



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MAURÍCIO ROCHA E SILVA CARIAS DE OLIVEIRA

**HETEROJUNÇÕES EM FILMES FINOS FUNCIONAIS PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTOELETROCATÁLISE**

Londrina
2025

MAURÍCIO ROCHA E SILVA CARIAS DE OLIVEIRA

**HETEROJUNÇÕES EM FILMES FINOS FUNCIONAIS PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTOELETROCATÁLISE**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos.
Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano.

Londrina
2025

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

M414h Oliveira, Mauricio Rocha e Silva Carias de.
Heterojunções em filmes finos funcionais para produção de hidrogênio via fotoeletrocatalise / Mauricio Rocha e Silva Carias de Oliveira. - Londrina, 2025. 97 f. : il.

Orientador: Roberto de Matos.
Coorientador: Alexandre Urbano.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2025.
Inclui bibliografia.

1. Hidrogênio verde - Tese. 2. Fotoeletrocatalise - Tese. 3. Heterojunções - Tese. I. de Matos, Roberto. II. Urbano, Alexandre. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

MAURÍCIO ROCHA E SILVA CARIAS DE OLIVEIRA

HETEROJUNÇÕES EM FILMES FINOS FUNCIONAIS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTOELECTROCATÁLISE

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- UTFPR

Prof. Dr. Emerson Marcelo Giroto Spagnolo
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Londrina, 26 de agosto de 2025.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por toda a sabedoria e por iluminar meu caminho.

Aos Profs. Roberto e Alexandre, meu orientador e coorientador respectivamente, que me incentivaram e acompanharam por todo o mestrado, dentro e fora do laboratório.

Aos professores que contribuíram com equipamentos e análises para o desenvolvimento deste trabalho.

À Dona Rai, a “tia do café da Biblioteca Central da UEL” e família, pelas conversas muito agradáveis acompanhando um cafezinho pelos últimos 11 anos que estudei na UEL.

À minha mãe Suely por todo o suporte e apoio emocional durante minha vida, e ao meu falecido pai Sérgio, por toda a minha formação.

Aos meus amigos da pós-graduação, por toda as resenhas durante o curso.

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.”

(Benjamin Disraeli)

RESUMO

OLIVEIRA, Maurício Rocha e Silva Carias de. **Heterojunções em filmes finos funcionais para produção de hidrogênio via fotoeletrocatalise**. 2025. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2025.

O hidrogênio é um recurso versátil e de grande importância para a indústria, podendo ser encontrado de forma livre em reservatórios de petróleo, ou obtido a partir de diversas matérias-primas. Na indústria existem diversas rotas para a obtenção de hidrogênio, destacando-se o *water splitting*, na qual se utiliza energia para decompor a água em hidrogênio e oxigênio. Para a reação ocorrer, deve-se ceder uma quantidade mínima de energia, ou catalisar utilizando semicondutores que possuam fronteiras de banda adequadas para as reações redox. No entanto, existem problemas inerentes, como a recombinação do par elétron-lacuna fotogerado ou a baixa mobilidade dos portadores de carga, limitando suas aplicações. Para contornar este problema aplicam-se heterojunções, para promover um aumento na densidade de portadores de carga e melhorar a absorção no visível. O objetivo deste trabalho é, portanto, fabricar eletrodos heteroestruturados a partir dos materiais semicondutores BiVO₄, CuO e WO₃ utilizando técnicas simples, visando obter a melhor eficiência fotocatalítica para *water splitting*. Os fotoeletrodos foram caracterizados estrutural e eletroquimicamente por difração de raios-X, fluorescência de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, e por técnicas voltamétricas, cronoamperometria e determinação da energia de *gap* para avaliar suas propriedades. O fotoeletrodo com três camadas CuO/WO₃/BiVO₄ – CuO/WO/BVO 5 h – apresentou o melhor desempenho foto(eleto)catalítico, com densidade de fotocorrente de 0,4 mA.cm⁻² em 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.). Este fotoanodo, constituído por uma combinação de esquema-Z e heterojunção tipo II, promoveu uma elevada geração de portadores de carga, com baixa taxa de recombinação. Esses resultados indicam que o material possui grande potencial para aplicação na produção sustentável de hidrogênio via *water splitting*, destacando-se por seu baixo custo e baixa toxicidade.

Palavras-chave: Heterojunções; *water splitting*; fotoeletrocatalise; semicondutores; hidrogênio verde.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Maurício Rocha e Silva Carias de. **Functional thin film heterojunctions for hydrogen production via photoelectrocatalysis**. 2025. 100 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2025.

Hydrogen is a versatile, very important resource in industry, which may be readily found in nature, in petroleum pits, or be synthesized from other materials. Therefore, green or sustainable synthesis route is a topic to be searched after. In industry, there are many different routes, from which water splitting stands out. In such a process energy is required to decompose water molecules into hydrogen and oxygen. However, a minimum energy threshold is required, either given by applying an external potential, or by employing a semiconductor with adequate band edges to promote redox reactions. Nevertheless, there are inherent problems, such as electron-hole pair recombination, in addition of poor charge carrier mobility, limiting such applications. In order to solve these issues, heterojunctions, which can be described as a combination of two or more semiconductors can be used to contour such limitations, by improving the density of charge carriers, or enhancing visible light absorption. This work's main objective is, therefore, to make heterostructured electrodes from the semiconductor oxides BiVO₄, CuO and WO₃, by using simple synthesis techniques, in order to obtain the best photocatalytic efficiency for water splitting. The photoelectrodes were characterized structural and electrochemically by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, as well as voltametric, chronoamperometric and gap energy measurements to assess their properties. The three-layered photoelectrode CuO/WO₃/BiVO₄ – CuO/WO₃/BVO 5 h has shown the best photo(electro)catalytic responses with photocurrent density of 0.4 mA.cm⁻². In addition, this photoanode, constituted by a Z-scheme/type II heterojunction, resulted in a large charge carrier photogeneration, with a low recombination rate. Thereafter, these results show that this material have the potential for sustainable hydrogen production by water splitting, standing out because of their low cost and toxicity.

Key-words: Heterojunctions; water splitting; photoelectrocatalysis; semiconductors; green hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Principais fontes de obtenção de hidrogênio e aplicações na sociedade moderna..... 14
- Figura 2** – Esquema teórico dos potenciais relativos das BV e BC frente ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) para as heterojunções (A) BiVO₄/WO₃ e (B) WO₃/CuO..... 19
- Figura 3** – Esquema das posições relativas entre as BVs e BCs nos tipos de heterojunção: (A) Tipo I, Tipo II e Tipo III; (B) Esquema-Z, Esquema-Z em estado sólido e Esquema-S..... 20
- Figura 4** – Esquema das estruturas de bandas em semicondutores, mostrando as transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução nos casos (A) direto e (B) indireto..... 27
- Figura 5** – Imagens de MEV da superfície dos filmes de (A) CuO, (B) BiVO₄, (C) WO₃, (D) CuO/WO₃ e (E) CuO/WO₃/BiVO₄, com aumento de 5000x 32
- Figura 6** – Imagens em perfil dos filmes de (A) BiVO₄ 20000x, (B) BiVO₄ 40000x, (C) CuO 5000x, (D) CuO 20000x, (E) WO₃ 20000x, (F) WO₃ 40000x..... 33
- Figura 7** – Imagens em perfil dos filmes de (A) CuO/WO₃ 5000x, (B) CuO/WO₃ 20000x, (C) CuO/WO₃/BiVO₄ 5000x, (D) CuO/WO₃/BiVO₄ 20000x..... 34
- Figura 8** – Varreduras de potencial dos fotoeletrodos ternários tratados por 1 h a 485 °C, de 0 a 1,1 V a 10 mV.s⁻¹ considerando apenas a corrente fotogerada nos filmes..... 35
- Figura 9** – Varreduras de potencial dos fotoeletrodos (0 a 1,1 V; 10 mV.s⁻¹) considerando apenas a corrente fotogerada nos filmes (A) BVO – m 1 h, BVO – t 1 h, BVO 5 h, CuO e WO (B) CuO/WO 1 h, CuO/WO/BVO 1 h e CuO/WO/BVO 5 h tratados a 485°C 38
- Figura 10** – Aspecto dos filmes CuO/WO/BVO, dos quais o primeiro (A) não ocorreu vazamento de material e o segundo (B) ocorreu vazamento de parte da solução 38
- Figura 11** – Ciclos voltamétricos a 20 mV.s⁻¹ (A) do filme de CuO no escuro partindo do PCA, indo de 0,2 V até 1,1 V a 20 mV.s⁻¹, variando-

	se o ponto de inflexão catódico de + 0,2 a - 0,3 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.) a cada medida. (B) Ampliação da região de interesse, mostrando os picos anódicos com maior ênfase	40
Figura 12	– Ciclos voltamétricos a 20 mV.s ⁻¹ do filme de CuO sob irradiação partindo do PCA, indo de - 0,3 V até 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)	41
Figura 13	– Ciclos voltamétricos do filme de WO ₃ a 20 mV.s ⁻¹ no escuro partindo do PCA, indo de 0,2 V até 1,1 V, variando-se o ponto de inflexão catódico de + 0,2 a - 0,3 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.) a cada medida.....	43
Figura 14	– Ciclos voltamétricos do filme de WO ₃ a 20 mV.s ⁻¹ sob irradiação, partindo do PCA, indo de - 0,3 V até 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)	44
Figura 15	– Medidas cronoamperométricas dos fotoeletrodos obtidas nos potenciais (A) + 0,68 V e (B) + 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), com ciclo de irradiação de 20 s.....	45
Figura 16	– Fotografias do filme CuO/WO/BVO 1 h antes (A) da adição das soluções de Bi e V; (B) após a adição das soluções, antes da secagem completa; (C) filme após a secagem completa da solução.....	50
Figura 17	– (A) Difratoograma do filme BVO – t 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.....	52
Figura 18	– Estruturas da cela unitária do (A) SnO ₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) BiVO ₄ – Bi: roxo; V: cinza claro; O: vermelho.....	53
Figura 19	– (A) Difratoograma do filme BVO – m 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.....	54
Figura 20	– Estruturas da cela unitária do (A) SnO ₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) BiVO ₄ – Bi: roxo; V: cinza claro; O: vermelho; (C) e (D) V ₂ O ₅ – V: cinza claro; O: vermelho	55
Figura 21	– (A) Difratoograma do filme BVO 5 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld	56
Figura 22	– Estruturas da cela unitária do (A) SnO ₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) BiVO ₄ – Bi: roxo; V: cinza claro; O: vermelho; (C) V ₂ O ₅ – V: cinza claro; O: vermelho.....	57

Figura 23 – (A) Difratoograma do filme CuO 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld	58
Figura 24 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO ₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) CuO – Cu: ocre; O: vermelho	59
Figura 25 – (A) Difratoograma do filme WO 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld	61
Figura 26 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO ₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) WO ₃ – W: ciano; O: vermelho.....	62
Figura 27 – (A) Difratoograma do filme CuO/WO 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld	64
Figura 28 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO ₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) CuO – Cu: ocre; O: vermelho; (C) CuWO ₄ – Cu: ocre; W: ciano; O: vermelho	65
Figura 29 – (A) Difratoograma do filme CuO/WO/BVO 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.....	67
Figura 30 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO ₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) BiVO ₄ – Bi: roxo; V: cinza claro; O: vermelho; (C) Cu _{0,63} V ₂ O ₅ – Cu: ocre; V: cinza claro; O: vermelho.....	68
Figura 31 – (A) Difratoograma do filme CuO/WO/BVO 5 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.....	69
Figura 32 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO ₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) WO ₃ – W: ciano; O: vermelho; (C) Cu _{0,261} V ₂ O ₅ – Cu: ocre; O: vermelho; (D) BiVO ₄ – Bi: roxo; V: cinza claro; O: vermelho.....	70
Figura 33 – Esquema mostrando a atenuação de raios-X por reflexão total.....	71
Figura 34 – Sinais de fluorescência de raios-X encontrados nos filmes de BiVO ₄ , CuO, WO ₃ , CuO/WO ₃ e CuO/WO ₃ BiVO ₄ sobre FTO (A) antes e (B) depois da caracterização eletroquímica	75
Figura 35 – (A) Varreduras de potencial a 5 mV.s ⁻¹ dos fotoeletrodos BVO, CuO, WO CuO/WO e CuO/WO/BVO tratados a 485°C por 1 h e por 5 h, de 0 a 1,1 V com luz intermitente a cada 10 segundos. (B) Regiões de transição entre a condutividade tipo p e tipo n, representado pelo potencial de banda plana (E _{fb}).....	77
Figura 36 – Proposta do mecanismo de geração de elétrons e lacunas no eletrodo heteroestruturado CuO/WO ₃ /BiVO ₄ visando a oxidação	

da água81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Composição e identificação das amostras	23
Tabela 2	– Características das partículas observadas por MEV.....	32
Tabela 3	– Energias de <i>gap</i> e natureza das transições reportadas na literatura	47
Tabela 4	– Variação percentual de SnO ₂ obtida por refinamento de Rietveld	70
Tabela 5	– Linhas espectrais dos elementos analisados por XRF.....	74
Tabela 6	– Valores de E_{fb} encontrados por voltametria linear com luz intermitente	79
Tabela 7	– Valores de E_{fb} , E_{gap} , E_{BV} e E_{BC} dos filmes de BiVO ₄ , CuO e WO ₃	80

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1** – Energias de *gap* e natureza das transições determinadas experimentalmente.....47
- Quadro 2** – Volume de cela e tamanho de cristalito obtidos por meio do refinamento de Rietveld dos fotoanodos72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ag/AgCl	Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
Bi	Bismuto
Bi(NO ₃) ₃	Nitrato de bismuto
BiVO ₄	Vanadato de bismuto
CMLP	Central Multiusuário de Laboratórios de Pesquisa
Cu	Cobre
Cu ₂ O	Óxido cuproso
CuO	Óxido de cobre
CuWO ₄	Tungstato de cobre
DFIS	Departamento de Física
DQUI	Departamento de Química
DRX	Difração de raios-X
E_{fb}	Potencial de banda plana (do inglês <i>flat-band</i>)
E_{gap}	Energia de <i>gap</i>
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
ESPEC	Laboratório de Espectroscopia
Fe	Ferro
FILMAT	Laboratório de Filmes Finos e Materiais
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
GW	Gigawatt
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
I ⁻	Iodeto
IO ₃ ⁻	Iodato

IEA	Agência Energética Internacional (do inglês <i>International Energy Agency</i>)
KCl	Cloreto de potássio
kV	Quilovolt
LabMult-LD	Laboratório Multiusuário do <i>Campus</i> Londrina
LADEMA	Laboratório de Desenvolvimento de Métodos Analíticos
LaEEM	Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Materiais
LARX	Laboratório de Análises por Raios-X
LFNA	Laboratório de Física Nuclear Aplicada
LMEM	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise
mA	Miliampere
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
NH ₄ VO ₃	Metavanadato de amônio
O	Oxigênio
PCA	Potencial de circuito aberto
Pt	Platina
Sn	Estanho
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V	Vanádio
VO ₃ ²⁻	Metavanadato
VC	Voltametria cíclica
VL	Voltametria de varredura linear
W	Tungstênio
WO ₃	Óxido de tungstênio
W ₂ O ₁₁ ²⁻	Peroxotungstato
XRF	Fluorescência de raios-X (do inglês <i>X-ray fluorescence</i>)

SUMÁRIO

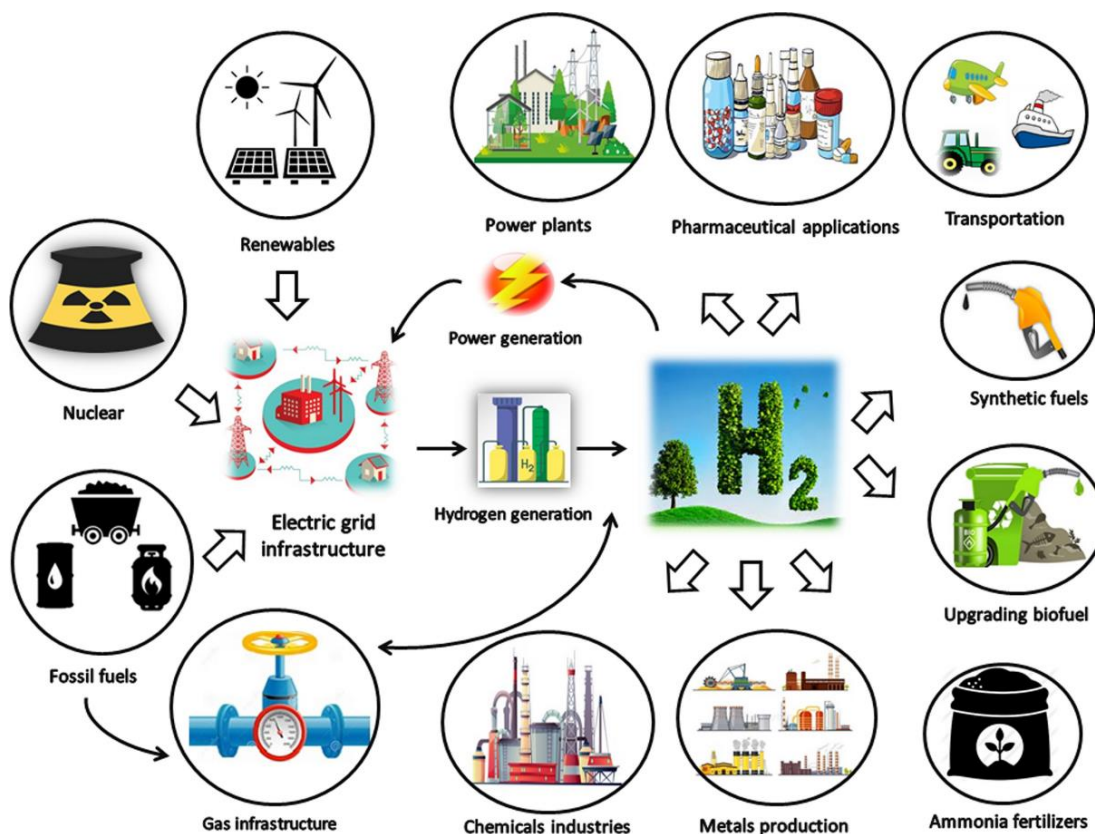
1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Fotoeletrocatalise	17
2.1.1	Propriedades de Óxidos Semicondutores	17
3	OBJETIVO	22
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
4.1	Confecção dos eletrodos	23
4.1.1	Filmes de CuO e WO ₃ por eletrodeposição catódica	23
4.1.2	Filmes de BiVO ₄ por <i>Drop Casting</i>	24
4.1.3	Filmes multicamada	25
4.2	Caracterização dos eletrodos	25
4.2.1	Voltametria de varredura linear e voltametria cíclica.....	25
4.2.2	Cronoamperometria	26
4.2.3	Determinação da Energia de <i>Gap</i>	26
4.2.4	Difração de Raios-X	29
4.2.5	Fluorescência de Raios-X	29
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Microscopia eletrônica de varredura	31
5.2	Fotoeletrocatalise	35
5.2.1	Voltametria de varredura linear	35
5.2.2	Voltametria cíclica	39
5.2.3	Cronoamperometria	45
5.3	Determinação da Energia de <i>Gap</i>	47
5.4	Difração de Raios-X	51
5.4.1	Vanadato de Bismuto (BiVO ₄).....	51
5.4.2	Óxido de Cobre (CuO)	57
5.4.3	Óxido de Tungstênio (WO ₃)	60

5.4.4	Filme Bicamada de CuO/WO ₃ (CuO/WO)	63
5.4.5	Filme Tricamada de CuO/WO ₃ /BiVO ₄ (CuO/WO/BVO)	66
5.5	Fluorescência de Raios-X	73
5.6	Proposta de mecanismo fotoeletrocatalítico	75
6	CONCLUSÃO	83
	REFERÊNCIAS	84
	ANEXOS	93
	ANEXO A – Gráficos de Tauc dos filmes apresentados neste trabalho	94

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio, de fórmula molecular H_2 , apresenta-se como um gás nas condições normais de temperatura e pressão. Por ser um elemento reativo, é encontrado majoritariamente na natureza na forma de compostos, como água, hidrocarbonetos, dentre outros. Entretanto, em alguns poços profundos pode-se encontrar o gás hidrogênio proveniente de processos geológicos (Osman *et al.*, 2022; Zgonnik, 2020). Na indústria, utiliza-se o hidrogênio para a produção de fertilizantes, assim como na metalurgia, produção e refinamento de combustíveis, e na matriz energética (Osman *et al.*, 2022). Sendo um gás inflamável, pode ser utilizado como um combustível com elevada densidade energética por unidade de massa, consideravelmente maior que muitos combustíveis fósseis. Somado à elevada densidade calorífica, o hidrogênio possui baixo custo de produção e armazenamento versátil, reforçando o interesse coletivo na sua utilização como combustível renovável (Abdelkareem *et al.*, 2024; Osman *et al.*, 2022).

Figura 1 – Principais fontes de obtenção de hidrogênio e aplicações na sociedade moderna.



Fonte: Osman *et al.*, (2022).

Sendo uma fonte de energia alternativa, o hidrogênio é classificado por “cores” a depender da forma de obtenção. As mais conhecidas são cinza, marrom, azul e verde. Hidrogênio proveniente de combustíveis fósseis, com grandes emissões de carbono é classificado como cinza. Se a fonte primária for carvão mineral, o hidrogênio produzido pela gaseificação do carvão será considerado marrom. Caso o processo seja combinado a uma etapa de sequestro de carbono, será atribuída a cor azul. Entretanto, se a produção de hidrogênio ocorrer utilizando processos e fontes totalmente renováveis, sem a emissão de carbono, o hidrogênio é considerado verde (Osman *et al.*, 2022).

Considerando a pegada de carbono deixada pelas emissões antrópicas, foi observado em 2019 pela Agência Energética Internacional (IEA) uma emissão global de 843 toneladas de CO₂ por ano referente exclusivamente à produção de hidrogênio, equivalente às emissões combinadas da Indonésia e Reino Unido. Estimativas indicam um aumento na demanda por hidrogênio, de 70 para 120 milhões de toneladas no período 2019 – 2024. Somado a isto, a maior parcela do hidrogênio gerado globalmente provém da reforma de metano a vapor, resultando na emissão indesejada de carbono para a atmosfera, causando um efeito contrário na atenuação do aquecimento global antrópico (Abdelkareem *et al.*, 2024; Osman *et al.*, 2022).

Na atualidade, o hidrogênio verde corresponde a apenas 1% de toda a matriz energética global, embora seja esperado um crescimento significativo nos próximos anos (Algburi *et al.*, 2025). Em um contexto de mudanças climáticas, no qual a diminuição em 1,5°C na temperatura global é buscada, para que o hidrogênio componha 24% da matriz energética global é necessário um aumento expressivo na geração de eletricidade renovável, sendo necessário uma quantidade maior que toda a matriz elétrica global (Osman *et al.*, 2022). No quadriênio 2020 – 2023 foi verificado um aumento expressivo na capacidade energética global para a produção de hidrogênio, saltando de 3,0 para 20,0 GW, destacando a crescente demanda por energia sustentável, impulsionada majoritariamente pela eletrólise da água movida à energia solar (Algburi *et al.*, 2025).

Existem diversas rotas na indústria para a produção de hidrogênio, como a eletrólise da água, craqueamento do petróleo, rotas biológicas, *water splitting* térmico ou assistido por radiação, rejeitos metálicos, dentre outros (Abdelkareem *et al.*, 2024; Kalanoor; Seo; Kalanur, 2018). Considerando as rotas apresentadas, destaca-se o *water splitting* assistido por radiação eletromagnética, por ser amigável ao uso da

energia solar. Neste processo, a energia necessária para promover a reação ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$) é oriunda da radiação emitida por uma fonte de luz (ex.: solar ou artificial). Por consequência, é desejável coletar e armazenar a energia luminosa na forma de um combustível limpo, sem que haja degradação expressiva do meio-ambiente (Kalanoor; Seo; Kalanur, 2018).

Para que ocorra a quebra das moléculas de água em seus constituintes, requer-se a absorção de no mínimo $237,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, correspondente à variação na energia de Gibbs. Esta quantia de energia pode ser providenciada ao aplicar uma diferença de potencial de pelo menos $1,23 \text{ V}$ vs. ENH (eletrodo normal de hidrogênio), ou por meio da incidência de um fóton com energia maior que $1,23 \text{ eV}$ (Gaikwad *et al.*, 2022; Kalanoor; Seo; Kalanur, 2018). Portanto, para que seja viável a produção de H_2 por *water splitting*, é necessário buscar materiais semicondutores que possuam uma energia de *gap* (E_{gap}) superior a $1,23 \text{ eV}$. Não obstante, para que seja possível a oxidação da água é necessário que a banda de valência (BV) possua um potencial mais positivo que $1,23 \text{ V}$. No caso inverso, para reduzir a água é necessário um potencial da banda de condução (BC) mais negativo que 0 V vs. ERH (Kalanoor; Seo; Kalanur, 2018).

Para alcançar as propriedades desejadas, são aplicados conhecimentos da fabricação de diodos para a confecção de heterojunções. Uma heterojunção pode ser definida como a junção entre dois ou mais semicondutores, visando modificar e melhorar suas propriedades ópticas, elétrica e foto(eletro)catalíticas. Um dos problemas inerentes dos semicondutores é a recombinação do par elétron-lacuna, indesejada em processos de foto(eletro)catalise. Ao se criar uma heterojunção, pode-se promover um retardo da recombinação do par elétron-lacuna, aumento da densidade dos portadores de carga, além de favorecer as transições energéticas na região do visível, sendo interessante para o aproveitamento da luz solar (Pedroni *et al.*, 2020; Rosa *et al.*, 2022; Waghmare *et al.*, 2023).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FOTOELETROCATÁLISE

A fotoeletrocatalise é um processo no qual se combina fotocatalise com eletroquímica. Em uma célula eletroquímica pode-se modificar um eletrodo com semicondutores para se construir um fotoeletrodo. Ao se incidir a luz em um semicondutor, promove-se a excitação eletrônica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. No entanto, para se evitar a recombinação do par elétron-lacuna recém-formado, aplica-se uma diferença de potencial, forçando a migração dos portadores de carga em sentidos opostos, o que reduz a recombinação (Huang *et al.*, 2022; Yu *et al.*, 2023).

A fotoeletrocatalise se destaca por ser uma rota ambientalmente amigável, por utilizar energia limpa e renovável como a luz solar, e empregar potenciais elétricos de baixa magnitude, tornando-se mais eficiente que a fotocatalise. Por conta destas propriedades, a fotoeletrocatalise possui diversas aplicações, como em *water splitting*, fotossíntese artificial, degradação de poluentes, fixação de nitrogênio, dentre outras (Yu *et al.*, 2023).

Para se fabricar fotoeletrodos para utilização em *water splitting* empregam-se óxidos semicondutores, como o vanadato de bismuto, óxido de tungstênio, dióxido de titânio, dentre outros. O uso destes materiais traz à tona propriedades como baixos custo e toxicidade, eficiência fotoeletrocatalítica, energia de *gap*, visando aumentar a produção de hidrogênio verde (Jeong; Ryu; Bae, 2021; Sitaaraman *et al.*, 2019; Yu *et al.*, 2023).

2.1.1 Propriedades de Óxidos Semicondutores

Os óxidos semicondutores são materiais importantes em diversas aplicações tecnológicas, como sensores, células solares, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores. Suas propriedades elétricas, ópticas e estruturais variam conforme a composição química, defeitos cristalinos e métodos de síntese (Peng *et al.*, 2019; Reis *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2024).

O vanadato de bismuto (BiVO_4) e o trióxido de tungstênio (WO_3) são

semicondutores tipo n com elevadas propriedades fotocatalíticas. Para a aplicação de *water splitting*, no entanto, é necessário que a energia de *gap* e as fronteiras de suas bandas de valência e condução sejam adequadas quanto aos potenciais redox da água (Kalanoor; Seo; Kalanur, 2018; Sitaaraman *et al.*, 2019).

No caso do BiVO₄, o potencial da BV está entre + 2,25 V e + 2,75 V vs. ERH, sendo ideal para a oxidação da água (+ 1,23 V vs. ERH). No entanto, o potencial da sua BC é mais positivo que 0 V vs. ERH (entre + 0,2 V e + 0,4 V vs. ERH), sendo inadequado para a redução da água. O mesmo efeito ocorre para o WO₃, tendo seus potenciais de BC entre + 0,5 V e + 0,9 V vs. ERH e BV entre + 3,1 V e + 3,4 V vs. ERH (Sitaaraman *et al.*, 2019).

Um ponto positivo para o uso destes óxidos é sua energia de *gap* favorável para a absorção no visível, resultando em um melhor aproveitamento da radiação solar. Na literatura são reportados valores de E_{gap} para o BiVO₄, um semiconductor com transição direta, entre 2,4 e 2,5 eV dependendo da fase cristalográfica, sendo monoclinico tipo *scheelita* a que apresenta maior atividade fotocatalítica (Cheng *et al.*, 2025; Pedroni *et al.*, 2020; Sitaaraman *et al.*, 2019). O WO₃, por outro lado, apresenta um valor de E_{gap} ligeiramente maior, entre 2,7 e 2,9 eV, com transição indireta. Em situações específicas, onde haja um efeito de confinamento quântico, o WO₃ nanoparticulado pode apresentar uma transição direta (Sitaaraman *et al.*, 2019; Tiwari; Sharma, 2024). Muitos trabalhos são reportados na literatura utilizando a heterojunção binária WO₃/BiVO₄ com o intuito de aumentar a eficiência de transporte de elétrons e diminuir a recombinação do par elétron-lacuna, problemas muito presentes no BiVO₄ (Sitaaraman *et al.*, 2019).

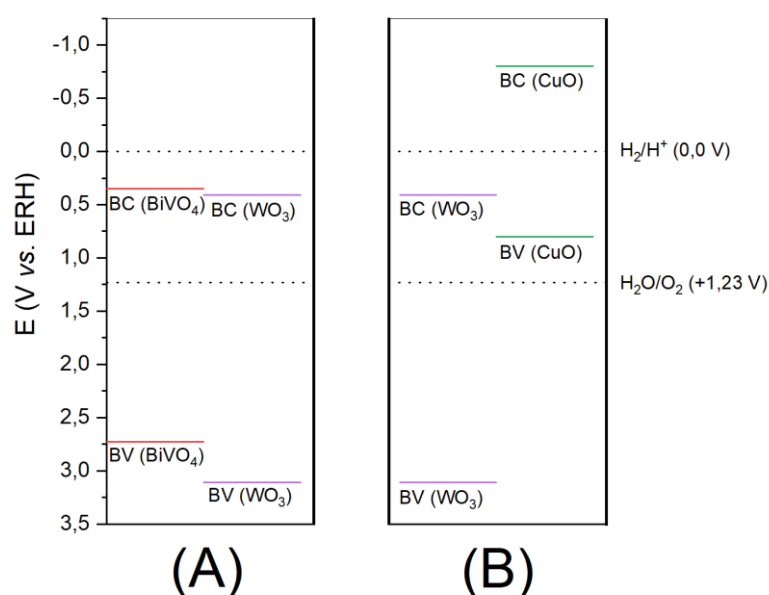
O óxido cúprico (CuO), referido neste trabalho apenas como óxido de cobre, é um semiconductor tipo p com estreita E_{gap} , variando entre 1,1 e 1,9 eV, com potenciais de BC e BV em torno de - 0,44 V e + 1,12 V vs. ERH (Jeon; Bae; Ryu, 2023; Zou *et al.*, 2024). Possui estrutura cristalina monoclinica e transição de *gap* do tipo direta, podendo apresentar transição indireta dependendo da rota de síntese. Filmes depositados por *sputtering*, por exemplo, apresentaram transição indireta, enquanto rotas como eletrodeposição possuíram transição direta (Babu *et al.*, 2020; Yan *et al.*, 2016). Trata-se de um material com baixos custo e toxicidade e propriedades elétricas elevadas. No entanto, possui baixíssima fotoestabilidade, o que dificulta sua aplicação em fotocátalise, uma vez que pode se reduzir espontaneamente a óxido cuproso (Cu₂O) ou a cobre metálico (Cu) em função do acúmulo de cargas na superfície do

CuO, resultando na redução da fotoestabilidade (Jeon; Bae; Ryu, 2023; Jeong; Ryu; Bae, 2021). Foi verificado que o aumento de centros de Cu(I) provocado pela redução do Cu(II) é diretamente proporcional à redução da fotoestabilidade do CuO (Jeon; Bae; Ryu, 2023).

