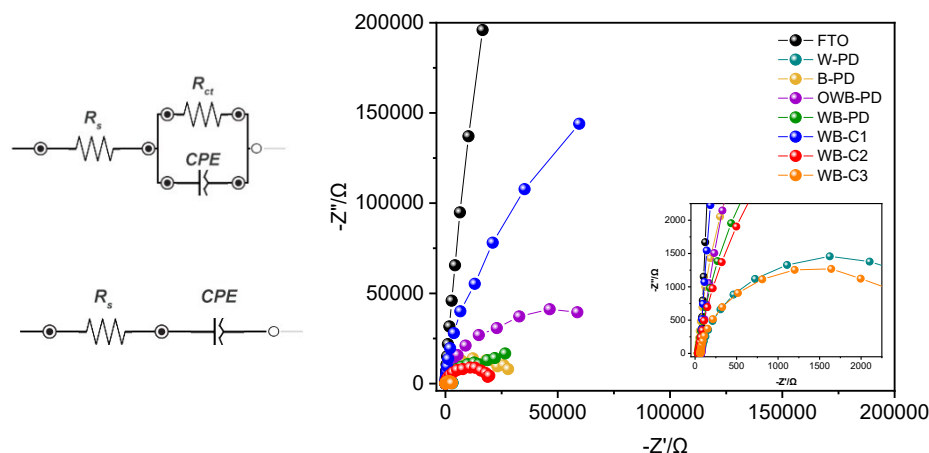
O eletrodo WB-C3, que foi classificado como o segundo melhor em termos de resposta de fotocorrente na análise por voltametria cíclica (VC), também demonstra o segundo menor valor de resistência de transferência de carga (R_{ct}), tanto na presença de luz como na ausência dela.

Embora os experimentos de EIE em solução composta pelo par redox ferricianeto/ferrocianeto forneça informações relevantes a respeito da transferência de carga, optamos por investigar o comportamento dos eletrodos no mesmo meio reacional utilizado nas demais caracterizações eletroquímicas e lâmpada Xenon.

Para alcançar esse objetivo, as análises de EIE foram realizadas em uma solução de Na_2SO_4 (0,1 mol L⁻¹) sob um potencial de 0,8 V. Todas as curvas de Nyquist obtidas sob radiação visível exibiram inclinações e semi-círculos significativamente menores. Portanto, essas curvas foram apresentadas juntamente com os circuitos equivalentes na Figura 56, que foram utilizados para ajustar os dados experimentais.

A ausência de R_{ct} em um dos circuitos equivalentes da Figura 56 ocorre para ajuste dos dados experimentais em que as curvas de Nyquist são caracterizadas pela linha vertical que inicia no eixo de impedância real ($-Z'$) em R_s , devido à ruptura dos semi-círculos em valores extremos.

Figura 56 – Modelo do circuito equivalente para ajuste dos dados experimentais e gráficos de Nyquist para as medidas de impedância eletroquímica sob luz, em solução de Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Nos casos em que as curvas geram semicírculos (W-PD, B-PD, WB-PD, WB-C2 e WB-C3), a reação eletroquímica não é limitada pela transferência de carga, e R_{ct} é considerado no circuito elétrico equivalente.

Na Tabela 8 estão inseridos os valores de R_s e R_{ct} determinados pelos gráficos de Nyquist da Figura 56. Sugere-se que o valor reduzido de R_{ct} do eletrodo WB-C3 ocorra devido à menor resistência na transferência de carga, em função da maior área eletroquímica disponível, como verificado no valor de FVA da Tabela 6.

Tabela 8 - Valores de elementos de circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), para os fotoânodos.

| Fotoânodo | R_s (Ω) luz | R_{ct} (Ω) luz |
|-----------|---------------------------|------------------------------|
| FTO | 69 | - |
| OWB-PD | 73 | - |
| B-PD | 32 | 28845 |
| W-PD | 69 | 3230 |
| WB-PD | 34 | 16640 |
| WB-C1 | 61 | - |
| WB-C2 | 37 | 20810 |
| WB-C3 | 63 | 2800 |

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Quando os fotoânodos compostos por heterojunções entre WO_3 e BiVO_4 são expostos à irradiação da fonte luminosa, os elétrons na banda de valência (BV) tanto do BiVO_4 quanto do WO_3 são excitados para sua banda de condução (BC).

Posteriormente, os elétrons foto-gerados na BC do BiVO_4 podem ser facilmente deslocados para a BC do WO_3 , o que pode ser impulsionado pelas junções tipo II formadas entre o BiVO_4 e o WO_3 . Os elétrons excitados no WO_3 migram ao longo do caminho das fibras unidimensionais e são coletados no FTO.

É pertinente enfatizar que a arquitetura das fibras tem o potencial de elevar a eficiência no transporte de cargas, uma vez que elétrons e lacunas foto-gerados percorrem distâncias reduzidas a fim de alcançar ambas as interfaces do fotoeletrodo. Desta forma, nos fotoânodos WB-PD e WB-C3, a recombinação de portadores foto-gerados pode ser suprimida e a eficiência de transferência de carga foi elevada, o que contribui significativamente para otimização de conversão fotoeletroquímica em sistema PEC.

5.2.7 Conclusão Parcial II

A obtenção de fotoânodos eletrofiados de $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ com arranjos de agulhas do tipo lado a lado e coaxial foi estudada, assim como as propriedades fotoeletrocatalíticas dos eletrodos produzidos. Embora tenham sido observadas dificuldades no controle morfológico sob toda a superfície do eletrodo, foi identificada a presença da heterojunção sob os arranjos relacionados à configuração empregada.

Os desafios encontrados na obtenção de fibras de WO_3 , em contato, e alinhadas paralelamente às fibras de BiVO_4 baseiam-se na formação do Cone de Taylor. Observou-se que, este estiramento da gota ocorre nas extremidades de cada agulha, tornando a aproximação das fibras possível, majoritariamente, na região de espalhamento das fibras antes da chegada ao coletor.

Para as eletrofiações empregando agulha coaxial, a amostra WB-C1 apresenta estrutura do tipo *core-shell*, no entanto, a amostra WB-C3, produzida com a solução interna sob proporção diluída de WO_3 , exibe maior resposta de fotocorrente quando avaliada sob luz. Esta estrutura exibe fibras menos espessas com distribuição e acoplamento efetivo dos semicondutores.

Quando contrastadas com as heteroestruturas produzidas por agulha coaxial ou lado a lado, as fibras que incorporam uma heteroestrutura lado a lado em único processo (*electrospinning*) e etapa de calcinação, manifestam notáveis propriedades fotoeletrocatalíticas. Tais heteroestruturas proporcionam a exposição da superfície

dos dois componentes, o que confere vantagens na expansão de sua área de contato com a solução, em relação às estruturas do tipo *core-shell* que, além de apresentarem fibras mais espessas, são parcialmente ou totalmente recobertas com o semicondutor externo (*shell*). A estrutura das fibras duplas pode aumentar significativamente a eficiência quântica, uma vez que os elétrons e lacunas foto gerados precisam percorrer distâncias mais curtas para alcançar ambas as interfaces do fotoeletrodo. Como resultado, a recombinação de portadores foto gerados pode ser limitada e a eficiência de transferência de carga pode ser aumentada.

6 CONCLUSÃO

Na primeira parte deste trabalho, foram abordadas as estratégias e desafios na obtenção de eletrofições, realizadas com polímeros PVOH e PVP, tanto puros quanto com adição de íons metálicos, precursores dos semicondutores WO_3 e TiO_2 . A etapa subsequente consistiu na incorporação de BiVO_4 por meio do processo de *dip-coating*, como alternativa para a obtenção de heteroestruturas com potencial fotoeletroquímico.

A avaliação do desempenho fotoeletrocatalítico dos materiais foi conduzida por meio de voltametria, enquanto a estabilidade foi confirmada por meio de cronoamperometria. Notavelmente, o material resultante da heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ apresentou maior desempenho fotocatalítico no processo de divisão da água, corroborando a eficaz acoplagem entre as fases fotoativas subjacentes. Esses resultados sugerem um alinhamento das bandas do tipo II na heteroestrutura obtida.

