



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

DOUGLAS DEL DUQUE

**PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE
ELETRODOS DE FILME POROSO DE ÓXIDOS
MISTOS DE BISMUTO, TUNGSTÊNIO E COBRE**

CAMPINAS

2016

DOUGLAS DEL DUQUE

**PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS DE
FILME POROSO DE ÓXIDOS MISTOS DE BISMUTO,
TUNGSTÊNIO E COBRE**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Química na área de Físico-Química.**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Claudia Longo

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
PELO ALUNO DOUGLAS DEL DUQUE, E ORIENTADORA PROF.^a DR.^a CLAUDIA
LONGO.**

CAMPINAS

2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 147204/2013-5

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

D331p Del Duque, Douglas, 1988-
Propriedades eletroquímicas de eletrodos de filme poroso de óxidos mistos de bismuto, tungstênio e cobre / Douglas Del Duque. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Claudia Longo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Óxidos de bismuto e cobre . 2. Óxido de tungstênio . 3. Fotoeletroquímica . 4. Semicondutores. 5. Conversão de energia solar . I. Longo, Claudia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Electrochemical properties of porous film electrodes of mixed of bismuth, tungsten and copper

Palavras-chave em inglês:

Bismuth and copper oxides

Tungsten oxide

Photoelectrochemical

Semiconductors

Solar energy conversion

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Claudia Longo [Orientador]

Adalgisa Rodrigues de Andrade

Ana Flávia Nogueira

Data de defesa: 14-03-2016

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Claudia Longo (Orientadora)

Profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade (DQ-FFCLRP)

Profa. Dra. Ana Flavia Nogueira (IQ-UNICAMP)

A Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **DOUGLAS DEL DUQUE**, aprovada pela Comissão Julgadora em 14 de março de 2016.

Agradecimentos

A minha orientadora de mestrado, Prof.^a Dr.^a Claudia Longo, pela orientação, paciência e ensinamentos.

Ao CNPQ, pela bolsa de mestrado concedida.

Ao técnico Henrique Piva, por sua assistência e comprometimento com o trabalho.

Ao técnico Daniel Razzo, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

A técnica Renata Magueta, pelas análises de Difração de raios x.

A técnica Raquel Miller, pelas análises de área superficial.

A técnica Claudia Martelli, pelas análises de reflectância difusa.

A Prof.^a Dr.^a Heloise de Oliveira Pastore, pela sua ajuda na interpretação das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ganzarolli, pela sua supervisão no programa de estágio docente (PED).

A minha mãe, Maria Auxiliadora dos Santos, meus irmãos, Lucas Del Duque, Rodrigo Del Duque e Thiago Del Duque, por sua amizade e companheirismo.

Aos meus amigos da época de graduação, André Danioti e Marcos Araújo, por sua amizade.

A todos funcionários da Unicamp que contribuíram diretamente ou indiretamente para meu trabalho.

Resumo

Um óxido misto de bismuto, tungstênio e cobre, constituído por partículas de coloração esverdeada, foi obtido a partir da mistura de $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$, dissolvido em etilenoglicol e HNO_3 , e soluções aquosas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e Na_2WO_4 (razão molar Bi:W:Cu de 20:10:1), seguido por tratamento hidrotérmico em autoclave a 200 °C por 24 h. Outra amostra, de coloração amarelada, foi sintetizada por metodologia similar utilizando os precursores de bismuto e tungstênio (Bi:W de 2:1). Os eletrodos foram preparados a partir de suspensões dos óxidos em solução aquosa de polietilenoglicol; filmes dessas suspensões foram depositados em vidro revestido com F:SnO₂ (FTO) e calcinados (30 min a 350 °C, 30 min a 450 °C).

Pós das amostras calcinadas foram caracterizados por difração de raios X, isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e espectroscopia de absorbância por reflectância difusa. Para ambas as amostras, identificou-se a fase cristalina de Bi_2WO_6 ; o óxido preparado com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ apresentou também os picos de difração do Cu_2O e foi denominado $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$. Ambas as amostras apresentaram valores similares de área superficial, ca. $(8,28 \pm 0,03) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e intensa absorbância entre 200 e 400 nm; porém, o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresentou maior absorbância em todo o intervalo analisado.

Para os eletrodos, imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura revelaram que os filmes de ambos os óxidos apresentaram superfície uniforme e estrutura porosa, constituídos por aglomerados de partículas de formatos variáveis e comprimento entre 75 e 400 nm. As propriedades eletroquímicas revelaram que o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresentou fotocorrente catódica sob irradiação proveniente de um simulador solar; esta característica de um eletrodo semicondutor tipo-p pode ser associada à presença de Cu_2O nesta amostra. Em eletrólito suporte contendo 20 mmol L⁻¹ de imidazol, composto que atua como catalisador na reação de redução de CO₂, sob polarização a -0.35 V (vs. Ag/AgCl), o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ irradiado apresentou maior densidade de corrente em soluções saturadas com CO₂ que em soluções saturadas com N₂. A intensificação da fotocorrente catódica pode ser atribuída à interação entre os elétrons fotogerados na superfície deste eletrodo tipo-p com a espécie imidazólio, um acceptor de elétrons que forma um complexo com CO₂. Admitindo que tais interações poderiam facilitar a redução eletroquímica do CO₂, sugere-se que o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ pode ser considerado um material promissor para aplicação como fotocátodo para redução fotoeletrocatalítica de CO₂.

Abstract

Greenish particles of a bismuth, tungsten and copper mixed oxide were obtained from the mixture of $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$, dissolved in ethylene glycol and HNO_3 , with aqueous solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2WO_4 (molar ratio Bi:W:Cu of 20:10:1), followed by hydrothermal treatment at 200 °C for 24 h in an autoclave. Also, a yellowish sample was synthesized by similar methodology using bismuth and tungsten precursors (Bi:W of 2:1). The electrodes were prepared by deposition of a thin film of suspensions of these oxides in aqueous polyethylene glycol solution on glass coated with F: SnO_2 (FTO), followed by calcination at 350 °C for 30 min and 450 °C for 30 min.

Calcined powdered samples were characterized by X-ray diffraction, N_2 adsorption/desorption isotherms and UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy. Both the samples exhibited the Bi_2WO_6 crystalline phase; since Cu_2O was also identified in the oxide prepared from $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, this sample was named $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$. Both the samples exhibited surface area of ca. $(8.28 \pm 0.03) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and intense absorbance from 200 to 400 nm; however, the $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ showed higher absorbance in the investigated wavelength range.

For the electrodes of both oxides, images obtained by scanning electron microscopy revealed uniform surface and porous structure; the films consisted of agglomerates of primary particles with different shapes and length ranging from 80 to 400 nm. The electrochemical properties revealed a cathodic photocurrent when the $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ electrode was irradiated by a solar simulator; this p-type semiconductor electrode characteristic can be associated with the presence of Cu_2O in this sample. Polarization of the irradiated $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ electrode at -0.35 V (vs. Ag/AgCl), in supporting electrolyte containing 20 mmol L^{-1} imidazole, a catalyst for CO_2 reduction reaction, resulted in higher current density in solutions saturated with CO_2 than in N_2 saturated solutions. The cathodic photocurrent intensification can be attributed to the interaction of photogenerated electrons at this p-type electrode surface with imidazolium species, electron acceptors that can complex CO_2 . Considering that such interactions would facilitate the electrochemical CO_2 reduction, the $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ could be considered a promising material for application as a photocathode for photoelectrocatalytic CO_2 reduction.