Na literatura são encontrados trabalhos formando heterojunções p-n utilizando WO_3 e CuO buscando melhorar a fotoestabilidade do CuO por proteger a superfície deste, além de diminuir a probabilidade de recombinações do par elétron-lacuna (Jeon; Bae; Ryu, 2023). Adicionalmente, é conhecido que uma heterojunção p-n promove a criação de um campo elétrico interno, o qual acelera os portadores de carga em direções opostas, resultando na diminuição da taxa de recombinações e ganho na eficiência fotoeletrocatalítica (Peng *et al.*, 2019).

Considerando o posicionamento das bandas de valência e condução dos óxidos estudados, espera-se que os filmes obtidos neste trabalho apresentem um comportamento redutor ou oxidante sob irradiação frente ao processo de *water splitting*. Na Figura 2, é apresentado um esquema teórico, baseado nos dados da literatura, do posicionamento das BVs e BCs de cada semicondutor nas heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ e WO_3/CuO (Anggraini *et al.*, 2025; Peng *et al.*, 2019; Sitaaraman *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2023b; Zou *et al.*, 2024).

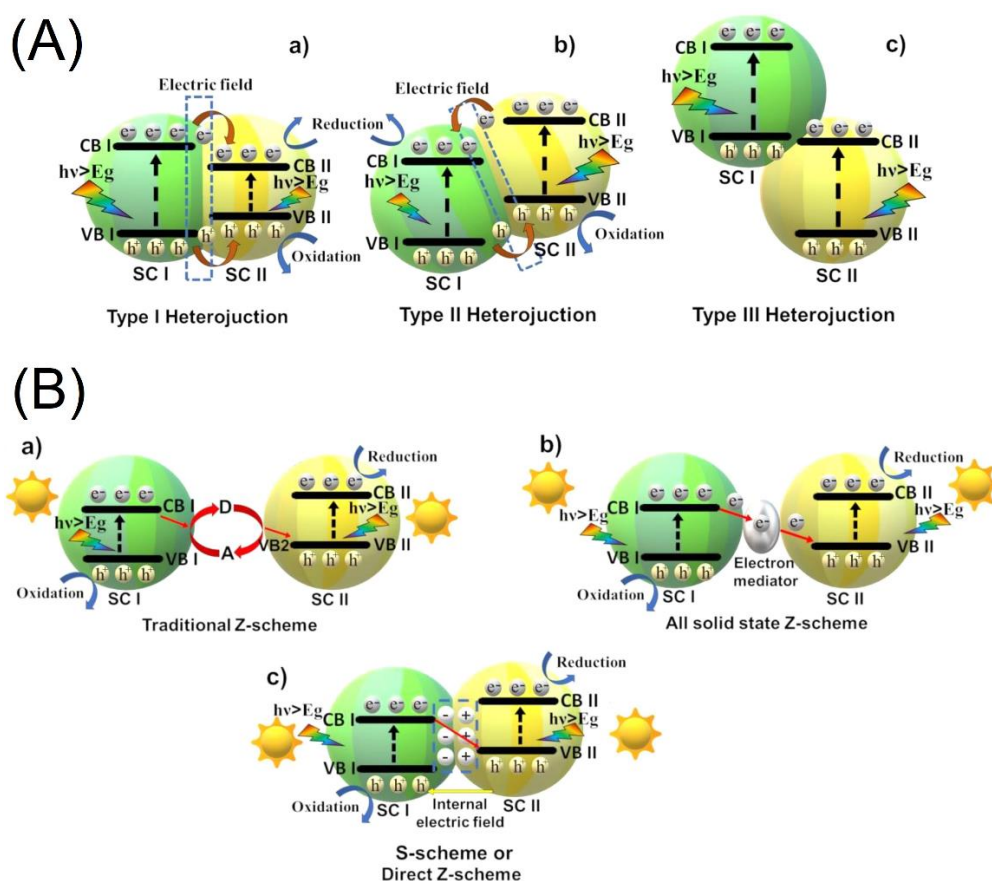
Figura 2 – Esquema teórico dos potenciais relativos das BV e BC frente ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) para as heterojunções (A) $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ e (B) WO_3/CuO .



Fonte: O próprio autor.

São documentadas na literatura diversos tipos de heterojunções, denominadas de acordo com as posições relativas entre as BVs e BCs dos semicondutores, como apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Esquema das posições relativas entre as BVs e BCs nos tipos de heterojunção: (A) Tipo I, Tipo II e Tipo III; (B) Esquema-Z, Esquema-Z em estado sólido e Esquema-S.



Fonte: Adaptado de Salazar-Marín *et al.*, (2024).

Se as fronteiras de banda de um semiconductor estiverem contidas no intervalo da E_{gap} de outro semiconductor, a heterojunção será do Tipo I. No Tipo II, a BV de um semiconductor e a BC do outro semiconductor estão posicionadas em um arranjo tipo “escada”. Já no Tipo III, as E_{gap} entre os semicondutores é elevada a ponto de impossibilitar a transferência de cargas entre os semicondutores (Salazar-Marín *et al.*, 2024).

Na heterojunção Tipo I a transferência de cargas ocorre para o semiconductor com os menores potenciais de banda, resultando na diminuição dos potenciais redox devido ao acúmulo de cargas. Em uma heterojunção Tipo II, o arranjo escalonado

permite a migração das lacunas para o semicondutor com a BV menos positiva e dos elétrons para o semicondutor com a BC menos negativa. Neste caso, a eficiência catalítica é melhorada devido à melhor separação de cargas fotogeradas. No caso da heterojunção Tipo III, por conta da elevada E_{gap} entre os semicondutores, não ocorre transferência de carga, sendo menos favorável para uso em fotocatalise (Salazar-Marín *et al.*, 2024).

Um outro tipo de heterojunção conhecido é o esquema-Z. Neste tipo, uma espécie redox externa, como Fe^{2+}/Fe^{3+} ou I^-/IO_3^- , age como um canal transportador de elétrons entre os semicondutores da heterojunção. No entanto, este processo é restrito a soluções, além da possibilidade de reações paralelas. Para contornar estas limitações, foram desenvolvidos mediadores de elétrons no estado sólido, resultando em um esquema-Z em estado sólido. Entretanto, para a sua construção require-se condições de síntese controladas, dada a dificuldade de inserir nanopartículas metálicas entre dois semicondutores (Salazar-Marín *et al.*, 2024).

Um grande avanço na pesquisa de fotocatalise foi a criação de um esquema-Z direto, ou seja, sem a necessidade de mediadores de elétrons. Este tipo de heterojunção, também conhecido por Esquema-S opera retendo as lacunas fotogeradas na BV do semicondutor foto-oxidante e os elétrons na BC do semicondutor foto-redutor (Salazar-Marín *et al.*, 2024).

Em determinadas situações é desejável que ocorra a recombinação dos elétrons e lacunas fotogerados, como na heterojunção tipo esquema-Z direto (esquema-S), na qual os elétrons excitados na BC de um semicondutor (WO_3) se recombinarão com as lacunas na BV do semicondutor vizinho (CuO), desde que possuam potenciais próximos entre si, como mostrado na Figura 2 (B). Como uma quantidade insignificante de portadores sofrem recombinação, é gerado um potencial redox robusto na heterojunção. Neste caso, ocorrerá um acúmulo de elétrons na BC do CuO e de lacunas na BV do WO_3 , aumentando a eficiência de separação de cargas, e conseqüentemente a eficiência fotoeletrocatalítica (Poursalehi; Yourdkhani, 2025; Salazar-Marín *et al.*, 2024; Samarasinghe; Muthukumaran; Baskaran, 2025).

3 OBJETIVO

Este trabalho tem como principal objetivo fabricar uma heterojunção ternária utilizando CuO, WO₃ e BiVO₄, buscando aumentar sua eficiência fotoeletrocatalítica, promovendo a geração e migração dos portadores de carga fotogerados entre as BVs e BCs, minimizando assim a taxa de recombinação. Propõe-se o uso destes três semicondutores devido aos potenciais das BVs e BCs, baixos custo e toxicidade, além do emprego de técnicas simples e de baixo custo de síntese. Ademais, busca-se utilizar a heterojunção proposta em uma célula eletroquímica irradiada por luz visível para obter-se hidrogênio via *water splitting*.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados substratos de FTO, inicialmente cortados com dimensões 2x1 cm, tratados por imersão em solução piranha (3:1 v/v H₂SO₄ concentrado/H₂O₂ 50%) durante 15 minutos. Em seguida, cada um dos substratos foi envelopado com fita de Teflon, para limitar e padronizar a área de deposição dos eletrodos em 1 cm².

4.1 CONFECÇÃO DOS ELETRODOS

Foram preparados oito diferentes filmes sobre os substratos de FTO utilizando duas técnicas distintas, a eletrodeposição catódica e *drop casting*. Os materiais constituintes de cada filme, assim como a ordem de deposição (da esquerda para a direita), são listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição e identificação das amostras

Filme	Composição química	Código
1	BiVO ₄	BVO 1 h
2	BiVO ₄	BVO 5 h
3	WO ₃	WO 1 h
4	CuO	CuO 1 h
5	CuO/WO ₃	CuO/WO 1 h
6	BiVO ₄ /WO ₃ /CuO	BVO/WO/CuO 1 h
7	CuO/WO ₃ /BiVO ₄	CuO/WO/BVO 1 h
8	CuO/WO ₃ /BiVO ₄	CuO/WO/BVO 5 h

Fonte: o próprio autor

4.1.1 Filmes de CuO e WO₃ por Eletrodeposição Catódica

Os filmes de CuO e WO₃ foram preparados sobre os substratos de FTO a partir da eletrodeposição de uma solução contendo apenas cobre ou tungstênio. Os filmes foram depositados utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos contendo um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl saturado, um contra eletrodo de platina e os substratos de FTO como eletrodos de trabalho. Foi utilizado um potenciostato PalmSens4, com interface via *software* PSTrace 5.

Primeiramente foram obtidos os filmes metálicos de cobre. Foi preparada uma solução de sulfato de cobre (CuSO₄) com concentração de 0,05 mol.L⁻¹. O filme de Cu

foi depositado pela técnica de cronoamperometria, aplicando-se um potencial fixo de - 0,15 V por 5 minutos, promovendo a redução da espécie Cu^{2+} em solução.

Os filmes de óxido de cobre foram obtidos por meio da calcinação em mufla a 485°C por 1 hora de seus respectivos filmes metálicos eletrodepositados a partir da solução precursora.

Para os filmes de WO_3 , foi preparada uma solução de tungstato de sódio (Na_2WO_4) a 0,025 mol.L⁻¹ partindo do sal di-hidratado. Em seguida, o pH da solução foi ajustado para 1,4 utilizando ácido nítrico 2 mol.L⁻¹. Foi adicionado um leve excesso de H_2O_2 a 50% v/v, obtendo-se uma concentração de 0,03 mol.L⁻¹ em peróxido. A solução foi borbulhada com nitrogênio gasoso por 3 minutos, sendo imediatamente utilizada para a eletrodeposição de WO_3 . A eletrodeposição do WO_3 foi realizada a partir da solução precursora contendo peroxotungstato ($\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$), obtido da condensação do íon tungstato (WO_4^{2-}) em meio ácido, na presença de peróxido de hidrogênio em excesso (Shchegolkov *et al.*, 2021).

De maneira similar à deposição de cobre, foi realizada uma cronoamperometria, aplicando-se neste caso, um potencial de - 0,25 V por 5 minutos. Para se obter a fase desejada, foi realizada uma calcinação dos filmes a 485°C por 1 h, em forno mufla.

4.1.2 Filmes de BiVO_4 por *Drop Casting*

Os filmes de BiVO_4 foram depositados sobre os substratos de FTO a partir das soluções precursoras de bismuto e vanádio em meio ácido. Foi preparada uma solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ a 0,01 mol.L⁻¹ em ácido nítrico 0,5 mol.L⁻¹ a partir do sal pentahidratado. Preparou-se uma solução de NH_4VO_3 a 0,01 mol.L⁻¹ em ácido nítrico 1 mol.L⁻¹ a partir do sal anidro.

O procedimento de *drop casting* foi realizado a quente, com o aquecimento dos substratos a 70°C, seguido de gotejamento de 50 μL de cada solução sobre o substrato, aguardando atingir secagem próximo à completa entre cada adição. Foi realizado apenas uma adição de cada solução, resultando em uma única camada de BiVO_4 depositada, que, após a secagem completa a 70°C, foi calcinado a 485°C por 1 h em forno mufla. Com o intuito de avaliar o tempo de calcinação, também foram preparados filmes de BiVO_4 seguindo a mesma rota, porém, com um tempo de calcinação de 5 h ao invés de 1 h.

4.1.3 Filmes Multicamada

Os filmes multicamadas foram depositados seguindo os mesmos procedimentos citados anteriormente para a confecção dos filmes monocamada. Para facilitar a identificação das amostras, cada filme multicamada recebeu uma identificação baseada na sua composição química, por exemplo, o filme tricamada $\text{CuO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ recebeu o nome $\text{CuO}/\text{WO}/\text{BVO}$, fazendo referência à sua composição. As amostras, assim como suas identificações estão apresentadas na Tabela 1.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente pelas técnicas de voltametria de varredura linear (VL), voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria. A estrutura e composição dos filmes foi determinada por meio da difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (XRF) e a morfologia dos filmes foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) As propriedades ópticas dos filmes foram determinadas por meio da espectroscopia UV-Vis.

4.2.1 Voltametria de Varredura Linear e Voltametria Cíclica

As medidas voltamétricas foram realizadas no laboratório LaEEM, localizado no Departamento de Química da UEL. Para isto, foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, na qual o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl em KCl saturado e um contra eletrodo de Pt . Em todas as medidas voltamétricas foi escolhido como eletrólito Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Os eletrodos de trabalho utilizados foram os eletrodos de filme fino confeccionados. As medidas foram realizadas sob duas condições, no escuro e sob irradiação por lâmpada de arco de xenônio com potência de 35 W. Padronizou-se a distância entre a lâmpada e os fotoeletrodos em 10 centímetros.

As medidas de VL utilizaram como janela de potencial o intervalo de 0 a 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), visando avaliar a eficiência dos fotoeletrodos no sentido oxidativo da água, ou seja, como fotoanodos. Foi utilizado um passo de 10 mV por ponto e uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Foi realizada também uma varredura nesta janela de potencial (0 a 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)), porém com

passo e velocidade de varredura mais baixos, de 1 mV por ponto e 5 mV.s⁻¹, respectivamente. Esta varredura foi realizada com luz intermitente, interrompida a cada 10 s.

As medidas de VC foram realizadas com janelas crescentes de potencial, variando na faixa entre - 0,3 a + 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), sempre partindo do potencial de circuito aberto (PCA) O passo escolhido foi de 10 mV por ponto e a velocidade de varredura foi de 20 mV.s⁻¹.

4.2.2 Cronoamperometria

As medidas de cronoamperometria foram também realizadas no laboratório LaEEM, utilizando a célula eletroquímica descrita na subseção 4.2.1. O eletrólito escolhido foi Na₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, e os eletrodos de trabalho foram os fotoeletrodos confeccionados. As medidas foram realizadas sob irradiação intermitente, com ciclo de 20 segundos de irradiação, utilizando uma lâmpada de arco de xenônio com potência de 35 W localizada a 10 centímetros de distância da superfície dos fotoeletrodos.

As medidas foram realizadas em dois potenciais, em que foi aplicado um potencial equivalente a + 1,23 V vs. ERH por 5 minutos, e uma segunda medida, na qual foi aplicado o potencial final das varreduras voltamétricas (+ 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)), também por 5 minutos.

4.2.3 Determinação da Energia de *Gap*

A energia de *gap* (E_{gap}) foi determinada pelo método empírico de Tauc, que consiste em se obter a energia de *gap* de um semicondutor com base no seu espectro de absorção óptica. Partindo do pressuposto que um semicondutor ou mistura de semicondutores obedeça à equação empírica de absorção dependente da energia dos fótons:

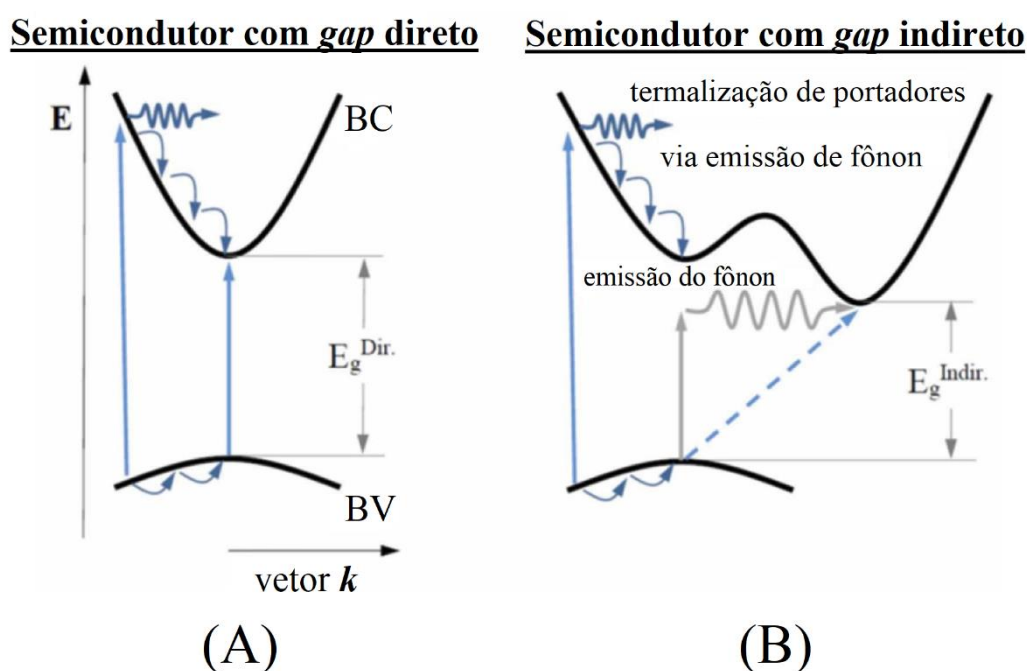
Equação 1: Equação de Tauc

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ a energia do fóton, E_g a energia de *gap* e A uma constante. O fator n no expoente indica a natureza da transição eletrônica, sendo igual a $1/2$ para uma transição direta permitida e 2 para uma transição indireta permitida (Jubu *et al.*, 2024; Makuła; Pacia; Macyk, 2018).

Uma recombinação radiativa somente pode ocorrer em um semiconductor se houver a conservação de energia e momento linear no processo. Dependendo do arranjo das posições relativas entre o topo da BV e o fundo da BC de um dado semiconductor, a transição será do tipo direta ou indireta, como mostrado na Figura 4 (Hui; O'Sullivan, 2009, p. 6; Syrek *et al.*, 2025).

Figura 4 – Esquema das estruturas de bandas em semicondutores, mostrando as transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução nos casos (A) direto e (B) indireto.



Fonte: Adaptado de Syrek *et al.*, (2025).

Em semicondutores com transição direta (Figura 4 A), o topo da BV e o fundo da BC estão alinhados no centro da zona de Brillouin ($k = 0$), ou seja, os elétrons e lacunas possuem o mesmo momento linear. Portanto, a recombinação ocorrerá diretamente, com a emissão de um fóton, de energia $h\nu$ igual à energia de *gap* do semiconductor (Hui; O'Sullivan, 2009, p. 7; Syrek *et al.*, 2025).

Já em semicondutores com transição indireta (Figura 4 B), ocorre um

desalinhamento entre o fundo da BC e o topo da BV, devido a uma diferença Δk no vetor momento. Apesar de um fóton com energia $h\nu$ possuir energia suficiente para permitir a transição, seu momento $h\nu/c$ é consideravelmente menor que a diferença Δk . Por conta desta diferença, a recombinação radiativa entre os elétrons e as lacunas torna-se impossível, a menos que haja uma troca de momento envolvendo uma outra partícula, por exemplo, um fônon de rede gerado por meio das vibrações da rede cristalina (Hui; O'Sullivan, 2009, p. 7; Syrek *et al.*, 2025).

Para se determinar a energia de *gap*, deve-se estimar o parâmetro α a partir do espectro de absorção, obtido a partir das medidas de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis). O coeficiente de absorção é obtido dividindo-se o logaritmo natural (ou o logaritmo decimal multiplicado pelo fator 2,303) da absorvância do material pela espessura da camada. A partir desses dados, pode-se plotar um gráfico de $(\alpha \cdot hv)^{1/n}$ contra a energia dos fótons, obtendo-se o valor de E_{gap} ao extrapolar a região linear do gráfico até a intersecção com o eixo x (Jubu *et al.*, 2024; Makuła; Pacia; Macyk, 2018).

Pode-se também utilizar a espectroscopia de refletância difusa para se determinar a energia de *gap*. Em vez do coeficiente de absorção, utiliza-se a função de Kubelka-Munk, dada em termos dos coeficientes de absorção e espalhamento da amostra (Jubu *et al.*, 2024; Makuła; Pacia; Macyk, 2018).

Equação 2: Função de Kubelka-Munk

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}, \text{ onde } R_{\infty} = \frac{R_{amostra}}{R_{branco}}$$

Onde K é o coeficiente de absorção, S o coeficiente de espalhamento e R_{∞} a refletância de uma amostra com espessura infinita (Jubu *et al.*, 2024; Makuła; Pacia; Macyk, 2018).

Utilizando a função de Kubelka-Munk no lugar do coeficiente de absorção, a equação de Tauc assume a seguinte forma:

Equação 3: Equação de Tauc modificada em termos da função de Kubelka-Munk

$$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Neste caso, para se determinar a energia de *gap*, substitui-se no gráfico de Tauc o termo $(\alpha \cdot h\nu)^{1/n}$ na ordenada por $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/n}$ (Jubu *et al.*, 2024; Makuła; Pacia; Macyk, 2018).

As medidas de espectroscopia UV-Vis foram realizadas no laboratório ESPEC, localizado na Central Multiusuário de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da UEL, e no LabMult-LD da UTFPR, *campus* Londrina, utilizando os espectrômetros Shimadzu UV-2600 e UV-3600i Plus. As medidas foram conduzidas no modo de refletância difusa, com padrão de sulfato de bário (BaSO_4). Os intervalos de varredura foram de 200 – 800 nm com resolução de 0,5 nm.

4.2.4 Difração de Raios-X

As medidas de DRX foram conduzidas no laboratório LARX, localizado na CMLP da UEL. Foi utilizado o difratômetro de raios-X PanAnalytical X'Pert Pro MPD com geometria de baixo ângulo, 40 kV/30 mA, radiação incidente Cu-K α (1,5406 Å), intervalo de medida de 5° – 120°, passo angular de 0,05° por ponto e passo de tempo de 5 segundos.

4.2.5 Fluorescência de Raios-X

As medidas de XRF foram realizadas no LFNA, localizado no Departamento de Física da UEL, utilizando o equipamento portátil Bruker pXRF Tracer 5l. As configurações da fonte geradora de raios-X foram de 35 kV/15mA, com tempo de aquisição de 30 segundos.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram obtidas no LMEM, localizado na CMLP da UEL, utilizando o microscópio Quanta 200 FEI. As amostras foram metalizadas com ouro antes de serem obtidas as imagens. Foi utilizada uma diferença de potencial

aceleradora de 25,0 kV para a geração das imagens, em alto vácuo. Foram obtidas imagens com três níveis de aumento (5000, 20000 e 40000 x) da superfície e perfil de cada uma das amostras para avaliar a morfologia e a espessura dos filmes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

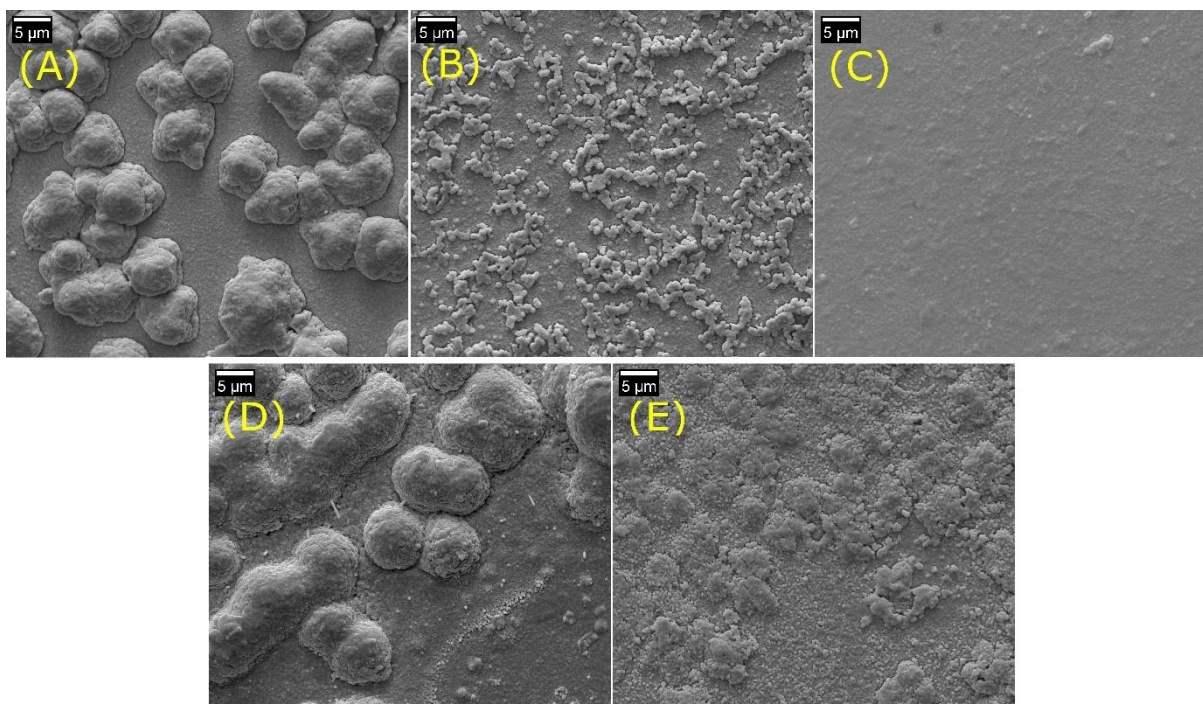
5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens obtidas por MEV dos filmes antes das medidas de fotoeletrocatalise mostraram morfologias com diferentes aspectos. No caso do filme de CuO, Figura 5 A, por exemplo, foi verificada a presença de partículas grandes e aglutinadas, sendo um indicativo da presença de poucos pontos de nucleação, com a predominância do crescimento nas partículas existentes. Uma vez que a deposição do filme inicial de cobre ocorreu em um baixo sobrepotencial (+ 0,08 V calculado a partir da equação de Nernst), a taxa de nucleação foi baixa, resultando em uma grande aglutinação das partículas (Pagnanelli, 2019). Sendo o filme de CuO obtido a partir da oxidação do filme de cobre metálico depositado após calcinação, pode-se assumir que a morfologia de superfície foi mantida.

O filme de BiVO₄, Figura 5 B, apresentou a presença de partículas esféricas, com algum grau de aglutinação entre elas, porém em menor intensidade que no CuO. O filme de WO₃, Figura 5 C, apresentou morfologia compacta, com pouco ressaltado das nanoestruturas, possuindo uma morfologia mais plana.

O filme bicamada CuO/WO 1 h, Figura 5 D apresentou características morfológicas de ambos os filmes de CuO e WO₃, como a grande aglutinação das partículas de CuO, assim como a morfologia compacta do WO₃. Isso indica que houve um recobrimento efetivo da superfície do cobre durante a etapa de eletrodeposição. Por fim, o filme tricamada CuO/WO/BVO, Figura 5 E apresentou as características dos três filmes separados, embora a morfologia geral se apresentasse mais plana. Tal resultado indicou que a formação da última camada por *drop casting* alterou a topografia, mas não a ponto de modificar totalmente as características das duas camadas depositadas abaixo. As imagens da superfície de cada um dos filmes estão apresentadas na Figura 5.

Figura 5 – Imagens de MEV da superfície dos filmes de (A) CuO, (B) BiVO₄, (C) WO₃, (D) CuO/WO₃ e (E) CuO/WO₃/BiVO₄, com aumento de 5000x.



Fonte: O próprio autor.

Como é possível verificar na Figura 5, cada filme apresentou morfologia única, com distintas densidades superficiais de partículas, sendo estas de diversos tamanhos. As características das partículas, tais como tamanho, forma e distribuição foram medidas por meio do *software* de análise de imagens gratuito ImageJ. Para um melhor comparativo, as características das partículas foram dispostas a seguir na Tabela 2.