Na segunda parte foi demonstrada a obtenção da heterojunção entre os óxidos WO_3 e BiVO_4 , empregando exclusivamente o processo de *electrospinning* seguido de calcinação. Além disso, verificou-se a influência da configuração de agulhas no sistema, a fim de produzir materiais com estrutura de fibras duplas e coaxiais, sendo esta última com concentração variada dos íons metálicos, buscando a formação de fibras com distribuições diferentes dos materiais de partida dentro e fora das fibras *core-shell*.

De maneira geral, foi demonstrado que a formação das heterojunções proporcionaram aumentos significativos no desempenho fotoeletrocatalítico dos materiais frente à oxidação da água. Este fator pode ser atribuído à separação eficiente dos portadores de cargas fotogerados, evitando a recombinação devido a migração desses portadores de um semicondutor para outro, conseqüentemente, melhorando a eficiência quântica do material. Inclusive a morfologia obtida em função da configuração de agulhas pode determinar a eficiência no transporte dessas cargas, em função da espessura, contato efetivo entre os semicondutores e o substrato condutor.

As conclusões desta pesquisa representam uma significativa contribuição científica na obtenção da heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ por meio do processo de eletrofição de agulhas duplas, resultando em uma morfologia de fibras. Esses materiais eletrofiados sobre substrato condutor mostram-se eficientes fotoânodos

para serem aplicados em processo fotoeletroquímico de oxidação da água e produção de hidrogênio por *water splitting*. Além disso, a pesquisa indica a importância de explorar os parâmetros de fabricação desses materiais, e a sinalização de um avanço promissor na direção de aplicações da tecnologia em energia sustentável.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, A. M.; HOSSAIN, S.; NISFINDY, O. B.; AZAD, A. T.; DAWOOD, M.; AZAD, A. K. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 602–627, 2018.

ACAR, C.; DINCER, I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 835–849, 2019.

_____. The potential role of hydrogen as a sustainable transportation fuel to combat global warming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 5, p. 3396–3406, jan. 2020.

AHMAD, H.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J.; KASSIM, M. Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599–610, 2015.

ANTONY, R. P.; BASSI, P. S.; ABDI, F. F.; CHIAM, S. Y.; REN, Y.; BARBER, J.; LOO, J. S. C.; WONG, L. H. Electrospun Mo-BiVO₄ for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation: Direct Evidence of Improved Hole Diffusion Length and Charge separation. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 173–182, 2016.

ARAÚJO, E. S.; NASCIMENTO, M. L. F.; OLIVEIRA, H. P. DE. Influence of triton X-100 on PVA fibres production by the electrospinning technique. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 100, n. 4, p. 39–43, 2013.

ARCOS, J. M. M.; SANTOS, D. M. F. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. **Gases**, v. 3, n. 1, p. 25–46, fev. 2023.

ARÉVALO-PÉREZ, J. C.; CRUZ-ROMERO, D. DE LA; CORDERO-GARCÍA, A.; LOBATO-GARCÍA, C. E.; AGUILAR-ELGUEZABAL, A.; TORRES-TORRES, J. G. Photodegradation of 17 α -methyltestosterone using TiO₂-Gd³⁺ and TiO₂-Sm³⁺ photocatalysts and simulated solar radiation as an activation source. **Chemosphere**, v. 249, 2020.

ARUNKUMAR, S.; ALAGIRI, M. Synthesis and Characterization of Spindle-Like TiO₂ Nanostructures and Photocatalytic Activity on Methyl Orange and Methyl Blue Dyes Under Sunlight Radiation. **Journal of Cluster Science**, v. 28, n. 5, p. 2635–2643, 2017.

ARZUMANYAN, A. S.; AMIRKHANYAN, N. G.; GRIGORYAN, Y. G.; KHARATYAN, S. L. DTA/TG Study of the Interaction in the Nickel Nitrate Hexahydrate–Hexamethylenetetramine System. **Russian Journal of Physical Chemistry B**, v. 17, n. 1, p. 122–127, 2023.

BACCARO, A.; GUTZ, I. FOTOELETROCATÁLISE EM SEMICONDUTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À NANOESCALA. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.

BAI, S.; GAO, C.; LOW, J.; XIONG, Y. Crystal phase engineering on photocatalytic materials for energy and environmental applications. **Nano Research**, v. 12, n. 9, p. 2031–2054, 2019.

BAIRAMIS, F.; KONSTANTINOU, I. WO₃ Fibers/g-C₃N₄ Z-Scheme Heterostructure Photocatalysts for Simultaneous Oxidation/Reduction of Phenol/Cr (VI) in Aquatic Media. **Catalysts**, v. 11, n. 7, p. 792, 2021.

BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C. C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 10, p. 991–1022, 2002.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 3. ed. [s.l.] Wiley, 2022.

BARUAH, B.; TIWARI, P. Compositional and kinetic study of thermal degradation of kerogen using TG-FTIR, NMR, and microscopic study. **AIChE Journal**, v. 68, n. 1, p. 1–16, 2022.

BATISTA-GRAU, P.; FERNÁNDEZ-DOMENE, R. M.; SÁNCHEZ-TOVAR, R.; GARCÍA-ANTÓN, J. Control on the morphology and photoelectrocatalytic properties of ZnO nanostructures by simple anodization varying electrolyte composition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 880, 2021.

BAYKARA, S. Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 23, p. 10605–10614, 2018.

BP. **BP Statistical Review of World Energy 2022BP**, 2022. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>>. Acesso em: 13 ago. 2023

CANEVAROLO JR, S, V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. v. 1

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33–177, 2004.

CHAPARRO, A. M.; MARTÍN, A. J.; FOLGADO, M. A.; GALLARDO, B.; DAZA, L. Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 11, p. 4838–4846, 2009.

CHEN, Q.; FAN, G.; FU, H.; LI, Z.; ZOU, Z. Tandem photoelectrochemical cells for solar water splitting. **Advances in Physics: X**, v. 3, n. 1, p. 1487267, 2018.

CHENG, J.; FENG, J.; PAN, W. Enhanced Photocatalytic Activity in Electrospun Bismuth Vanadate Nanofibers with Phase Junction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 18, p. 9638–9644, 2015.

CHENG, J.; YAN, X.; MO, Q.; LIU, B.; WANG, J.; YANG, X.; LI, L. Facile synthesis of g-C₃N₄/BiVO₄ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 301–307, 2017.

CHENG, Y.; CHEN, J.; YAN, X.; ZHENG, Z.; XUE, Q. Preparation of porous BiVO₄ fibers by electrospinning and their photocatalytic performance under visible light. **RSC Advances**, v. 3, n. 43, p. 20606, 2013.

CHO, C.; LEE, J.; LEE, D. C.; MOON, J. H. Uniform Decoration of CdS Nanoparticles on TiO₂ Inverse Opals for Visible Light Photoelectrochemical Cell. **Electrochimica Acta**, v. 166, p. 350–355, jun. 2015.

CHOI, J.; SONG, T.; KWON, J.; LEE, S.; HAN, H.; ROY, N.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A.; PAIK, U.; PITCHAIMUTHU, S. WO₃ nanofibrous backbone scaffolds for enhanced optical absorbance and charge transport in metal oxide (Fe₂O₃, BiVO₄) semiconductor photoanodes towards solar fuel generation. **Applied Surface Science**, v. 447, p. 331–337, 2018.

COELHO, D.; LUIZ, G. M.; MACHADO, S. A. S. Estimating the Electrochemically Active Area: Revisiting a Basic Concept in Electrochemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 10, p. 1912–1917, 2021.

CORONADO, J. M.; FRESNO, F.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; PORTELA, R. **Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications**. London: Springer London, 2013. v. 71.

CRISTINO, V.; CARAMORI, S.; ARGAZZI, R.; MEDA, L.; MARRA, G. L.; BIGNOZZI, C. A. Efficient Photoelectrochemical Water Splitting by Anodically Grown WO₃ Electrodes. **Langmuir**, v. 27, p. 7276–7284, 2011.