Lista de Figuras

- Figura 1. Ilustração do processo fotoinduzido de separação de cargas em um semicondutor. Figura adaptada da tese de Oliveira. 19
- Figura 2. Diagrama de energia de um semicondutor tipo-n, na ausência de irradiação, na junção semicondutor/líquido antes (a) e depois (b) de ser atingido o equilíbrio entre o nível do Fermi do semicondutor e o potencial eletroquímico da espécie presente no meio. Adaptado do artigo de Tan et al. (referência 13). 21
- Figura 3. Estrutura de Bi_2WO_6 mostrando as camadas de $(\text{WO}_4)_n^{2n-}$ e $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_n^{2n+}$. Figura adaptada do artigo de Zhang et al. (referência 27). 22
- Figura 4. Ilustração do processo de transferência de carga no Bi_2WO_6 . Figura adaptada do artigo Zhang et al. (referência 29). 23
- Figura 5. Voltametria cíclica de eletrodo de filme de Bi_2WO_6 depositado em aço inoxidável, em soluções aquosas contendo 1 mol L^{-1} de LiOH (a) e 1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 (b). Figura adaptada do artigo de Nithya et al. (referência 52). 28
- Figura 6. Voltametria de eletrodo cobre em solução aquosa utilizando diferentes eletrólitos. (a) tampão borax, pH 9,2 ($0,10 \text{ mV s}^{-1}$); (b) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ KOH , pH 12,9 (10 mV s^{-1}); tampão fosfato, pH 8; (d) tampão fitalato, pH 5 (1 V min^{-1}). Figura adaptada do artigo de Strehblow et al. (referência 54). 29
- Figura 7. Mecanismos para a redução eletroquímica de CO_2 sobre eletrodos metálicos em meio aquoso. Figura adaptada do artigo de Jones et al. (referência 16). 32
- Figura 8. Possíveis mecanismos para as reações de redução de CO em eletrodo de cobre. A “ \rightarrow ” com “ \wedge ” atravessado denota a etapa determinante da velocidade. Figura adaptada do livro de Vayenas et al. (referência 17). 33
- Figura 9. Diagrama de energia indicando os valores de potencial (vs. NHE) das bordas das bandas de valência e condução de diversos semicondutores e de reações de redução da H_2O de CO_2 em solução aquosa (pH 1). Figura adaptada do artigo de Kumar et al. (referência 60). 35
- Figura 10. Mecanismo proposto por Bocarsly e co-autores para a formação do carboxilato imidazólio a partir do imidazólio e CO_2 . Figura adaptada do artigo de Bocarsly et al. (referência 19). 36
- Figura 11. Equação química completa da formação de ácido do fórmico e imidazólio a partir de carboxilato imidazólio. Figura adaptada do artigo de Bocarsly et al. (referência 19). 37
- Figura 12. Diagrama de energia da borda da BV do Cu_2O e CuO . Figura adaptada do artigo de Li et al. (referência 71). 38
- Figura 13. Amostras na forma de pó obtidas pela mistura das soluções de nitrato de bismuto e tungstato sódio, na ausência (a) ou na presença (b) de nitrato de cobre, seguido por tratamento hidrotérmico (24 h a $200 \text{ }^\circ\text{C}$) e calcinação (30 min a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min a $450 \text{ }^\circ\text{C}$). 47
- Figura 14. Difractogramas do Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$, na forma de pó, em diferentes etapas da síntese: (i) após mistura das soluções precursoras, (ii) após tratamento hidrotérmico (24 h a $200 \text{ }^\circ\text{C}$); (iii) após calcinação (30 min a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min a $450 \text{ }^\circ\text{C}$). Detalhe inserido: ampliação do difratograma de ambas as amostras nas etapas (ii) e

(iii). As barras indicam as intensidades relativas dos difratogramas de padrões JCPDS para possíveis produtos.	48
Figura 15. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para amostras em pó de Bi ₂ WO ₆ e Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O.....	50
Figura 16. Espectros de absorção na região UV-Vis obtidos por reflectância difusa para amostras de Bi ₂ WO ₆ e Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O (a) e a respectiva Função de Kubelka-Munk em função da energia incidente para o Bi ₂ WO ₆ , considerando transição indireta (b).	52
Figura 17. Espectros de fluorescência de raios X para pastilhas de pós das amostras de o Bi ₂ WO ₆ (a) e Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O (b);kcps: Kilo contagem por segundo.	52
Figura 18. Imagens obtidas por MEV, modo SEI (secondary electron image), de filmes de Bi ₂ WO ₆ (a, c, e) e de Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O (b, d, f) depositados no vidro-FTO em diferentes magnitudes.....	54
Figura 19. Micrografia BEI da área do Bi ₂ WO ₆ (a) e Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O (e) utilizada para mapeamento elementar do bismuto (b e f), tungstênio (c e g), oxigênio (d e h) e cobre (i).	55
Figura 20. Voltamogramas cíclicos (20 mV s ⁻¹) para eletrodos de Bi ₂ WO ₆ (a) e de Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O (b) em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ (0,10 mol/L), saturada com N ₂ (g), determinados em iluminação ambiente. A seta indica o sentido inicial de varredura dos experimentos.....	56
Figura 21. Voltamogramas cíclicos (20 mV s ⁻¹) de eletrodos de filme poroso de Bi ₂ WO ₆ (a e c), de Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O (b e d) e do substrato vidro-FTO (b), em soluções aquosas 0,10 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ (pH 4,7), saturadas com N ₂ (a e b) e CO ₂ (c e d), em iluminação ambiente (“escuro”) (linha cheia) e sob irradiação policromática (linha tracejada). A seta indica o sentido inicial de varredura nestes experimentos.....	58
Figura 22. Voltamogramas cíclicos (20 mV s ⁻¹) do eletrodo de Bi ₂ WO ₆ (a e c), Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O (b e d) e do substrato vidro-FTO (d), em soluções aquosas 0,10 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ (pH 4,7), contendo 20 mmol L ⁻¹ de imidazol, saturadas com N ₂ (a e b) e CO ₂ (c e d), em iluminação ambiente (linha cheia) e sob irradiação policromática (“escuro”) (linha tracejada). A seta indica o sentido inicial de varredura dos experimentos.	59
Figura 23. Diagramas de Bode (a, b) e de Nyquist (c) dos espectros de impedância eletroquímicas dos eletrodos de Bi ₂ WO ₆ e Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O, em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ contendo 20 mmol L ⁻¹ de imidazol, saturada com CO ₂ , determinados no potencial de circuito aberto, em iluminação ambiente (“escuro”) e sob irradiação policromática. Os dados experimentais foram representados por símbolos e a linha cheia representa o ajuste obtido com o circuito equivalente (d).	62
Figura 24. Variação da corrente em função do tempo, sob polarização a -0,35 V (vs. Ag/AgCl) e irradiação intermitente, para eletrodo de Bi ₂ WO ₆ e de Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O, em eletrólito de suporte (solução aquosa 0,10 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ (pH 4,7)) contendo 20 mmol L ⁻¹ de imidazol e saturada com CO ₂	65
Figura 25. Variação da corrente em função do tempo, sob polarização a -0,35 V (vs. Ag/AgCl) e irradiação intermitente, para eletrodo de Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O em solução aquosa 0,10 molL ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ contendo 20 mmol L ⁻¹ de imidazol (pH 4,7)), sob borbulhamento com CO ₂ . Nos três minutos iniciais e nos 25 minutos finais o eletrodo foi mantido sob	

iluminação ambiente; no intervalo de 3 a 275 minutos o eletrodo foi irradiado por um simulador solar.....	67
Figura 26. Comparação da posição da borda da BV e BC do Bi_2WO_6 , Cu_2O , CuO ..	68
Figura A1. Voltamograma cíclico (100 mV s^{-1}) de eletrodo de platina, em soluções aquosas $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (pH 4,7), contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol, saturadas com N_2 ou CO_2 . A seta indica o sentido inicial de varredura dos experimentos.....	79
Figura A2. Variação da corrente em função do tempo, sob polarização a $-0,35 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) e irradiação intermitente, para eletrodo de Bi_2WO_6 (a) e de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (b), em eletrólito de suporte (solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (pH 4,7)), e em eletrólito de suporte contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol. Todas as análises foram realizadas sob borbulhamento com N_2 ou CO_2 . Cada eletrodo foi mantido sob iluminação ambiente nos primeiros e últimos 4 minutos de análise e irradiados por um simulador solar no intervalo de 4 a 11 minutos.....	81