Tabela 2 – Características das partículas observadas por MEV

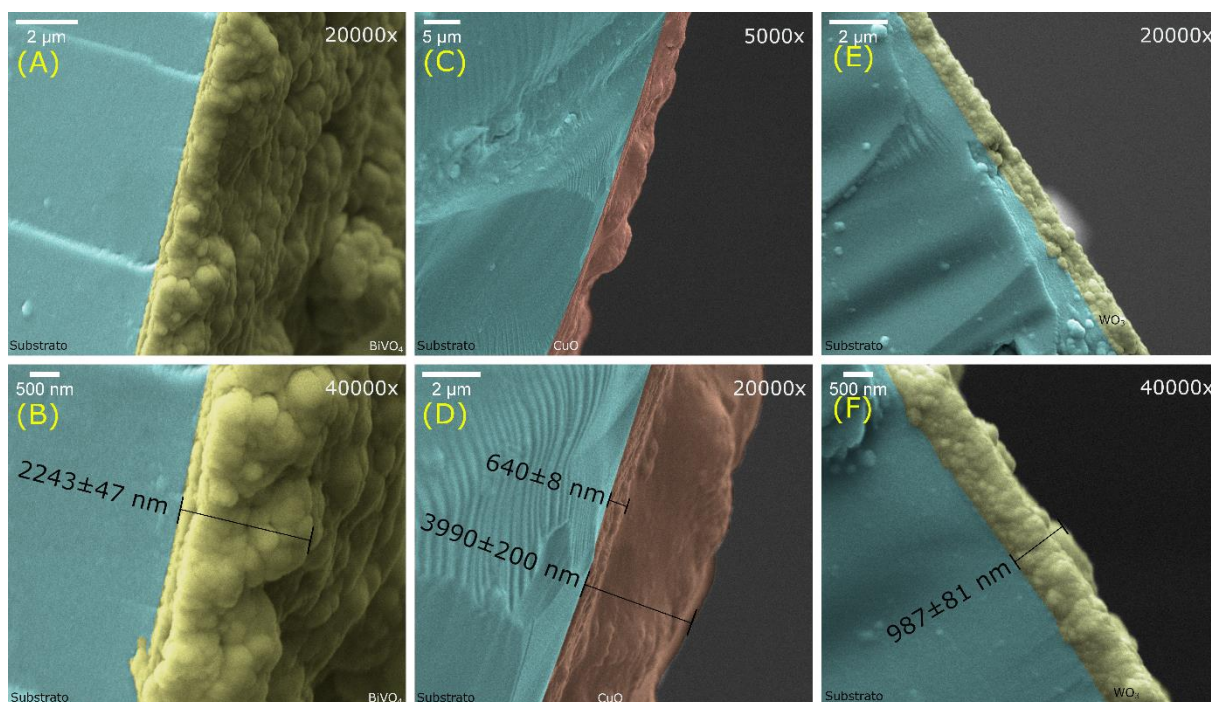
Filme	Morfologia de partículas	Tamanho médio (μm)	Densidade (partículas/ μm^2)
BiVO ₄	Esféricas/ <i>nanoworms</i>	3,04	0,080
CuO	Irregulares	11,07	0,012
WO ₃	Irregulares	1,03	0,199
CuO/WO	Esféricas/ <i>nanoworms</i>	2,07	0,043
CuO/WO/BVO	Irregulares	0,67	1,090

Fonte: o próprio autor

As imagens de perfil dos filmes confirmaram a morfologia verificada pelas imagens de superfície nos filmes monocamada. Para a obtenção destas imagens foi realizado um corte transversal nas amostras, visando destacar as interfaces entre as

camadas e estimar a espessura total dos filmes. Por conta da morfologia desuniforme dos filmes, não foi possível resolver as camadas individuais dos filmes heteroestruturados. As imagens dos filmes em perfil estão dispostas nas Figuras 6 e 7.

Figura 6 – Imagens em perfil dos filmes de (A) BiVO_4 20000x, (B) BiVO_4 40000x, (C) CuO 5000x, (D) CuO 20000x, (E) WO_3 20000x, (F) WO_3 40000x.



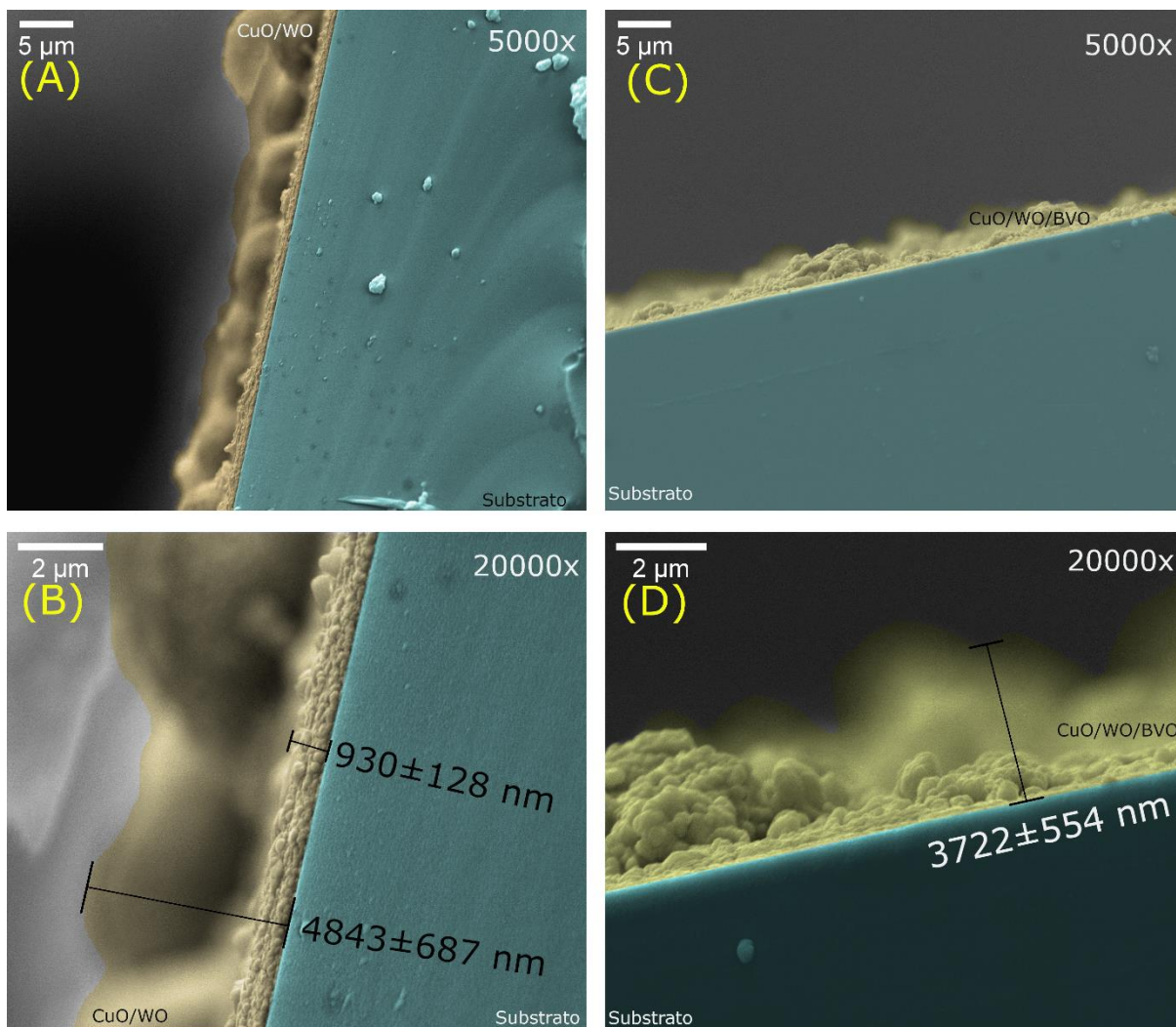
Fonte: O próprio autor.

Como mostrado nas Figuras 6 B, 6 D e 6 F, as espessuras estimadas para os filmes de BiVO_4 , CuO e WO_3 foram de 2243 ± 47 nm; 640 ± 8 nm e 987 ± 81 nm respectivamente. No caso do CuO (Figura 6 D), dois valores são apresentados, do filme plano (640 ± 8 nm) e das partículas sobre o filme (3990 ± 200 nm), como discutido anteriormente na Figura 5 A.

Nas Figuras 7 B e 7 D são mostrados os valores estimados para a espessura do filme bicamada CuO/WO e tricamada $\text{CuO}/\text{WO}/\text{BVO}$, sendo de 930 ± 128 nm e 3722 ± 554 nm respectivamente. De maneira similar ao filme de CuO (Figura 6 D), dois valores são mostrados para o filme CuO/WO , sendo estes 930 ± 128 nm e 4843 ± 687 nm respectivamente (Figura 7 B). Esta imagem de perfil comprova que o recobrimento de WO_3 acompanhou a morfologia da camada de CuO depositada abaixo, como já discutido anteriormente na análise da Figura 5 D.

As imagens de perfil do filme tricamada CuO/WO/BVO (Figuras 7 C e 7 D) mostraram um recobrimento das camadas inferiores pelo BiVO₄, com indícios de alteração na topografia, como mostrado na Figura 5 E. A espessura total foi estimada em 3722±554 nm, como mostrado na Figura 7 D.

Figura 7 – Imagens em perfil dos filmes de (A) CuO/WO₃ 5000x, (B) CuO/WO₃ 20000x, (C) CuO/WO₃/BiVO₄ 5000x, (D) CuO/WO₃/BiVO₄ 20000x.



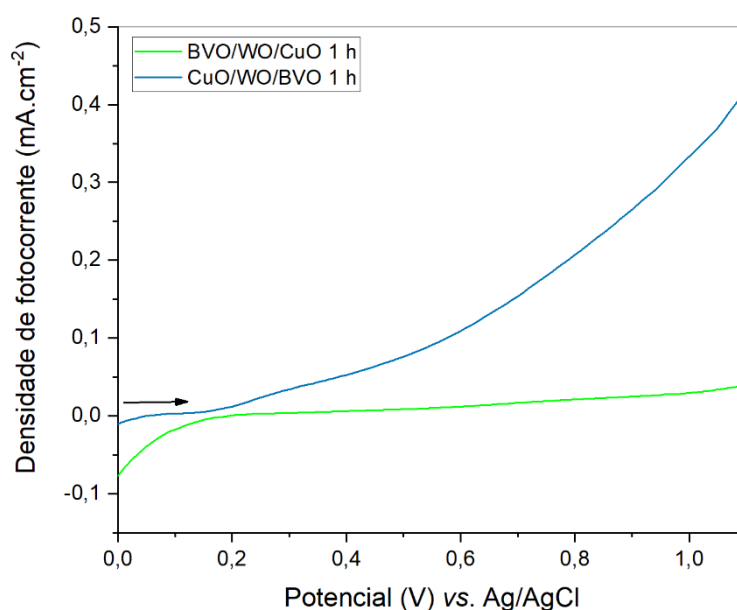
Fonte: O próprio autor.

5.2 FOTOELETROCATÁLISE

5.2.1 Voltametria de Varredura Linear

Foi verificado em uma sondagem inicial a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ que dentre os filmes tricamada, com alterações no ordenamento das camadas, apenas o filme CuO/WO/BVO apresentou fotoatividade no sentido anódico de varredura, isto é, de oxidação, enquanto todos os outros filmes multicamadas apresentaram melhor performance no sentido catódico, ou de redução. As varreduras de potencial estão apresentadas na Figura 8 a seguir.

Figura 8 – Varreduras de potencial dos fotoeletrodos ternários tratados por 1 h a $485 \text{ }^\circ\text{C}$, de 0 a 1,1 V a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ considerando apenas a corrente fotografada nos filmes



Fonte: O próprio autor.

Como mostrado na Figura 8, o filme CuO/WO/BVO apresentou a maior densidade de fotocorrente, alcançando $0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.). O filme BVO/WO/CuO, por outro lado, apresentou uma fotocorrente consideravelmente mais baixa, em torno de $0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, demonstrando a influência do posicionamento das camadas no eletrodo final. O filme BVO/WO/CuO, por possuir o óxido de cobre na interface eletrodo/solução (última camada), não favorece a

oxidação da água por conta do potencial de sua banda de valência ser menos positivo que o potencial de oxidação da água (Alotaibi *et al.*, 2024; Zou *et al.*, 2024). Entretanto, no filme CuO/WO/BVO, com o BiVO₄ sendo a última camada, foi verificada a oxidação da água, promovida pela disponibilidade de lacunas na BV do BiVO₄ após fotoexcitação, cujo potencial é mais positivo que + 1,23 V vs. ERH (Sitaaraman *et al.*, 2019).

Foi verificado no filme BVO/CuO/WO, na faixa inicial de varredura (0,0 V a 0,3 V), um comportamento redutor. Sendo o CuO um óxido com potencial da BC negativo, pode-se inferir que este favoreceu a redução da água em baixos potenciais por conta da posição de sua BC (Grubač; Katić; Metikoš-Huković, 2019; Zou *et al.*, 2024). Além disso, pode-se afirmar que o CuO agiu como camada transportadora de elétrons em ambos os filmes com a incidência de luz, facilitando o transporte entre as camadas (Lam *et al.*, 2023).

Uma vez que o escopo deste trabalho é a oxidação da água, buscou-se a reprodutibilidade do filme CuO/WO/BVO 1 h, por este apresentar o comportamento mais promissor. Na Figura 9 são mostrados os voltamogramas lineares realizados de 0,0 V a 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), a 10 mV.s⁻¹, dos filmes contendo os materiais únicos, (Figura 9 A), e das heterojunções, (Figura 9 B), CuO/WO 1 h, CuO/WO/BVO 1 h e sua duplicata (especificada aqui como CuO/WO/BVO 1 h (2)) e da heterojunção CuO/WO₃/BiVO₄ tratada termicamente por 5 horas a 485 °C. Para a duplicata do filme CuO/WO/BVO 1 h, não foi observado o mesmo comportamento do primeiro filme apresentado na Figura 8, resultando em uma densidade de fotocorrente mais baixa, além do aparecimento de um pico de oxidação em torno de + 0,45 V. Ao comparar as respostas de fotocorrente, verificou-se que o processo oxidativo em torno de + 0,45 V também estava presente no filme CuO 1 h (Figura 9 A).

Uma possível explicação para a menor fotocorrente do filme CuO/WO/BVO 1 h (2), assim como o pico anódico próximo a + 0,45 V, é uma perda de material por vazamento da solução para debaixo da fita de Teflon durante o processo de *casting* do BiVO₄.

Para realizar o tratamento térmico dos filmes a fita de Teflon é removida, resultando na perda de material para além da área demarcada (1 cm²). Assim, uma parte do material (retido na fita de Teflon e que extrapolou a área de 1 cm²), não entrou em contato com o eletrólito durante as varreduras voltamétricas, resultando em uma densidade de fotocorrente mais baixa.

Além disso, por conta da perda de BiVO_4 na camada superior, foi verificada a exposição de cobre da camada inferior, o que pode explicar o pico de oxidação em + 0,45 V ao compararmos com o perfil voltamétrico do filme CuO 1 h apresentado na Figura 9 A.

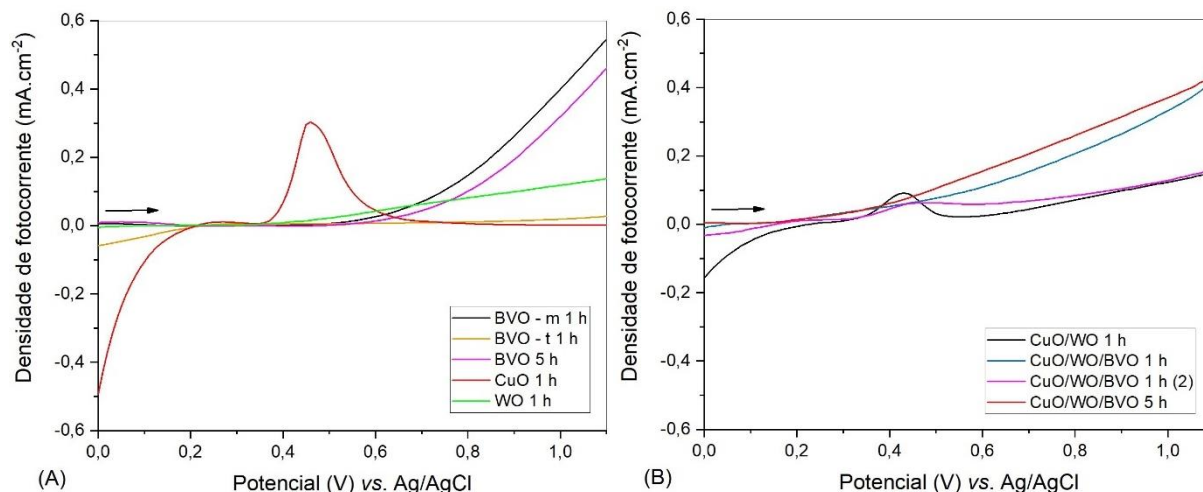
Na Figura 9 B, ao analisarmos também o perfil voltamétrico do filme heteroestruturado CuO/WO 1 h, observamos a presença do pico de fotocorrente em + 0,42V. Isso indica que houve exposição do CuO na interface eletrodo/solução, demonstrando que a quantidade de WO_3 formada sobre o CuO não foi suficiente para o seu recobrimento total.

Com a exposição do filme de CuO na interface, ao se polarizar o filme em 0,0 V por 5 s no início de cada varredura, pode estar ocorrendo a redução parcial do filme no potencial de início da varredura, sendo este oxidado novamente após o início da varredura anódica (Jeon; Bae; Ryu, 2023; Jeong; Ryu; Bae, 2021; Zhang; Wang, 2012).

Os filmes de WO_3 1 h CuO/WO 1 h e $\text{CuO}/\text{WO}/\text{BVO}$ 1 h (2) mostraram valores de fotocorrente muito próximos entre si em 1,1 V, em torno de $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, e perfis voltamétricos semelhantes a partir de + 0,8 V. Além disso, os filmes CuO/WO 1 h e $\text{CuO}/\text{WO}/\text{BVO}$ 1 h (2) apresentaram um pico de oxidação entre 0,4 e 0,5 V, que é bastante evidente no filme de CuO .

É válido ressaltar também que, para a formação do BiVO_4 , adicionou-se as soluções de Bi e V, ambas com pH próximo a zero. Por serem fortemente ácidas e oxidantes devido ao ácido nítrico utilizado no preparo, estas soluções podem ter dissolvido o Cu metálico exposto, resultando em uma maior quantidade de CuO exposto após o tratamento térmico, além de promover o surgimento de outras fases cristalinas, como será abordado mais adiante na seção 5.4.

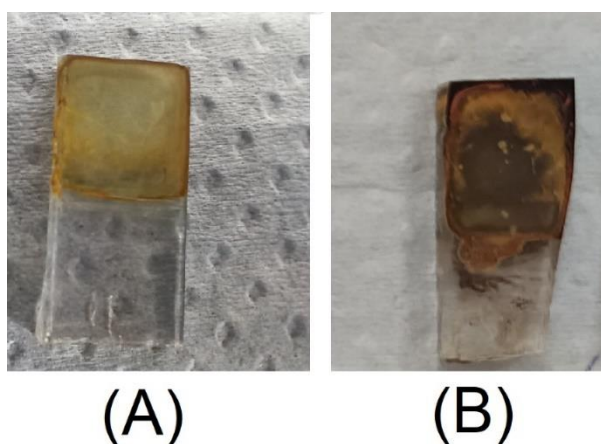
Figura 9 – Varreduras de potencial dos fotoeletrodos (0 a 1,1 V; 10 mV.s⁻¹) considerando apenas a corrente fotoerada nos filmes (A) BVO – m 1 h, BVO – t 1 h, BVO 5 h, CuO e WO (B) CuO/WO 1 h, CuO/WO/BVO 1 h e CuO/WO/BVO 5 h tratados a 485°C.



Fonte: O próprio autor.

Na Figura 10 são mostradas fotos dos filmes CuO/WO/BVO tratados por 1 h, em que o primeiro (Figura 10 A) o volume total depositado permaneceu contido na área delimitada, enquanto que o segundo (Figura 10 B) apresentou o problema de perda de solução para debaixo da fita de Teflon utilizada para delimitar a área em 1 cm².

Figura 10 – Aspecto dos filmes CuO/WO/BVO, dos quais o primeiro (A) não ocorreu vazamento de material e o segundo (B) ocorreu vazamento de parte da solução.



Fonte: O próprio autor.

Para os filmes de composição única (Figura 9 A), foi observado uma baixa fotoatividade do BiVO_4 (curva em amarelo, BVO – t 1 h) quando comparada com sua duplicata (curva em preto, BVO – m 1 h). Este resultado foi atribuído, conforme caracterizações por difração de raios-X (seção 5.4), à presença da fase tetragonal no filme BVO – t 1 h, fase esta menos fotoativa.

Comparando as Figuras 9 A e 9 B, pode-se perceber que a fase monoclinica do BiVO_4 (BVO – m 1h), de fato, apresenta a maior eficiência fotocatalítica, sendo observado uma densidade de corrente de $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)}$, superando as densidades de corrente dos filmes tricamada (CuO/WO/BVO 1 h e 5 h), em torno de $0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, também em $1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)}$. Foi verificado que o tratamento por 5 horas do filme tricamada (CuO/WO/BVO 5h) apresentou perfil semelhante de fotocorrente comparado ao filme tratado por 1 h, com uma discreta variação de corrente na faixa de potenciais entre $+ 0,35 \text{ V}$ até o final da janela de potencial, em $1,1 \text{ V}$.

O tratamento térmico mais longo, por sua vez, se mostrou benéfico para o aumento da densidade de corrente no BiVO_4 , sendo comparável ao voltamograma obtido para o BiVO_4 monoclinico. Portanto, pode-se inferir que a fase monoclinica do BiVO_4 foi obtida ao tratar termicamente por 5 horas a 485°C (Tokunaga; Kato; Kudo, 2001).

5.2.2 Voltametria Cíclica

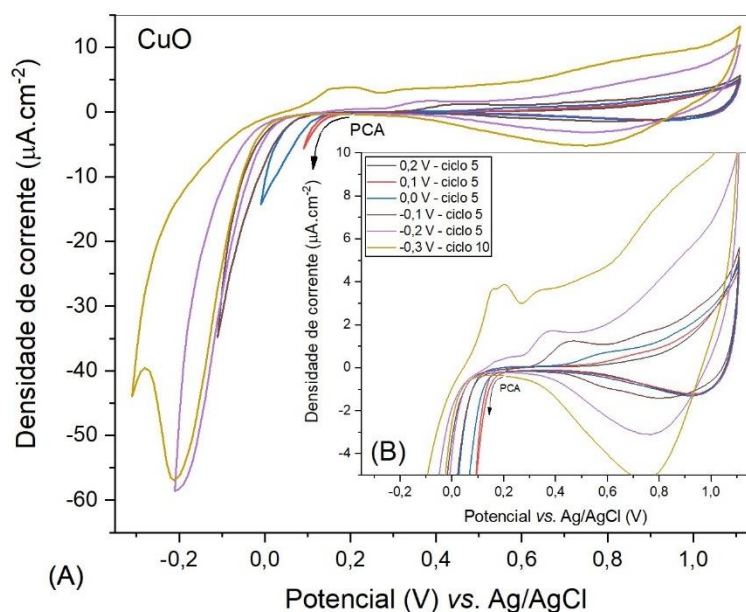
Para averiguar a hipótese de uma possível redução do filme de CuO exposto nos filmes CuO/WO 1 h e CuO/WO/BVO 1 h (2), foram realizados ensaios de voltametria cíclica em diferentes faixas de potencial apenas nos filmes monocamada CuO 1 h e WO 1 h com velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, partindo sempre do potencial de circuito aberto (PCA). Tal hipótese foi levantada a partir das caracterizações por voltametria de varredura linear (Figuras 9 A e 9 B), onde foi observada a presença de picos anódicos em torno de $+ 0,45 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)}$ nos filmes CuO/WO 1 h e CuO/WO/BVO 1 h (2).

Foi verificado durante as varreduras que ocorreram processos de redução e oxidação juntamente com a oxidação da água nos filmes de CuO e WO_3 . No caso do óxido de cobre, uma explicação plausível é a redução/oxidação do cobre na estrutura do filme, resultando no aparecimento de um pico de oxidação $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ em torno de $+$

0,3 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.) (Zhang; Wang, 2012). As varreduras de potencial estão apresentadas na Figura 11, onde o pico de oxidação torna-se mais evidente com o aumento da faixa de potencial de varredura.

Como mostrado na Figura 11 (B), o filme de CuO apresentou um comportamento reversível até a varredura com inflexão no potencial + 0,1 V. Ao avançar para potenciais mais negativos, foi verificado a presença de um pico catódico em - 0,2 V; atribuído à redução do óxido de cobre a cobre metálico (Santos; Mascaro, 2024). Em potenciais mais negativos, isto é, abaixo de - 0,3 V; foi observada uma tendência à evolução significativa de H₂, mesmo no escuro. Somado ao pico catódico, foi observado um pico anódico em torno de + 0,3 V, e outro em + 0,2 V na varredura de - 0,3 V a 1,1 V. O pico em + 0,3 V já era possível ser observado na varredura de 0,0 V a 1,1 V, se tornando mais evidente com o aumento da janela de potencial. Este pico, que pode ser atribuído à oxidação Cu⁺/Cu²⁺ apresentou um deslocamento para potenciais menos positivos com o aumento da janela de potencial devido ao processo de reversibilidade (Zhang; Wang, 2012).

Figura 11 – Ciclos voltamétricos a 20 mV.s⁻¹ (A) do filme de CuO no escuro partindo do PCA, indo de 0,2 V até 1,1 V a 20 mV.s⁻¹, variando-se o ponto de inflexão catódico de + 0,2 a - 0,3 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.) a cada medida. (B) Ampliação da região de interesse, mostrando os picos anódicos com maior ênfase.

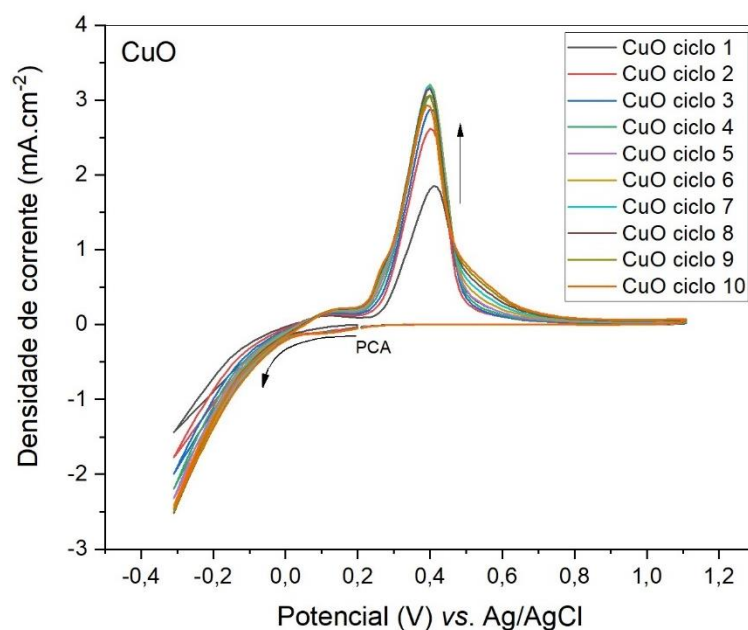


Fonte: O próprio autor.

Para verificar a influência da luz sobre os processos de oxidação/redução do

CuO foram realizadas voltametrias cíclicas sob irradiação. Na Figura 12 são mostrados dez ciclos voltamétricos realizados com o filme de CuO sob irradiação. Esta etapa foi realizada para avaliar a estabilidade eletroquímica deste material frente aos processos de redução e oxidação.

Figura 12 – Ciclos voltamétricos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ do filme de CuO sob irradiação partindo do PCA, indo de $-0,3 \text{ V}$ até $1,1 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl sat.).



Fonte: O próprio autor.

Foi constatada a mudança no perfil voltamétrico e intensidades de fotocorrente na presença de luz Vis-UVA, demonstrando o efeito da luz sobre os processos de redução e oxidação.

Verificou-se que, após o segundo ciclo de varredura, as correntes de pico não se alteraram significativamente, indicando que, apesar dos processos de redução e oxidação estarem ocorrendo com maior intensidade sob luz, os filmes apresentaram estabilidade eletroquímica, de energia de *gap* e mecânica, não ocorrendo o desprendimento do substrato.

Na presença de luz, no sentido catódico de varredura realizada até $-0,3 \text{ V}$, não foi verificada a presença de picos de corrente, mas sim, uma maior intensidade de corrente fotogerada, aqui associada à geração fotoeletrocatalítica de hidrogênio no fotocátodo. Este processo faradaico (transferência de carga através da interface eletrodo/solução) pode estar ocorrendo de maneira conjunta à redução do óxido de

cobre, sendo seu pico de corrente encoberto pela evolução massiva do H₂ (Santos; Mascaro, 2024).

No sentido anódico de varredura, percebe-se um pico muito intenso de corrente em + 0,39 V (10º ciclo, curva laranja) com o surgimento de outros dois processos, de menor intensidade, acoplados a este. Um em + 0,25 V, que pode ser associado à oxidação do cobre (Cu⁺/Cu²⁺) no CuO, e outro entre 0,47 V e 0,65 V, associado a um processo pseudocapacitivo, aumentando com o aumento do número de ciclos voltamétricos, sendo portanto, não faradaico (Pendashteh; Rahmanifar; Mousavi, 2014; Rodrigues *et al.*, 2020; Zhang; Wang, 2012).

O pico anódico intenso observado na VC do filme CuO 1 h sob luz pode ser justificado pela grande participação do eletrólito na reação de transferência de carga, por conta da baixa velocidade de varredura (20 mV.s⁻¹) A intensidade de pico é modulada pela concentração de espécies oxidáveis na interface eletrodo/solução, assim como pela reatividade eletroquímica (Ranjan; Singh, 2025).

Como abordado anteriormente, devido ao potencial da BV do CuO ser menos positivo que + 1,23 V vs. ERH, não foi observado sinal de oxidação da água na região de potencial analisado, resultando em uma densidade de fotocorrente próxima de zero até 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.) (1,63 V vs. ERH) (Alotaibi *et al.*, 2024; Zou *et al.*, 2024).

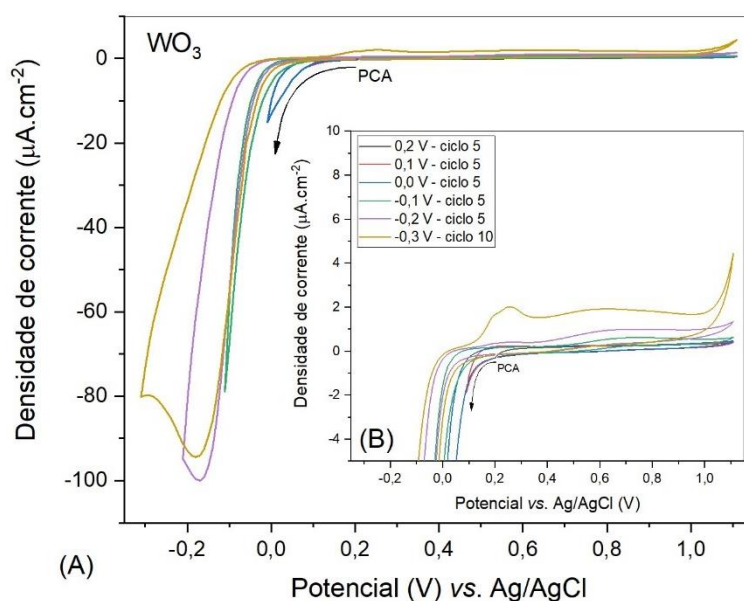
Na Figura 13 A são mostradas seis varreduras voltamétricas realizadas no filme de WO₃ no escuro, com janelas crescentes de potencial partindo do PCA. Analisando o comportamento do filme de WO₃, foi verificada a reversibilidade do ciclo até a varredura com inflexão no potencial de 0,0 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), como mostrado na Figura 13 B. Nos voltamogramas até - 0,2 V (5º ciclo) e - 0,3 V (10º ciclo) é perceptível uma elevada densidade de corrente na varredura catódica com o aparecimento de um pico catódico no potencial próximo a - 0,2 V, e de oxidação na varredura no sentido de potenciais positivos em + 0,25 V (Figura 13 B), sendo este mais evidente na janela entre - 0,3 V a 1,1 V (10º ciclo). Este processo pode ser atribuído à redução W⁶⁺/W⁵⁺ e sua respectiva oxidação (W⁵⁺/W⁶⁺) (Iimura; Hasegawa; Yin, 2022; Pašti; Gavrilov; Mentus, 2017).

