



**II CONPESQ**  
**Congresso de Pesquisa,**  
**Pós-Graduação e Inovação**

Os novos rumos da ciência pós-pandemia

12 a 16 de abril de 2021 Universidade Federal do Cariri - UFCA

# **AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE FILMES DE $\text{BiVO}_4$ PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**

**PEREIRA, Raira da Silva Nunes<sup>1</sup>**

Instituto de Formação de Educadores,  
Universidade Federal do Cariri,  
[raira.pereira.pesquisa@gmail.com](mailto:raira.pereira.pesquisa@gmail.com)

**PEREIRA, José Thiago do Nascimento<sup>2</sup>**

Instituto de Formação de Educadores,  
Universidade Federal do Cariri,  
[thiagoyahiko@gmail.com](mailto:thiagoyahiko@gmail.com)

**RIBEIRO, Francisco Wirley Paulino<sup>3</sup>**

Instituto de Formação de Educadores,  
Universidade Federal do Cariri,  
[wirley.ribeiro@ufca.edu.br](mailto:wirley.ribeiro@ufca.edu.br)

## **1 INTRODUÇÃO**

Durante séculos o homem vem explorando e consumindo os recursos naturais, com a finalidade de obter energia. Dentre as diferentes fontes, a mais explorada no cenário mundial, são as provenientes de recursos fósseis que provocam diversos impactos ao ambiente a curto e longo prazo, como a liberação do agente poluidor  $\text{CO}_2$ , poluente associado ao aquecimento global. Um dos fatores relacionados ao aumento no consumo de recursos fósseis é o aumento da população mundial que no século XX quadruplicou e o consumo deste recurso aumentou 16 vezes (KAMAT, P. V., 2007). Diante do alto consumo desta fonte de energia e da degradação ambiental pela utilização do mesmo, é que se tem buscado outras formas de obtenção de energia que agridam menos o meio ambiente com baixo índice de poluição. Das fontes alternativas de obtenção de energia, o sol vem ganhando espaço em razão da abundância de energia emitida. Uma alternativa de absorção, captação e utilização dessa energia solar, são as células fotovoltaicas que se baseia na conversão de energia radiante em energia elétrica. Com a utilização da energia solar, também é possível obter combustíveis como o gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) por meio da fotoeletrolise da água em uma célula fotoeletroquímica. A eletrolise da água se baseia na quebra das ligações da água por fornecimento de energia elétrica, para formar  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , (OSTERLOH. F, E.; PARKINSON. B, A., 2011). Este método requer um

<sup>1</sup> Apoiada financeiramente pela PRPI/UFCA no Programa Institucional de Iniciação Científica e tecnológica (PIICT) na modalidade PIBIC.

<sup>2</sup> Apoiado financeiramente pela FUNCAP no Programa de Iniciação Científica na bolsa de Produtividade em Pesquisa, Estímulo à Interiorização e à Inovação Tecnológica – BPI.

<sup>3</sup> Orientador.

grande fornecimento de energia, implicando na dificuldade de implementação, e realizar alterações para reverter essa dificuldade como a utilização de anodo de metal nobre, significa um aumento no custo do desenvolvimento deste método (ARAÚJO. M, A, de. 2015). Em virtude disto é que se tem buscado outras formas de obtenção de H<sub>2</sub> de maneira eficiente e baixo custo. Uma alternativa que vem se destacando, é a utilização de células fotoeletroquímicas, que se caracteriza pela absorção de luz solar por um semicondutor para produção de H<sub>2</sub>, esta forma de obtenção de combustível apresenta baixo custo em relação as demais formas de produção de H<sub>2</sub> anteriormente citadas.

Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) e uma região entre essas duas bandas, chamada de *bandgap* (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Quando ocorre absorção de fóton com energia superior a energia da *bandgap*, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, gerando sítios redutores e oxidantes que são capazes de catalisar reações químicas (FREIRE et al., 2000). Após essa transferência os elétrons ficam livres e a remoção desses elétrons da BV para BC, gera buracos com carga positiva.

Existem diferentes metodologias desenvolvidas para a deposição de filmes finos de semicondutores, das quais podemos citar: Evaporação térmica, *spray pyrolysis*, *screen printing*, *Chemical vapor deposition* e eletrodeposição (T.M. Razykov, et. al., 2011). Nessas metodologias ocorre a deposição sobre um substrato, e as diferentes características como morfologia, presença de defeitos e particularidades de cada técnica de produção deste, podem levar a produção de semicondutores com diferentes propriedades (COELHO. D., 2014).