Lista de Tabelas

Tabela 1. Reações para identificação dos íons Cu^{2+} , Bi^{3+} e WO_4^{2-} em solução aquosa através da formação de produtos insolúveis	42
Tabela 2. Área superficial, volume total e diâmetro médio dos poros determinados através das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para amostras em pó de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$	51
Tabela 3. Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente: $R_s(Q_1(R_1(R_2Q_2)))$ no ajuste dos espectros de impedância dos eletrodos Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol e saturada com CO_2 , determinados no V_{oc} em iluminação ambiente ("escuro") e sob irradiação policromática.....	63

Lista de Abreviaturas e Siglas

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DMF	Dimetilformida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios X
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i>
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor (<i>Fluorine tin oxide</i>)
IPCC	Painel intergovernamental de mudanças climáticas (<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
JCPDS	<i>Joint Commite on Powder Diffraction Standards</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PEG	Polietilenoglicol
RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
VC	Voltametria cíclica
WDXRF	<i>Wavelength dispersive x-ray fluorescence</i>

Lista de Símbolos

Ag/AgCl	Eletrodo de referência prata/cloreto de prata
E^0	Potencial padrão de eletrodo
e^-	Elétron
e^-/h^+	Par elétron/lacuna
E_{bg}	Energia de <i>band gap</i>
E_F	Nível de Fermi
$E_{p,a}$	Potencial de pico anódico
$E_{p,c}$	Potencial de pico catódico
E_{ph}	Fotopotencial
E_{redox}	Potencial redox
eV	elétron-volt
$F(R_\infty)$	Função de Kubelka-Munk
h	Constante de Planck
h^+	buraco ou lacuna
I_{esc}	Corrente em iluminação ambiente (“escuro”)

$I_{p,a}$	Corrente de pico anódico
$I_{p,c}$	Corrente de pico catódico
NHE	Eletrodo padrão de hidrogênio (<i>normal hydrogen electrode</i>)
pH	potencial hidrogeniônico
R_{∞}	Reflectância para amostras infinitamente espessas
$R_{(amostra)}$	Reflectância da amostra
$R_{(referência)}$	Reflectância de uma amostra de referência
S	Coefficiente de espalhamento
V_{bi}	<i>built-in voltage</i>
V_{oc}	Potencial de circuito aberto
α	Coefficiente de absorção
ν	Frequência
λ	Comprimento de onda

Sumário

1.	Introdução	15
2.	Revisão Bibliográfica	18
2.1.	Eletrodos Semicondutores.....	18
2.1.1.	Semicondutores, bandas de valência e condução e energia de <i>band gap</i>	18
2.1.2.	Processo fotoinduzido de separação de cargas em semicondutores e coeficiente de absorção.....	19
2.1.3.	Processos de transferência de carga na interface eletrodo semicondutor solução	20
2.2.	Tungstatos de bismuto e óxidos de cobre.....	22
2.2.1.	Estrutura e métodos de síntese dos tungstatos de bismuto	22
2.2.2.	Atividade fotocatalítica de tungstatos de bismuto	24
2.2.3.	Síntese e caracterização de tungstatos de bismuto modificados com cobre.....	25
2.2.4.	Propriedades eletroquímicas de eletrodos de Bi_2WO_6 e de eletrodos de cobre..	27
2.3.	Redução de CO_2	30
2.3.1.	Reações de Redução de CO_2	30
2.3.2.	Redução eletroquímica de CO_2 sobre eletrodos metálicos	31
2.3.3.	Semicondutores e catalisadores para as reações de redução fotoeletrocatalítica de CO_2	34
3.	Objetivos	40
4.	Metodologia	41
4.1.	Síntese das amostras por método hidrotérmico	41
4.2.	Análises dos sobrenadantes e líquidos de lavagem do Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$	41
4.3.	Preparação de amostras em pó, em pastilhas e como filme suportado	43
4.4.	Caracterização das amostras de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$	43
4.5.	Caracterização dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$	45
5.	Resultados e discussão	47
5.1.	Caracterização das amostras de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ na forma de pó e pastilha.....	47
5.2.	Caracterização da morfologia e propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$	53

5.2.1	Caracterização da morfologia dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$	53
5.2.2	Caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$	55
6.	Conclusão	69
7.	Sugestões para trabalhos futuros	72
8.	Referências Bibliográficas	73
9.	Apêndice	79

1. Introdução

A eficiente utilização da luz solar que incide na terra poderia aliviar muitas questões relacionadas à energia e ao meio ambiente, considerando que a irradiação de energia solar na superfície da terra ($1,3 \times 10^5$ TW) excede em quatro ordens de grandeza o consumo de energia pela sociedade (que em 2010 correspondia a $1,6 \times 10^1$ TW).¹

A conversão de energia solar pode ser empregada em diversas aplicações, por exemplo, em células solares (que convertem energia solar em energia elétrica),² no tratamento da água (através da oxidação de poluentes orgânicos ou inativação de bactérias por fotocatalise heterogênea),^{3,4} na produção H_2 e O_2 através da eletrólise da água,⁵ e na redução fotocatalítica de CO_2 a produtos que com maior valor agregado.^{6,7} Portanto, pesquisas relacionados aos processos de conversão da energia solar são de grande importância, tanto a nível econômico, energético e ambiental, e pesquisas relacionadas a essa área do conhecimento podem ser muito úteis à sociedade.

Recentemente, a preocupação da sociedade com o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem se intensificado, considerando que o CO_2 , bem como os gases metano, dióxido de nitrogênio e outros, causa aumento do efeito estufa.⁸ O efeito estufa é de vital importância para a vida na terra,* contudo, está relacionado ao aumento da temperatura do planeta, o que pode ser muito prejudicial⁹ e causar climas extremos, aumento do nível do mar e descongelamento de calotas polares, comprometendo a sobrevivência de muitas espécies. Por exemplo, o nível do mar entre 1901 e 2010 subiu 190 mm; ainda a dissolução de CO_2 em mares altera o pH e pode comprometer a sobrevivência de espécies marinhas, por exemplo recife de corais.⁹

Segundo o documento sobre mudanças climáticas relatado pelo IPCC (Painel intergovernamental de mudanças climáticas),⁹ de 1900 a 2000 a temperatura média do planeta sofreu um aumento médio de $0,80$ °C; este fato foi associado à influência humana, que causou o aumento da concentração de CO_2 na atmosfera através da queima de combustíveis fósseis e atividades industriais.⁹ O aumento da

* A temperatura média da terra é de 14 °C e, sem o efeito estufa, seria -19 °C⁹

concentração de dióxido de carbono é tão grande que de 1750 a 2014 a emissão de CO₂ acumulada foi de $(2,0 \pm 0,3) 10^{12}$ Kg, sendo que metade desta emissão ocorreu nos últimos 40 anos.⁹ Portanto, levando em consideração que o aumento da concentração de CO₂ é o principal causador do aumento do efeito estufa, o desenvolvimento de tecnologias visando minimizar sua emissão para a atmosfera, tais como capturar CO₂¹⁰ ou promover sua redução a outros produtos^{11,12} é um assunto de extrema importância para a sociedade.

Em relação aos métodos que promovem a redução de CO₂, um método muito promissor é a fotoeletrocatalise utilizando um eletrodo semicondutor tipo-p como fotocátodo (p.ex. Cu₂O/CuO) em um meio contendo eletrólito de suporte e saturado com CO₂.¹³ Sob irradiação com energia maior ou igual à energia de *band gap* (E_{bg}) do semicondutor, ocorre a separação do par elétron/buraco e os elétrons fotoexcitados são transportados para a superfície do eletrodo semicondutor e podem reduzir CO₂ a gás metano, oxalato, monóxido de carbono, metanol ou eteno.^{12,14} A aplicação de um potencial ao eletrodo semicondutor evita a recombinação do par elétron/buraco, o que aumenta a eficiência do processo.¹⁵

Os produtos formados a partir da redução de CO₂ dependem do potencial aplicado ao eletrodo e das características do semicondutor e da presença de catalisadores.^{16,17} Diversos compostos catalisam as reações de redução de CO₂ a outros produtos, entre os quais sais de tetralquilamônio, nitrilas aromáticas piridina e imidazol.^{18,19} Nos estudos de reações de redução de CO₂ com eletrodos de pirita (FeS₂) utilizando imidazol sob irradiação policromática, houve formação de ácido fórmico e CO com eficiência faradaica maior que no meio que não foi utilizado imidazol.¹⁹ A fotoeletrocatalise é muito interessante, porque além de minimizar a emissão de CO₂, possibilita converter esta molécula a produtos de maior valor agregado, por exemplo gás metano (CH₄) ou metanol, e o metanol pode ser convertido em biodiesel²⁰ para ser utilizado como combustível automotivo.