É importante ressaltar que em todas as varreduras não houve diferença significativa entre as correntes de pico na varredura entre - 0,3 V a 1,1 V comparando o primeiro ciclo e o décimo, refletindo uma grande estabilidade eletroquímica.

Comparando o décimo ciclo da varredura entre - 0,3 V a 1,1 V (curva amarela)

com o quinto ciclo da varredura entre - 0,2 V a 1,1 V (curva lilás) percebe-se que as intensidades das correntes de pico são próximas (- 95 e - 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente).

Figura 13 – Ciclos voltamétricos a $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (A) do filme de WO_3 no escuro partindo do PCA, indo de 0,2 V até 1,1 V, variando-se o ponto de inflexão catódico de + 0,2 a - 0,3 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.) a cada medida. (B) Ampliação da região de interesse, mostrando os picos anódicos com maior ênfase.

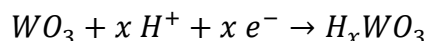
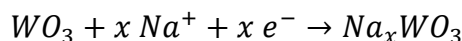


Fonte: O próprio autor.

O processo de redução do filme de WO_3 ocorre com maior intensidade que a sua respectiva oxidação, embora acabe por não influenciar diretamente nos processos foto(eletro)catalíticos de oxidação da água.

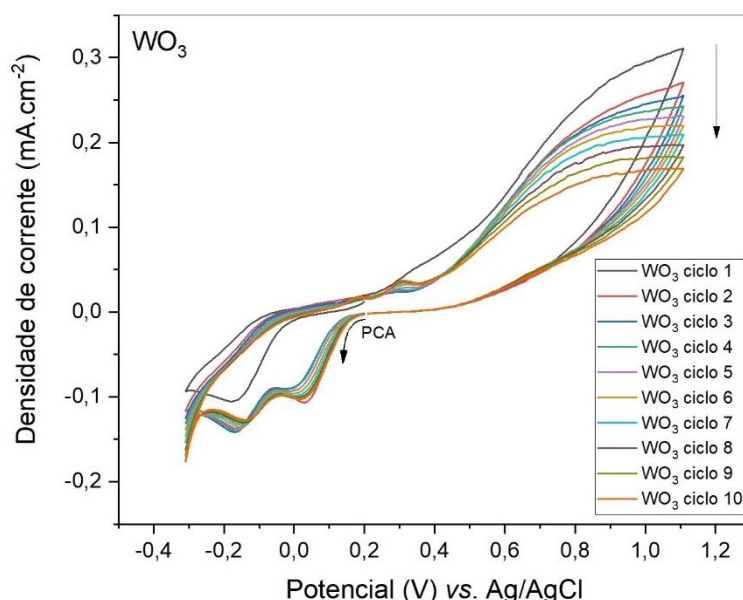
Na Figura 14, são mostrados dez voltamogramas realizados no filme de WO_3 na presença de luz para avaliar a fotoestabilidade. É observado que, ao irradiar luz, o perfil voltamétrico se altera, com a presença dos picos de redução e oxidação em + 0,05, - 0,15, + 0,20 e + 0,30 V respectivamente. Os picos catódicos e anódicos observados correspondem à intercalação iônica de íons Na^+ ou H^+ na estrutura, sendo este um processo faradaico reversível, como mostram as reações a seguir (Alonzo *et al.*, 2023; Pašti; Gavrilov; Mentus, 2017).

Equação 4: Reações químicas propostas envolvendo o WO_3 e as principais espécies químicas em solução (Na^+ e H^+) durante as medidas de voltametria cíclica



Onde x varia de 0 até 1, formando espécies de bronzes de tungstênio, denominados bronze de hidrogênio-tungstênio e bronze de sódio-tungstênio (Gao; Jelle, 2018; Pašti; Gavrilov; Mentus, 2017).

Figura 14 – Ciclos voltamétricos do filme de WO_3 a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sob irradiação, partindo do PCA, indo de $-0,3 \text{ V}$ até $1,1 \text{ V}$ vs. $Ag/AgCl$ (KCl sat.).



Fonte: O próprio autor.

Foi verificado um aumento na intensidade dos picos anódicos em $+0,19$ e $+0,31 \text{ V}$ durante as varreduras, além dos seus deslocamentos para potenciais mais positivos com o aumento do número de ciclos. Foi verificada também uma diminuição da corrente fotogerada em $+1,1 \text{ V}$ em função do número de ciclos, indicando um possível processo irreversível de intercalação iônica de Na^+ no filme durante as medidas voltamétricas, onde entra sódio, mas, não sai totalmente da estrutura, resultando na passivação da superfície (Kolaei; Lee; Masoumi, 2023; Pašti; Gavrilov; Mentus, 2017).

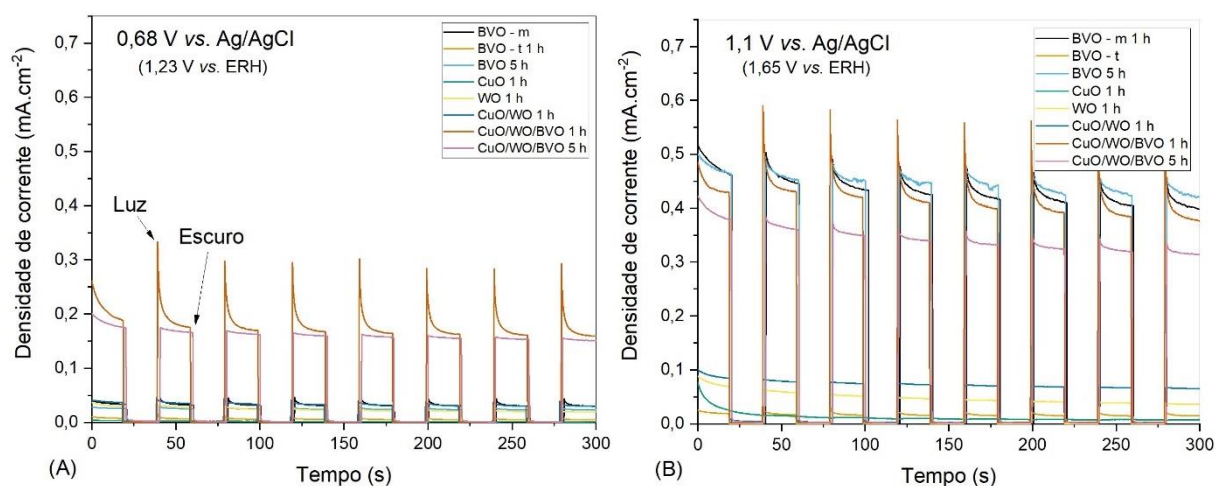
Diante dos fenômenos discutidos anteriormente, pode-se inferir que o comportamento apresentado nas voltametrias lineares dos filmes CuO/WO_3 1 h e

CuO/WO/BVO 1 h (2) (Figuras 9 A e 9 B), com o aparecimento de picos anódicos em torno de + 0,45 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.) deve-se aos processos redox ocorrendo no CuO exposto em ambos os filmes, seja pelo recobrimento parcial pelo WO₃ no filme CuO/WO 1 h, ou por meio da exposição do CuO por conta da perda de material durante o processo de *casting* do BiVO₄ no filme CuO/WO/BVO 1 h (2) (Figura 10 B).

5.2.3 Cronoamperometria

Na Figura 15 são mostradas as curvas de cronoamperometria obtidas para os filmes de composição única, assim como para os filmes heteroestruturados CuO/WO 1 h, CuO/WO/BVO 1 h e CuO/WO/BVO 5 h em dois valores de potencial, sendo estes de + 0,68 e +1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.). Foi observada uma estabilidade química dos filmes durante o tempo de medida, indicando que não houve perda significativa de material para a solução em ambos os potenciais aplicados. Em quase todos os filmes foi observado um pico de corrente durante a intermitência de luz, com rápida estabilização da corrente fotogerada. O único filme que não apresentou resposta de fotocorrente oxidativa foi o CuO, como esperado, por conta do potencial de sua BV ser inferior a + 1,23 V vs. ERH (Zou *et al.*, 2024).

Figura 15 – Medidas cronoamperométricas dos fotoeletrodos obtidas nos potenciais (A) + 0,68 V e (B) + 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), com ciclo de irradiação de 20 s.



Fonte: O próprio autor.

Como mostrado nas Figuras 15 A e B, se aumentarmos o potencial aplicado, de 0,68 V (Figura 15 A) para 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.) (Figura 15 B), observa-se

um aumento na densidade de corrente fotogerada. Em 0,68 V os eletrodos ternários CuO/WO/BVO 1 h e CuO/WO/BVO 5 h apresentaram densidades de corrente de pico de 0,3 e 0,2 mA.cm⁻² respectivamente. Se compararmos as intensidades dos picos transientes nos eletrodos ternários em ambos os potenciais, verifica-se um aumento de 2x na densidade de corrente nos filmes em 1,1 V (0,6 e 0,4 mA.cm⁻² para os eletrodos CuO/WO/BVO 1 h e CuO/WO/BVO 5 h respectivamente). Este aumento relativo surge indicando uma maior eficiência fotoeletrocatalítica frente à oxidação da água.

As medidas de cronoamperometria também refletem o aumento na eficiência fotoeletrocatalítica com o emprego das heterojunções, sendo a densidade de corrente de ambos os filmes CuO/WO/BVO (1 h e 5 h) muito superior à dos filmes de BiVO₄ tetragonal, WO₃ e CuO isoladamente, e do filme bicamada CuO/WO 1 h. Entretanto, quando comparados com os filmes de BiVO₄ monoclinico (BVO – m 1 h e BVO 5 h), não se observou diferenças significativas na eficiência fotoeletrocatalítica.

Este comportamento pode ser explicado a partir da quantidade de cobre presente nos filmes. Sendo o CuO um filme escuro, as propriedades de fotoabsorção podem ser melhoradas até um máximo, decrescendo com o aumento na quantidade de CuO. Se a capacidade de absorver a luz for diminuída, menos pares elétron-lacuna são fotogerados, resultando em uma menor densidade de fotocorrente (Li *et al.*, 2022; Xie *et al.*, 2019).

O aumento nas densidades de fotocorrente deve-se ao aumento na geração, separação e transporte dos pares elétron-lacuna fotogerados, minimizando as recombinações no próprio semicondutor (Ambaye *et al.*, 2024; Kubendhiran *et al.*, 2023; Nugroho *et al.*, 2024). Portanto, pode-se inferir que a heterojunção ternária CuO/WO₃/BiVO₄ cumpriu seu objetivo em melhorar a eficiência fotoeletrocatalítica em potenciais positivos, sendo um potencial candidato para uso em reações de *water splitting*.

Entretanto, ainda existem fatores importantes a serem considerados, como a espessura de cada camada, suas morfologias e a direção de incidência da radiação luminosa (pela frente ou por trás) para serem avaliados nestes filmes heteroestruturados, buscando uma maior eficiência fotoeletrocatalítica para geração de hidrogênio.

5.3 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE GAP

As transições eletrônicas dos filmes foram determinadas experimentalmente pelo método de Tauc (sessão 4.2.3). As energias de *gap* avaliadas, assim como a natureza das transições então apresentadas no Quadro 1 a seguir.

Quadro 1 – Energias de *gap* e natureza das transições determinadas experimentalmente.

Filme	Código	E_{gap} (eV)	Transição
1	WO 1 h	2,66	Indireta
2	CuO 1 h	1,65	Direta
3	BVO – t 1 h	2,46	Direta
4	BVO – m 1 h	2,54	Direta
5	BVO – 5 h	2,48	Direta
6	CuO/WO/BVO 1 h	1,58	Indireta
		2,38	
		2,61	Direta
7	CuO/WO/BVO 5 h	2,35	Direta
8	CuO/WO 1 h	1,23	Direta

Fonte: o próprio autor

O filme WO 1 h apresentou uma energia de *gap* de 2,66 eV, com transição indireta, estando próximo dos valores tipicamente encontrados na literatura (2,7 – 2,9 eV, Tabela 3) O valor encontrado neste trabalho é intermediário em relação aos trabalhos de Hou *et al.*, (2021) e Sitaaraman *et al.*, (2019), nos quais foram obtidos valores de E_{gap} de 2,6 e 2,8 eV respectivamente.

Tabela 3 – Energias de *gap* e natureza das transições reportadas na literatura.

Filme	Composição	E_{gap} (eV)	Transição
1	WO ₃	2,7 – 2,9	Indireta/Direta
2	CuO	1,1 – 1,9	Direta
3	BiVO ₄	2,4 – 2,5	Direta

Fonte: Jeong; Ryu; Bae, (2021); Sitaaraman *et al.*, (2019); Tiwari; Sharma, (2024); Zou *et al.*, (2024)

Analisando o filme CuO 1 h, foi encontrado um valor de E_{gap} direto de 1,65 eV, estando dentro da faixa esperada entre 1,1 e 1,9 eV (Jeon; Bae; Ryu, 2023; Tiwari; Sharma, 2024). No trabalho de Jeong, Ryu e Bae, (2021) foi reportado um valor de 1,85 eV para o CuO, também com transição direta. Por fim, os filmes BVO – t 1 h,

BVO – m 1 h e BVO 5 h apresentaram E_{gap} próximas entre si, variando entre 2,46 e 2,54 eV, dentro da faixa encontrada na literatura (2,4 – 2,6 eV), com transição direta (Hou *et al.*, 2021; Jeong; Ryu; Bae, 2021; Sitaaraman *et al.*, 2019). Nos trabalhos de Hou *et al.*, (2021) e Sitaaraman *et al.*, (2019) foram reportados valores de E_{gap} direto de 2,4 eV, enquanto que no trabalho de Jia *et al.*, (2025) foi reportado um valor de 2,5 eV.

No trabalho de Li *et al.*, (2022) a heterojunção binária WO_3/CuO foi investigada. Isoladamente, foram determinados os valores de E_{gap} para o CuO e WO_3 como sendo 1,55 e 2,66 eV, respectivamente. Embora não tenha sido determinada diretamente a E_{gap} da heterojunção, foi determinado que a absorção da luz teve um desvio para o vermelho, ou seja, para comprimentos de onda com menor energia, sugerindo um valor de E_{gap} entre 1,55 e 2,66 eV. O trabalho também indicou que a fotoabsorção pode ser melhorada em função da quantidade de CuO na heterojunção até um máximo, com comprometimento na absorção com o aumento na quantidade de CuO .

Neste trabalho, foi determinada uma E_{gap} de 1,23 eV, consideravelmente menor que os valores do CuO e WO_3 isoladamente. Uma vez que o filme CuO/WO_3 1 h foi tratado a 485°C, pode-se verificar que o tratamento pode promover uma redução significativa na E_{gap} , comparado aos componentes isolados. A diminuição na E_{gap} também pode ser justificada pelo deslocamento dos níveis de Fermi dos semicondutores, assim como seus níveis eletrônicos (Babu *et al.*, 2020; Reis *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2019).

Considerando que a E_{gap} também pode ser influenciada pela dopagem com heteroátomos ou pela criação de defeitos na rede cristalina (vacâncias), pode-se inferir que a diminuição acentuada na E_{gap} do filme CuO/WO_3 1 h pode ser explicada por uma combinação dos dois fatores mencionados (Syrek *et al.*, 2025).

De acordo com a literatura, em heterojunções binárias $WO_3/BiVO_4$ foi verificado uma diminuição na E_{gap} . Este fenômeno ocorre devido a um desvio para o vermelho na banda de absorção do WO_3 por causa da presença do $BiVO_4$ recobrindo o WO_3 . Este efeito é significativo a ponto de a E_{gap} da heterojunção ($\approx 2,2$ eV) ser menor que a de ambos os filmes isolados (2,8 eV para o WO_3 e 2,4 eV para o $BiVO_4$) (Sitaaraman *et al.*, 2019).

Comparando com uma heterojunção binária entre o CuO e o $BiVO_4$, verifica-se um comportamento inverso, ou seja, de aumento na E_{gap} da heterojunção por causa da E_{gap} mais larga do $BiVO_4$. Se a camada de $BiVO_4$ recobrindo o filme de CuO for

muito fina em relação à camada de CuO, a E_{gap} não será significativamente alterada. Quando a camada de BiVO₄ for suficientemente espessa, a E_{gap} da heterojunção será deslocada para valores mais elevados (2,1 eV), porém, intermediários às E_{gap} do CuO (1,85 eV) e do BiVO₄ (2,4 eV). Este aumento na E_{gap} da heterojunção pode promover uma queda na densidade de fotocorrente, por conta da diminuição do número de elétrons fotoexcitados devido à absorção dificultada da luz visível (Jeong; Ryu; Bae, 2021).

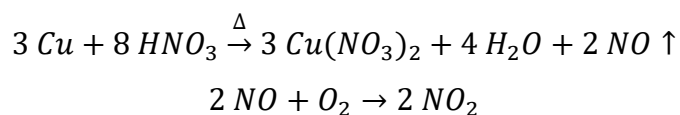
Portanto, considerando agora as heterojunções ternárias CuO/WO/BVO 1 h e CuO/WO/BVO 5 h, podemos observar uma mistura dos comportamentos descritos acima. O filme CuO/WO/BVO 5 h apresentou uma E_{gap} única de 2,35 eV, cujo valor é ligeiramente abaixo dos filmes de BiVO₄ isolados (BVO – t 1 h, BVO – m 1 h e BVO 5 h), sendo de 2,46; 2,54 e 2,48 eV respectivamente.

A E_{gap} da heterojunção também possui valor menor que a do filme WO 1 h (2,66 eV), refletindo a tendência observada por Sitaaraman *et al.*, (2019). Além disso, a camada de BiVO₄ recobrindo as anteriores é relativamente espessa, resultando em uma influência maior deste composto na heterojunção ternária (Jeong; Ryu; Bae, 2021). Por fim, o único valor de E_{gap} encontrado é consistente com heterojunções do tipo esquema-Z, sendo esta característica também observada no filme CuO/WO 1 h (Yang; Boulet; Record, 2025; Zhang *et al.*, 2023a).

Uma vez que o gráfico de Tauc feito para o filme CuO/WO/BVO 1 h indicou ambas as possibilidades de transição, direta ou indireta, considerou-se a extrapolação linear que possuísse a maior inclinação. Portanto, foi determinado que há a presença de transições de *gap* direta e indireta neste filme, com três valores distintos de E_{gap} (1,58; 2,38 e 2,61 eV), que foram próximos dos valores dos filmes isolados (Suzuki *et al.*, 2021). Como durante o processo de *casting* do BiVO₄ foi verificada a dissolução do filme de cobre metálico ao se gotejar as soluções de Bi e V (Figuras 16 A e B), pode-se inferir que houve uma mistura.

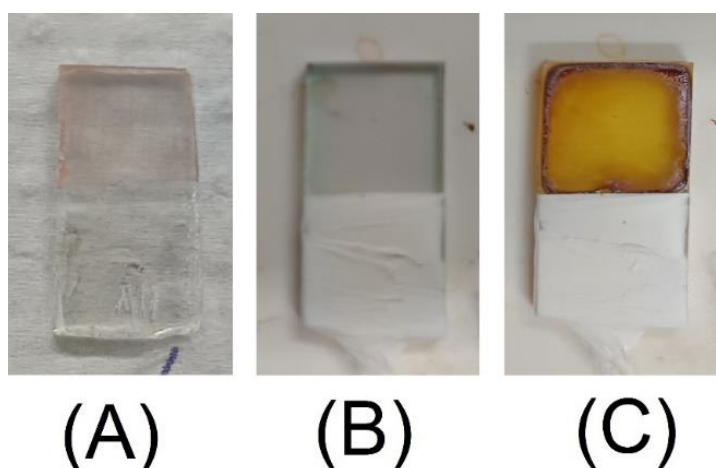
Durante a adição das soluções de Bi e V, devido à presença do ácido nítrico sob aquecimento, ocorreu a dissolução do cobre tornando a solução levemente azulada devido à presença de Cu²⁺ em solução (Figura 16 B). Além da observação visual da cor azulada, foi perceptível a evolução de dióxido de nitrogênio (NO₂) gasoso, por conta do seu odor característico.

Equação 5: Reações químicas envolvendo o cobre durante o processo de *casting* no filme CuO/WO/BVO 1 h.



A Figura 16 mostra o aspecto do filme CuO/WO/BVO 1 h em três situações: antes do gotejamento das soluções de Bi e V (Figura 16 A), logo após gotejar as soluções de Bi e V (Figura 16 B) e após a formação do filme de BiVO₄, ocorrida mediante a secagem da solução (Figura 16 C).

Figura 16 – Fotografias do filme CuO/WO/BVO 1 h antes (A) da adição das soluções de Bi e V; (B) após a adição das soluções, antes da secagem completa; (C) filme após a secagem completa da solução.



Fonte: O próprio autor.

Após a secagem do filme e calcinação, houve a formação de diversas fases, como será abordado na seção 5.4. Por conta de tais reações paralelas, neste caso, foram encontradas três regiões de linearidade no gráfico de Tauc, além da mudança na natureza das transições, sendo uma influência direta da rota de síntese (Babu *et al.*, 2020; Sitaaraman *et al.*, 2019; Tiwari; Sharma, 2024; Yan *et al.*, 2016).

De maneira geral, observou-se que as heterojunções ternárias obtidas neste trabalho podem favorecer alterações na E_{gap} , sendo esta deslocada para valores mais baixos, seja pelo dobramento das bandas, ou outros fatores, como a dopagem com heteroátomos, aparecimento de defeitos na rede cristalina ou a própria morfologia dos

filmes (Syrek *et al.*, 2025; Yang; Boulet; Record, 2025; Zhang *et al.*, 2023a).

Valores menores de E_{gap} favorecem a absorção de uma maior parte do espectro visível, resultando em um melhor aproveitamento da luz. Entretanto, deve-se levar em consideração o efeito inverso, no qual a E_{gap} pode ser deslocada para valores mais elevados, diminuindo a eficiência foto(eleto)catalítica por diminuir o número de elétrons fotoexcitados para a banda de condução (Jeong; Ryu; Bae, 2021; Li *et al.*, 2022).

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

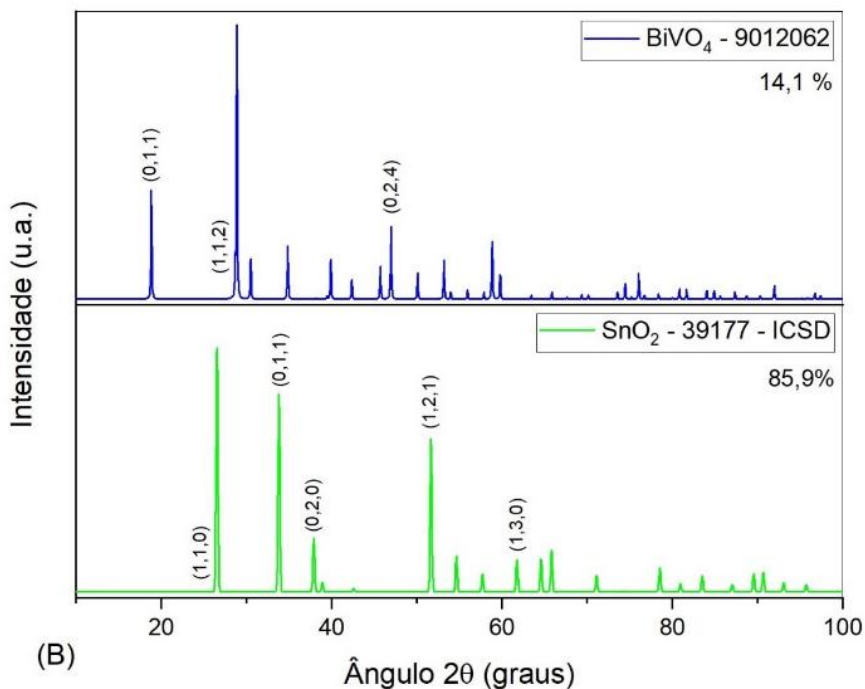
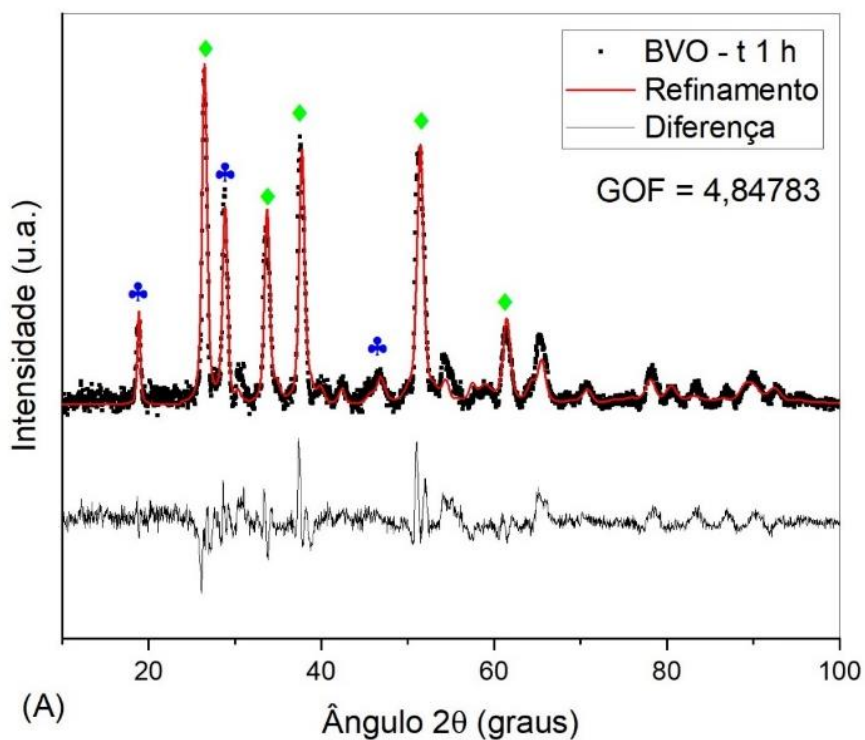
Sabe-se que a cristalinidade dos materiais influencia diretamente na atividade fotoeletrocatalítica (Jeon; Bae; Ryu, 2023; Jeong; Ryu; Bae, 2021). Por conta disso, foram realizadas análises de difração de raios X nos filmes de composição única, assim como, nos filmes heteroestruturados CuO/WO, CuO/WO/BVO 1 h e CuO/WO/BVO 5 h.

Foi verificado que os filmes apresentaram cristalinidade, conforme observado pelas medidas de DRX. Em todos os filmes depositados sobre FTO foi verificado a presença da fase tetragonal do SnO₂, com parâmetros médios de cela $a = b = 4,76914$ Å; $c = 3,20811$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, de acordo com os cartões PDF 39177-ICSD, 39178-ICSD e 1526637. O refinamento pelo método de Rietveld se mostrou eficaz na identificação e quantificação de algumas fases, principalmente nos materiais isolados, mas houve dificuldades na resolução das possíveis fases em um dos filmes heteroestruturados (CuO/WO/BVO 1 h).

5.4.1 Vanadato de Bismuto (BiVO₄)

Para a amostra de BiVO₄ depositado diretamente sobre o substrato de FTO, foi identificada no refinamento a fase tetragonal do BiVO₄, cartão PDF 9012062, com parâmetros de cela $a = b = 5,15566$ Å; $c = 11,7969$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. O difratograma medido da amostra BVO – t 1 h está apresentado na Figura 17.

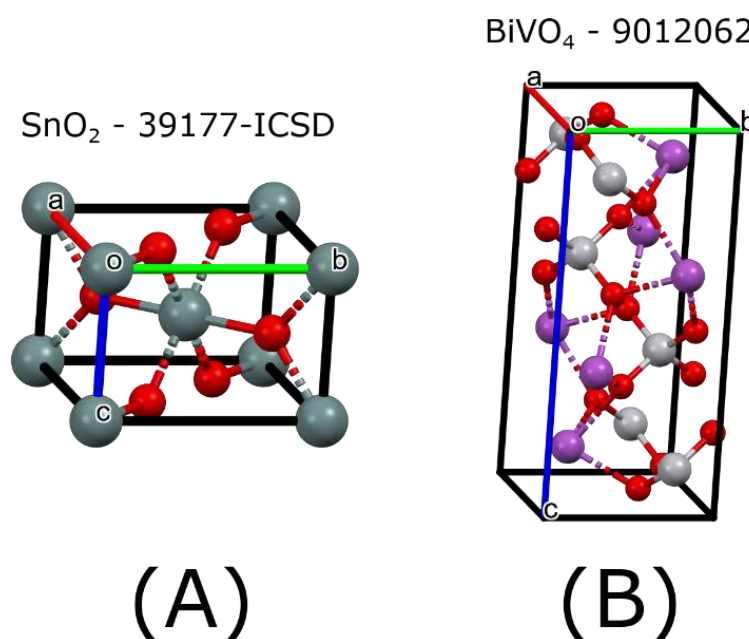
Figura 17 – (A) Difratoograma do filme BVO – t 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.



Fonte: O próprio autor.

As estruturas das celas unitárias de cada um dos componentes estão apresentadas na Figura 18.