DASDEVAN, N.; MOHD ABDAH, M. A. A.; SULAIMAN, Y. Facile Electrodeposition of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on Poly(vinyl alcohol) Nanofibers as the Positive Electrode for High-Performance Asymmetric Supercapacitor. **Energies**, v. 12, n. 17, p. 3382, 2019.

DAVASLIOĞLU, İ. Ç.; VOLKAN ÖZDOKUR, K.; KOÇAK, S.; ÇIRAK, Ç.; ÇAĞLAR, B.; ÇIRAK, B. B.; NIL ERTAŞ, F. WO₃ decorated TiO₂ nanotube array electrode: Preparation, characterization and superior photoelectrochemical performance for rhodamine B dye degradation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1241, 2021.

DESAI, N. D.; BHOSALE, P. N. Surfactant mediated morphological transition of TiO₂ thin films for enhanced photoconversion efficiency. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 2730–2737, 2021.

DHARANI, S.; VADIVEL, S.; GNANASEKARAN, L.; RAJENDRAN, S. S-scheme heterojunction photocatalysts for hydrogen production: Current progress and future prospects. **Fuel**, v. 349, n, p. 128688, mai. 2023.

DINESH, G. K.; DESSÌ, P.; TONG, W.; GONZÁLEZ-GÓMEZ, R.; FARRÀS, P. 3D-Printed Photoelectrochemical Cell and its Application in Evaluation of Bismuth Vanadate Photoanodes: Synthesis, cell design and testing. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 66, n. 4, p. 386–392, 2022.

DING, J. R.; KIM, K. S. 1-D $\text{WO}_3@ \text{BiVO}_4$ heterojunctions with highly enhanced photoelectrochemical performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. November 2017, p. 1650–1656, 2018.

DONG, Z. Y.; YANG, J.; YU, L.; DAIYAN, R.; AMAL, R. A green hydrogen credit framework for international green hydrogen trading towards a carbon neutral future. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 2, p. 728–734, 2022.

DUBEY, R. S. Temperature-dependent phase transformation of TiO_2 nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Materials Letters**, v. 215, p. 312–317, mar. 2018.

DUMAN, O.; UĞURLU, H.; DIKER, C. Ö.; TUNÇ, S. Fabrication of highly hydrophobic or superhydrophobic electrospun PVA and agar/PVA membrane materials for efficient and selective oil/water separation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, 2022.

DURÁN-ÁLVAREZ, J. C.; SANTIAGO, A. L.; RAMÍREZ-ORTEGA, D.; ACEVEDO-PEÑA, P.; CASTILLÓN, F.; RAMÍREZ-ZAMORA, R. M.; ZANELLA, R. Surface modification of B– TiO_2 by deposition of Au nanoparticles to increase its photocatalytic activity under simulated sunlight irradiation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 88, n. 2, p. 474–487, 2018.

EFTEKHARI, A.; BABU, V. J.; RAMAKRISHNA, S. Photoelectrode nanomaterials for photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11078–11109, 2017.

FARIA, A. C. R.; VEBBER, M. C.; DAL'ACQUA, N.; GIOVANELA, M.; AGUZZOLI, C.; PEREIRA, M. B.; MACHADO, G.; CRESPO, J. S. Characterization and application of self-assembled thin films of polyelectrolytes/ TiO_2 /CdSe for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 26, p. 16568–16578, 2017.

FENG, X.; HU, G.; HU, J. Solution-phase synthesis of metal and/or semiconductor homojunction/heterojunction nanomaterials. **Nanoscale**, v. 3, p. 2099–2117, 2011.

FREYRIA, F. S.; BLANGETTI, N.; ESPOSITO, S.; NASI, R.; ARMANDI, M.; ANNELIO, V.; BONELLI, B. Effects of the Brookite Phase on the Properties of Different Nanostructured TiO_2 Phases Photocatalytically Active Towards the Degradation of N-Phenylurea. **ChemistryOpen**, v. 9, n. 9, p. 903–912, 2020.

FU, L.; LIAN, W.; LIN, Y.; FANG, W.; XV, R.; SHANG, X. Enhanced Charge Separation and Transfer by BiVO_4 Heterojunction and N-Doped for TiO_2 Nanotubes during

Photoelectrochemical Water Splitting. **ACS Applied Energy Materials**, v. 6, n. 19, p. 10116–10127, 2023.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GAO, J.; YIN, Y.; MYERS, K. R.; LAKHANI, K. R.; WANG, D. Potentially long-lasting effects of the pandemic on scientists. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, p. 6–11, 2021.

GERMSCHEIDT, R. L.; MOREIRA, D. E. B.; YOSHIMURA, R. G.; GASBARRO, N. P.; DATTI, E.; SANTOS, P. L. DOS; BONACIN, J. A. Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 2, n. 10, 2021.

GHASEMI, N.; ZIYADI, H.; BAGHALI, M.; HEYDARI, A. Iron tungstate ceramic nanofibres fabricated using the electrospinning method. **Bulletin of Materials Science**, v. 43, n. 204, 2020.

GIONCO, C.; PAGANINI, M. C.; GIAMELLO, E.; SACCO, O.; VAIANO, V.; SANNINO, D. Rare earth oxides in zirconium dioxide: How to turn a wide band gap metal oxide into a visible light active photocatalyst. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 270–276, 2017.

GRIGIONI, I.; LIBERTO, G. DI; DOZZI, M. V.; TOSONI, S.; PACCHIONI, G.; SELLI, E. WO₃/BiVO₄ Photoanodes: Facets Matching at the Heterojunction and BiVO₄ Layer Thickness Effects. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 8, p. 8421–8431, 2021.

GRIGIONI, I.; STAMPLECOSKIE, K. G.; SELLI, E.; KAMAT, P. V. Dynamics of Photogenerated Charge Carriers in WO₃/BiVO₄ Heterojunction Photoanodes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 36, p. 20792–20800, 2015.

GUO, Z.; LI, P.; CHE, H.; WANG, G.; WU, C.; ZHANG, X.; MU, J. One-dimensional spindle-like BiVO₄/TiO₂ nanofibers heterojunction nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 42, n. 3, p. 4517–4525, fev. 2016.

HAIDER, Z.; YIM, H. W.; LEE, H. W.; KIM, HYOUNG-IL. Surface and bulk modification for advanced electrode design in photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 10, p. 5793–5815, 2020.

HAMDANI, I. R.; BHASKARWAR, A. N. Recent progress in material selection and device designs for photoelectrochemical water-splitting. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110503, 2021.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855–874, 2011.

HATEL, R.; BAITOUL, M. Nanostructured Tungsten Trioxide (WO_3): synthesis, structural and morphological investigations. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1292, n. 1, p. 012014, 2019.

HEDAYATI, M.; TAHERI-NASSAJ, E.; YOURDKHANI, A.; BORLAF, M.; RASEKH, S.; AMIRKHIZI, P.; SEBASTIAN, T.; PAYANDEH, S.; CLEMENS, F. J. Characterization and estimation of dielectric constant of electrospun BaTiO_3 nanofibers at different calcination temperatures using theoretical models. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 2, p. 1299–1309, 2021.

HOU, H.; SHANG, M.; WANG, L.; LI, W.; TANG, B.; YANG, W. Efficient Photocatalytic Activities of TiO_2 Hollow Fibers with Mixed Phases and Mesoporous Walls. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–9, 2015.

HOU, H.; WANG, L.; GAO, F.; WEI, G.; ZHENG, J.; TANG, B.; YANG, W. Fabrication of porous titanium dioxide fibers and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 13, p. 6837–6844, 2014.

HROMÁDKO, L.; MOTOLA, M.; ČIČMANCOVÁ, V.; BULÁNEK, R.; MACAK, J. M. Facile synthesis of WO_3 fibers via centrifugal spinning as an efficient UV- and VIS-light-driven photocatalyst. **Ceramics International**, v. 47, n. 24, p. 35361–35365, 2021.

HU, L.; DONG, S.; LI, Y.; PI, Y.; WANG, J.; WANG, Y.; SUN, J. Controlled fabrication of monoclinic BiVO_4 rod-like structures for natural-sunlight-driven photocatalytic dye degradation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2462–2468, 2014.