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivos, realizar a produção dos eletrodos de BiVO<sub>4</sub> para análises fotoeletroquímicas, analisar a estabilidade de filmes de BiVO<sub>4</sub> e observar o comportamento de variação de potencial em relação ao tempo e em relação a ausência ou presença de luz.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes aqui apresentados, foram realizados com eletrodos de BiVO<sub>4</sub> preparados pelo método de eletrodeposição. Para as análises, foi utilizado uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, outras soluções foram utilizadas para o desenvolvimento dos testes: Nitrato de Bismuto pentahidratado, Nitrato de sódio, Metavanadato de sódio, Hidróxido de Sódio, Acetona e Metavanadato de amônio. Foi utilizada uma célula foto-eletroquímica com uma janela de quartzo de configuração convencional de três eletrodos: Um eletrodo de trabalho, formado por um substrato de vidro condutor (FTO) com filme de BiVO<sub>4</sub>, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>. Os testes de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Voltametria Cíclica (VC), foram realizados com um Potenciostato da Metrohm/Autolab PGSTAT204 conectado a um computador. Os testes foram realizados na presença e ausência de luz, sendo utilizado uma lâmpada de Led branca comum. O eletrodo A, corresponde ao eletrodo de BiVO<sub>4</sub> em FTO, não preparado no laboratório, já o eletrodo B, corresponde ao eletrodo em FTO de BiVO<sub>4</sub> preparado com -0,6 V.

Inicialmente foi feita a limpeza dos FTO com água, depois com a imersão em banho ultrassom em meio a mistura de água e detergente neutro, seguido por acetona e água destilada, respectivamente ambos por 30 minutos. Para a preparação dos filmes de BiVO<sub>4</sub>, foi realizado a primeira etapa, que consistiu na eletrodeposição do filme de bismuto metálico (Bi), com aplicação de -1,8 V de potencial em solução de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O 20 mmol L<sup>-1</sup> + NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> dissolvidos em etilenoglicol. Para isto, foi fixado a carga em 40 mC cm<sup>-2</sup> obtendo-se assim o eletrodo FTO/Bi. Na segunda etapa foi realizado a adição de uma alíquota (50 µL cm<sup>-2</sup>) de solução aquosa de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 150 mmol L<sup>-1</sup>. Posteriormente o eletrodo foi calcinado, empregando-se a rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 500 °C, após 1 hora nessa

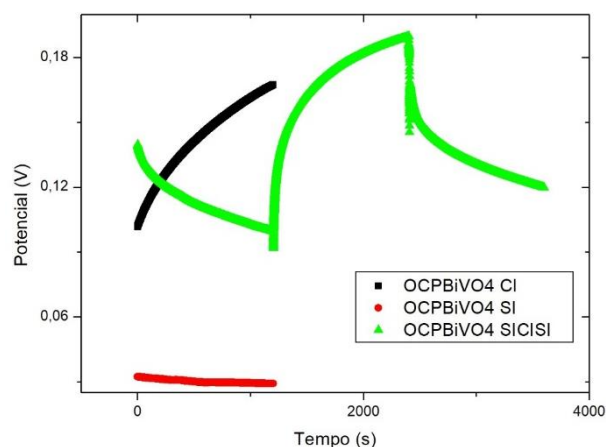
temperatura, o sistema foi resfriado a uma taxa de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Por fim, foi removido o excesso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , deixando o eletrodo em solução de  $\text{NaOH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$  sob agitação magnética por 5 minutos.

Os testes de VC são realizados para analisar as reações de oxirredução que ocorrem na interface eletrodo/solução e os testes de OCP medem a fotovoltagem do semiconductor, sem a aplicação de potencial externo. A fotovoltagem do semiconductor corresponde a medida de separação de cargas do material, dado pela diferença de OCP sem iluminação e com iluminação. Os testes de OCP permitem avaliar se o fotoeletrodo é do tipo-n ou tipo-p, pois permite a identificação da reação que ocorre no fotoeletrodo. Pois, quando as medidas de OCP apresentam potenciais mais anódicos (positivos), a condutividade do semiconductor é do tipo-n e quando as medidas apresentam potenciais mais catódicos (negativos) a condutividade é do tipo-p (CHEN et al., 2013 apud ANDRADE. T, S, 2018). As medidas de VC foram realizados com a velocidade de varredura de  $20\text{ mV s}^{-1}$  com 20 ciclos, sendo o primeiro teste feito no escuro, com todas as luzes do laboratório apagadas e o segundo teste de foi feito no claro, com a incidência de luz por uma lâmpada de Led branco a uma distância de 3,1 cm da célula. Os testes de OCP foram realizados sem iluminação, com iluminação e sem iluminação em um tempo de 3.600s, divididos em três intervalos de 1.200s.