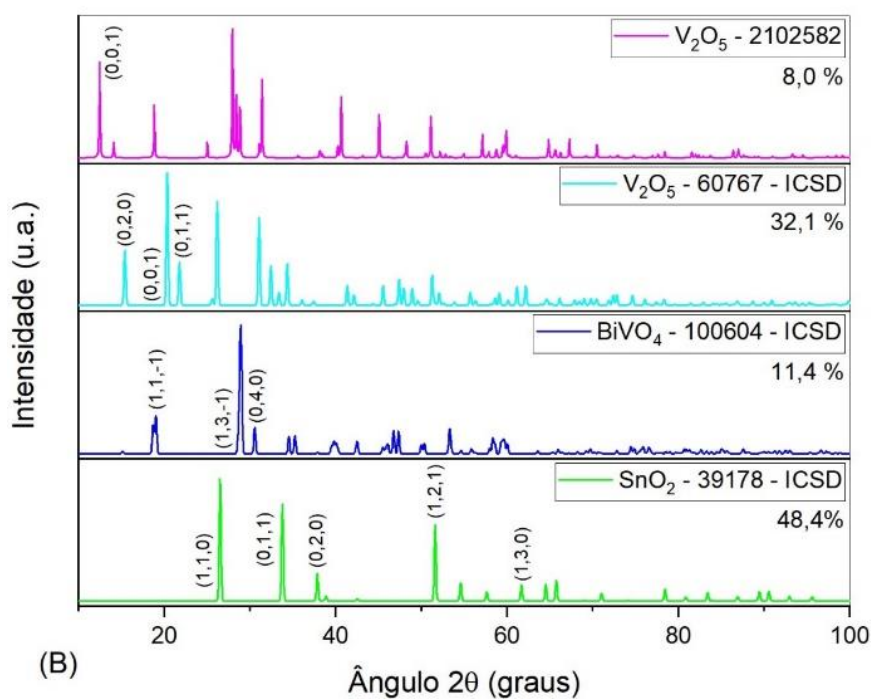
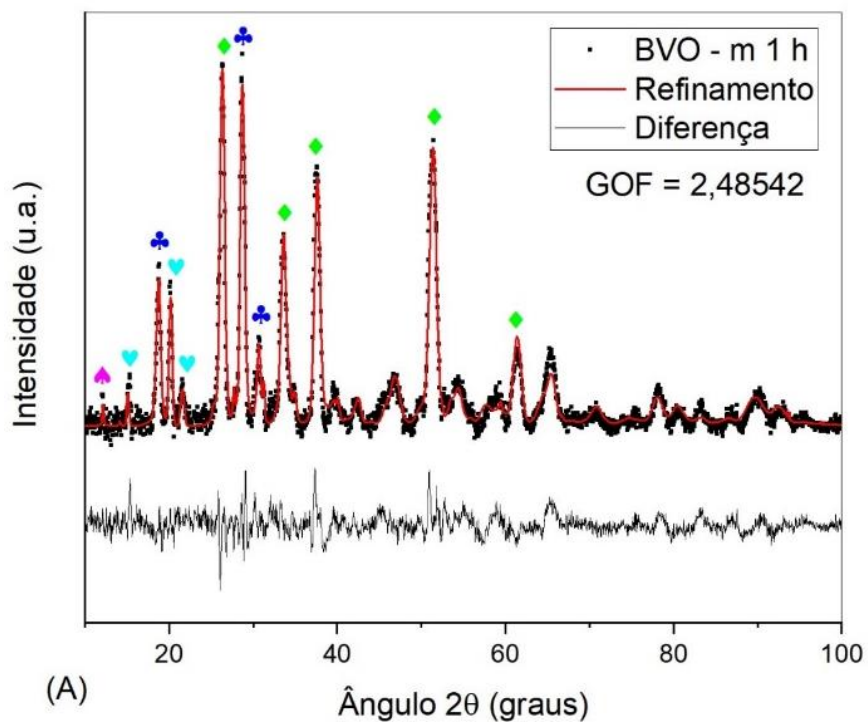
Figura 18 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO_2 – Sn: cinza; O: vermelho; (B) BiVO_4 – Bi: roxo; V: cinza claro; O: vermelho.



Fonte: O próprio autor.

No entanto, em um dos filmes de BiVO_4 tratado por 1 hora (BVO – m 1 h) foi detectada a fase monoclinica, cartão PDF 100604 – ICSD com parâmetros de cela $a = 7,26939$ Å; $b = 11,6124$ Å; $c = 5,12337$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 134,1669^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Além da fase monoclinica do BiVO_4 , também foram detectadas duas fases de óxido de vanádio (V_2O_5), sendo uma ortorrômbica, cartão PDF 60767 – ICSD e parâmetros de cela $a = 3,63982$ Å; $b = 11,64953$ Å; $c = 4,37885$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e outra monoclinica, cartão PDF 2102582 com parâmetros de cela $a = 6,21075$ Å; $b = 3,58133$ Å; $c = 7,22126$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90,04903^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. O difratograma medido da amostra BVO – m 1 h está apresentado a seguir na Figura 19.

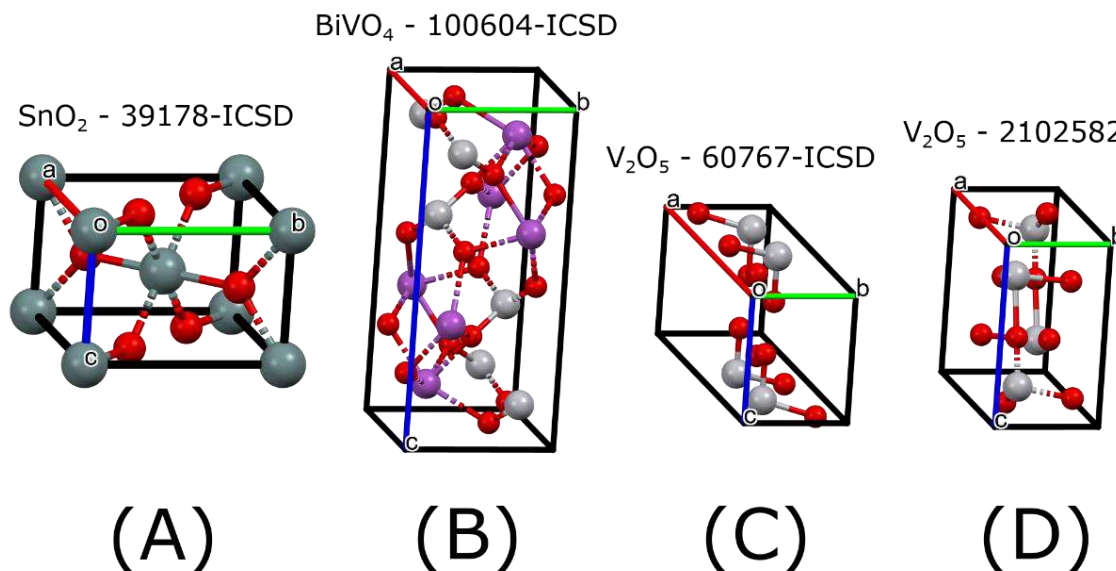
Figura 19 – (A) Difratoograma do filme BVO – m 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.



Fonte: O próprio autor.

As estruturas das células unitárias de cada um dos componentes estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20 – Estruturas da célula unitária do (A) SnO_2 – Sn: cinza; O: vermelho; (B) BiVO_4 – Bi: roxo; V: cinza claro; O: vermelho; (C) e (D) V_2O_5 – V: cinza claro; O: vermelho.

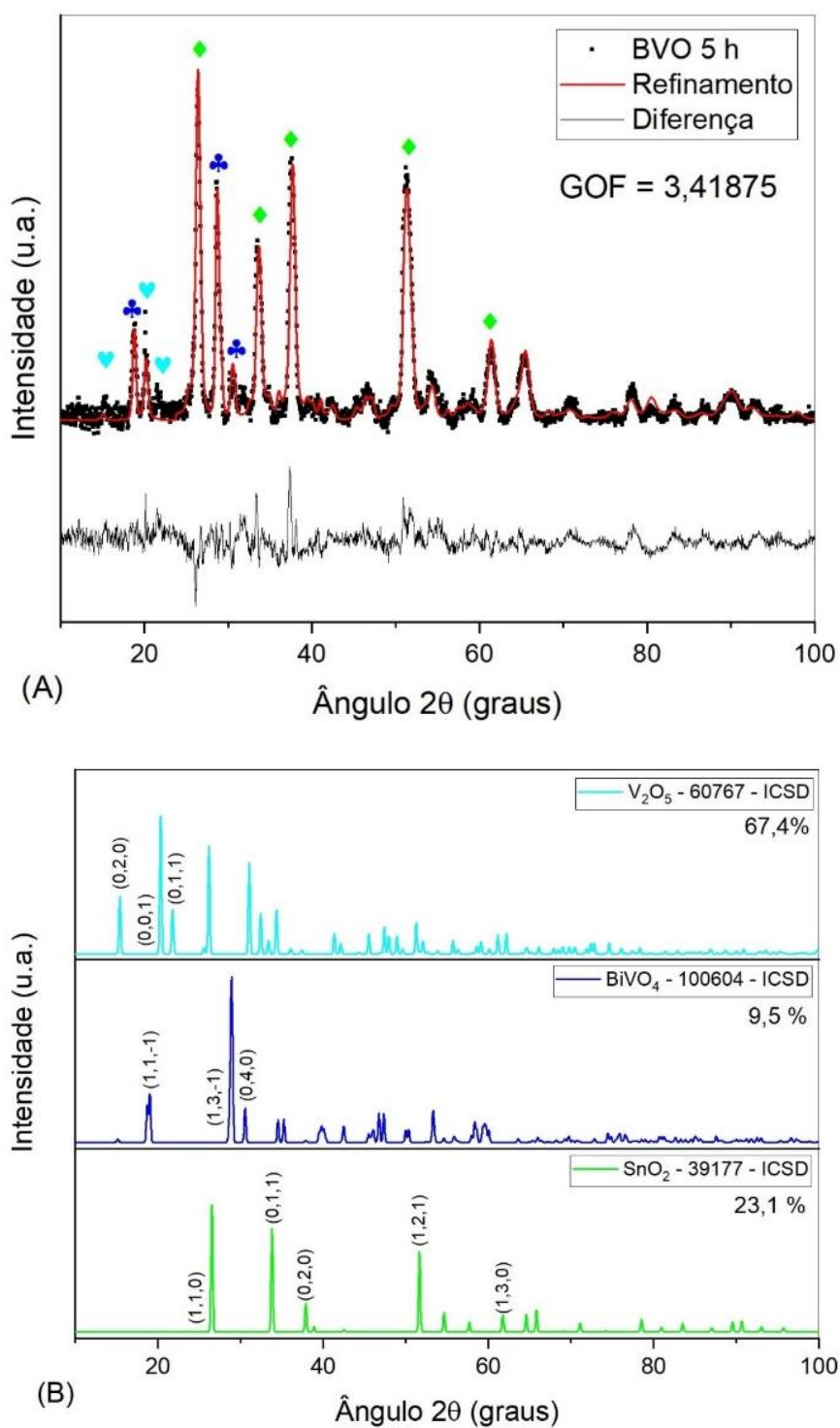


Fonte: O próprio autor.

Na amostra de BiVO_4 tratada por 5 horas foi detectada a fase monoclinica, cartão PDF 100604 – ICSD com parâmetros de cela $a = 7,21069 \text{ \AA}$; $b = 11,64067 \text{ \AA}$; $c = 5,17485 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 134,6384^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Em conjunto, foi detectada a fase ortorrômbica do V_2O_5 , cartão PDF 60767 – ICSD e parâmetros de cela $a = 3,52335 \text{ \AA}$; $b = 11,7566 \text{ \AA}$; $c = 4,39733 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Ao aquecer uma amostra de BiVO_4 tetragonal-zircão acima da faixa de temperaturas entre $670 - 770 \text{ K}$ ($397 - 497^\circ\text{C}$) obtém-se a fase monoclinica, sendo esta transição de fase irreversível. No entanto, à temperatura de 528 K (255°C), ocorre uma transição de fase reversível entre as fases monoclinica-*scheelita* e tetragonal-*scheelita* (Tokunaga; Kato; Kudo, 2001).

Foi verificado que um tempo mais longo de tratamento priorizou a formação da fase monoclinica do BiVO_4 em detrimento da fase tetragonal, assim como observado no estudo de Tokunaga, Kato e Kudo (2001), em que realizaram tratamentos térmicos por diversos tempos, obtendo-se integralmente a fase monoclinica após 46 horas de tratamento, sendo observada uma mistura de fases entre 9 e 24 h de tratamento. O difratograma medido da amostra BVO 5 h está apresentado a seguir na Figura 21.

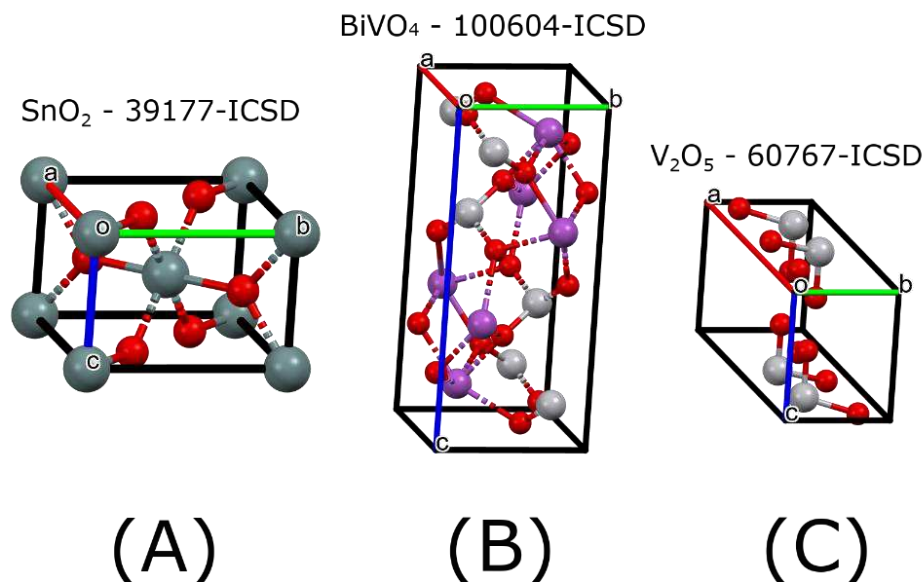
Figura 21 – (A) Difratograma do filme BVO 5 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.



Fonte: O próprio autor.

As estruturas das celas unitárias de cada um dos componentes estão apresentadas na Figura 22.

Figura 22 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO_2 – Sn: cinza; O: vermelho; (B) BiVO_4 – Bi: roxo; V: cinza claro; O: vermelho; (C) V_2O_5 – V: cinza claro; O: vermelho.



Fonte: O próprio autor.

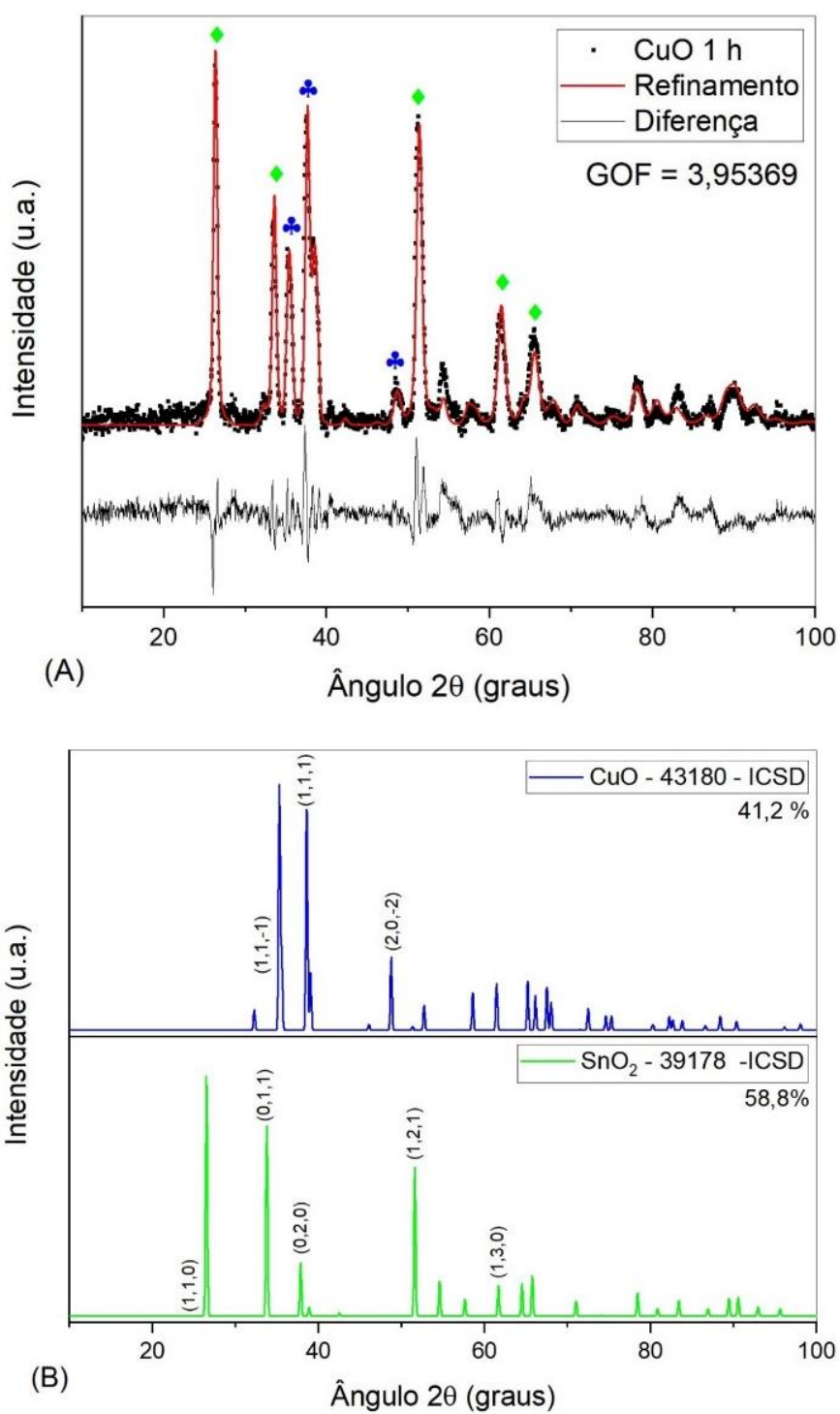
Uma tendência observada nos dois filmes de BiVO_4 monoclinicos (BVO – m 1 h e BVO 5 h), foi a quantidade majoritária de óxido de vanádio (V_2O_5) formado. Uma explicação plausível para este ocorrido é o vazamento de parte da solução de bismuto durante o processo de *casting* para debaixo da fita de Teflon (Figura 10 B). Devido a este vazamento, ocorreu a formação de uma fase rica em vanádio, por este estar em excesso na superfície do fotoeletrodo, resultando na discrepância nas quantidades observadas entre o BiVO_4 efetivamente formado e o V_2O_5 . A presença do V_2O_5 nestes eletrodos pode estar contribuindo com a fotocorrente observada, uma vez que o óxido de vanádio é um transportador de lacunas, favorecendo o deslocamento destas para a superfície do BiVO_4 para serem utilizadas em processos foto(eleto)catalíticos (Andrade *et al.*, 2022).

5.4.2 Óxido de Cobre (CuO)

Foi identificado por meio do refinamento de Rietveld a fase β monoclinica do CuO na amostra de CuO depositado diretamente sobre FTO, cartão PDF 43180-ICSD, com parâmetros de rede $a = 4,71165 \text{ \AA}$; $b = 3,44046 \text{ \AA}$; $c = 5,10654 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta =$

99,45302°; $\gamma = 90^\circ$. O difratograma medido do filme de CuO está apresentado na Figura 23.

Figura 23 – (A) Difratograma do filme CuO 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.

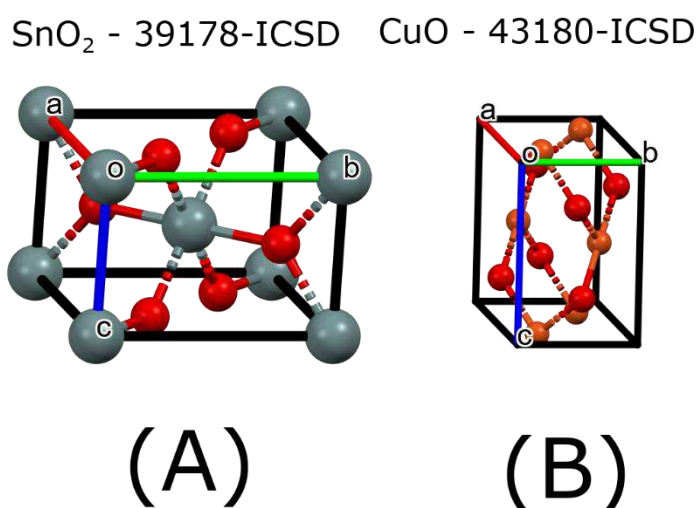


Fonte: O próprio autor.

Foi verificado a presença de orientação preferencial no CuO na direção (1,1,1), evidenciado pela maior intensidade em $38,5415^\circ$ como mostrado na Figura 23 A. Neste ângulo, o pico deveria possuir uma intensidade relativa de 0,813 em relação ao pico mais intenso (1,1,1), em $35,3727^\circ$, ao invés do observado, sendo de intensidades próximas entre si.

A fase monoclinica do CuO é frequentemente encontrada em filmes de CuO devido à sua estabilidade térmica (Alotaibi *et al.*, 2024; Babu *et al.*, 2020; Santos; Mascaro, 2024). As estruturas das celas unitárias de cada um dos componentes estão apresentadas na Figura 24.

Figura 24 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) CuO – Cu: ocre; O: vermelho.



Fonte: O próprio autor.

Segundo Jeon; Bae e Ryu, (2023), fazer um tratamento térmico em temperaturas acima de 500°C promove a deterioração das propriedades elétricas e fotoeletrocatalíticas do CuO, o que, a princípio, não seria vantajoso, considerando uma heterojunção com WO₃ ou BiVO₄, uma vez que estes óxidos são tratados normalmente em temperaturas acima de 500°C para melhorar suas propriedades fotoeletrocatalíticas. Visto essa limitação, é necessário escolher uma temperatura que otimize as propriedades desejadas, sem que haja comprometimento, ou fazer mais de um tratamento em diversas temperaturas, levando em consideração as perdas das propriedades do CuO (Jeon; Bae; Ryu, 2023).

A densidade de corrente obtida para o filme CuO 1 h (monoclinico) foi de - 0,5

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0,0\text{ V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)}$ ($0,53\text{ V vs. ERH}$), de melhor performance que o trabalho de Niveditha, Fatima e Sindhu, (2016), no qual não foi encontrada resposta significativa de fotocorrente no mesmo potencial ($0,0\text{ V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)}$) Entretanto, ao se comparar com a morfologia da superfície, foi verificada a presença de cristalitos cúbicos distorcidos, além da presença de nanopartículas, diferentemente do filme CuO 1 h (Figura 5 B), na qual houve o aglutinamento das partículas (Niveditha; Fatima; Sindhu, 2016; Pagnanelli, 2019).

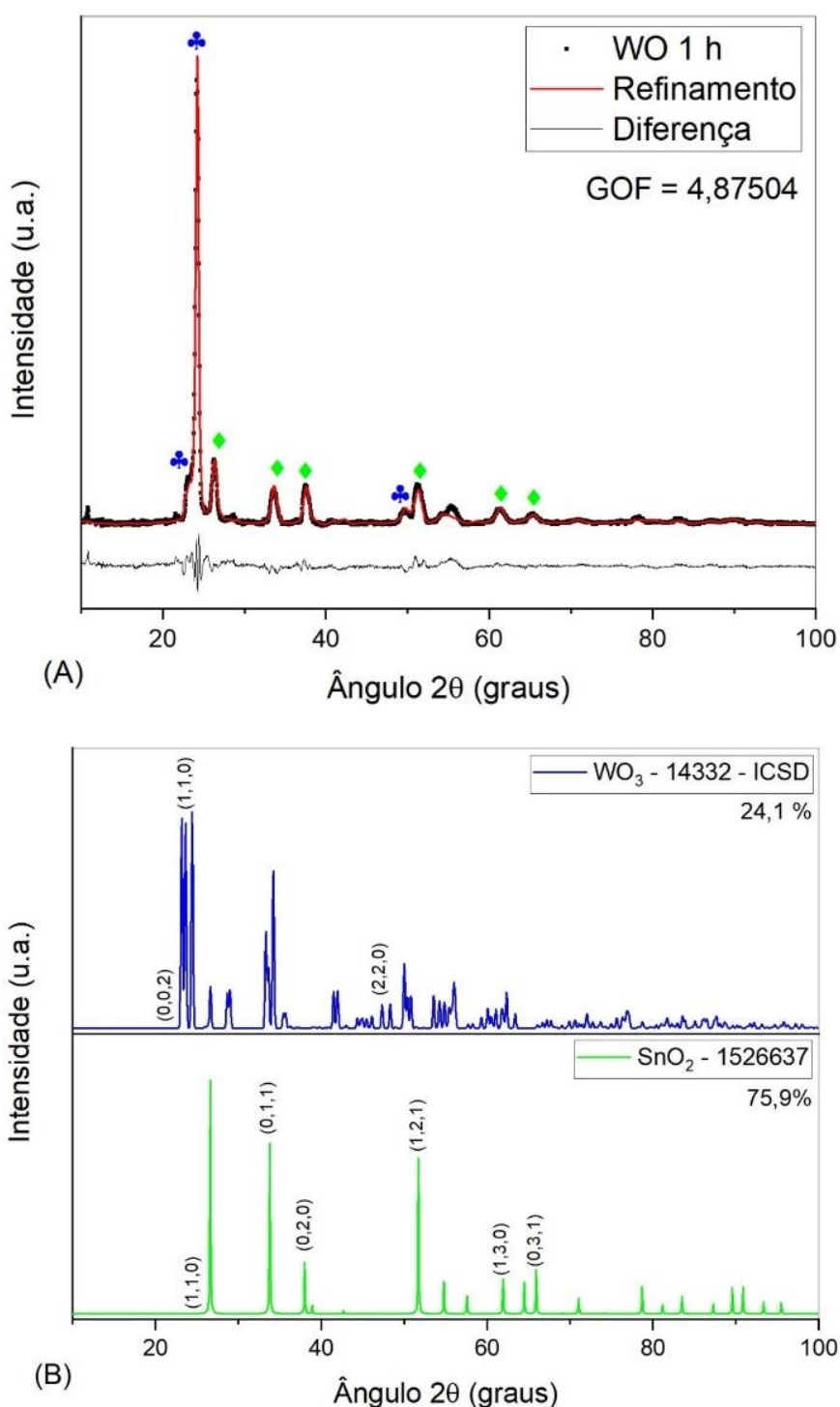
É importante ressaltar que no trabalho de Niveditha, Fatima e Sindhu, (2016) a rota de síntese foi diferente da utilizada neste trabalho, por meio da deposição por voltametria cíclica a $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ na qual foram realizados três ciclos voltamétricos entre $0,0$ e $-0,8\text{ V vs. Ag/AgCl}$ utilizando uma solução neutra contendo cobre (CuSO_4 ; $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e nitrato de potássio (KNO_3 ; $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) como eletrólito. O filme inicialmente obtido era de Cu_2O (óxido cuproso), tratado posteriormente a 450°C por 30 minutos para obter o filme de CuO (Niveditha; Fatima; Sindhu, 2016). Neste trabalho a deposição do CuO foi por cronoamperometria, sendo depositado um filme de Cu metálico a partir de uma solução de CuSO_4 a $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ por 5 minutos, seguida de calcinação a 485°C por 1 h.

No trabalho realizado por Santos e Mascaro, (2024), a densidade de fotocorrente obtida para a fase monoclinica do CuO foi em torno de $-0,2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, considerando a variação de corrente transiente, uma vez que a medida foi realizada com luz intermitente, no potencial de $0,5\text{ V vs. ERH}$. ($0,0\text{ V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)}$). Considerando as medidas com luz intermitente, no potencial de $0,05\text{ V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)}$ ($0,63\text{ V vs. ERH}$), o pico de corrente do filme CuO 1 h foi de $-0,2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, em concordância com os resultados de Santos e Mascaro, (2024), no mesmo potencial, embora a morfologia encontrada pelos autores, constituída por nanofios de CuO , seja distinta do filme CuO 1 h obtido neste trabalho.

5.4.3 Óxido de Tungstênio (WO_3)

Na amostra de WO_3 depositado diretamente sobre o substrato de FTO foi observada a presença da fase β monoclinica do WO_3 , cartão PDF 14332-ICSD, com parâmetros de rede $a = 7,31719\text{ \AA}$; $b = 7,61389\text{ \AA}$; $c = 10,50168\text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 133,1674^\circ$; $\gamma = 90^\circ$. O difratograma medido do filme de WO_3 está apresentado na Figura 25.

Figura 25 – (A) Difratoograma do filme WO 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.

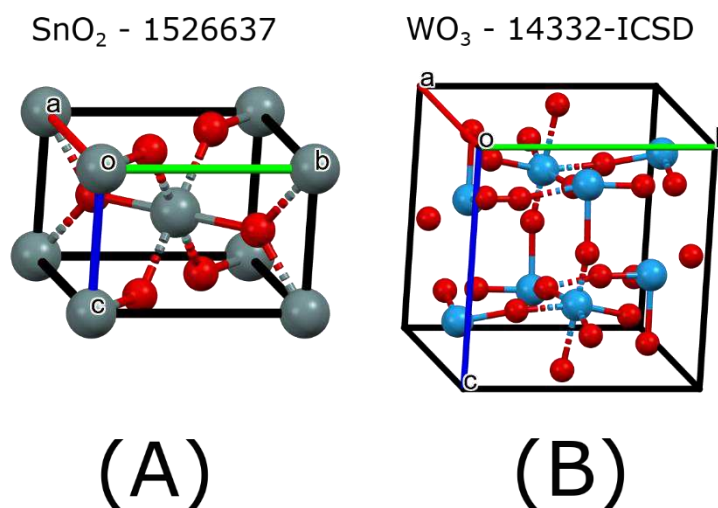


Fonte: O próprio autor.

A fase monoclinica do WO_3 também foi obtida nos trabalhos de Hou *et al.*, (2021) e Sitaaraman *et al.*, (2019) após calcinação a 450°C por 2 h e 550°C por 2 h, respectivamente. As estruturas das celas unitárias de cada um dos componentes

estão apresentadas na Figura 26.

Figura 26 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) WO₃ – W: ciano; O: vermelho.



Fonte: O próprio autor.

Foi verificada uma forte orientação preferencial na direção (2,0,-2) do WO₃, por conta da intensidade excepcionalmente elevada em 24,2076°. De acordo com o cartão correspondente, existem três picos intensos em 23,122°; 23,583° e 24,380°, correspondentes aos planos (0,0,2); (0,2,0) e (2,0,-2) respectivamente. Estes três picos possuem intensidades muito próximas entre si, diferentemente do observado na amostra (Figura 25 A), o que sugere uma forte orientação preferencial dos cristalitos de WO₃ durante o processo de deposição ou tratamento térmico.

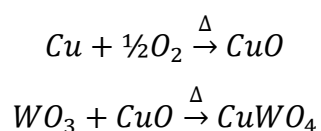
O filme WO 1 h (monoclínico) apresentou uma densidade de fotocorrente de 0,1 mA.cm⁻² em um potencial de 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), (1,63 V vs. ERH), resultado comparável ao do trabalho de Sitaaraman *et al.*, (2019), no qual foi realizada uma calcinação a 550°C por 2 horas, obtendo também uma fase monoclínica. Comparando com o trabalho de Hou *et al.*, (2021), no qual foi obtida uma densidade de fotocorrente de 0,5 mA.cm⁻² em 0,87 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.) (1,4 V vs. ERH) o filme WO 1 h produzido neste trabalho obteve uma densidade de corrente de apenas 0,1 mA.cm⁻² no mesmo potencial (0,87 V vs. Ag/AgCl). Considerando que a morfologia superficial do filme WO 1 h era mais plana, sem a presença de estruturas evidentes (Figura 5 C), pode-se inferir que a morfologia superficial tem um papel muito importante na eficiência fotoeletrocatalítica (Syrek *et al.*, 2025). Uma morfologia

superficial rugosa, com a presença de nanoestruturas promove uma maior superfície de contato na interface eletrodo/solução, resultando em uma maior eficiência fotocatalítica. Além disso, a morfologia é responsável por modificar as propriedades ópticas e elétricas, refletidas por uma alteração na E_{gap} , transporte dos portadores de cargas e eficiência foto(eleto)catalítica (Hou *et al.*, 2021; Syrek *et al.*, 2025).