HU, M.; YAN, X.; HU, X.; FENG, R.; ZHOU, M. Synthesis of silver decorated silica nanoparticles with rough surfaces as adsorbent and catalyst for methylene blue removal. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 89, n. 3, p. 754–763, 2019.

HUANG, X.; WOO, H.; LEE, D.; WU, P.; SONG, M.; CHOI, J. W. High-efficiency photon-capturing capability of two-dimensional SnS nanosheets for photoelectrochemical cells. **Catalysts**, v. 11, n. 2, p. 1–9, 2021.

HUANG, Z.; SONG, J.; DU, Y.; DOU, S.; SUN, L.; CHEN, W.; YUAN, K.; DAI, Z.; WANG, X. Optimizing interfacial electronic coupling with metal oxide to activate inert polyaniline for superior electrocatalytic hydrogen generation. **Carbon Energy**, v. 1, n. 1, p. 77–84, 2019.

JALLOULI, N.; ELGHNIJI, K.; TRABELSI, H.; KSIBI, M. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO_2 nanoparticles and TiO_2 /cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3640–S3645, 2017.

JI, M.; KIM, J. H.; RYU, C.-H.; KO, Y. T.; LEE, Y.-I. Effect of Calcination Temperature on the Microstructure and Photocatalytic Activity of Electrospun BiVO_4 Nanofiber. **Journal of Korean Powder Metallurgy Institute**, v. 27, n. 3, p. 226–232, 2020.

JUNG, H.; CHAE, S. Y.; KIM, H.; MIN, B. K.; HWANG, Y. J. Electrospun Mo-doped BiVO₄ photoanode on a transparent conductive substrate for solar water oxidation. **Catalysis Communications**, v. 75, p. 18–22, 2016.

KAKOULAKI, G.; KOUGIAS, I.; TAYLOR, N.; DOLCI, F.; MOYA, J.; JÄGER-WALDAU, A. Green hydrogen in Europe – A regional assessment: Substituting existing production with electrolysis powered by renewables. **Energy Conversion and Management**, v. 228, p. 113649, 2021.

KALANOOR, B. S.; SEO, H.; KALANUR, S. S. Recent developments in photoelectrochemical water-splitting using WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanode: A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 1, p. 49–62, 2018.

KANEKO, H.; MINEGISHI, T.; DOMEN, K. Recent Progress in the Surface Modification of Photoelectrodes toward Efficient and Stable Overall Water Splitting. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, p. 5697–5706, 2018.

KANG, M.; LIANG, J.; WANG, F.; CHEN, X.; LU, Y.; ZHANG, J. Structural design of hexagonal/monoclinic WO₃ phase junction for photocatalytic degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 121, p. 110614, jan. 2020.

KHAJAVI, R.; ABBASIPOUR, M. Controlling nanofiber morphology by the electrospinning process. *Em: Electrospun Nanofibers*. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 109–123.

KIAMA, N.; PONCHIO, C. Photoelectrocatalytic performance improvement of BiVO₄ thin film fabrication via effecting of calcination temperature strategy. **Surface and Coatings Technology**, v. 383, p. 125257, fev. 2020.

KIM, J. H.; HANSORA, D.; SHARMA, P.; JANG, J. W.; LEE, J. S. Toward practical solar hydrogen production-an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 7, p. 1908–1971, 2019.

KIM, M.-W.; SAMUEL, E.; KIM, K.; YOON, H.; JOSHI, B.; SWIHART, M. T.; YOON, S. S. Tuning the morphology of electrospayed BiVO₄ from nanopillars to nanoferns via pH control for solar water splitting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 769, p. 193–200, 2018.

KIM, S.-K.; SON, M.; PARK, S.; JEONG, M.; PRABAKAR, K.; KIM, H. Surface modification on TiO₂ nanoparticles in CdS/CdSe Quantum Dot-sensitized Solar Cell. **Electrochimica Acta**, v. 118, p. 118–123, 2014.

KIM, W.-T.; PARK, D.-C.; YANG, W.-H.; CHO, C.-H.; CHOI, W.-Y. Effects of Electrospinning Parameters on the Microstructure of PVP/TiO₂ Nanofibers. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, p. 1616, 20 jun. 2021.

KOROTCENKOV, G. Electrospun metal oxide nanofibers and their conductometric gas sensor application. Part 1: Nanofibers and features of their forming. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, p. 21–24, 2021.

KOSAR, S. *et al.* Highly efficient photocatalytic conversion of solar energy to hydrogen by $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ core-shell heterojunction nanorods. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, v. 9, n. 5, p. 1017–1024, 2019.

KRISHNAMOORTHY, T.; THAVASI, V.; AKSHARA, V.; KUMAR, A. S.; PLISZKA, D.; MHAISALKAR, S. G.; RAMAKRISHNA, S. Direct Deposition of Micron-Thick Aligned Ceramic TiO_2 Nanofibrous Film on FTOs by Double-Needle Electrospinning Using Air-Turbulence Shielded Disc Collector. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 1–7, 2011.

KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO_4 Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 49, p. 11459–11467, 1999.

KUDO, A.; UEDA, K.; KATO, H.; MIKAMI, I. Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on BiVO_4 in aqueous AgNO_3 solution. **Catalysis Letters**, v. 53, p. 229–230, 1998.

KUNDRAT, V.; VYKOUKAL, V.; MORAVEC, Z.; SIMONIKOVA, L.; NOVOTNY, K.; PINKAS, J. Preparation of polycrystalline tungsten nanofibers by needleless electrospinning. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 900, n. 163542, p. 163542, 2022.

LANDI, S.; SEGUNDO, I. R.; FREITAS, E.; VASILEVSKIY, M.; CARNEIRO, J.; TAVARES, C. J. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. **Solid State Communications**, v. 341, n. October 2021, p. 1–7, 2022.

LANG, X.; GOPALAN, S.; FU, W.; RAMAKRISHNA, S. Photocatalytic water splitting utilizing electrospun semiconductors for solar hydrogen generation: Fabrication, modification and performance. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 94, n. 1, p. 8–20, 2020.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 102–113, 1978.

LASPRILLA-BOTERO, J.; ÁLVAREZ-LÁINEZ, M.; LAGARON, J. M. The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the morphology and diameter of polyimide nanofibers. **Materials Today Communications**, v. 14, n. nov. 2017, p. 1–9, 2018.

LAZANAS, A. C.; PRODROMIDIS, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, v. 3, n. 3, p. 162–193, jun. 2023.

LEDUC, J.; GONULLU, Y.; RAAUF, A.; FISCHER, T.; MATHUR, S. Rare-Earth-Containing Materials for Photoelectrochemical Water Splitting Applications. *Em: JAGADISH, C. (Ed.)*. **Semiconductors and Semimetals**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017.

LEE, M.; OJHA, G. P.; OH, H. J.; KIM, T.; KIM, H. Y. Copper//terbium dual metal organic frameworks incorporated side-by-side electrospun nanofibrous membrane: A novel tactics for an efficient adsorption of particulate matter and luminescence property. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 578, p. 155–163, 2020.

LI, J. Q.; GUO, Z. Y.; WANG, D. F.; LUI, H.; DU, J.; ZHU, Z. F. Effects of pH value on the surface morphology of BiVO₄ microspheres and removal of methylene blue under visible light. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 9, n. 6, p. 616–624, 2014.

LI, R. Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, p. 5–12, 2017.

LI, X.; XIE, J.; JIANG, C.; YU, J.; ZHANG, P. Review on design and evaluation of environmental photocatalysts. **Front. Environ. Sci. Eng**, v. 12, n. 5, p. 1–32, 2018.

LI, Y.; WANG, Q.; HU, X.; MENG, Y.; SHE, H.; WANG, L.; HUANG, J.; ZHU, G. Constructing NiFe-metal-organic frameworks from NiFe-layered double hydroxide as a highly efficient cocatalyst for BiVO₄ photoanode PEC water splitting. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, n., nov. 2022.