Na literatura relata-se que o Bi₂WO₆ é um semicondutor com alta atividade fotocatalítica para reações de degradação de poluentes orgânicos e apresenta boa estabilidade sob irradiação visível e que Cu₂O e CuO são semicondutores tipo-p que promovem a redução de CO₂. Portanto esta dissertação relata os estudos para investigar as propriedades morfológico-estruturais do Bi₂WO₆-Cu_xO (tungstato de

bismuto modificado com óxidos de cobre) e suas propriedades eletroquímicas. O eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ foi testado como fotocátodo em solução aquosa de eletrólito de suporte ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4), contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol em meio saturado com CO_2 .

Antes de descrever os estudos realizados para o Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresenta-se uma revisão bibliográfica, que discute os fenômenos envolvidos na atividade fotocatalítica de semicondutores em diversas reações, sobre as propriedades gerais do Bi_2WO_6 , Cu_2O e CuO e redução de CO_2 . Em seguida apresentam-se os objetivos gerais para esse projeto de mestrado e o procedimento experimental para a síntese e caracterização morfológico-estrutural e eletroquímica do Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Eletrodos Semicondutores

2.1.1. Semicondutores, bandas de valência e condução e energia de *band gap*

Semicondutores são condutores eletrônicos nos quais a condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura.²¹ De modo geral, suas propriedades podem ser discutidas considerando o modelo de bandas, uma extensão da Teoria de Orbitais Moleculares. Como em semicondutores “infinitos” orbitais atômicos se superpõem haverá formação de orbitais moleculares com energias tão próximas entre si que formam bandas de energia. A banda preenchida de maior energia é denominada banda de valência (BV), enquanto que a banda de orbitais disponíveis de menor energia é denominada banda de condução (BC); as bordas de ambas são separadas por um intervalo de banda proibida, a E_{bg} (de *band gap*).¹³

Os semicondutores podem ser classificados em intrínsecos (“puros”) e extrínsecos, que são semicondutores dopados. A dopagem é a introdução de uma pequena quantidade de algum elemento estranho no retículo cristalino, que altera o número de portadores de cargas, produzindo semicondutores tipo-n ou p.²² No silício, p.ex., que apresenta 4 elétrons de valência, ao se adicionar como dopante um átomo de fósforo (com 5 elétrons de valência), um elétron ficaria livre já que apenas 4 ligações podem ser formadas. Esse elétron fracamente ligado poderia ser promovido para a banda de condução com energia térmica, deixando uma lacuna (ou buraco) com carga positiva. Nessa condição, como os elétrons são os portadores majoritários de carga, tais semicondutores são denominados tipo-n.²² Porém, se o dopante na rede cristalina do silício for um átomo de boro (com 3 elétrons de valência) uma ligação covalente fica incompleta. Com pouca energia térmica, elétrons da BV do silício podem passar para o estado vazio associado ao átomo de boro, aumentando a concentração de buracos. Nesse caso, os buracos são portadores majoritários e elétrons portadores minoritários, e esse tipo de semicondutor é denominado tipo-p. O boro nesse caso é denominado “acceptor de elétrons”.²² Defeitos na rede cristalina também podem produzir semicondutores tipo-n ou p. Por exemplo, vacâncias de oxigênio em óxidos semicondutores produzem semicondutores tipo-n.²²

2.1.2. Processo fotoinduzido de separação de cargas em semicondutores e coeficiente de absorção

Em semicondutores, elétrons da BV podem ser promovidos para a BC, criando buracos de carga positiva (h^+) na BV, e ambos portadores de carga podem conduzir corrente elétrica. Esse processo pode ser fotoinduzido ou térmico; de modo geral, os processos fotoinduzidos promovem uma concentração maior de elétrons da BV para a BC. Para que o processo de separação de cargas fotoinduzido seja efetivo, o semicondutor deve absorver fótons com energia igual ou maior que a sua E_{bg} (Figura 1).²²

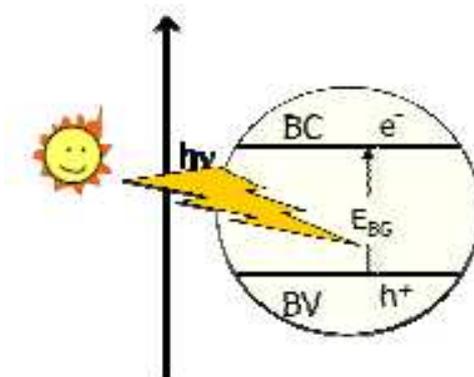


Figura 1. Ilustração do processo fotoinduzido de separação de cargas em um semicondutor. Figura adaptada da tese de Oliveira.²³

Quando semicondutores dopados absorvem radiação igual ou maior que sua E_{bg} , a concentração de portadores minoritários sofre um grande aumento, e a de portadores majoritários praticamente permanece inalterada.²² Portanto a irradiação causa grandes mudanças na concentração dos portadores minoritários.²²

A intensidade de absorção de fótons para um dado semicondutor depende do seu coeficiente de absorção (α),²² e as transições eletrônicas podem ser diretas e indiretas. Nas transições eletrônicas diretas as BV e BC estão alinhadas e apenas a absorção de fótons com energia $h\nu \geq E_{bg}$ é suficiente para promover a excitação de elétrons da BV para a BC. Quando as BV e BC não estão alinhadas, além de fótons com $h\nu \geq E_{bg}$ também serão necessários fônons[†] que apresentem um momento extra.²² Próximo a borda de absorção, o coeficiente de absorção está relacionado com

[†] fônons são vibrações atômicas quantizadas na estrutura cristalina do composto

a E_{bg} e a energia absorvida pela equação (1), onde $n = 1/2$ e $n = 2$ são referentes a semicondutores que possuem transição eletrônica direta e indireta, respectivamente.²²

$$\alpha \propto (h\nu - E_{bg})^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

2.1.3. Processos de transferência de carga na interface eletrodo semicondutor|solução

Em um sistema eletroquímico, quando um eletrodo semicondutor, na ausência de luz, é colocado em contato com uma solução que contém um par redox A/A^- , ocorrerá transferência de carga na interface até que se estabeleça equilíbrio entre o nível de Fermi do semicondutor (E_F), e o potencial eletroquímico do par redox (E_{A/A^-}).¹³

Se o semicondutor for do tipo-n, com E_F mais negativo que o E_{A/A^-} , a transferência de elétrons na interface eletrodo/solução será do semicondutor para a fase líquida, o que produz um excesso de carga negativa na solução e um excesso de carga positiva no semicondutor. Depois de alcançar o equilíbrio, um gradiente de potencial e um campo elétrico estarão presentes em ambas fases, porque agora, nenhuma fase será eletricamente neutra.¹³

Nesta situação, próximo a superfície, forma-se uma "camada de depleção", que é uma camada de carga espacial com deficiência de elétrons; sua espessura depende da densidade de dopagem do semicondutor e da diferença entre os valores de E_F e E_{A/A^-} . Esse processo gera um encurvamento para cima nas bandas (denominado *band bending*), além de gerar um potencial que corresponde à diferença, em valor absoluto, entre o potencial na interface e no bulk do semicondutor (V_{bi} , de *built-in voltage*)¹³ (Figura 2).