5.4.4 Filme Bicamada de CuO/WO₃ (CuO/WO)

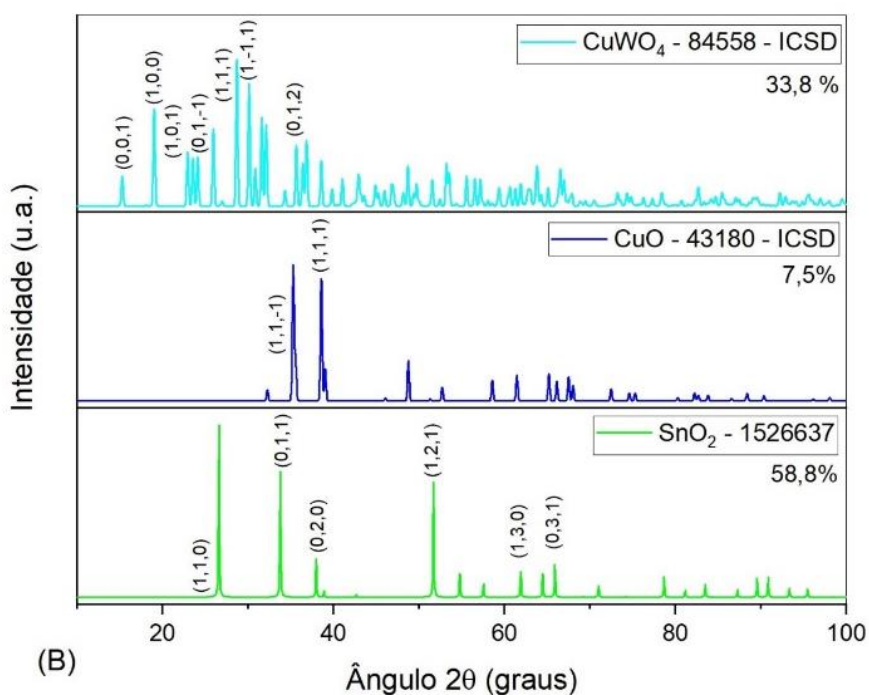
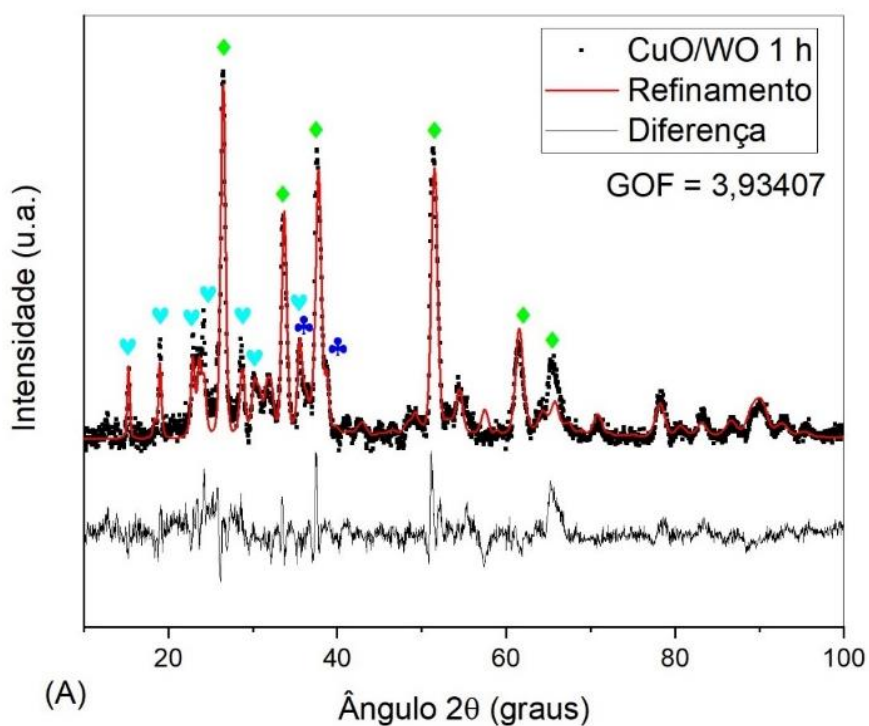
Na amostra com duas camadas, sendo a primeira de óxido de cobre e a segunda de óxido de tungstênio, o refinamento indicou a presença de CuO em pouca quantidade relativa, além de uma outra substância, identificada como sendo tungstato de cobre (CuWO₄), sem a presença de WO₃. Não foi possível verificar a presença dos picos característicos do WO₃ no difratograma em 23,15°; 23,60°; 24,40°; 33,30° e 34,20°, o que sugere uma reação em estado sólido entre o cobre e o WO₃ durante o tratamento térmico, evidenciado pelo aparecimento de uma fase nova, de tungstato de cobre (CuWO₄) (Li *et al.*, 2024).

Equação 6: Reações químicas propostas para justificar a formação do tungstato de cobre (CuWO₄)



A fase de CuWO₄ encontrada no refinamento foi a triclínica, cartão PDF 84558-ICSD, com parâmetros de cela $a = 4,72551 \text{ \AA}$, $b = 4,85328 \text{ \AA}$; $c = 5,86637 \text{ \AA}$; $\alpha = 88,35581^\circ$, $\beta = 82,74678^\circ$, $\gamma = 87,49888^\circ$. O difratograma medido do material CuO/WO 1 h está apresentado na Figura 27.

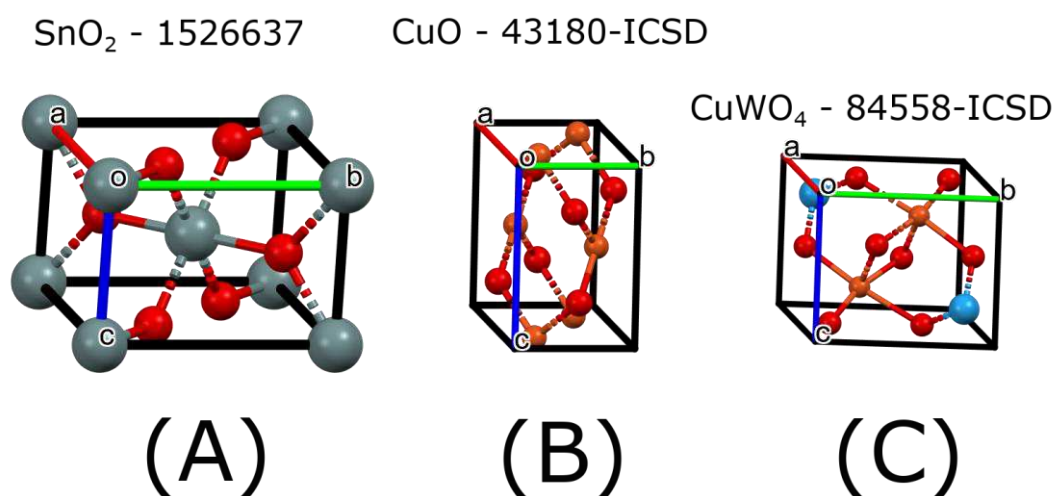
Figura 27 – (A) Difratoograma do filme CuO/WO 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.



Fonte: O próprio autor.

As estruturas das celas unitárias de cada um dos componentes estão apresentadas na Figura 28.

Figura 28 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO₂ – Sn: cinza; O: vermelho; (B) CuO – Cu: ocre; O: vermelho; (C) CuWO₄ – Cu: ocre; W: ciano; O: vermelho.



Fonte: O próprio autor.

Este composto, no entanto, possui baixa eficiência fotoeletrocatalítica por apresentar baixo isolamento dos portadores de carga e, conseqüentemente, rápida recombinação dos pares elétron-lacuna.

Apesar de ser um semiconductor tipo n promissor para fotocatalise, devido à sua baixa E_{gap} , entre 2,2 e 2,4 eV e alta estabilidade à fotocorrosão em pH neutro e ácido, estratégias devem ser pensadas para minimizar o processo de recombinação dos portadores de carga fotogerados (controle morfológico, co-catalisadores e heterojunções) a fim de se aumentar a sua eficiência foto(eleto)catalítica. (Raizada *et al.*, 2020).

Por conta deste comportamento, justifica-se a pequena diferença entre as densidades de corrente dos filmes WO 1 h e CuO/WO 1 h, sendo ambas em torno de 0,1 mA.cm⁻¹ no potencial + 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.). No entanto, no potencial 0,0 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), a densidade de corrente obtida foi de - 0,15 mA.cm⁻², consideravelmente menor que o filme CuO 1 h (- 0,5 mA.cm⁻²) (Figuras 9 A e B).

Na revisão de Siavash Moakhar *et al.*, (2021), foi reportada uma heterojunção CuO/CuWO₄ obtida por eletrodeposição seguida de tratamento térmico, na qual foi obtida uma densidade de fotocorrente de - 2,8 mA.cm⁻² a 0 V vs. ERH. Próximo ao potencial + 0,5 V vs. ERH, em torno de 0,0 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), a densidade encontrada foi de - 0,5 mA.cm⁻² (Jamali; Moshaii, 2017; Siavash Moakhar *et al.*, 2021). Portanto, pode-se inferir que a heterojunção binária CuO/WO 1 h tem potencial para

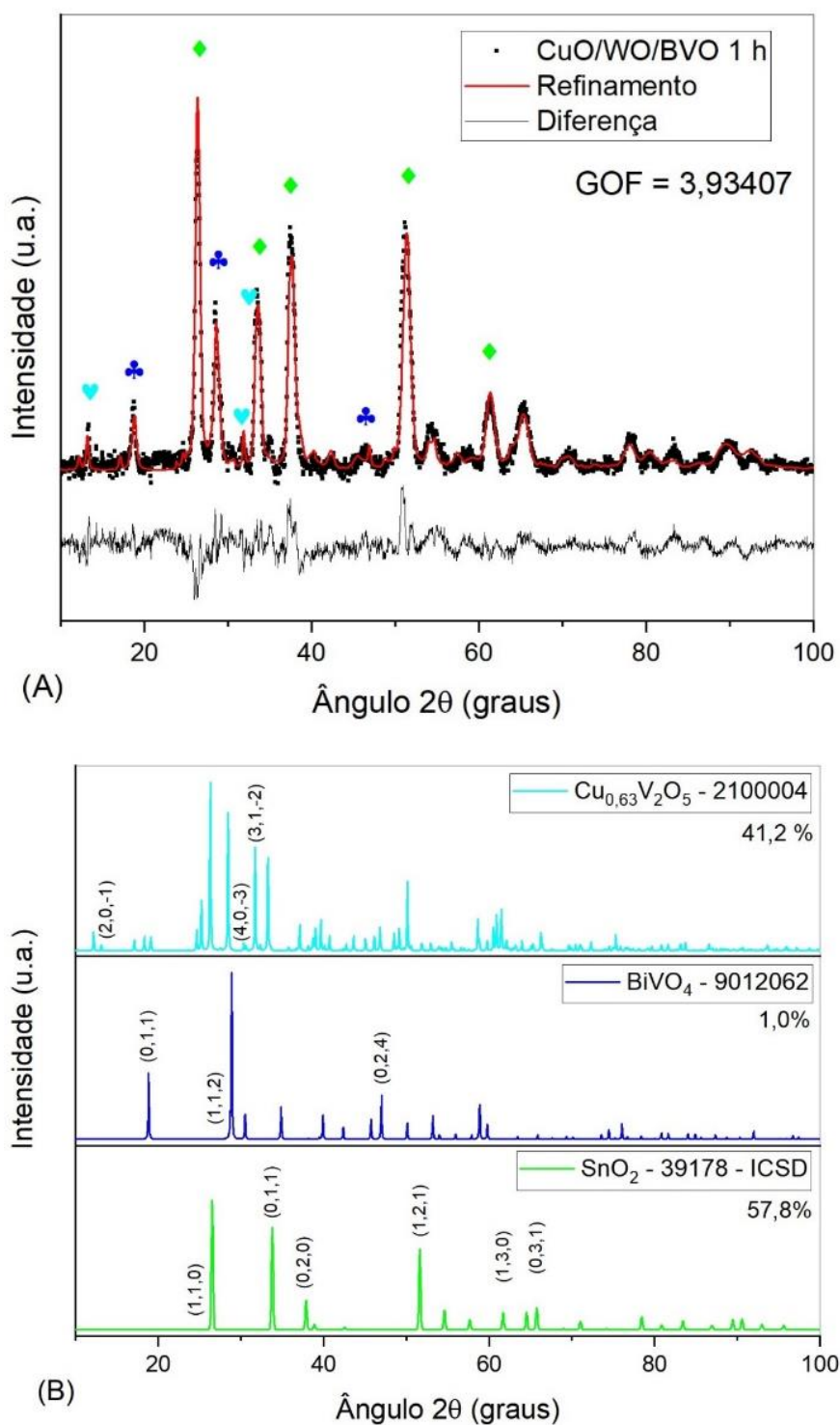
ser utilizada como fotoanodo ou fotocátodo preferencialmente, por conta das propriedades discutidas anteriormente.

5.4.5 Filme Tricamada de CuO/WO₃/BiVO₄ (CuO/WO/BVO)

A amostra CuO/WO/BVO 1 h, apesar de possuir três óxidos metálicos distintos em sua composição, o refinamento só foi capaz de resolver o vanadato de bismuto do substrato. Não foi possível verificar a presença dos picos característicos do CuO ou do WO₃ no difratograma, o que sugere um grau de amorfização desses óxidos metálicos ou reações paralelas, evidenciado pela presença de uma fase de vanadato de cobre (Cu_{0,63}V₂O₅) monoclinica, cartão PDF 2100004 e parâmetros de cela $a = 14,99939 \text{ \AA}$; $b = 3,65235 \text{ \AA}$; $c = 10,04275 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 105,3406^\circ$; $\gamma = 90^\circ$.

A fase de BiVO₄ encontrada no refinamento foi a tetragonal, cartão PDF 9012062, com parâmetros de cela $a = b = 5,11456 \text{ \AA}$; $c = 12,14214$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, apesar de as condições de tratamento utilizadas neste trabalho (485 °C, 1 h) serem suficientes para permitir a formação da fase monoclinica (Sitaaraman *et al.*, 2019; Tokunaga; Kato; Kudo, 2001). Uma sugestão para o ocorrido é a dissolução das camadas de WO₃ e Cu durante o processo de *casting*, por conta do pH baixo das soluções de Bi e V em ácido nítrico. Devido à dissolução dessas camadas, foi favorecida a formação do vanadato de cobre e da fase tetragonal do BiVO₄ no filme CuO/WO/BVO 1 h. O difratograma medido da amostra está apresentado na Figura 29.

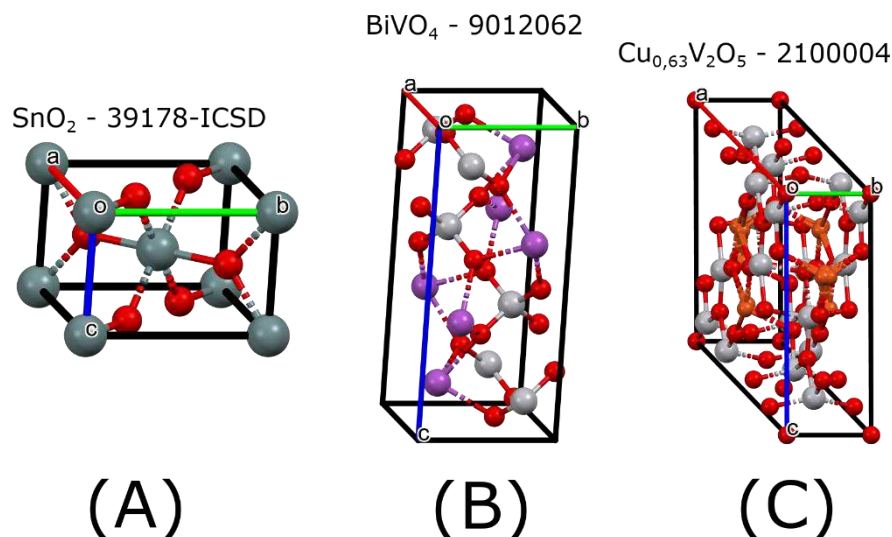
Figura 29 – (A) Difratograma do filme CuO/WO/BVO 1 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.



Fonte: O próprio autor.

As estruturas das celas unitárias de cada um dos componentes estão apresentadas na Figura 30.

Figura 30 – Estruturas da célula unitária do (A) SnO_2 – Sn: cinza; O: vermelho; (B) BiVO_4 – Bi: roxo; V: cinza claro; O: vermelho; (C) $\text{Cu}_{0,63}\text{V}_2\text{O}_5$ – Cu: ocre; V: cinza claro; O: vermelho.

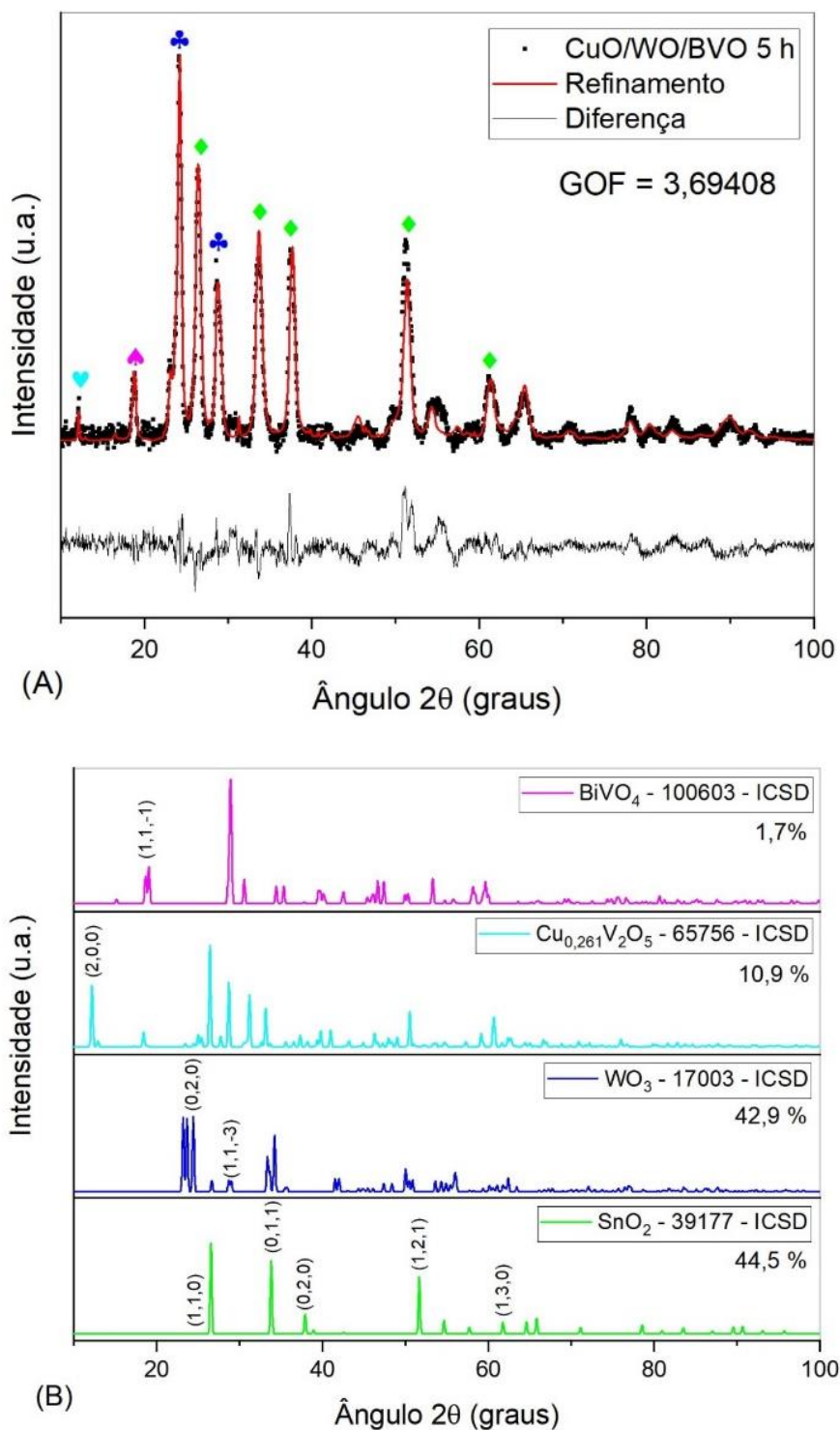


Fonte: O próprio autor.

Entretanto, no filme $\text{CuO}/\text{WO}/\text{BVO}$ 5 h, que foi tratado por 5 horas, foram detectadas as fases monoclinicas dos vanadatos de bismuto e de cobre, além da fase monoclinica do WO_3 . A fase monoclinica do BiVO_4 detectada possui o cartão PDF 100603 – ICSD e parâmetros de cela $a = 7,28617 \text{ \AA}$; $b = 11,78699 \text{ \AA}$; $c = 5,15674 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 134,4727^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. O vanadato de cobre ($\text{Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$) detectado possui parâmetros de cela $a = 15,25519 \text{ \AA}$; $b = 3,58289 \text{ \AA}$; $c = 10,0705 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106,8896^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, de acordo com o cartão PDF 65756 – ICSD. Por fim, os parâmetros de cela encontrados para o WO_3 , de cartão PDF 17003 – ICSD são $a = 7,5179 \text{ \AA}$; $b = 7,35306 \text{ \AA}$; $c = 10,73768 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 134,1586^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

De maneira semelhante ao acontecido com o filme BVO 5 h, o tratamento mais longo priorizou a formação da fase monoclinica do BiVO_4 , além de permitir que os materiais presentes nesta amostra ($\text{CuO}/\text{WO}/\text{BVO}$ 5 h) se reorganizassem em uma estrutura cristalina mais bem definida, sendo possível resolver suas estruturas por meio do refinamento de Rietveld (Tokunaga; Kato; Kudo, 2001). O difratograma medido está apresentado a seguir na Figura 31.

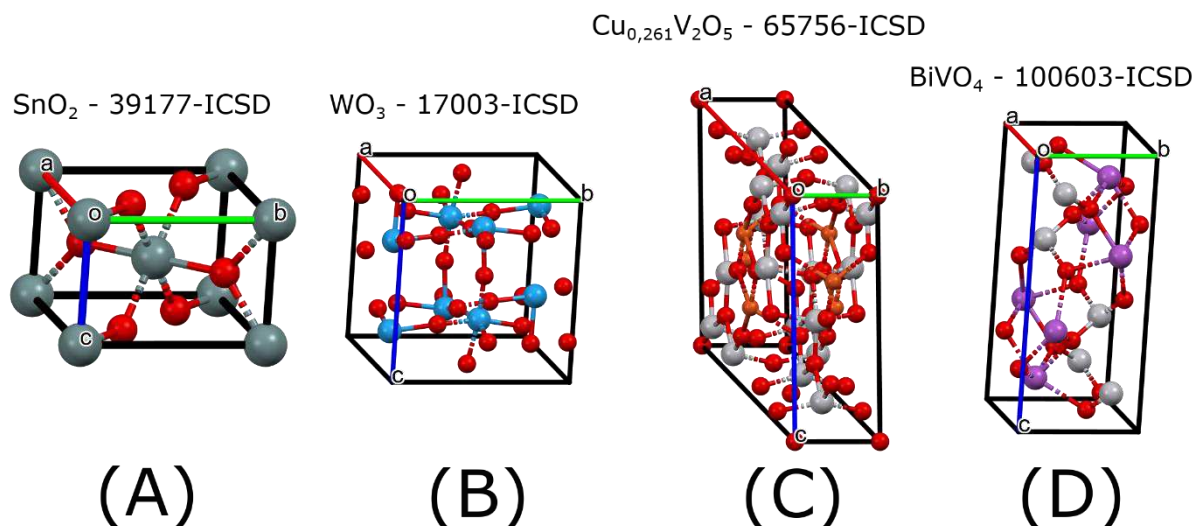
Figura 31 – (A) Difratograma do filme CuO/WO/BVO 5 h sobre substrato de FTO. (B) Fases quantificadas por refinamento de Rietveld.



Fonte: O próprio autor.

As estruturas das celas unitárias de cada um dos componentes estão apresentadas na Figura 32.

Figura 32 – Estruturas da cela unitária do (A) SnO_2 – Sn: cinza; O: vermelho; (B) WO_3 – W: ciano; O: vermelho; (C) $\text{Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$ – Cu: ocre; O: vermelho; (D) BiVO_4 – Bi: roxo; V: cinza claro; O: vermelho.



Fonte: O próprio autor.

Uma característica observada em todos os filmes é a variação percentual relativa da quantidade de SnO_2 , proveniente do substrato. A quantidade percentual de SnO_2 de cada filme está apresentada na Tabela 4

Tabela 4 – Variação percentual de SnO_2 obtida por refinamento de Rietveld

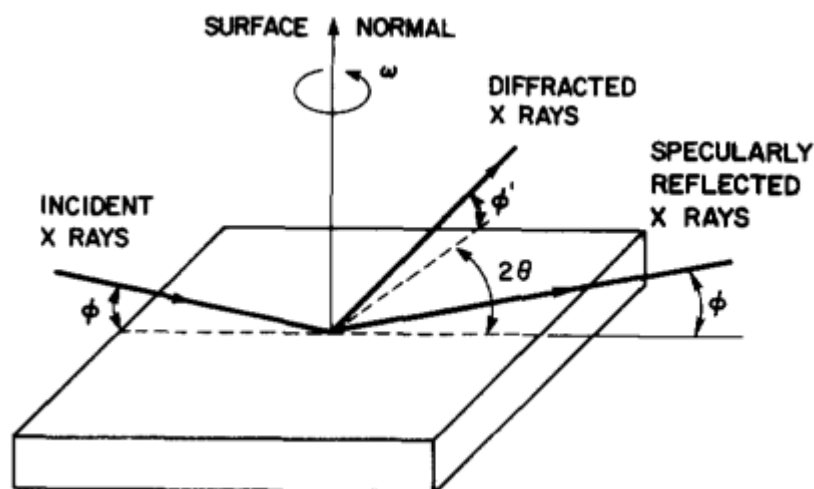
Filme	Código	Quantidade de SnO_2 (%)
1	BVO – t 1 h	85,9
2	BVO – m 1 h	48,4
3	BVO – 5 h	23,1
4	CuO 1 h	58,8
5	WO 1 h	75,9
6	CuO/WO 1 h	58,8
7	CuO/WO/BVO 1 h	57,8
8	CuO/WO/BVO 5 h	44,5

Fonte: o próprio autor

Considerando que a quantidade de SnO_2 é sempre fixa em todos os substratos, tendo variações de espessura não significativas, pode-se inferir que os filmes possuem espessuras variadas. Filmes mais espessos recobrando o SnO_2 provocarão uma maior atenuação nos raios-X, influenciando na intensidade relativa dos picos do substrato. Paralelamente, um filme mais fino atenuará menos a radiação difratada no

FTO, resultando em uma intensidade relativa maior dos picos de difração, portanto, uma quantidade maior será detectada (Sitaaraman *et al.*, 2019). Entretanto, a análise quantitativa por Rietveld não é a mais adequada para filmes finos em multicamada, por conta da atenuação provocada, como mostra o esquema a seguir (Figura 33).

Figura 33 – Esquema mostrando a atenuação de raios-X por reflexão total.



Fonte: (Segmüller; Noyan; Speriosu, 1989).

A partir dos dados coletados por DRX, foi calculado o tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer, que relaciona o tamanho de cristalito com a largura à meia-altura do pico no ângulo de difração de Bragg, o comprimento de onda da radiação incidente e o cosseno do ângulo de difração, como apresentado na equação a seguir.

Equação 5: Equação de Scherrer

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

Onde D é o tamanho médio de cristalito (em nanômetros), k é um fator de forma adimensional, tipicamente considerado com valor de 0,9; β é a largura à meia-altura do pico mais intenso de difração e θ o ângulo de difração de Bragg (Langford; Wilson, 1978). Os parâmetros calculados estão dispostos no Quadro 2 a seguir.

Quadro 2 – Volume de cela e tamanho de cristalito obtidos por meio do refinamento de Rietveld dos fotoanodos.

Filme	Código	Fórmula	V _{cela} (Å ³)	D (nm)
1	BVO – t 1 h	BiVO ₄	313,5711	12,72
2	BVO – m 1 h	BiVO ₄	310,2304	16,42
		V ₂ O ₅	185,673	18,26
		V ₂ O ₅	160,6203	40,39
3	BVO – 5 h	BiVO ₄	309,0733	17,02
		V ₂ O ₅	182,1486	15,19
4	CuO 1 h	CuO	81,65423	10,62
5	WO 1 h	WO ₃	204,833	19,20
6	CuO/WO 1 h	CuWO ₄	133,3005	15,07
		CuO	80,78923	17,97
7	CuO/WO/BVO 1 h	BiVO ₄	317,996	11,45
		Cu _{0,63} V ₂ O ₅	530,5692	29,16
8	CuO/WO/BVO 5 h	WO ₃	425,8382	17,17
		Cu _{0,261} V ₂ O ₅	526,6884	48,83
		BiVO ₄	316,0262	17,51

Fonte: o próprio autor

O tamanho de cristalito tem influência direta nas propriedades elétricas e ópticas dos materiais. Menores tamanhos de cristalito refletem em um aumento nas fronteiras de grão, resultando no acúmulo de portadores de carga livres nas fronteiras de grão, conseqüentemente, maior resistividade elétrica. Adicionalmente, quando o tamanho de cristalito é menor que um valor limite, denominado raio excitônico de Bohr, entre 6,6 e 28,7 nm, ocorre um desvio para o azul na energia de *gap* do material. Este efeito é denominado confinamento quântico do material (Babu *et al.*, 2020).

O tamanho de cristalito também influencia diretamente nas propriedades foto(eleto)catalíticas de um material. Cristalitos maiores permitem uma maior absorção da energia luminosa, além de facilitar o transporte dos portadores de carga fotogerados (elétrons e lacunas) para a superfície da partícula, sendo prontamente utilizados em reações redox. Um melhor transporte dos portadores de carga também provoca a diminuição das recombinações dos pares elétron-lacuna para seus estados originais (Jerigova *et al.*, 2023; Nandiyanto; Zaen; Oktiani, 2020).

Comparando o tamanho médio de cristalito dos filmes BVO – t 1 h e BVO 5 h, foi observado um aumento de 12,72 para 17,02 nm. O maior tamanho de cristalito encontrado para o BiVO₄ foi no filme tricamada CuO/WO/BVO 5 h, indicando que um maior tempo de tratamento promoveu a formação de cristalitos maiores. Foi verificado que a fase cristalina influencia no tamanho de cristalito, evidenciado pelos filmes BVO

– t 1 h e BVO – m 1 h, que possuem tamanhos de cristalito de 12,72 e 16,42 nm respectivamente. O filme tricamada CuO/WO/BVO 1 h também apresentou tamanho de cristalito para o BiVO₄ (11,45 nm) semelhante ao BVO – t 1 h (12,72 nm), confirmando a tendência observada de a fase tetragonal formar cristalitos menores que a monoclinica.

Comparando os tamanhos de cristalito do WO₃ nos filmes WO 1 h e CuO/WO/BVO 5 h, foi observado uma diminuição no tamanho, de 19,20 para 17,17 nm respectivamente, com o aumento do tempo de tratamento térmico. A maior discrepância foi entre os filmes CuO 1 h e CuO/WO 1 h, cujos tamanhos de cristalito encontrados foram de 10,62 e 17,97 nm para um mesmo tempo de tratamento. Como nas amostras heteroestruturadas foram encontrados compostos e fases diversos, não é possível comparar os tamanhos de cristalitos, por serem substâncias diferentes.