LIU, B.; YAN, X.; YAN, H.; YAO, Y.; CAI, Y.; WEI, J.; CHEN, S.; XU, X.; LI, L. Preparation and characterization of Mo doped in BiVO₄ with enhanced photocatalytic properties. **Materials**, v. 10, n. 8, ago. 2017.

LIU, G.; LIU, S.; LU, Q.; SUN, H.; XU, F.; ZHAO, G. Synthesis of monoclinic BiVO₄ microribbons by sol-gel combined with electrospinning process and photocatalytic degradation performances. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 70, n. 1, p. 24–32, 2014.

LIU, H.; HOU, H.; GAO, F.; YAO, X.; YANG, W. Tailored Fabrication of Thoroughly Mesoporous BiVO₄ Nanofibers and Their Visible-Light Photocatalytic Activities. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 3, p. 1929–1936, jan. 2016.

LIU, J. *et al.* Fabrication of novel fibrous BiVO₄/CdS heterostructures by electrospinning method for efficient visible light photodegradation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 247, p. 122858, fev. 2020.

LIU, J.; LI, XINGHUA; LIU, M.; LI, XIAOWEI; HAN, C.; NIU, L.; ZHANG, F.; WU, X.; SUN, J.; SHAO, C.; LIU, Y. Hollow bi-Janus hetero-nanofibers as a bi-functional photoreforming catalyst for prominently boosting hydrogen evolution from water-pollutant system. **Nano Energy**, v. 108, p. 108226, abr. 2023.

LIU, Y.; YAN, X.; XING, Y.; ZHAO, P.; ZHU, Y.; LI, L.; LIU, N.; ZHANG, Z. Dispersed Au Nanoparticles Anchored on Covalent Organic Frameworks/Carbon Nanotubes via Self-Reduction for Electrochemical Sensing of Acetaminophen. **ACS Applied Nano Materials**, v. 7, n. 5, p. 4980–4988, 2024.

LIU, Z.; LU, Q.; WANG, C.; LIU, J.; LIU, G. Preparation of bamboo-shaped BiVO₄ nanofibers by electrospinning method and the enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 651, p. 29–33, ago. 2015.

LONGSON, T. J.; BHOWMICK, R.; GU, C.; CRUDEN, B. A. Core-shell interactions in coaxial electrospinning and impact on electrospun multiwall carbon nanotube core, poly(methyl methacrylate) shell fibers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 26, p. 12742–12750, 2011.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; CASTRO, G. R.; GOYANES, S. A simple green route to obtain poly(vinyl alcohol) electrospun mats with improved water stability for use as potential carriers of drugs. **Materials Science and Engineering C**, v. 69, p. 726–732, 2016.

LOPEZ-ISCOA, P.; PUGLIESE, D.; BOETTI, N.; JANNER, D.; BALDI, G.; PETIT, L.; MILANESE, D. Design, Synthesis, and Structure-Property Relationships of Er³⁺-Doped TiO₂ Luminescent Particles Synthesized by Sol-Gel. **Nanomaterials**, v. 8, n. 1, p. 20, 2018.

MA, C.; WEI, M. BiVO₄-nanorod-decorated rutile/anatase TiO₂ nanofibers with enhanced photoelectrochemical performance. **Materials Letters**, v. 259, p. 126849, 2020.

MA, D. *et al.* Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, jul. 2021.

MAHESH, B.; KATHYAYANI, D.; CHANNE GOWDA, D.; SIONKOWSKA, A.; RAMAKRISHNA, S. Miscibility and thermal stability of synthetic glutamic acid comprising polypeptide with polyvinyl alcohol: Fabrication of nanofibrous electrospun membranes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 281, p. 125847, fev. 2022.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

MANZOLI, M.; FREYRIA, F. S.; BLANGETTI, N.; BONELLI, B. Brookite, a sometimes under evaluated TiO₂ polymorph. **RSC Advances**, v. 12, n. 6, p. 3322–3334, 2022.

MEDINA, J. C.; PORTILLO-VÉLEZ, N. S.; BIZARRO, M.; HERNÁNDEZ-GORDILLO, A.; RODIL, S. E. Synergistic effect of supported ZnO/Bi₂O₃ heterojunctions for photocatalysis under visible light. **Dyes and Pigments**, 2018.

MENG, S.; OGAWA, T.; OKUMURA, H.; ISHIHARA, K. N. The effect of potassium chloride on BiVO₄ morphology and photocatalysis. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 302, out. 2021.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MIN, K. S.; KUMAR, R. S.; LEE, J. H.; KIM, K. S.; LEE, S. G.; SON, Y. A. Synthesis of new TiO₂/porphyrin-based composites and photocatalytic studies on methylene blue degradation. **Dyes and Pigments**, 2019.

MISHRA, R.; BERA, S.; CHATTERJEE, R.; BANERJEE, S.; BHATTACHARYA, S.; BISWAS, A.; MALLICK, S.; ROY, S. A review on Z/S – scheme heterojunction for photocatalytic applications based on metal halide perovskite materials. **Applied Surface Science Advances**, v. 9, p. 100241, mar. 2022.

MOHSIN, M.; NASEEM, S.; SARFRAZ, M.; AZAM, T. Assessing the effects of fuel energy consumption, foreign direct investment and GDP on CO₂ emission: New data science evidence from Europe & Central Asia. **Fuel**, v. 314, p. 123098, 2022.

MORAIS, P. V.; SUMAN, P. H.; SILVA, R. A.; ORLANDI, M. O. High gas sensor performance of WO₃ nanofibers prepared by electrospinning. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 864, n. 2, p. 158745, 2021.

MOSS, B.; BABACAN, O.; KAFIZAS, A.; HANKIN, A. A Review of Inorganic Photoelectrode Developments and Reactor Scale-Up Challenges for Solar Hydrogen Production. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 13, p. 1–43, 2021.

MOURATIS, K.; TUDOSE, I. V.; ROMANITAN, C.; PACHIU, C.; POPESCU, M.; SIMISTIRAS, G.; COURIS, S.; SUCHEA, M. P.; KOUDOUMAS, E. WO₃ Films Grown by Spray Pyrolysis for Smart Windows Applications. **Coatings**, v. 12, n. 4, p. 1–12, 2022.

MUTUK, T.; GÜRBÜZ, M. Surface Modification of Ni–Ti Stents by Biodegradable Binary PVA/Propolis Electrospun Nano Fibers. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 48, n. 3, p. 3391–3402, 2023.

MWIIRI, F. K.; DANIELS, R. Influence of PVA Molecular Weight and Concentration on Electrospinnability of Birch Bark Extract-Loaded Nanofibrous Scaffolds Intended for Enhanced Wound Healing. **Molecules**, v. 25, n. 20, p. 4799, out. 2020.

NALBANDIAN, M. J.; ZHANG, M.; SANCHEZ, J.; CHOA, Y. H.; CWIERTNY, D. M.; MYUNG, N. V. Synthesis and optimization of BiVO₄ and co-catalyzed BiVO₄ nanofibers for visible light-activated photocatalytic degradation of aquatic micropollutants. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 404–405, p. 18–26, 2015.

NGUYEN, T. A.; PARK, S.; KIM, J. B.; KIM, T. K.; SEONG, G. H.; CHOO, J.; KIM, Y. S. Polycrystalline tungsten oxide nanofibers for gas-sensing applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 160, n. 1, p. 549–554, 2011.

ODHIAMBO, V. O.; MUSTAFA, C. R. M.; THONG, L. B.; KÓNYA, Z.; CSERHÁTI, C.; ERDÉLYI, Z.; LUKÁC, I. E.; SZILÁGYI, I. M. Preparation of TiO₂/WO₃/C/N composite

nanofibers by electrospinning using precursors soluble in water and their photocatalytic activity in visible light. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 1–12, fev. 2021.

OFORI, F. A.; SHEIKH, F. A.; APPIAH-NTIAMOAH, R.; YANG, X.; KIM, H. A Simple Method of Electrospun Tungsten Trioxide Nanofibers with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 3, p. 291–297, 2015.