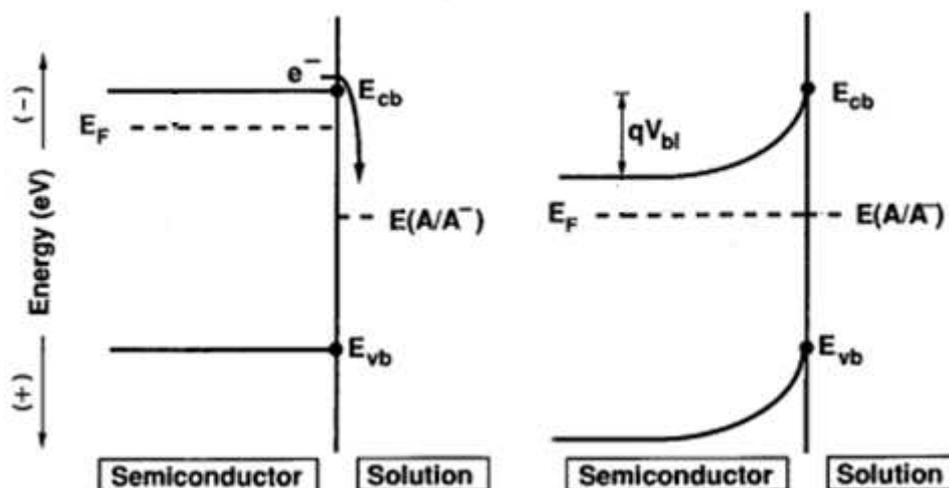


Figura 2. Diagrama de energia de um semiconductor tipo-n, na ausência de irradiação, na junção semiconductor/líquido antes (a) e depois (b) de ser atingido o equilíbrio entre o nível do Fermi do semiconductor e o potencial eletroquímico da espécie presente no meio. Adaptado do artigo de Tan et al. (referência 13).

Quando o eletrodo semiconductor se encontra em uma solução com um par redox A/A^- e apresenta um determinado valor de potencial de circuito aberto (V_{oc}) no escuro; ao ser irradiado com fótons de energia igual ou superior à E_{bg} , ocorre o processo fotoinduzido de separação do par e^-/h^+ e se estabelece um novo valor de V_{oc} . O fotopotencial, que corresponde à diferença do V_{oc} apresentado pelo sistema sob irradiação e no escuro, depende das características do semiconductor e do eletrólito e apresenta um valor negativo para eletrodos semicondutores tipo-n e positivo para tipo-p.^{23,24}

Para eletrodos semicondutores tipo n, quando o circuito é fechado os elétrons foto gerados são transportados para o circuito externo, por causa do campo elétrico gerado na camada de depleção, já os portadores minoritários de carga, isto é, as lacunas, difundem para a superfície do eletrodo. Se espécies oxidáveis estiverem presentes no meio (*hole scavenger*) haverá fluxo de elétrons das espécies eletroativas para o eletrodo, portanto gerando uma fotocorrente anódica, isto é, uma fotocorrente positiva.^{24,25} Este processo pode ser aproveitado em aplicações de interesses tecnológicos e ambientais, já que eletrodos tipo-n podem ser utilizados como fotoanodos para oxidação de poluentes orgânicos e/ou inativação de bactérias, promovendo a descontaminação da água.

Para semicondutores tipo-p ocorre um processo similar. Os buracos (h^+) fotogerados são transportados para o interior do semicondutor até alcançar o circuito externo, enquanto os elétrons fotogerados são transportados para a superfície do semicondutor. Se aceptores de elétrons estiverem presente na solução haverá fluxo de elétrons da BC para as espécies eletroativas, gerando uma fotocorrente catódica, isto é, uma fotocorrente negativa.^{24,25} Portanto eletrodos semicondutores tipo-p podem ser utilizados como fotocátodos para promover reações de interesse, como p. ex., converter CO_2 a gás metano.¹⁴

2.2. Tungstatos de bismuto e óxidos de cobre

2.2.1. Estrutura e métodos de síntese dos tungstatos de bismuto

Nos últimos anos, diversos grupos de pesquisa estão se dedicando a investigar tungstatos de bismuto, como o Bi_2WO_6 ,²⁶⁻²⁸ um semicondutor tipo-n.²⁶ Este óxido faz parte da família Aurivillius, materiais que apresentam fórmula geral $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pd, Bi, Na$ e K e $B = Ti, Nb, Ta, Mo, W, Fe$). O Bi_2WO_6 cristalino apresenta uma estrutura com camadas de $(Bi_2O_2)_n^{2n+}$ se alternando entre camadas²⁷ de $(WO_4)_n^{2n-}$ (Figura 3).

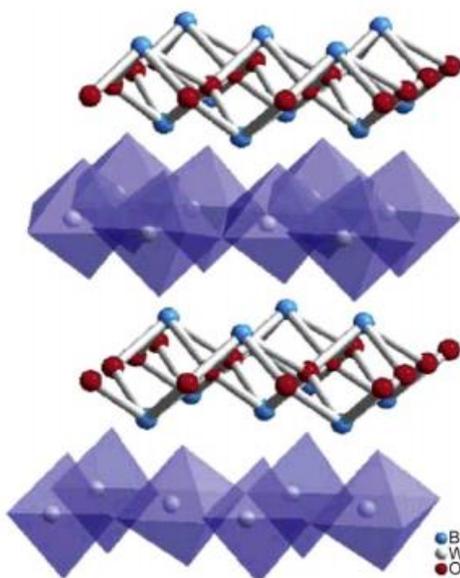


Figura 3. Estrutura de Bi_2WO_6 mostrando as camadas de $(WO_4)_n^{2n-}$ e $(Bi_2O_2)_n^{2n+}$. Figura adaptada do artigo de Zhang et al. (referência 27).

A banda de valência do Bi_2WO_6 é formada pelos orbitais híbridos O_{2p} e Bi_{6s} e a banda de condução é formada pelos orbitais W_{5d} ; sob fotoexcitação, ocorre um

processo de transferência de carga da BV para a BC (Figura 4), portanto ocorre transferência de elétrons dos orbitais híbridos O_{2p} e Bi_{6s} para os orbitais W_{5d}.²⁹

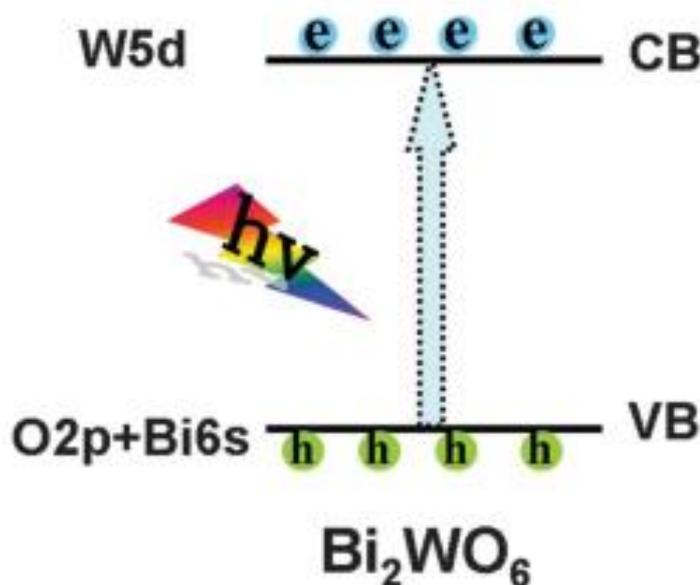
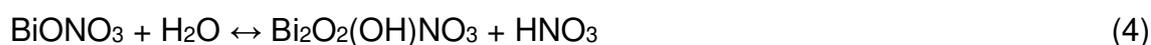


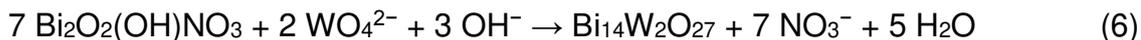
Figura 4. Ilustração do processo de transferência de carga no Bi₂WO₆. Figura adaptada do artigo Zhang et al. (referência 29).