Considerando os efeitos do tratamento térmico para aumentar a cristalinidade dos filmes, pode-se inferir que o tratamento por 5 horas foi benéfico para melhorar as propriedades foto(eleto)catalíticas do eletrodo ternário CuO/WO/BVO 5 h, por conta do aumento do tamanho médio de cristalitos do BiVO₄.

5.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Em função de não ter sido detectado por DRX a presença direta do tungstênio no filme CuO/WO/BVO 1 h, foram realizadas medidas de fluorescência de raios-X (XRF) dos filmes caracterizados por difração. Em todos os filmes foram detectados sinais de fluorescência de raios-X correspondente a elementos provenientes do vidro e/ou substrato, que não serão discutidos neste trabalho, como por exemplo, o par de linhas espectrais L α e L β do estanho, atribuídas ao FTO.

Nos filmes isolados de CuO, WO₃ e BiVO₄ foram detectadas as linhas características de cada elemento, sendo o par K α e K β do cobre, L α e L β do tungstênio e M α , L α e L β do bismuto. As energias das transições estão apresentadas na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 – Linhas espectrais dos elementos analisados por XRF

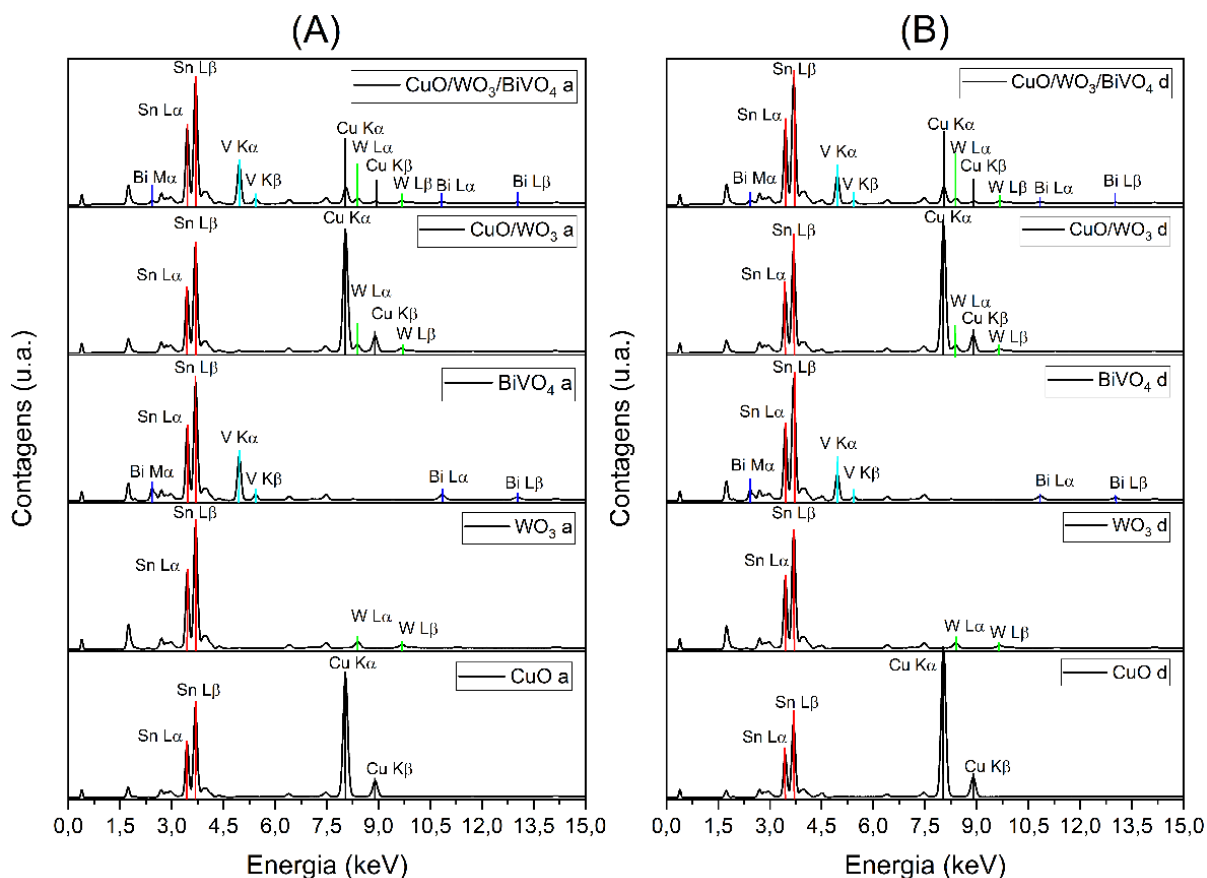
Elemento	Símbolo químico	Transição	Energia (keV)
Vanádio	V	K α	4,947
		K β	5,428
Cobre	Cu	K α	8,040
		K β	8,900
Tungstênio	W	L α	8,414
		L β	9,676
		M α	2,424
Bismuto	Bi	L α	4,947
		L β	5,428

Fonte: o próprio autor

Nos filmes multicamadas (CW e CWBVO) foi possível determinar qualitativamente a presença de todos os elementos presentes nos filmes por comparação com os espectros dos filmes monocamada. Na Figura 34 é mostrado o comparativo dos espectros dos filmes antes e depois das caracterizações fotoeletroquímicas. Tais medidas foram realizadas para reafirmar a estabilidade química dos filmes, que porventura poderiam sofrer algum desgaste ou corrosão durante as medidas fotoeletroquímicas.

Comparando os espectros antes e depois das caracterizações eletroquímicas, pode-se perceber que não há uma variação significativa nas intensidades relativas de cada elemento, principalmente ao se comparar os filmes multicamadas (CuO/WO 1 h e CuO/WO/BVO 1 h). Portanto, pode-se inferir que não há desprendimento ou dissolução significativa dos filmes durante as medidas fotoeletroquímicas, indicando alta estabilidade química e mecânica dos filmes.

Figura 34 – Sinais de fluorescência de raios-X encontrados nos filmes de BiVO_4 , CuO , WO_3 , CuO/WO_3 e $\text{CuO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ sobre FTO (A) antes e (B) depois da caracterização eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

5.6 PROPOSTA DE MECANISMO FOTOELECTROCATALÍTICO

Para interpretar as possíveis transições dos portadores de carga fotogerados entre os semicondutores, a construção de um esquema de bandas é importante. Para isso, é necessário determinar a posição (em potencial) da banda de valência e de condução para cada material constituinte da heterojunção.

Para se determinar o potencial de banda plana (E_{fb}) dos fotoeletrodos, que é basicamente o nível de Fermi de um semicondutor na condição de equilíbrio com o eletrólito, podem-se aplicar diversas técnicas, como análise de Mott-Schottky, Gärtner-Butler, iluminação intermitente, dentre outras. Dentre as técnicas citadas, destaca-se a iluminação intermitente por sua alta precisão e facilidade na obtenção dos dados. A precisão dos dados obtidos por iluminação intermitente deve-se ao não

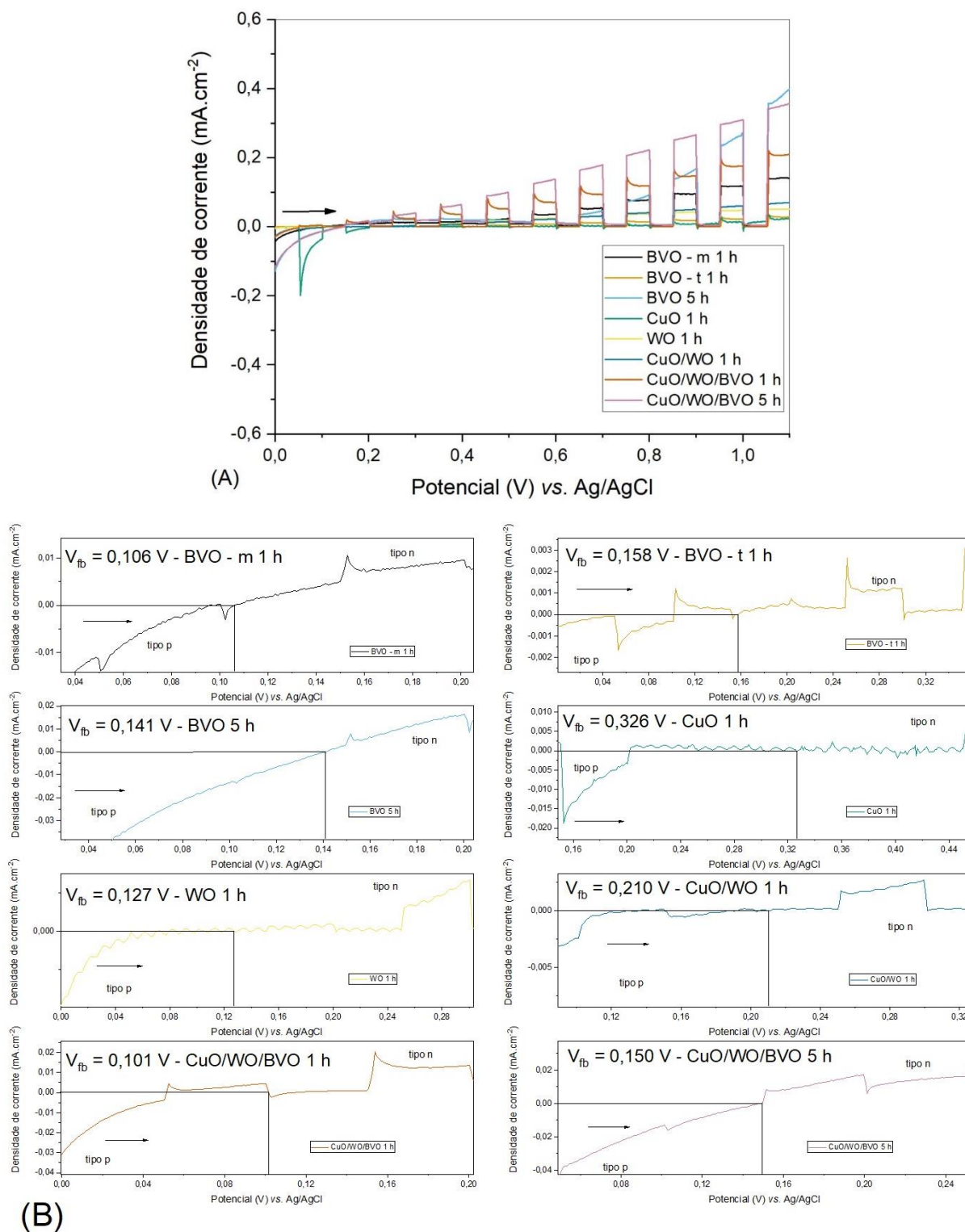
comprometimento das medidas por processos faradaicos substanciais, diferentemente da análise de Mott-Schottky (Hankin *et al.*, 2019; Niveditha *et al.*, 2018; Santos; Mascaro, 2024).

O método da iluminação intermitente se vale do comportamento nas condições transientes obtidas em uma varredura potenciodinâmica, na qual a intensidade luminosa é variável. Para isto, utiliza-se uma velocidade baixa de varredura, tipicamente entre 1 e 10 mV.s⁻¹, durante a qual uma fonte de luz é acesa/apagada periodicamente. No escuro, ocorre um fluxo quase-estático de corrente, com o aparecimento de um pico transiente ao iluminar o sistema. Durante a fase iluminada, ocorre o decaimento da corrente até a condição quase-estática. Ao desligar a luz, ocorre o comportamento inverso, com o aparecimento do pico transiente e decaimento para a corrente quase-estática no escuro (Hankin *et al.*, 2019).

Estes picos transientes estão relacionados com o carregamento da interface eletrodo/solução. Em condições anódicas, um pico positivo de fotocorrente é verificado. O inverso ocorre em condições catódicas, ou seja, um pico de fotocorrente negativa é observado. O potencial de banda plana será no ponto onde ocorrer a inversão entre as correntes catódica e anódica, causada pela mudança na direção do dobramento entre as fronteiras de banda. Graficamente, extrapola-se o ponto onde a corrente de pico transiente é igual a zero. Neste ponto, o potencial lido será correspondente ao potencial de transição entre as condutividades tipo p e n (Hankin *et al.*, 2019; Santos; Mascaro, 2024).

As varreduras com luz intermitente indicaram a transição entre a condução tipo p e tipo n nos fotoeletrodos, sendo este ponto de transição determinado como o potencial de banda plana (E_{fb}). Em semicondutores tipo p, como o CuO, considera-se o E_{fb} como sendo muito próximo do topo da banda de valência e em semicondutores tipo n, considera-se o inverso, ou seja, que o E_{fb} esteja muito próximo do fundo da banda de condução (Niveditha *et al.*, 2018; Santos; Mascaro, 2024). As varreduras com luz intermitente, assim como a região de transição estão apresentados na Figura 35 a seguir.

Figura 35 – (A) Varreduras de potencial a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dos fotoeletrodos BVO, CuO, WO CuO/WO e CuO/WO/BVO tratados a 485°C por 1 h e por 5 h, de 0 a 1,1 V com luz intermitente a cada 10 segundos. (B) Regiões de transição entre a condutividade tipo p e tipo n, representado pelo potencial de banda plana (E_{fb}).



Fonte: O próprio autor.

Na Figura 35 (A) temos as varreduras em toda a janela de potencial (0,0 – 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)), onde pode-se observar o comportamento de cada um dos filmes com o aumento do potencial. Nos fotoeletrodos construídos com semicondutores tipo n, como o BiVO₄ e o WO₃, pode-se perceber no início da varredura que não há uma corrente de pico transiente significativa em potenciais abaixo de 0,4 V para os filmes BVO – t 1 h, BVO – m 1 h, BVO 5 h e WO 1 h, indicando possuírem um potencial de BC mais positivo que 0 V vs. ERH, portanto, insuficientes para a redução da água (Sitaaraman *et al.*, 2019).

Por outro lado, no filme CuO – 1 h, que possui comportamento tipo p, verificou-se a presença de picos transientes na porção catódica da varredura, até o potencial de 0,2 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), permanecendo próximo de zero em potenciais mais elevados. Este comportamento indica que o potencial da BV do CuO é mais negativo que 0,0 V vs. ERH, suficiente para promover a redução da água (Zou *et al.*, 2024).

Os filmes heteroestruturados (CuO/WO 1 h, CuO/WO/BVO 1 h e CuO/WO/BVO 5 h) apresentaram comportamento similar aos filmes de BiVO₄ e WO₃ isolados, por possuírem um semicondutor tipo n na interface eletrodo/solução, resultando na ausência de picos transientes significativos na região catódica. Entretanto, foi verificada uma corrente catódica na faixa de 0,0 a 0,2 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.), influenciada pelo transporte de portadores de carga pela camada de CuO em ambos os filmes heteroestruturados (Lam *et al.*, 2023; Sitaaraman *et al.*, 2019).

Na Figura 35 (B) é mostrada a região de transição entre as correntes catódica e anódica para cada um dos filmes. Pode-se observar que para os filmes monoclinicos de BiVO₄ (BVO – m 1 h e BVO 5 h), os potenciais de banda plana possuem valores aproximadamente iguais. Já o filme BVO – t 1 h, verificou-se possuir um valor de E_{fb} mais elevado que os outros dois. Verificou-se que o E_{fb} do filme WO 1 h é próximo dos filmes de BiVO₄ monoclinicos e que o valor de E_{fb} do CuO é significativamente mais elevado que os encontrados para os filmes de BiVO₄ e WO₃.

Os valores de E_{fb} obtidos para os filmes estão dispostos a seguir na Tabela 6

Tabela 6 – Valores de E_{fb} encontrados por voltametria linear com luz intermitente.

Filme	E_{fb} (V vs. Ag/AgCl (KCl sat.))
BVO – t 1 h	0,158
BVO – m 1 h	0,106
BVO – 5 h	0,141
CuO 1 h	0,326
WO 1 h	0,127
CuO/WO 1 h	0,210
CuO/WO/BVO 1 h	0,101
CuO/WO/BVO 5 h	0,150

Fonte: o próprio autor

Como mostrado na Tabela 6, há uma diferença entre os valores de E_{fb} do BiVO_4 tetragonal e monoclinico, sendo de 0,158 V para o primeiro, maior que o monoclinico (0,106 V). O filme de WO_3 apresentou um E_{fb} próximo (0,127 V) ao BiVO_4 monoclinico, indicando que possuem fronteiras de banda próximas entre si (Santos; Mascaro, 2024). O E_{fb} encontrado para o filme de CuO (0,326 V) é um valor intermediário, considerando que foram encontrados valores de E_{fb} tão baixos quanto 0,05 V (vs. Ag/AgCl (NaCl sat.)), assim como valores mais elevados (0,64 V vs. Ag/AgCl (não especificado)) (Niveditha; Fatima; Sindhu, 2016; Tomita *et al.*, 2019).

O valor de E_{fb} da heterojunção binária CuO/WO 1 h (0,210 V) obtido é intermediário em relação aos valores dos materiais isolados (WO 1 h – 0,127 V e CuO 1 h – 0,326 V). Esse deslocamento para valores mais positivos de E_{fb} indica um levantamento do nível de Fermi na heterojunção, resultando em um valor de E_{fb} mais elevado (Xie *et al.*, 2019).

Para as heterojunções ternárias CuO/WO/BVO 1 h e CuO/WO/BVO 5 h, os valores de E_{fb} encontrados (0,101 V e 0,150 V respectivamente) foram muito próximos dos valores obtidos para os filmes isolados de BiVO_4 tratados por 1 h (BVO – m 1 h – 0,106 V e BVO – t 1 h – 0,158 V). Considerando que o E_{fb} é medido na interface eletrodo/solução, pode-se supor que a maior espessura da camada de BiVO_4 diminuiu a influência das camadas abaixo, resultando em um E_{fb} mais próximo do BiVO_4 isoladamente, ao invés do deslocamento para potenciais mais elevados, como no filme CuO/WO 1 h (Jeong; Ryu; Bae, 2021; Xie *et al.*, 2019).

A partir dos dados de E_{fb} e E_{gap} obtidos experimentalmente foram calculados os potenciais de fronteira, ou seja, os potenciais da banda de valência e de condução frente à escala de potencial vs. ERH. Para isto, o potencial de banda plana (vs. Ag/AgCl (KCl sat.)) foi convertido para o eletrodo reversível de hidrogênio utilizando a

equação de Nernst:

Equação 6: Equação de Nernst adaptada para os eletrodos de Ag/AgCl (KCl sat.) e ERH.

$$E(vs.ERH) = E(vs.Ag/AgCl) + 0,197 V + 0,0591 V.pH$$

Sendo + 0,197 V o potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl (KCl sat.). O pH medido do eletrólito, no caso, Na₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ foi de 5,6 (Reis *et al.*, 2020; Song *et al.*, 2024). Considerando a natureza dos semicondutores estudados, como já abordado, o E_{fb} estará próximo do topo da BV se for um semicondutor tipo p e próximo ao fundo da BC se for do tipo n (Niveditha *et al.*, 2018; Santos; Mascaro, 2024). Portanto, as posições das fronteiras da BV e BC podem ser obtidas diretamente pela equação (Samarasinghe; Muthukumaran; Baskaran, 2025):

Equação 7: Equação relacionando as fronteiras de banda de um semicondutor com sua banda proibida.

$$E_{BC} = E_{BV} - E_{gap}$$

Os potenciais de banda plana, energia de *gap* e os potenciais de borda estão apresentados na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7 – Valores de E_{fb} , E_{gap} , E_{BV} e E_{BC} dos filmes de BiVO₄, CuO e WO₃.

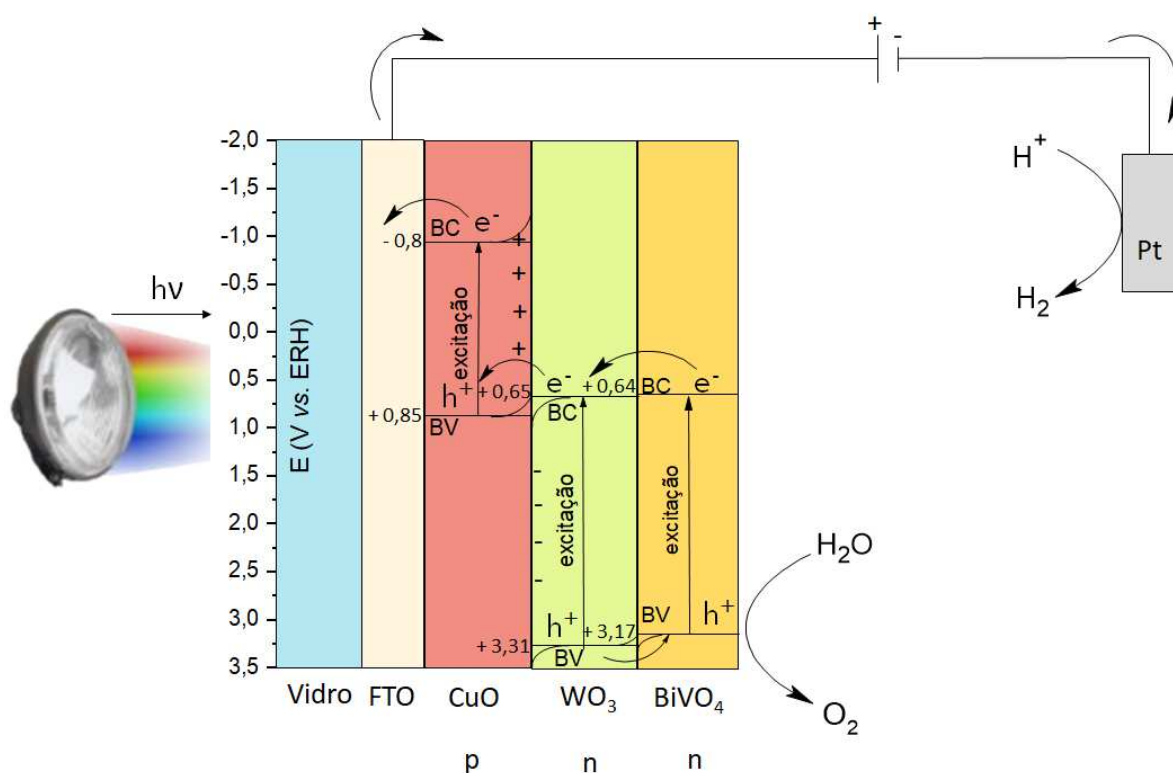
Filme	E_{fb} (V vs. Ag/AgCl (KCl sat.))	E_{fb} (V vs. ERH)	E_{gap}	E_{BV}	E_{BC}
BVO – t 1 h	0,158	+ 0,69	2,46	+ 3,15	+ 0,69
BVO – m 1 h	0,106	+ 0,64	2,54	+ 3,17	+ 0,64
BVO – 5 h	0,141	+ 0,67	2,48	+ 3,15	+ 0,67
CuO 1 h	0,326	+ 0,85	1,65	+ 0,85	- 0,80
WO 1 h	0,127	+ 0,65	2,66	+ 3,31	+ 0,65

Fonte: o próprio autor

Considerando os valores dos potenciais de BV e BC, foi proposto o esquema representado na Figura 36 para descrever o processo de *water splitting* no fotoanodo. Ao ser irradiado, as três camadas são excitadas pela luz visível, gerando os pares

elétron-lacuna. A diferença de potencial promovida pela fonte externa (potenciostato) induz a migração das lacunas para a interface eletrodo/solução e dos elétrons para o contra-eletrodo de platina. Sendo assim, ocorrerá a oxidação mais efetiva e intensa da água, promovendo a geração de O_2 na superfície do material heteroestruturado, enquanto a geração de H_2 (redução de H^+) ocorrerá no contra-eletrodo.

Figura 36 – Proposta do mecanismo de geração de elétrons e lacunas no eletrodo heteroestruturado $CuO/WO_3/BiVO_4$ visando a oxidação da água.



Fonte: O próprio autor.

Em determinadas situações é desejável que ocorra a recombinação dos elétrons e lacunas foto gerados, como na heterojunção tipo esquema-Z, na qual os elétrons excitados na BC de um semiconductor (WO_3) se recombinarão com as lacunas na BV do semiconductor vizinho (CuO), desde que possuam potenciais próximos entre si.

O acúmulo de elétrons na BC do CuO e de lacunas na BV do WO_3 após fotoexcitação, juntamente com as posições de suas bandas de condução e valência, favorecem transições dos portadores de cargas de acordo com o esquema-Z, aumentando a eficiência de separação de cargas, e consequentemente a eficiência

fotoeletrocatalítica (Poursalehi; Yourdkhani, 2025; Samarasinghe; Muthukumaran; Baskaran, 2025).

Na interface entre o WO_3 e o BiVO_4 , por outro lado, as posições relativas entre as BV e as BC favorecerão o mecanismo da heterojunção tipo II, em que as lacunas migrarão para o BiVO_4 , favorecendo a oxidação da água, enquanto que os elétrons migrarão no sentido oposto, para o WO_3 (Samarasinghe; Muthukumaran; Baskaran, 2025). Lembrando que, todo este processo está ocorrendo também sob influência de um campo elétrico externo, imposto para favorecer ainda mais o processo de *water splitting*, reação química termodinamicamente desfavorável.

6 CONCLUSÃO

O uso de heterojunções entre semicondutores se mostrou promissor para aplicação de *water splitting* por meio da fotoeletrocatalise. Dentre todos os filmes estudados neste trabalho, as melhores respostas fotocatalíticas encontradas corresponderam aos filmes multiestruturados CuO/WO/BVO 1 h, CuO/WO/BVO 5 h contendo três óxidos metálicos em sua composição, e aos filmes BVO – m 1 h e BVO 5 h, de fase cristalográfica monoclinica.

Os filmes estudados possuem morfologias distintas. Por conta das técnicas empregadas, houve uma tendência de formar aglomerados de nanopartículas na superfície. A difração de raios-X dos filmes indicou a presença de filmes cristalinos, embora no filme CuO/WO/BVO 1 h apenas o BiVO₄ e uma fase de vanadato de cobre tenham sido detectados. As medidas de fluorescência indicaram a presença de cobre e tungstênio, além de bismuto e vanádio no filme heteroestruturado CuO/WO/BVO 1 h, sugerindo que o WO₃ esteja amorfo neste filme. O filme bicamada CuO/WO 1 h, por outro lado indicou a presença de um novo composto CuWO₄, resultado de uma reação em estado sólido entre o CuO e o WO₃.

As medidas eletroquímicas mostraram uma boa resposta fotocatalítica dos filmes heteroestruturados, comparados aos filmes isoladamente, indicando uma maior geração de pares elétron-lacuna e uma maior eficiência na separação, minimizando o processo de recombinação. As medidas voltamétricas indicaram a necessidade de se iniciar as varreduras de potencial em 0,2 V para evitar a redução do cobre nos filmes heteroestruturados, que podem resultar na degradação da estrutura.

Este trabalho contribuiu para demonstrar o potencial da heterojunção tripla CuO/WO₃/BiVO₄ para uso em *water splitting*, uma vez que apresentou resultados de fotocorrente comparáveis aos filmes de BiVO₄ monoclinicos (BVO – m 1 h e BVO 5 h). Consequentemente, foi verificada uma maior fotogeração de portadores de carga e uma maior eficiência de separação, disponibilizando os elétrons e lacunas para as reações de oxidação/redução na superfície.

A proposta do mecanismo fotoeletrocatalítico indicou que a heterojunção tripla CuO/WO₃/BiVO₄ é uma combinação entre a heterojunção tipo Esquema-Z e Tipo II, por conta do movimento dos elétrons e lacunas através dos semicondutores, resultando em uma separação mais efetiva dos portadores de carga.

REFERÊNCIAS

ABDELKAREEM, Mohammad Ali *et al.* Hydrogen from waste metals: Recent progress, production techniques, purification, challenges, and applications. **Sustainable Horizons**, v. 9, n. October 2023, p. 100079, 2024.

ALGBURI, Sameer *et al.* The green hydrogen role in the global energy transformations. **Renewable and Sustainable Energy Transition**, v. 8, n. June, p. 100118, 2025.

ALONZO, Shanna Marie M. *et al.* Hydrothermal synthesis of hierarchical microstructure tungsten oxide/carbon nanocomposite for supercapacitor application. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–12, 2023.

ALOTAIBI, Abdullah M. *et al.* Surface engineering of CuO-Cu₂O heterojunction thin films for improved photoelectrochemical water splitting. **Renewable Energy**, v. 235, n. September, p. 121326, 2024.

AMBAYE, Abera D. *et al.* Development of engineered Zn-MOF/g-C₃N₄ based photoelectrochemical system for real-time sensors and removal of naproxen in wastewater. **Talanta Open**, v. 10, n. November, p. 100371, 2024.

ANDRADE, Tatiana S. *et al.* W:BiVO₄-WO₃-V₂O₅ heterostructures increase light absorption and charge transport in photoanodes for water splitting. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, p. 2–8, 2022.

ANGGRAINI, Fadhila *et al.* Unveiling the green synthesis of WO₃ nanoparticles by using beetroot (*Beta vulgaris*) extract for photocatalytic oxidation of rhodamine B. **Chemosphere**, v. 370, n. May 2024, p. 143890, 2025.

BABU, M. H. *et al.* p to n-type transition with wide blue shift optical band gap of spray synthesized Cd doped CuO thin films for optoelectronic device applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 19, n. August 2019, p. 100459, 2020.

CHENG, Cixin *et al.* The transition of tetragonal to monoclinic phase in BiVO₄ coupled with peroxymonosulfate for photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride. **Environmental Research**, v. 267, n. September 2024, 2025.

GAIKWAD, Mayur A. *et al.* Emerging Surface, Bulk, and Interface Engineering

Strategies on BiVO₄ for Photoelectrochemical Water Splitting. **Small**, v. 18, n. 10, p. 1–35, 2022.

GAO, Tao; JELLE, Bjørn Petter. Electrochromism of hexagonal sodium tungsten bronze nanorods. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 177, n. 1, p. 3–8, 2018.

GRUBAČ, Zoran; KATIĆ, Jozefina; METIKOŠ-HUKOVIĆ, Mirjana. Energy-Band Structure as Basis for Semiconductor n-Bi₂S₃/n-Bi₂O₃ Photocatalyst Design. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 10, p. H433–H437, 2019.

HANKIN, Anna *et al.* Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 45, p. 26162–26176, 2019.

HOU, Chunyun *et al.* An effective route for growth of WO₃/BiVO₄ heterojunction thin films with enhanced photoelectrochemical performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 104, p. 146–154, 2021.

HUANG, Kelei *et al.* Recent advances on silver-based photocatalysis: Photocorrosion inhibition, visible-light responsivity enhancement, and charges separation acceleration. **Separation and Purification Technology**, v. 283, n. October 2021, p. 120194, 2022.

HUI, Rongqing; O'SULLIVAN, Maurice. Fundamentals of Optical Devices. *In: Fiber Optic Measurement Techniques*. Burlington, MA: Elsevier Academic Press, 2009. p. 1–128.