OH, J. T.; CHOWDHURY, S. R.; LEE, T. LL; MISRA, M. Synergetic influence of Au/Cu₂O core-shells nanoparticle on optical, photo-electrochemical, and catalytic activities of Au/Cu₂O/TiO₂ nanocomposite. **Dyes and Pigments**, 2019.

OPOKU, F.; GOVENDER, K. K.; SITTERT, C. G. C. E. VAN; GOVENDER, P. P. Recent Progress in the Development of Semiconductor-Based Photocatalyst Materials for Applications in Photocatalytic Water Splitting and Degradation of Pollutants. **Advanced Sustainable Systems**, v. 1, n. 7, p. 1700006, 2017.

ORIMOLADE, B. O.; AROTIBA, O. A. Towards visible light driven photoelectrocatalysis for water treatment: Application of a FTO/BiVO₄/Ag₂S heterojunction anode for the removal of emerging pharmaceutical pollutants. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–13, 2020.

PACKIARAJ, R.; DEVENDRAN, P.; ASATH BAHADUR, S.; NALLAMUTHU, N. Structural and electrochemical studies of Scheelite type BiVO₄ nanoparticles: synthesis by simple hydrothermal method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 15, p. 13265–13276, ago. 2018.

PAIXÃO, T. R. L. C. Measuring Electrochemical Surface Area of Nanomaterials versus the Randles–Ševčík Equation. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 16, p. 3414–3415, 2020.

PARK, E.; PATIL, S. S.; LEE, H.; KUMBHAR, V. S.; LEE, K. Photoelectrochemical H₂ evolution on WO₃/BiVO₄ enabled by single-crystalline TiO₂ overlayer modulations. **Nanoscale**, v. 13, n. 40, p. 16932–16941, 2021.

PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, n. 1, p. 1–20, 2013.

PARK, K.; KIM, Y. J.; YOON, T.; DAVID, S.; SONG, Y. M. A methodological review on material growth and synthesis of solar-driven water splitting photoelectrochemical cells. **RSC Advances**, v. 9, n. 52, p. 30112–30124, 2019.

PARK, Y.; MCDONALD, K. J.; CHOI, K.-S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 2321–2337, 2013.

PERIYAT, P.; NAUFAL, B.; ULLATTIL, S. G. A Review on High Temperature Stable Anatase TiO₂ Photocatalysts. **Materials Science Forum**, v. 855, p. 78–93, 2016.

PHILLIPS, J. C. **Bonds and Bands in Semiconductors**. New York: Academic Press Inc., 1973.

PIHOSH, Y.; TURKEVYCH, I.; MAWATARI, K.; ASAI, T.; HISATOMI, T.; UEMURA, J.; TOSA, M.; SHIMAMURA, K.; KUBOTA, J.; DOMEN, K.; KITAMORI, T. Nanostructured $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. **Small**, v. 10, n. 18, p. 3692–3699, 2014.

PIRES, B. M.; HEGNER, F. S.; BONACIN, J. A.; GALÁN-MASCARÓS, J. R. Ligand Effects of Penta- And Hexacyanidoferrate-Derived Water Oxidation Catalysts on BiVO_4 Photoanodes. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 9, p. 8448–8456, 2020.

POLO, A.; GRIGIONI, I.; DOZZI, M. V.; SELLI, E. Sensitizing effects of BiVO_4 and visible light induced production of highly reductive electrons in the $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ heterojunction. **Catalysis Today**, v. 340, nov. 2018, p. 19–25, 2020.

PRATOMO, U.; PURNAMA, I.; MULYANA, J. Y. Photo-induced water oxidation via cascade charge transfer on nanostructured $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ modified with dye and co-catalyst molecules. **Inorganica Chimica Acta**, v. 500, out. 2020.

QI, K.; CHENG, B.; YU, J.; HO, W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 792–820, 2017.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.-E.; LIM, T.-C.; MA, Z. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. [s.l.] World Scientific, 2005.

REHMAN, F.; ALAM, N.; SOHAIL, M.; AHMAD, M.; SIDDIQUI, M. I.; IMRAN IRSHAD, M.; MUMTAZ, A. Boosting the photoexcited charge collection and transportation via $\text{BiVO}_4/\text{Fe-TiO}_2$ NRs in Type-II heterojunction for efficient photoelectrochemical water splitting. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 444, p. 114956, mai. 2023.

REN, J.; ZHU, Y. Ag_2O -decorated electrospun BiVO_4 nanofibers with enhanced photocatalytic performance. **RSC Advances**, v. 10, n. 10, p. 6114–6120, 2020.

RESASCO, J.; ZHANG, H.; KORNIENKO, N.; BECKNELL, N.; LEE, H.; GUO, J.; BRISENO, A. L.; YANG, P. $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ nanowire heterostructure photoanodes based on type II band alignment. **ACS Central Science**, v. 2, n. 2, p. 80–88, 2016.

REYES, C. G.; LAGERWALL, J. P. F. Disruption of Electrospinning due to Water Condensation into the Taylor Cone. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 23, p. 26566–26576, 2020.

REYES-GIL, K. R.; ROBINSON, D. B. WO_3 - Enhanced TiO_2 Nanotube Photoanodes for Solar Water Splitting with Simultaneous Wastewater Treatment. **Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 1, p. 12400–12410, 2013.

RIANJANU, A.; KUSUMAATMAJA, A.; SUYONO, E. A.; TRIYANA, K. Solvent vapor treatment improves mechanical strength of electrospun polyvinyl alcohol nanofibers. **Heliyon**, v. 4, n. 4, p. e00592, 2018.

ROSARIO, A. V.; CHRISTINELLI, W. A.; BARRETO, R. N.; PEREIRA, E. C. Investigation of photocatalytic activity of metal-doped TiO₂ nanoparticles prepared by Pechini method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 64, n. 3, p. 734–742, 2012.

RWEI, S. P.; HUANG, C. C. Electrospinning PVA solution-rheology and morphology analyses. **Fibers and Polymers**, v. 13, n. 1, p. 44–50, 2012.

SAMUEL, O.; OTHMAN, M. H. D.; KAMALUDIN, R.; SINSAMPHANH, O.; ABDULLAH, H.; PUTEH, M. H.; KURNIAWAN, T. A. WO₃-based photocatalysts: A review on synthesis, performance enhancement and photocatalytic memory for environmental applications. **Ceramics International**, v. 48, n. 5, p. 5845–5875, 2022.

SANTANGELO, S. Electrospun Nanomaterials for Energy Applications: Recent Advances. **Applied Sciences**, v. 9, n. 6, p. 1049, mar. 2019.

SARAF, S.; GIRALDO, M.; PAUDEL, H. P.; SAKTHIVEL, T. S.; SHEPARD, C.; GUPTA, A.; LEUENBERGER, M. N.; SEAL, S. Photoelectrochemical analysis of band gap modulated TiO₂ for photocatalytic water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 9938–9944, 2017.

SARKER, H. P.; RAO, P. M.; HUDA, M. N. Niobium Doping in BiVO₄: Interplay Between Effective Mass, Stability, and Pressure. **ChemPhysChem**, v. 20, p. 1–13, 2019.

SCHULENBURG, H.; DURST, J.; MÜLLER, E.; WOKAUN, A.; SCHERER, G. G. Real surface area measurements of Pt₃Co/C catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 642, n. 1, p. 52–60, 2010.

SECK, E. I.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; PULIDO MELIÁN, E.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O. M.; PORTILLO-CARRIZO, D.; PÉREZ-PEÑA, J. Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 400, p. 31–40, 2013.

ŠEVČÍK, A. Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 13, p. 349–377, 1948.

SHEN, J.; WANG, M.; ZHAO, L.; ZHANG, P.; JIANG, J.; LIU, J. Amorphous Ni(Fe)O x H y -coated nanocone arrays self-supported on stainless steel mesh as a promising oxygen-evolving anode for large scale water splitting. **Journal of Power Sources**, v. 389, p. 160–168, abr. 2018.

SHEN, L.; XING, Z.; ZOU, J.; LI, Z.; WU, X.; ZHANG, Y.; ZHU, Q. nanosheets Laminated Heterojunctions with Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. **Nature Publishing Group**, p. 1–11, out. 2017.