Os métodos mais empregados para preparação dos tungstatos de bismuto se baseiam na síntese hidrotérmica e solvatérmica. O método hidrotérmico³⁰ é um método de formação e crescimento de cristais em meio aquoso, no qual os precursores são inseridos em uma autoclave fechada que é mantida sob aquecimento, o que resulta em elevados valores de pressão. O método solvatérmico é similar, contudo os precursores geralmente se encontram em meio orgânico. Em comparação à síntese do estado sólido, os métodos hidrotérmicos e solvatérmicos produzem partículas menores que apresentam valores maiores de área superficial.

As reações que ocorrem no meio reacional na síntese hidrotérmica dependem do pH. Se o pH estiver abaixo de 7, as principais reações que ocorrem são:²⁷



Se o meio reacional estiver básico, também ocorre a reação:²⁷



Portanto, a formação do Bi_2WO_6 é favorecida em meio ácido, e para pHs acima de 7 a concentração de $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ aumenta e a de Bi_2WO_6 diminui, como reportado por Zhang et al..³¹

2.2.2. Atividade fotocatalítica de tungstatos de bismuto

É relatado na literatura que o Bi_2WO_6 apresenta boa estabilidade e alta atividade fotocatalítica sob radiação visível ($E_{\text{bg}}=2,75 \text{ eV}$, portanto, $\lambda < 450\text{nm}$),³²⁻³⁷ para diversas reações de interesse, entre as quais evolução de O_2 ,³² minerilização de clorofórmio e etanal,³² degradação de azul de metileno,³³ rodamina B³⁵ e inativação de bactérias.³⁴

De maneira geral, os artigos relatam o uso do Bi_2WO_6 na forma de partículas em suspensão e atribuem o poder de oxidação às lacunas fotogeradas e/ou aos radicais hidroxilas gerados na superfície do semicondutor. Por exemplo, partículas de Bi_2WO_6 com morfologia tipo flor, obtidas por método hidrotérmico, foram utilizadas para tratar uma solução aquosa contendo 5 mg L^{-1} do corante Rodamina B. Após 180 minutos sob irradiação com uma lâmpada de xenônio de 300 W as partículas de Bi_2WO_6 em suspensão degradaram 90% deste corante.³⁵

Partículas de Bi_2WO_6 também têm sido utilizadas para a oxidação seletiva de compostos orgânicos a outros com maior valor agregado.^{36,37} Por exemplo, partículas de Bi_2WO_6 com morfologia tipo flor, obtida por síntese hidrotérmica ($160 \text{ }^\circ\text{C}$, por 8 h) foram utilizadas para oxidação seletiva de glicerol a dihidroxiacetona em meio saturado com O_2 .³⁶ Após 5 h sob irradiação utilizando uma lâmpada de xenônio de 300 W, glicerol foi oxidado a dihidroxiacetona com uma taxa de conversão e seletividade de 96% e 91%, respectivamente, e rendimento de 87%. Segundo o grupo de pesquisa o glicerol é oxidado pelos buracos fotogerados e em seguida reage com O_2^- (gerado pela redução de O_2 pelo elétrons fotogerados) no qual produz a dihidroxiacetona. Os autores sugerem a seletividade ao fato que dihidroxiacetona é mais fracamente adsorvido na superfície do Bi_2WO_6 do que o glicerol, fazendo que a dihidroxiacetona seja facilmente dessorvida da superfície do catalisador, o que contribui para a sua não oxidação e conseqüentemente contribui para a seletividade da dihidroxiacetona formada.

Com o objetivo de melhorar a eficiência fotocatalítica do Bi_2WO_6 , pelo aumento do tempo de vida do par elétron-buraco e aumento da região da foto resposta da luz visível,²⁷ diversos grupos de pesquisa investigam estratégias para modificá-lo. As modificações incluem a dopagem para alterar suas propriedades eletrônicas e ópticas³⁸ ou através da sua associação com outros materiais (semicondutores e/ou metal), formando compósitos.³⁹ Na literatura foi relatado a dopagem do Bi_2WO_6 com Er^{3+} ,⁴⁰ Nitrogênio,⁴¹ e Fluoreto³⁸ e compósitos de Bi_2WO_6 com carbono/ Fe_3O_4 ,⁴² PtCl_4 ,⁴³ C_{60} ,³⁹ Co_3O_4 ,⁴⁴ e TiO_2 ,⁴⁵ e / ou com metais, tais como Ag .⁴⁶

Por exemplo foi relatado por Zhu et al. que o Bi_2WO_6 dopado com Flúor, $\text{Bi}_2\text{WO}_{5,07}\text{F}_{0,93}$, apresenta atividade fotocatalítica para degradação de azul de metileno duas vezes maior que o Bi_2WO_6 obtido nas mesmas condições. Segundo o grupo o maior poder de oxidação se deve ao fato que a dopagem resultou em uma E_{bg} menor (2,64 eV) quando comparado ao óxido não dopado (2,75 eV), e que a posição da borda da BV diminuiu.³⁸

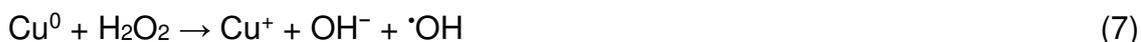
O mesmo grupo também relatou que o compósito de Bi_2WO_6 com C_{60} apresenta uma maior eficiência para a degradação do azul de metileno e rodamina B, comparado ao Bi_2WO_6 . Segundo o grupo, a maior eficiência de degradação é devido a interação entre o Bi_2WO_6 com C_{60} , que previne a recombinação do par elétron-buraco fotogerado, e conseqüentemente aumenta a eficiência fotocatalítica.³⁹

2.2.3. Síntese e caracterização de tungstatos de bismuto modificados com cobre

A literatura ainda apresenta poucos relatos discutindo as propriedades e possíveis aplicações do Bi_2WO_6 modificado com cobre. Em um dos artigos, relata-se que este material apresenta condutividade variando de 10^{-3} a 10 S m^{-1} na faixa de temperatura de 500 a 900K,⁴⁷ e em outros trabalhos que apresenta maior atividade fotocatalítica para a degradação de compostos orgânicos quando comparado ao Bi_2WO_6 .⁴⁸⁻⁵⁰

Por exemplo, Wang et al.⁴⁸ reportou a degradação de fenol por um processo tipo fenton utilizando o compósito $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Cu}^0$ (razão molar Cu^0/Bi de 0,025) e H_2O_2 (0,2 % em volume). Sob irradiação visível, o $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Cu}^0$ degradou fenol 3

vezes mais rápido que o Bi_2WO_6 nas mesmas condições. Foi relatado um efeito sinérgico entre Bi_2WO_6 e Cu^0 e as seguintes reações foram propostas:



Portanto, o mecanismo sugere que seriam as espécies Cu^0 e Cu^+ que reagiriam com H_2O_2 , produzindo radicais hidroxilas que oxidariam o fenol. No semicondutor irradiado, os elétrons foto gerados reduziriam Cu^{2+} a Cu^0 , que poderia novamente participar das reações. Os autores alegam ainda que esse mecanismo previne a recombinação dos elétrons e buracos foto gerados, bem como a formação de uma camada de passivação no cobre; conseqüentemente, a modificação com cobre aumenta a eficiência da degradação apresentada pelo Bi_2WO_6 .

Gao et al.⁴⁹ investigaram a degradação de fenol dissolvido em água utilizando suspensões de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Cu}^0$ (razão molar Cu^0/Bi de 0,055). Após irradiação com luz visível, utilizando lâmpada de vapor metálico de 400 W por 180 min, as suspensões de Bi_2WO_6 e de $\text{Cu}^0/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ degradaram 67,2 % e 93,4% de fenol, respectivamente. Segundo os pesquisadores, a diferença pode ser atribuída a inibição da recombinação dos elétrons foto gerados porque o Cu^0 age como um receptor de elétrons na superfície do Bi_2WO_6 .