#### 4 RESULTADOS

As Figuras 1 e 2 representam os resultados obtidos de OCP sem a aplicação de potenciais externos para medir a fotovoltagem do semiconductor em relação ao tempo. O eletrodo A ligado a uma placa de Titânio, foi colocado na célula de eletroquímica em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ . Foram realizados três testes de OCP: Com Iluminação (CI) e Sem Iluminação (SI), com uma distância de 2cm célula-lâmpada.

**Figura 1.** Experimentos de potencial de circuito aberto para eletrodo A:  $\text{FTO/BiVO}_4$  em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=7,0$ . Teste 1-SI (Tempo: 1.200s); Teste 2-CI (Tempo: 1.200s); Teste 3-SI, CI, SI (Tempo: 3.600s)



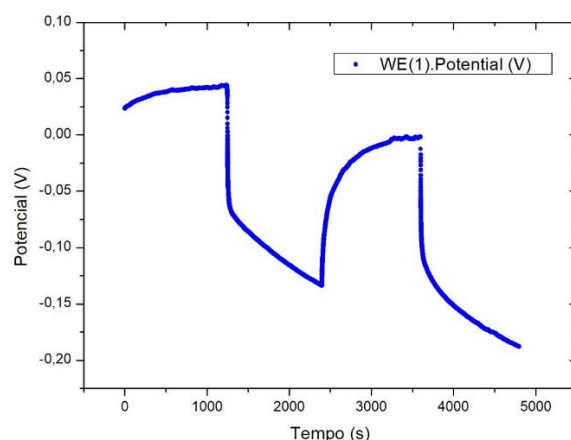
Fonte: Elaborada pelo autor.

A curva em vermelho corresponde ao teste realizado sem iluminação, apresentando um baixo valor de potencial em função do tempo, entre 0,033 a 0,029V. Em preto está representado o teste feito com iluminação, apresentando um crescente valor de potencial indo de 0,102 a 0,168V. O último teste realizado, destacado de verde, corresponde a OCP: sem iluminação região com decrescimento no valor de potencial; com iluminação região com crescimento no valor de potencial e sem iluminação região da segunda curva de decrescimento no potencial. A Figura 1 mostra que na presença de luz o eletrodo apresentou potenciais mais positivos enquanto na ausência de luz apresentou potenciais mais negativos, podendo afirmar que o fotoeletrodo é do tipo-n (CHEN et al., 2013 apud ANDRADE. T, S, 2018).

O eletrodo B também ligado a uma placa de Titânio, foi colocado em uma célula eletroquímica em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e foram realizados testes de OCP e VC com iluminação e sem iluminação, com uma distância de  $3,1 \text{ cm}$  célula-lâmpada. A Figura 2 mostra que as medidas de OCP na ausência de luz apresentaram potenciais mais positivos ( $0$  à  $1200 \text{ s}$  e  $2400$  à  $3600 \text{ s}$ ) e na presença de luz apresentaram potenciais mais negativos ( $1200 \text{ s}$  à  $2400 \text{ s}$  e  $3600 \text{ s}$  à  $4800 \text{ s}$ ), confirmando que o semicondutor é do tipo-n (CHEN et al., 2013 apud ANDRADE. T, S, 2018).

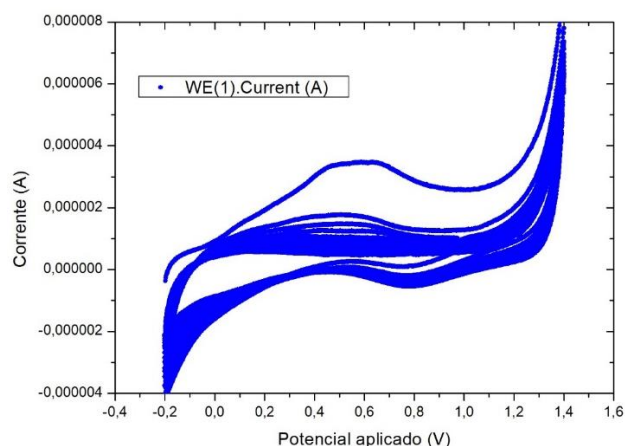
As Figura 3 e 4 apresentam os voltamogramas obtidos a partir dos testes de voltametria cíclica por 10 ciclos consecutivos no intervalo de potenciais aplicados  $-0,2$  a  $1,4 \text{ V}$  com e sem iluminação. Os experimentos foram realizados em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  obtidos para o FTO/ $\text{BiVO}_4$  iluminado pela frente.

**Figura 2.** Experimentos de potencial de circuito aberto para eletrodo B: FTO/ $\text{BiVO}_4$  em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=7,0$ .