SHERIF, E. S. M.; ES-SAHEB, M.; EL-ZATAHRY, A.; ALKARAKI, A. S. Coating electrospun polyvinyl alcohol and polyvinyl chloride fibers as corrosion passivation

applications. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 7, p. 6154–6167, 2012.

SHIMURA, K.; YOSHIDA, H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. **Energy & Environmental Science Environmental Science**, v. 4, p. 2467–2481, 2011.

SINGH, A.; KARMAKAR, S.; BASU, S. Role of sputtered WO₃ underlayer and NiFeCr-LDH co-catalyst in WO₃–BiVO₄ heterojunction for enhanced photoelectrochemical water oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 80, p. 39868–39881, nov. 2021.

SONG, K.; GAO, F.; YANG, W.; WANG, E.; WANG, Z.; HOU, H. WO₃ Mesoporous Nanobelts towards Efficient Photoelectrocatalysts for Water Splitting. **ChemElectroChem**, v. 5, n. 2, p. 322–327, 2018.

SOUZA, D. R.; NEVES, J. V. S.; FRANÇA, Y. K. S.; MALHEIRO, W. C. TiO₂ Synthesis by the Pechini's Method and Application for Diclofenac Photodegradation†. **Photochemistry and Photobiology**, v. 97, n. 1, p. 32–39, 2021.

SPADARO, L.; ARENA, F.; PALELLA, A. Which Future Route in the Methanol Synthesis? Photocatalytic Reduction of CO₂, the New Challenge in the Solar Energy Exploitation. *Em: Methanol*. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 429–472.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, jan. 1968.

SUBIANTO, S.; CORNU, D.; CAVALIERE, S. **Electrospinning for advanced energy and environmental applications**. New Y: Taylor & Francis, 2016.

SUN, C.; LUX, S.; MÜLLER, E.; MEFFERT, M.; GERTHSEN, D. Versatile application of a modern scanning electron microscope for materials characterization. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 28, p. 13824–13835, 2020.

SUN, F.; QI, H.; XIE, Y.; XU, D.; YU, W.; MA, Q.; YANG, Y.; YU, H.; DONG, X. Self-standing Janus nanofiber heterostructure photocatalyst with hydrogen production and degradation of methylene blue. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 105, n. 2, p. 1428–1441, 2022.

SZILÁGYI, I. M.; SANTALA, E.; HEIKKILÄ, M.; KEMELL, M.; NIKITIN, T.; KHRIACHTCHEV, L.; RÄSÄNEN, M.; RITALA, M.; LESKELÄ, M. Thermal study on electrospun polyvinylpyrrolidone/ammonium metatungstate nanofibers: Optimising the annealing conditions for obtaining WO₃ nanofibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, n. 1, p. 73–81, 2011.

TACCA, A.; MEDA, L.; MARRA, G.; SAVOINI, A.; CARAMORI, S.; CRISTINO, V.; BIGNOZZI, A.; PEDRO, G.; BOIX, P. P. Photoanodes Based on Nanostructured WO₃ for Water Splitting. **ChemPhysChem**, v. 27, p. 3025–3034, 2012.

TAO, Y.; YI, D.; ZHU, B. Synthesis of LiNiPO_4 via citrate sol–gel route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 87, n. 1, p. 240–244, 2018.

TORRES-MARTÍNEZ, E. J.; VERA-GRAZIANO, R.; CERVANTES-UC, J. M.; BOGDANCHIKOVA, N.; OLIVAS-SARABIA, A.; VALDEZ-CASTRO, R.; SERRANO-MEDINA, A.; IGLESIAS, A. L.; PÉREZ-GONZÁLEZ, G. L.; CORNEJO-BRAVO, J. M.; VILLARREAL-GÓMEZ, L. J. Preparation and characterization of electrospun fibrous scaffolds of either PVA or PVP for fast release of sildenafil citrate. **E-Polymers**, v. 20, n. 1, p. 746–758, 2020.

UTKARSH; HEGAB, H.; TARIQ, M.; SYED, N. A.; RIZVI, G.; POP-ILIEV, R. Towards Analysis and Optimization of Electrospun PVP (Polyvinylpyrrolidone) Nanofibers. **Advances in Polymer Technology**, v. 2020, n. c, p. 1–9, 2020.

WANG, B.; QIU, T.; YUAN, L.; FANG, Q.; WANG, X.; GUO, X.; ZHANG, D.; LAI, C.; WANG, Q.; LIU, Y. A comparative study between pure bismuth/tungsten and the bismuth tungsten oxide for flexible shielding of gamma/X rays. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 208, p. 110906, fev. 2023.

WANG, F.; VALENTIN, C. DI; PACCHIONI, G. Doping of WO_3 for Photocatalytic Water Splitting: Hints from Density Functional Theory. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 8901–8909, 2012.

WANG, G.; LING, Y.; WANG, H.; XIHONG, L.; LI, Y. Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 18, n. 1, p. 35–51, 2014.

WANG, H.; LI, X.; ZHAO, X.; LI, C.; SONG, X.; ZHANG, P.; HUO, P. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178–214, 2022.

WANG, M.; XI, X.; GONG, C.; ZHANG, X. L.; FAN, G. Open porous BiVO_4 nanomaterials: Electrospinning fabrication and enhanced visible light photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 74, p. 258–264, 2016.

WANG, Q. *et al.* Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. **Nature Materials**, v. 15, n. 6, p. 611–615, 2016.

WANG, S.; CHEN, Y.; LI, L.; LONG, Y.; SHI, Y.; ZHANG, Y.; JIANG, F. Preparation and characterization of CdS/BiOI composites with enhanced photocatalytic activity for degradation of 17α -ethinyl estradiol. **Materials Research Bulletin**, v. 99, p. 444–452, jul. 2018.

WANG, W.; CHEN, J.; ZHANG, X.; HUANG, Y.; LI, W.; YU, H. Self-induced synthesis of phase- junction TiO_2 with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. **Scientific Reports**, p. 1–10, jun. 2016.

WANG, Y.; TIAN, W.; CHEN, C.; XU, W.; LI, L. Tungsten Trioxide Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting: Material Engineering and Charge Carrier Dynamic Manipulation. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 23, p. 1–25, 2019.

WANG, Y.; ZU, M.; ZHOU, X.; LIN, H.; PENG, F.; ZHANG, S. Designing efficient TiO₂-based photoelectrocatalysis systems for chemical engineering and sensing. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122605, jun. 2020.

WANG, Z.; HUANG, X.; WANG, X. Recent progresses in the design of BiVO₄-based photocatalysts for efficient solar water splitting. **Catalysis Today**, v. 335, p. 31–38, set. 2019.

WEI, L.-W.; LIU, S.-H.; WANG, H. P. Nanostructured NiCo₂O₄/BiVO₄ Heterojunctions for Visible-Light Photocatalytic H₂O-to-H₂O₂ Synchronized Organic Pollutant Oxidation. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 10, p. 15378–15388, out. 2022.

WOLKENSTEIN, T. The Electron Theory of Catalysis on Semiconductors. **Advances in Catalysis**, v. 12, n. C, p. 189–264, 1960.

WONG, K. K. H.; ZINKE-ALLMANG, M.; WAN, W. Effect of annealing on aqueous stability and elastic modulus of electrospun poly(vinyl alcohol) fibers. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 9, p. 2456–2465, 2010.

WONGBUA-NGAM, P.; VEERASAI, W.; WILAIRAT, P.; KHEOWAN, O. U. Model interpretation of electrochemical behavior of Pt/H₂SO₄ interface over both the hydrogen oxidation and oxide formation regions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 23, p. 12108–12117, 2019.

XIE, S.; ZHANG, Q.; LIU, G.; WANG, Y. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. **Chemical Communications**, v. 52, n. 1, p. 35–59, 2016.

XIONG, P.; HU, J. Decomposition of acetaminophen (Ace) using TiO₂/UVA/LED system. **Catalysis Today**, v. 282, p. 48–56, 2017.