Tan et al. também reportaram que o Bi_2WO_6 modificado com cobre⁵⁰ (razão molar Cu/Bi de 0,10) na forma de suspensão, sob irradiação visível, apresenta uma maior eficiência para a degradação de rodamina B que o Bi_2WO_6 , nas mesmas condições.

Na literatura, não há um consenso se a introdução de cobre no meio reacional promove a formação de novas fases cristalinas contendo cobre, ou se o cobre é inserido no retículo cristalino do Bi_2WO_6 .

Por exemplo Wang et al.⁴⁸ sintetizaram o $\text{Cu}-\text{Bi}_2\text{WO}_6$ por método solvatérmico utilizando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$, dispersos em etilenoglicol, na temperatura de 160 °C por 18 h. Por análise de DRX do produto na razão molar Cu/Bi de 0,05 foi identificado cobre metálico e Bi_2WO_6 como fase principal.

Gao et al.⁴⁹ também identificaram os produtos obtidos na síntese do Cu-Bi₂WO₆. O material foi sintetizado por método hidrotérmico utilizando soluções aquosas de Bi(NO₃)₃·5H₂O e Na₂WO₄·2H₂O, ajustando o pH a 1 e em seguida adicionando Cu(NO₃)₂(s). O meio reacional foi mantido a 180 °C por 12 h. Por análises de DRX e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) do produto na razão molar Cu/Bi de 0,055 foi detectado cobre metálico e Bi₂WO₆.

Tan et al.⁵⁰ também sintetizaram por método hidrotérmico o Bi₂WO₆ e Cu-Bi₂WO₆ na razão molar Cu/Bi de 0,025 a 0,200. Na síntese, o Bi(NO₃)₃·5H₂O e Na₂WO₄·2H₂O foram dissolvidos em água destilada e em seguida foi adicionado Cu(NO₃)₂(s). O meio reacional foi mantido a 180 °C por 1 h. Por análise de DRX, o grupo conclui que o cobre é inserido na estrutura cristalina do Bi₂WO₆ substituindo o W, pois com o aumento da razão de cobre houve deslocamento do pico em torno de 28 ° para ângulos menores. Não foi identificado por DRX formação de uma fase que contem cobre.

Vale ressaltar que na literatura ainda há poucos estudos explorando as propriedades eletroquímicas do Bi₂WO₆ modificado com cobre, e tais estudos podem proporcionar informações importantes para entendimento e controle da atividade fotocatalítica deste semicondutor.

2.2.4. Propriedades eletroquímicas de eletrodos de Bi₂WO₆ e de eletrodos de cobre

As propriedades eletroquímicas de um eletrodo de pasta de carbono modificado com Bi₂WO₆ (Bi₂WO₆-CPE) foram investigadas por voltametria cíclica em solução aquosa com pH 6 (tampão fosfato).⁵¹ Os voltamogramas registrados a 100 mV s⁻¹ em um intervalo de potencial compreendido entre -0,20 V e 0,80 V (vs. Ag/AgCl) apresentaram apenas uma corrente capacitiva, não tendo sido observado nenhum pico anódico ou catódico. Embora o eletrodo seja modificado os resultados sugerem que nessa faixa de potencial o Bi₂WO₆ não exibe pico anódico e catódico.

Nithya et al. também utilizaram a voltametria cíclica para investigar as propriedades de um eletrodo de filme de Bi₂WO₆ depositado em aço inoxidável.⁵²

Utilizaram-se como eletrólito soluções aquosas contendo 1 mol L^{-1} de LiOH ou 1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 (sem ajuste de pH). Na solução alcalina, os voltamogramas registrados a 20 mV s^{-1} apresentaram um pico catódico em torno de $-0,80 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) e um pico anódico em $-0,52 \text{ V}$ (Fig. 5a). O pico de corrente catódica foi atribuído à redução do Bi^{3+} a Bi^0 , enquanto que o pico de corrente anódica foi atribuído à reoxidação do de Bi^0 a Bi^{3+} . Estas características não foram observadas nos voltamogramas registrados em solução neutra de Na_2SO_4 (Fig. 5b). Embora os autores não discutam com maiores detalhes, tais resultados sugerem que as propriedades eletroquímicas do Bi_2WO_6 dependem do pH da solução, e em soluções neutras tais eletrodos não apresentam processos redox no intervalo compreendido entre $0,20 \text{ V}$ e $-0,80 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl).

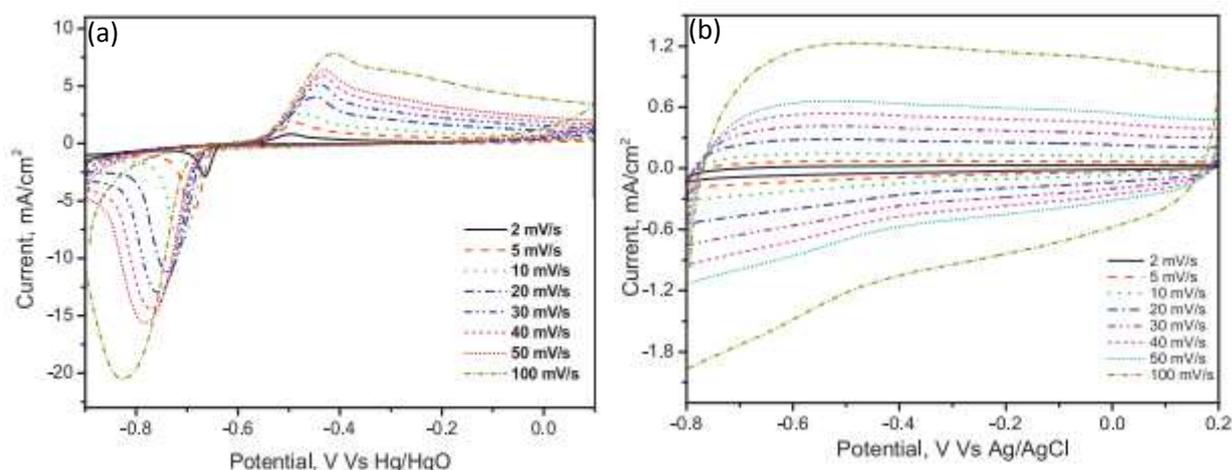


Figura 5. Voltametria cíclica de eletrodo de filme de Bi_2WO_6 depositado em aço inoxidável, em soluções aquosas contendo 1 mol L^{-1} de LiOH (a) e 1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 (b). Figura adaptada do artigo de Nithya et al. (referência 52).

As propriedades eletroquímicas de eletrodo de cobre também foram investigadas por voltametria em solução aquosa.⁵³⁻⁵⁷ Por exemplo, Strehblow et al. investigaram um eletrodo Cu em diversos eletrólitos, inclusive em tampão fitalato/bifitalato (pH 5).⁵⁴ Os voltamogramas registrados sob 17 mV s^{-1} no intervalo de potencial compreendido entre 0 a $1,5 \text{ V}$ (vs. NHE) em tampão fitalato/bifitalato apresentaram um pico anódico agudo e um segundo pico largo (Figura 6):