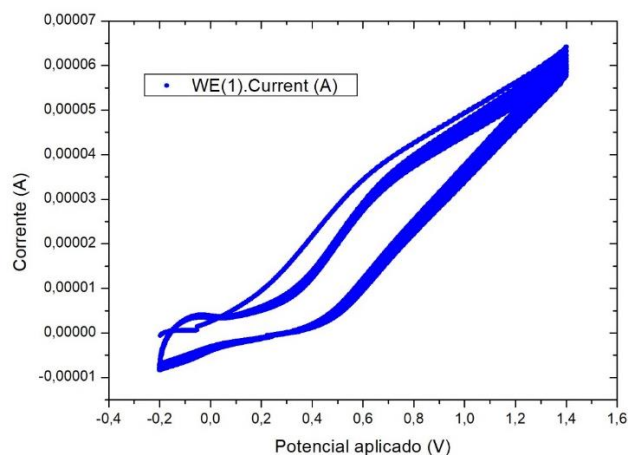
Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 3.** Voltametria cíclica obtida para eletrodo de FTO/ $\text{BiVO}_4$  em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=7,0$ ; 20 ciclos, velocidade de varredura  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e intervalo de potencial de  $-0,2$  a  $1,4 \text{ V}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 4.** Voltametria cíclica obtida para eletrodo de FTO/ $\text{BiVO}_4$  em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=7,0$ , com iluminação, 20 ciclos de varredura com velocidade de varredura  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e intervalo de potencial de  $-0,2$  a  $1,4 \text{ V}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a Figura 3, observa-se que em potenciais mais positivos apresenta um aumento da corrente, o mesmo comportamento é observado na Figura 4. Na voltametria realizada em dive no escuro, foi observado um processo anódico, a oxidação do  $V^{4+}$  para  $V^{5+}$  em torno de 0,57 V e uma redução do  $V^{5+}$  para  $V^{4+}$  em torno de 0,79 V. Já na voltametria no claro, foi observado a oxidação em torno de 0,6 V e redução em torno de 0,5 V.

## 5 CONCLUSÃO

A utilização de células fotoeletroquímicas com um semicondutor, é uma forma alternativa de obtenção de energia e produção de combustíveis que vem se destacando pelos resultados satisfatórios e também pelo seu baixo custo para produção de combustível, comparado as outras formas de obtenção de  $H_2$ . Com base nos resultados apresentados, pode-se afirmar que os filmes de semicondutor ( $BiVO_4$ ) utilizado é do tipo-n pois apresenta potenciais mais negativos na presença de luz, é fotoativo e que as fotocorrentes geradas na voltametria cíclica no claro, apresentaram um intervalo menor de potenciais na oxidação e redução. Comparando os resultados obtidos por OCP, observa-se que o eletrodo B apresentou um comportamento mais estável de potencial em relação a presença e ausência de luz. Referente aos experimentos de voltametria cíclica no escuro do eletrodo B, não foi observado uma estabilidade no perfil voltamétrico dos 20 ciclos, apresentando maior diferença no primeiro ciclo em comparação com os demais, apresentando maior valor de corrente no potencial de oxidação. A partir das voltametrias cíclicas do mesmo eletrodo, mas no claro, apresentou uma maior estabilidade no perfil voltamétrico durante todos os ciclos, variando apenas um pouco no primeiro ciclo, um comportamento esperado pois o teste começou a estabilizar a partir do segundo ciclo. Portanto,  $BiVO_4$  apresenta-se como material promissor para aplicação como sensores fotoeletroquímicos.

## AGRADECIMENTOS

IFE, UFCA, UFC, PIBIC e FUNCAP (BPI, processo BP3-0139-00301.01.00/18 e BP4-00172-00150.01.02/20).

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, Tatiana Santos. **Aproveitamento do glicerol em células fotoeletroquímicas para produção de  $H_2$  e eletricidade com fotoanodos à base de  $BiVO_4$ ,  $WO_3$  E  $V_2O_5$** . 2018. 61 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2018.

ARAÚJO. M, A, de. **Síntese, caracterização e estudo das Propriedades fotoeletrocatalíticas dos Fotoanodos  $bivo_4$  e  $bivo_4/feooh$** . 2015. Tese (Mestrado)-Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São

Carlos, 2015.3 Energy Conversion. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 2834-2860, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous Photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n. 1, p.69-72, 04 jul. 1998. Quadrimestral.

OSTERLOH. F, E.; PARKINSON. B, A. Recent developments in solar water-splitting photocatalysis. **Materials Research Society**. v. 36, ed. 1, p 17-22. ,2011. Quadrimestral.

T.M. Razykov, et. al., Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. **Solar Energy**, 2011. Volume 85, ed. 8 , p. 1580-1608, 2011.