XU, C.; LING, Z. W.; QI, Z.; LIU, R.; LIU, Y. Q. Facile Preparation of WO₃ Nanowires by Bubble-Electrospinning and their Photocatalytic Properties. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 14, n. 1, p. 27–34, 2019.

XU, F.; MENG, K.; CHENG, B.; WANG, S.; XU, J.; YU, J. Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO₂/CsPbBr₃ hybrids for CO₂ photoreduction. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2020.

XU, F.; TAN, H.; FAN, J.; CHENG, B.; YU, J.; XU, J. Electrospun TiO₂-Based Photocatalysts. **Solar RRL**, v. 5, n. 6, p. 1–28, 2021.

XU, S.; FU, D.; SONG, K.; WANG, L.; YANG, Z.; YANG, W.; HOU, H. One-dimensional WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p. 368–375, 2018.

YADAWA, Y.; VERMA, A.; PANDEY, S. K.; RANJAN, A. PVP assisted sol-electrospinning, unlike sol electrospinning, yields highly pure rhombohedral zinc titanate particles that reduce 4-nitrophenol under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 981, p. 173618, ago. 2024.

YANG, J.; RIZVI, S. K. A.; TAN, Z.; UMAR, M.; KOONDHAR, M. A.; KUMAIL, S.; RIZVI, A.; TAN, Z.; UMAR, M.; AHMED, M. The competing role of natural gas and oil as fossil fuel and the non-linear dynamics of resource curse in Russia. **Resources Policy**, v. 72, n. March, p. 102100, ago. 2021.

YANG, K.; LI, X.; YU, C.; ZENG, D.; CHEN, F.; ZHANG, K.; HUANG, W.; JI, H. Review on heterophase/homophase junctions for efficient photocatalysis: The case of phase transition construction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 6, p. 796–818, 2019.

YANG, M.; HE, H.; ZHANG, H.; ZHONG, X.; DONG, F.; KE, G.; CHEN, Y.; DU, J.; ZHOU, Y. Enhanced photoelectrochemical water oxidation on WO_3 nanoflake films by coupling with amorphous TiO_2 . **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 871–881, 2018.

YANG, X.; JIANG, P.; YU, Q.; JIANG, H.; XU, X. Orderly decoupled dynamics modulation in nanoporous $BiVO_4$ photoanodes for solar water splitting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 931, p. 167428, 2023.

YANG, X.; SALLES, V.; KANETI, Y. V.; LIU, M.; MAILLARD, M.; JOURNET, C.; JIANG, X.; BRIOUDE, A. Fabrication of highly sensitive gas sensor based on Au functionalized WO_3 composite nanofibers by electrospinning. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 220, p. 1112–1119, 2015.

YANG, Y.; LIU, G.; IRVINE, J. T. S.; CHENG, H. Enhanced Photocatalytic H_2 Production in Core–Shell Engineered Rutile TiO_2 . **Advanced Materials**, v. 28, p. 5850–5856, 2016.

YANG, Y.; ZHANG, C.; XU, Y.; WANG, H.; LI, X.; WANG, C. Electrospun $Er:TiO_2$ nanofibrous films as efficient photocatalysts under solar simulated light. **Materials Letters**, v. 64, n. 2, p. 147–150, 2010.

YAO, Y.; SANG, D.; ZOU, L.; WANG, Q.; LIU, C. A review on the properties and applications of WO_3 nanostructure-based optical and electronic devices. **Nanomaterials**, v. 11, n. 8, 2021.

YIN, C.; ZHU, S.; ZHANG, D. 3D nanostructured $WO_3/BiVO_4$ heterojunction derived from *Papilio Paris* for efficient water splitting. **RSC Advances**, v. 7, n. 44, p. 27354–27360, 2017.

YOON, J.; YANG, H. S.; LEE, B. S.; YU, W. R. Recent Progress in Coaxial Electrospinning: New Parameters, Various Structures, and Wide Applications. **Advanced Materials**, v. 30, n. 42, p. 1–23, 2018.

YU, M. *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous $BiVO_4$ nanofibers with enhanced photocatalytic water oxidation performance. **Applied Surface Science**, v. 481, p. 255–261, jul. 2019.

YU, Z.; LIU, H.; ZHU, M.; LI, Y.; LI, W. Interfacial Charge Transport in 1D TiO₂ Based Photoelectrodes for Photoelectrochemical Water Splitting. **Small**, v. 17, n. 9, p. 1–26, 2021.

ZHANG, H.; ZHOU, W.; YANG, Y.; CHENG, C. 3D WO₃/BiVO₄/Cobalt Phosphate Composites Inverse Opal Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. **Small**, v. 13, n. 16, p. 1–8, 2017.

ZHANG, J.; TIAN, B.; WANG, L.; XING, M.; LEI, J. Mechanism of Photocatalysis. *Em: Photocatalysis - Fundamentals, Materials and Applications*. [s.l.] Springer, 2018. p. 1–15.

ZHANG, M.; YANG, X. The Regulatory Perspectives to China's Emerging Hydrogen Economy: Characteristics, Challenges, and Solutions. **Sustainability (Switzerland)**, v. 14, n. 15, 2022.

ZHANG, Y.; BU, Y.; WANG, L.; AO, J.-P. Regulation of the photogenerated carrier transfer process during photoelectrochemical water splitting: A review. **Green Energy & Environment**, v. 6, n. 4, p. 479–495, ago. 2021.

ZHAO, W.; YALCIN, B.; CAKMAK, M. Dynamic assembly of electrically conductive PEDOT:PSS nanofibers in electrospinning process studied by high speed video. **Synthetic Metals**, v. 203, p. 107–116, 2015.

ZHAO, X.; CHEN, Z. Enhanced photoelectrochemical water splitting performance using morphology-controlled BiVO₄ with W doping. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 8, n. 1, p. 2640–2647, 2017.

ZHENG, T. *et al.* Conductive Tungsten Oxide Nanosheets for Highly Efficient Hydrogen Evolution. **Nano Letters**, v. 17, n. 12, p. 7968–7973, 2017.

ZHENG, X.; KANG, S.; WANG, K.; YANG, Y.; YU, D. G.; WAN, F.; WILLIAMS, G. R.; BLIGH, S. W. A. Combination of structure-performance and shape-performance relationships for better biphasic release in electrospun Janus fibers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 596, p. 120203, jan. 2021.

ZHIZNIN, S. Z.; VASSILEV, S.; GUSEV, A. L. Economics of secondary renewable energy sources with hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 23, p. 11385–11393, 2019.

ZHOU, L.; WANG, W.; XU, H. Controllable Synthesis of Three-Dimensional Well-Defined BiVO₄ Mesocrystals via a Facile Additive-Free Aqueous Strategy. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 2, p. 728–733, fev. 2008.

ZHU, C.; DENG, W.; PAN, J.; LU, B.; ZHANG, J.; SU, Q.; XIE, E.; LAN, W. Structure effect of dual-spinneret on the preparation of electrospun composite nanofibers with side-by-side heterojunctions. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 7, p. 2287–2291, 2013.

ZHU, J.; SHAO, C.; LI, XINGHUA; HAN, C.; YANG, S.; MA, J.; LI, XIAOWEI; LIU, Y. Immobilization of ZnO/polyaniline heterojunction on electrospun polyacrylonitrile nanofibers and enhanced photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 507–515, 2018.

ZHU, J.; ZÄCH, M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 14, p. 260–269, 2009.

ZHU, M.; HUA, D.; PAN, H.; WANG, F.; MANSHIAN, B.; SOENEN, S. J.; XIONG, R.; HUANG, C. Green electrospun and crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite membranes for antibacterial effective air filtration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 511, p. 411–423, 2018.

ZUBEN, T. W. VON; MOREIRA, D. E. B.; GERMSCHIEDT, R. L.; YOSHIMURA, R. G.; DORRETTO, D. S.; ARAUJO, A. B. S. DE; SALLES, A. G.; BONACIN, J. A. Is Hydrogen Indispensable for a Sustainable World? A Review of H₂ Applications and Perspectives for the Next Years. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 8, p. 824–843, 2022.