IIMURA, Reona; HASEGAWA, Takuya; YIN, Shu. Electrochromic Behavior Originating from the W⁶⁺/W⁵⁺Redox in Aurivillius-type Tungsten-Based Layered Perovskites. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 5, p. 2509–2516, 2022.

JAMALI, Soolmaz; MOSHAI, Ahmad. Improving photo-stability and charge transport properties of Cu₂O/CuO for photo-electrochemical water splitting using alternate layers of WO₃ or CuWO₄ produced by the same route. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 269–276, 2017.

JEON, Seung Hwan; BAE, Seongchan; RYU, Hyukhyun. Improved photostability of CuO by using WO₃/CuO and BiVO₄/WO₃/CuO heterojunction photoelectrodes with

various thermal annealing processes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 118, p. 196–204, 2023.

JEONG, Hyunjin; RYU, Hyukhyun; BAE, Jong Seong. Improvement of CuO photostability with the help of a BiVO₄ capping layer by preventing self-reduction of CuO to Cu₂O. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 104, p. 416–426, 2021.

JERIGOVA, Maria *et al.* Green Light Photoelectrocatalysis with Sulfur-Doped Carbon Nitride: Using Triazole-Purpald for Enhanced Benzylamine Oxidation and Oxygen Evolution Reactions. **Advanced Science**, v. 10, n. 13, p. 1–16, 2023.

JIA, Shiyu *et al.* Design and fabrication of double heterojunctions of WO₃/BiVO₄/Cu₂O photoanode for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 461, n. November 2024, 2025.

JUBU, Peverga R. *et al.* Comment about the use of unconventional Tauc plots for bandgap energy determination of semiconductors using UV–Vis spectroscopy. **Results in Optics**, v. 14, n. December 2023, p. 100606, 2024.

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

KOLAEI, Morteza; LEE, Byeong Kyu; MASOUMI, Zohreh. Enhancing the photoelectrochemical activity and stability of plate-like WO₃ photoanode in neutral electrolyte solution using optimum loading of BiVO₄ layer and NiFe–LDH electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 968, n. March, p. 172133, 2023.

KUBENDHIRAN, Subbiramaniyan *et al.* Enhanced photoelectrochemical water oxidation on BiVO₄ by addition of ZnCo-MOFs as effective hole transfer co-catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 1, p. 101–112, 2023.

LAM, Nguyen Hoang *et al.* Improving the photoelectrochemical water splitting performance of CuO photocathodes using a protective CuBi₂O₄ layer. **Scientific**

Reports, v. 13, n. 1, p. 1–12, 2023.

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, n. 2, p. 102–113, 1978.

LI, Jingjing *et al.* Experimental and DFT studies of WO₃–CuO p-n heterojunctions for enhanced photoelectrochemical performance. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 168, n. May, p. 110801, 2022.

LI, Jingjing *et al.* In situ fabrication of WO₃/CuWO₄/CuO heterojunction photoanode for boosted interfacial charge transfer and enhanced photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 61, n. February, p. 967–974, 2024.

MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.

NANDIYANTO, Asep Bayu Dani; ZAEN, Rena; OKTIANI, Rosi. Correlation between crystallite size and photocatalytic performance of micrometer-sized monoclinic WO₃ particles. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 1283–1296, 2020.

NIVEDITHA, C. V. *et al.* Showcasing electrode-electrolyte interfacial potential as a vital parameter in the hydrogen generation by metal oxides electrodes. **Materials Research Express**, v. 5, n. 3, 2018.

NIVEDITHA, C. V.; FATIMA, M. J. Jabeen; SINDHU, S. Comprehensive Interfacial Study of Potentio-Dynamically Synthesized Copper Oxide Thin Films for Photoelectrochemical Applications. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 6, p. H426–H433, 2016.

NUGROHO, David *et al.* Photocatalytic performance with electrochemical effects for ZnO/Graphene Quantum Dots/CdSe nanocomposite toward ciprofloxacin antibiotics and paracetamol degradation under visible light. **Materials Today Chemistry**, v. 42, n. June, p. 102393, 2024.

OSMAN, Ahmed I. *et al.* **Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review.** [S.l.]: Springer International Publishing, 2022. v. 20

PAGNANELLI, Francesca. Shape evolution and effect of organic additives in the electrosynthesis of Cu nanostructures. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 9, p. 2723–2735, 2019.

PAŠTI, Igor A.; GAVRILOV, Nemanja M.; MENTUS, Slavko V. Electrocatalytic behavior of Pt/WO₃ composite layers formed potentiodynamically on tungsten surfaces. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, n. 6, p. 5772–5791, 2017.

PEDRONI, Matteo *et al.* Multilayer WO₃/BiVO₄ Photoanodes for Solar-Driven Water Splitting Prepared by RF-Plasma Sputtering. **Surfaces**, v. 3, n. 1, p. 105–115, 2020.

PENDASHTEH, Afshin; RAHMANIFAR, Mohammad Safi; MOUSAVI, Mir Fazlollah. Morphologically controlled preparation of CuO nanostructures under ultrasound irradiation and their evaluation as pseudocapacitor materials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 643–652, 2014.

PENG, Hao *et al.* Synthesis of Bi₂O₃/g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic CO₂ reduction with a Z-scheme mechanism. **RSC Advances**, v. 9, n. 64, p. 37162–37170, 2019.

POURSALEHI, R.; YOURDKHANI, A. Applied Surface Science Advances Photocatalytic activity mechanism of oxygen vacancy saturated blue WO_{3-x} / exfoliated g-C₃N₄ Z-scheme heteronanostructures. v. 27, n. February, 2025.

RAIZADA, Pankaj *et al.* Performance improvement strategies of CuWO₄ photocatalyst for hydrogen generation and pollutant degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104230, 2020.

RANJAN, Ashish K.; SINGH, Prabhakar. CuO nanoparticles for enhanced photoelectrochemical HER activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 137, n. August 2024, p. 1204–1213, 2025.

REIS, Roberta Y. N. *et al.* Enhanced photoelectrocatalytic performance of ZnO films doped with N₂ by a facile electrochemical method. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, n. September, p. 100675, 2020.

RODRIGUES, Wallonilson V. *et al.* Structural reorganization of CuO/Cu₂ [Fe(Cn)₆] nanocomposite: Characterization and electrocatalytic effect for the hydrogen peroxide reduction. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 92, n. 3, p. 1–16, 2020.

ROSA, Washington S. *et al.* Ternary Oxide CuWO₄/BiVO₄/FeCoOx Films for Photoelectrochemical Water Oxidation: Insights into the Electronic Structure and Interfacial Band Alignment. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 20, p. 22858–22869, 2022.

SALAZAR-MARÍN, D. *et al.* Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review. **Applied Surface Science Advances**, v. 19, n. November 2023, 2024.

SAMARASINGHE, L. Vishoda; MUTHUKUMARAN, Shobha; BASKARAN, Kanagaratnam. Journal of Environmental Chemical Engineering Magnetically recoverable MoS₂ / Fe₂O₃ / graphene oxide ternary Z-scheme heterostructure photocatalyst for wastewater contaminant removal: Mechanism and performance. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 3, p. 116813, 2025.

SANTOS, Hugo Leandro Sousa; MASCARO, Lucia Helena. Enhanced photoelectrochemical water splitting using nanostructured films: p-CuO sensitized with polyhedral n-Cu₂O particles and CuS as photocathode. **Materials Advances**, v. 5, n. 16, p. 6596–6604, 2024.

SEGMÜLLER, Armin; NOYAN, I. C.; SPERIOSU, V. S. X-ray diffraction studies of thin films and multilayer structures. **Progress In Crystal Growth And Characterization**, v. 18, n. C, p. 21–66, 1989.

SHCHEGOLKOV, A. V. *et al.* A Study of the WO₃/GO Electrochromic Films Obtained by the Electrochemical Deposition Route: Optical and Electromagnetic Method. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 91, n. 12, p. 2660–2666, 2021.

SIYAVASH MOAKHAR, Roozbeh *et al.* Photoelectrochemical Water-Splitting Using

CuO-Based Electrodes for Hydrogen Production: A Review. **Advanced Materials**, v. 33, n. 33, 2021.

SITAARAMAN, S. R. *et al.* Synthesis of heterojunction tungsten oxide (WO₃) and Bismuth vanadate (BiVO₄) photoanodes by spin coating method for solar water splitting applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 3920–3926, 2019.

SONG, Jianxin *et al.* Efficient and selective H₂O₂ production through uranyl-assisted photocatalytic oxygen reduction reaction process in a uranium-organic framework. **Science China Chemistry**, v. 67, n. 7, p. 2274–2281, 2024.

SUZUKI, V. Y. *et al.* New insights into the nature of the bandgap of CuGeO₃ nanofibers: Synthesis, electronic structure, and optical and photocatalytic properties. **Materials Today Communications**, v. 26, n. August 2020, p. 101701, 2021.

SYREK, Karolina *et al.* Band gap engineering of tungsten oxide-based nanomaterials. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 62, n. November 2024, 2025.

TIWARI, Satyarth; SHARMA, Sanjay Kumar. Spectroscopy of Indirect and Direct Bandgap Semiconductor for Tungsten Trioxide Nanoparticles. **Proceedings of 9th International Conference on Science, Technology, Engineering and Mathematics: The Role of Emerging Technologies in Digital Transformation, ICONSTEM 2024**, p. 1–5, 2024.

TOKUNAGA, S.; KATO, H.; KUDO, A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4624–4628, 2001.

TOMITA, Ryouhei *et al.* Photoelectrochemical properties of copper oxide (CuO) influenced by work functions of conductive electrodes. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 12, p. 5947–5958, 2019.

WAGHMARE, Ashish *et al.* MoO₃/γ-In₂Se₃ heterostructure photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, n. 14, p. 1–13, 2023.

XIE, Tian *et al.* A promising CuOx/WO₃ p-n heterojunction thin-film photocathode fabricated by magnetron reactive sputtering. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 8, p. 4062–4071, 2019.

YAN, Bing *et al.* Synthesis and enhanced photocatalytic property of La-doped CuO nanostructures by electrodeposition method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 5, p. 5389–5394, 2016.

YANG, Fan; BOULET, Pascal; RECORD, Marie Christine. DFT Investigation of a Direct Z-Scheme Photocatalyst for Overall Water Splitting: Janus Ga₂SSe/Bi₂O₃ Van Der Waals Heterojunction. **Materials**, v. 18, n. 7, 2025.

YU, Jie *et al.* Basic comprehension and recent trends in photoelectrocatalytic systems. **Green Chemistry**, v. 26, n. 4, p. 1682–1708, 2023.

ZGONNIK, Viacheslav. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. **Earth-Science Reviews**, v. 203, n. February, p. 103140, 2020.

ZHANG, Yan *et al.* PtS₂/g-C₃N₄ van der Waals heterostructure: A direct Z-scheme photocatalyst with high optical absorption, solar-to-hydrogen efficiency and catalytic activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 39, p. 14659–14669, 2023a.

ZHANG, Zhiying *et al.* Photocatalytic activity of CuBi₂O₄/WO₃ p-n heterojunction photocatalysts in benzyl alcohol oxidation to benzaldehyde. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 968, n. June, p. 172209, 2023b.

ZHANG, Zhonghai; WANG, Peng. Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 2456–2464, 2012.

ZHOU, Zemin *et al.* Enhanced electron storage capacity achieved by coupling NiO with WO₃/BiVO₄ for persistent photocathodic protection of 316 stainless steel. **Materials Today Communications**, v. 39, n. January, 2024.

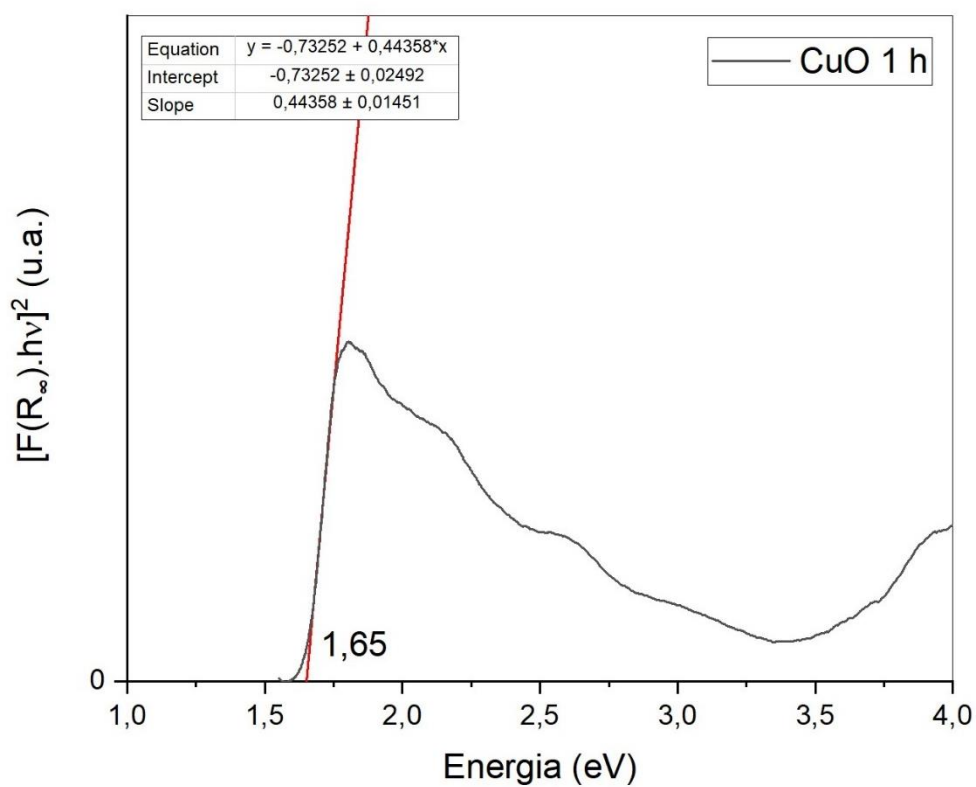
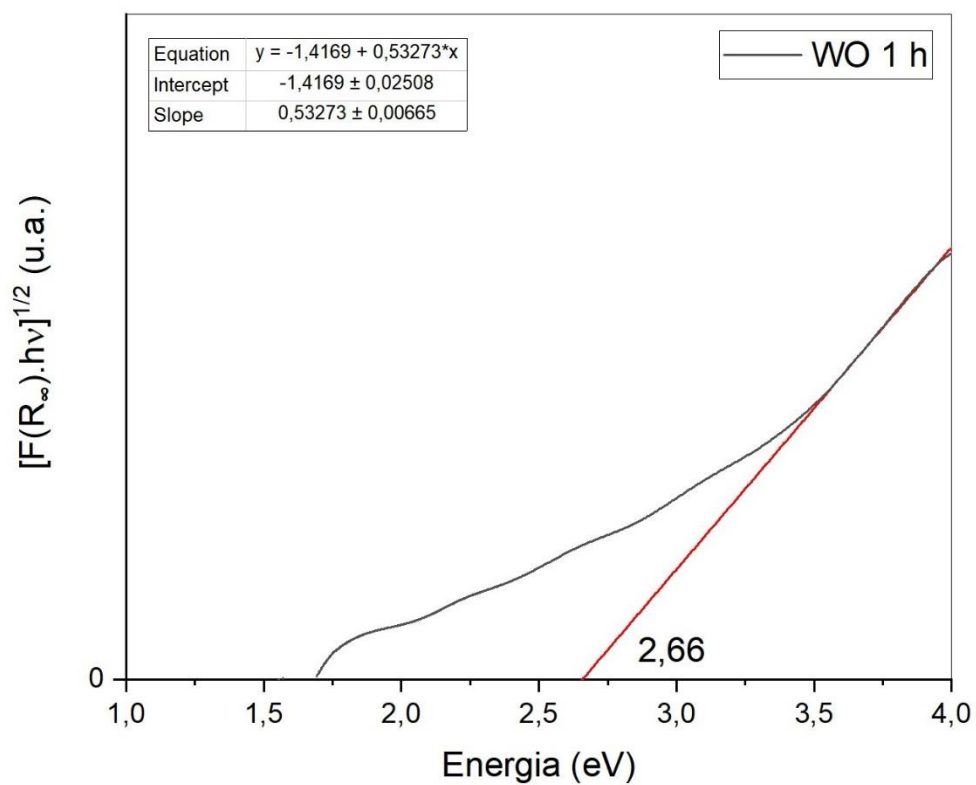
ZOU, Guihua *et al.* Enzyme-free hydrogen peroxide sensing based on heterogeneous SnO₂@CuO/CF via interfacial engineering. **Electrochimica Acta**, v. 487, n.

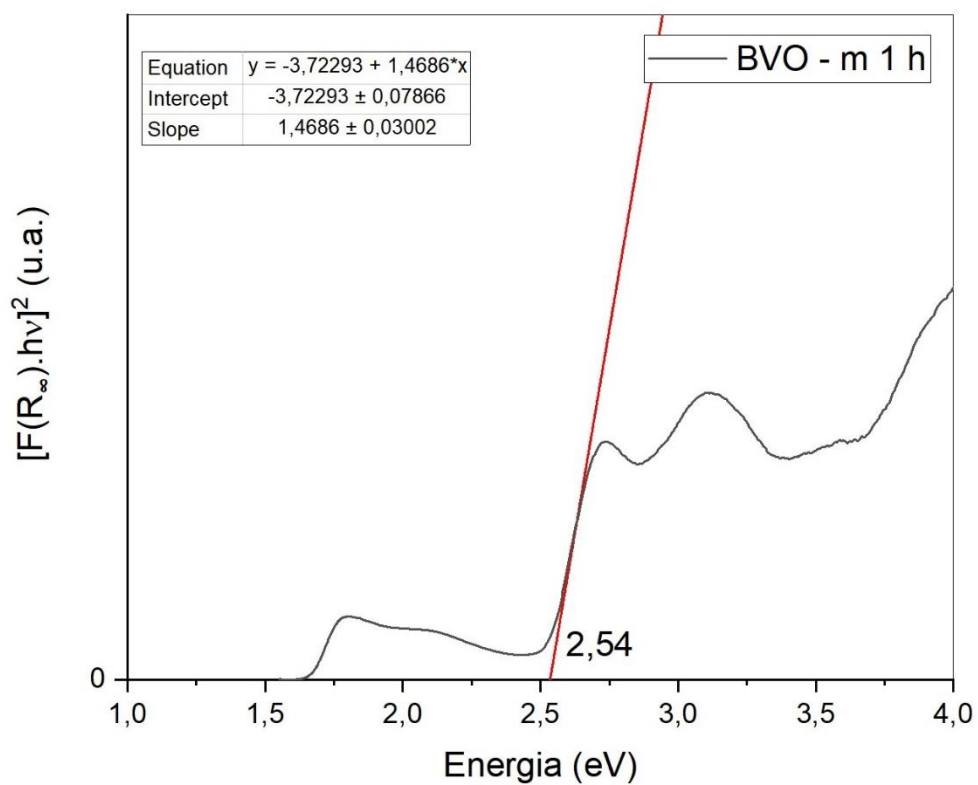
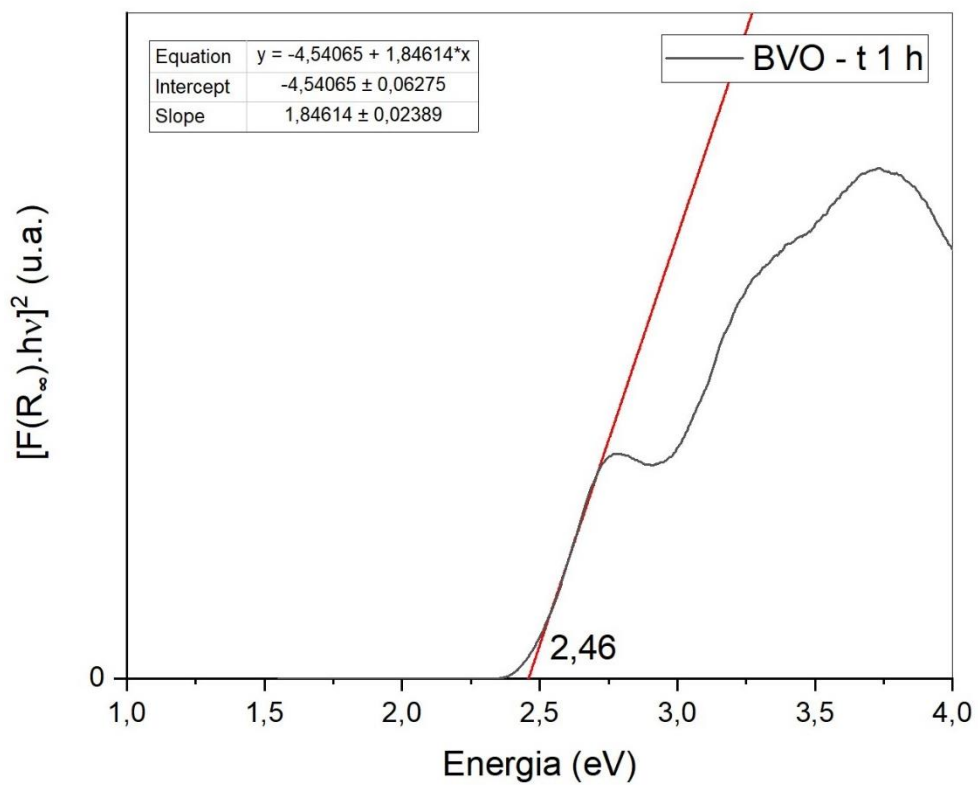
September 2023, p. 144163, 2024.

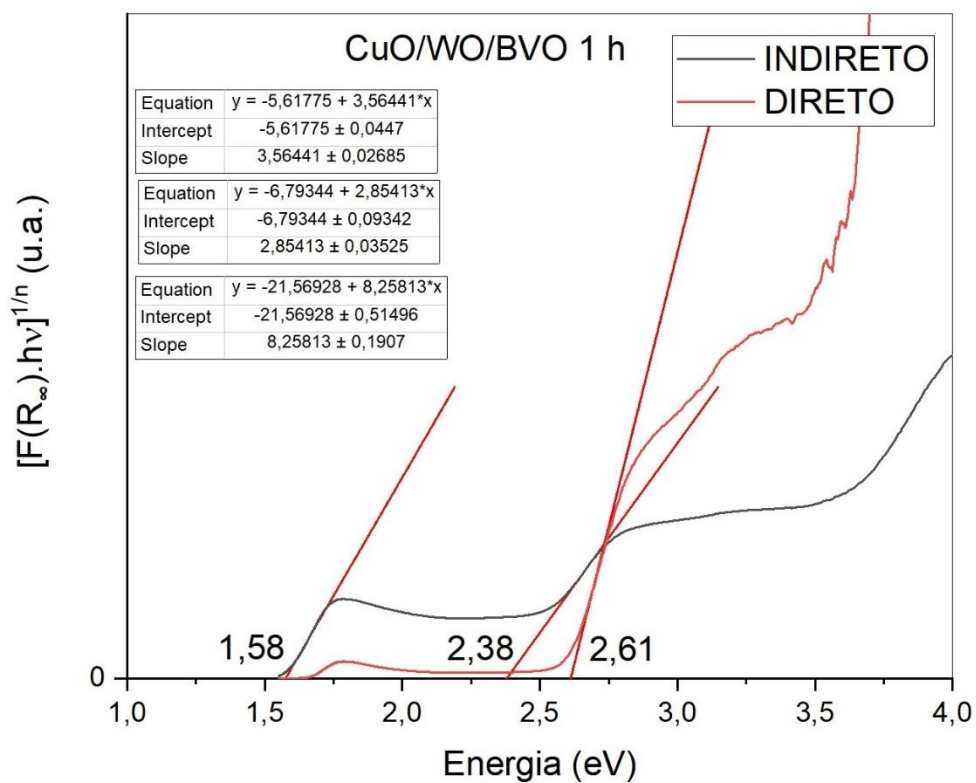
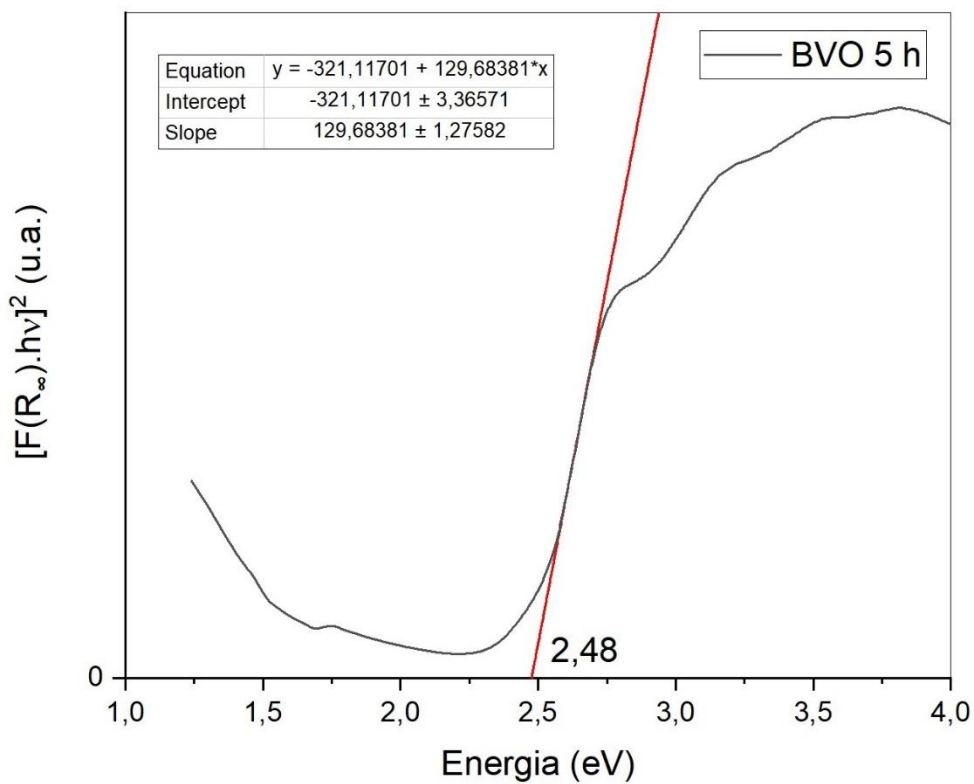
ANEXOS

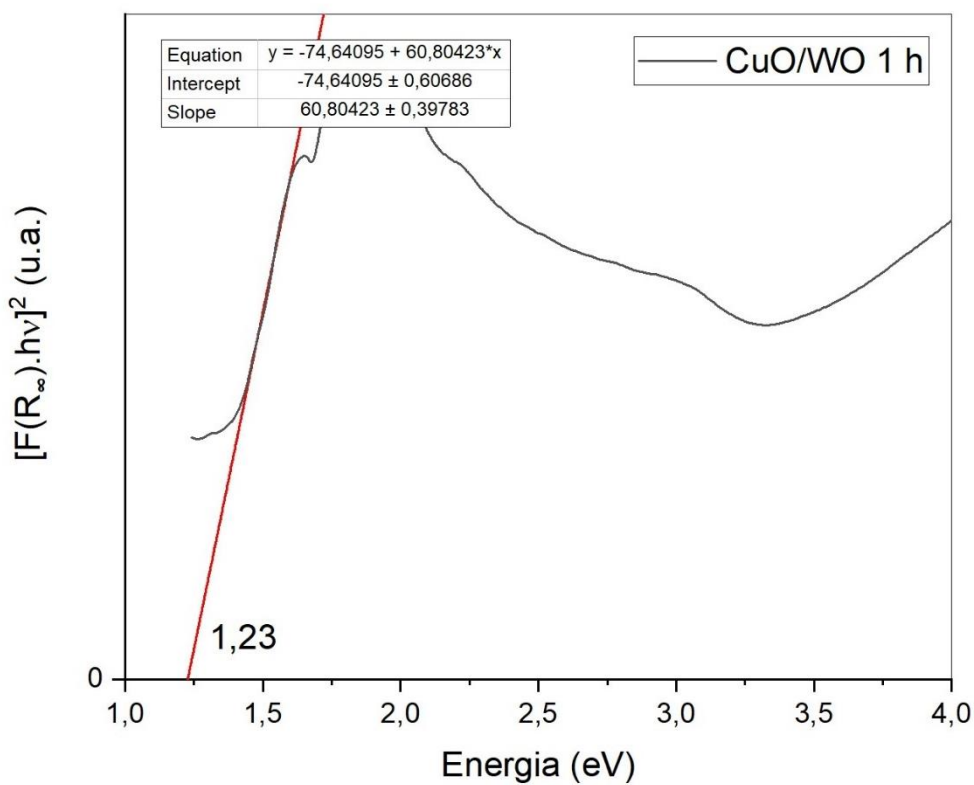
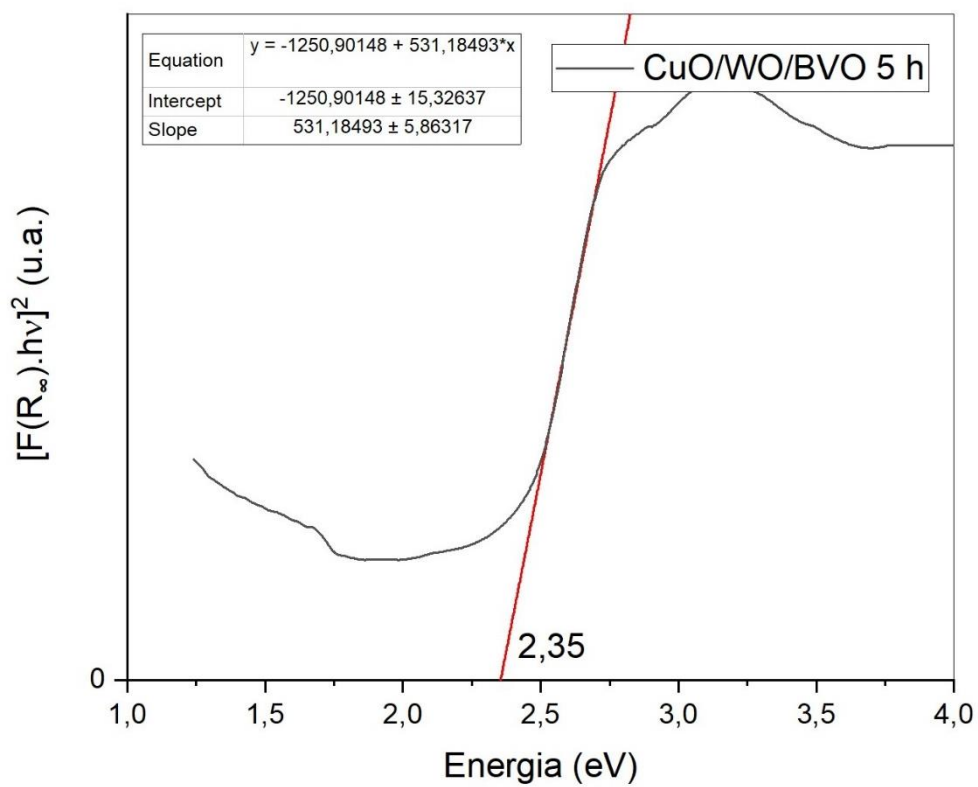
ANEXO A

Gráficos de Tauc dos filmes apresentados neste trabalho









Fonte: O próprio autor.