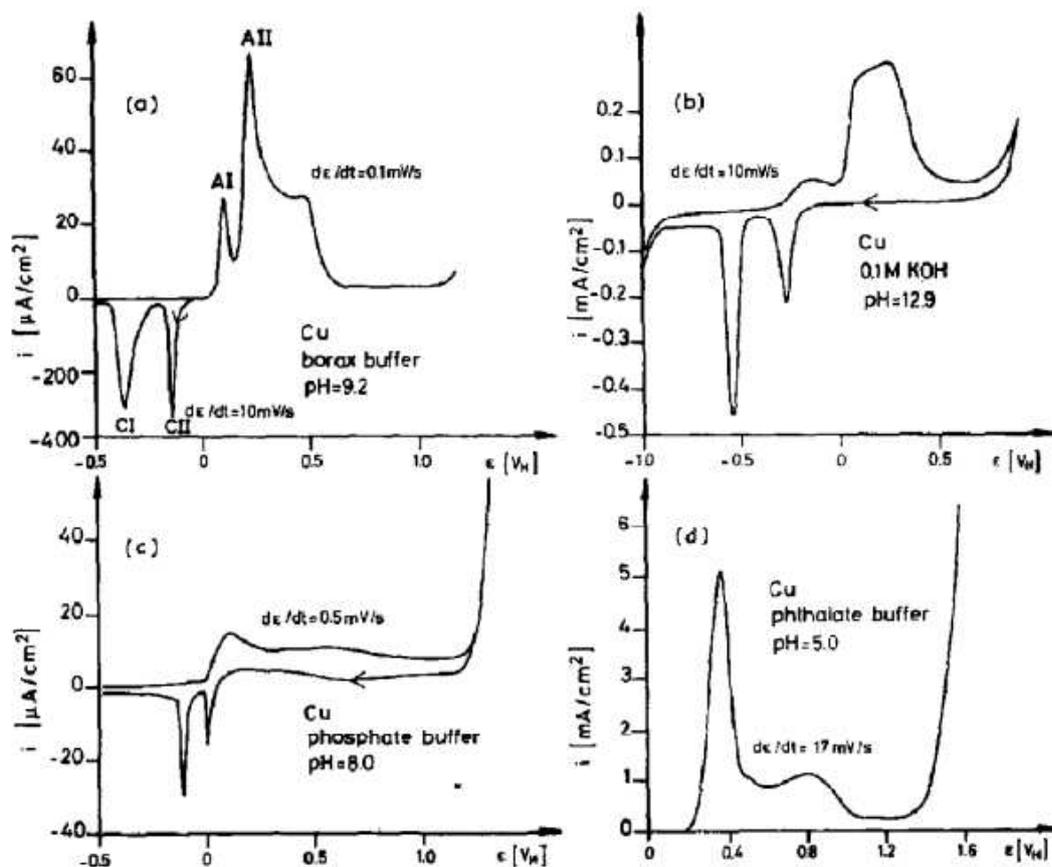
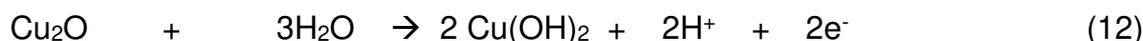


Figura 6. Voltametria de eletrodo cobre em solução aquosa utilizando diferentes eletrólitos. (a) tampão borax, pH 9,2 ($0,10 \text{ mV s}^{-1}$); (b) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ KOH, pH 12,9 (10 mV s^{-1}); tampão fosfato, pH 8; (d) tampão fitalato, pH 5 (1 V min^{-1}). Figura adaptada do artigo de Strehblow et al. (referência 54).

O autor relacionou os processos faradaicos as seguintes reações redox:⁵⁴



Os potenciais padrões das equações (10), (11) e (12) são 0,46, 0,67 e 0,76 V (vs. NHE), respectivamente.⁵⁴ O autor também realizou voltametria utilizando eletrodo de cobre em tampão borax (pH 9,2) sob 10 mV s^{-1} e nota-se claramente a formação de três picos anódicos e dois picos catódicos. O autor atribui ao pico catódico C1 a redução do Cu_2O a Cu^0 e o pico catódico C2 a redução do CuO a Cu_2O .

É relatado na literatura que o potencial de pico anódico (E_{pa}) e de pico catódico (E_{pc}) dependem do pH do meio, porque o pH influencia na formação do Cu , Cu_2O , CuO e Cu(OH)_2 . Por exemplo, o grupo de pesquisa liderado por Strehblow⁵⁴

relatou que o eletrodo de cobre metálico em solução aquosa de tampão borax, em pH 9,2, apresentou pico A1 com E_{pa} de 0,10 V (vs. NHE); porém, em solução tampão fitalato/bifitalato em pH 5,0, o pico A1 foi observado em E_{pa} de 0,37 V (vs. NHE) (Figura 6), portanto houve uma diferença de -270 mV.

Os perfis das ondas também dependem do eletrólito utilizado (Figura 6). Por exemplo, na solução tampão borax em pH 9,2, A1 e A2 são picos bem definidos e agudos. Já na solução tampão fosfato, em pH 8,0, há um pico largo em torno de 0,10 V (vs. NHE) e um ombro com corrente de pico pouco intensa (Figura 6).

Também há relato na literatura para o eletrodo de Cu_2O e o eletrodo bicamada $\text{Cu}_2\text{O}/\text{WO}_3$. Por exemplo, o grupo liderado por Minggu⁵⁸ relatou que em solução aquosa Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sem ajuste de pH, o eletrodo de Cu_2O apresentou dois picos anódicos com E_{pa} de 0,37 e 0,58 V (vs. Ag/AgCl) que foram atribuídos a oxidação do Cu_2O a CuO e a formação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$, respectivamente. Já o eletrodo bicamada $\text{Cu}_2\text{O}/\text{WO}_3$ apresentou apenas um pico com E_{pa} de 0,29 (vs. Ag/AgCl) que também foi atribuído a oxidação do Cu_2O a CuO , contudo o grupo de pesquisa não relatou a diferença de valores de E_{pa} e porque apenas um pico anódico foi exibido.

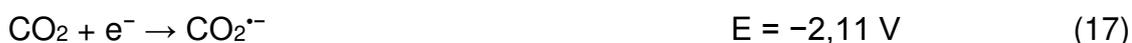
2.3. Redução de CO_2

2.3.1. Reações de Redução de CO_2

É de amplo conhecimento que o aumento de CO_2 na atmosfera leva ao aumento do efeito estufa, que por sua vez causa o aumento da temperatura do planeta.^{9,59} Portanto, processos que possibilitem reduzir o CO_2 a outros produtos são de extrema importância. Contudo, como o CO_2 é uma molécula inerte, sua redução a outros compostos consiste em um grande desafio, que requer catalisadores apropriados.

O CO_2 pode ser reduzido a produtos tais como CO, ácido fórmico, metanol e metano. Para reações em solução aquosa de pH 7,0, a 25 °C, os valores de potencial (em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl) correspondem a:⁶⁰





Essas reações de redução de CO_2 (equação (13) a (16)) apresentam elevados valores de sobrepotencial e não ocorrem facilmente. O sobrepotencial decorre da etapa inicial, se a primeira etapa for a transferência de um elétron para a molécula CO_2 gerando a espécie $\text{CO}_2^{\bullet -}$ (equação (17), com $E = -2,11 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)).¹⁷ Por que nessa etapa a barreira para a transferência de elétron de esfera externa é grande, pois há uma grande diferença de geometria entre o CO_2 (geometria linear) e o $\text{CO}_2^{\bullet -}$ (geometria angular).^{59,61} A redução de CO_2 também pode proceder por transferência de multielétrons (4, 6 e 8 elétrons), contudo limitações cinéticas levam a sobrepotencias.⁶⁰ Ainda cabe mencionar que em solução aquosa de pH 7,0 a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) apresenta $E = -0,62 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), portanto, a RDH também deve ser considerada nos processos para redução de CO_2 em solução aquosa.¹⁷

De modo geral, as reações de redução de CO_2 têm sido investigadas em meio aquoso e em solventes orgânicos, incluindo acetonitrila, dimetilformida (DMF), dimetilsulfoxido (DMSO) e metanol.⁶⁰ A escolha do solvente afeta a solubilidade do CO_2 , que em meio aquoso a 25^o C e 1 atm corresponde a 33 mmol L^{-1} , e em solventes orgânicos fica entre 60 e 279 mmol L^{-1} .⁵⁹

2.3.2. Redução eletroquímica de CO_2 sobre eletrodos metálicos

As reações de redução eletroquímica de CO_2 sobre eletrodos metálicos têm sido estudadas por diversos grupos de pesquisas utilizando como catodos os metais Pb, Hg, In, Sn Cd, Au, Ag, Mo e Cu.¹⁶ Alguns dos mecanismos sugeridos para a reação de redução eletroquímica de CO_2 em eletrodos metálicos, em meio aquoso, estão representados na Figura 7.¹⁶

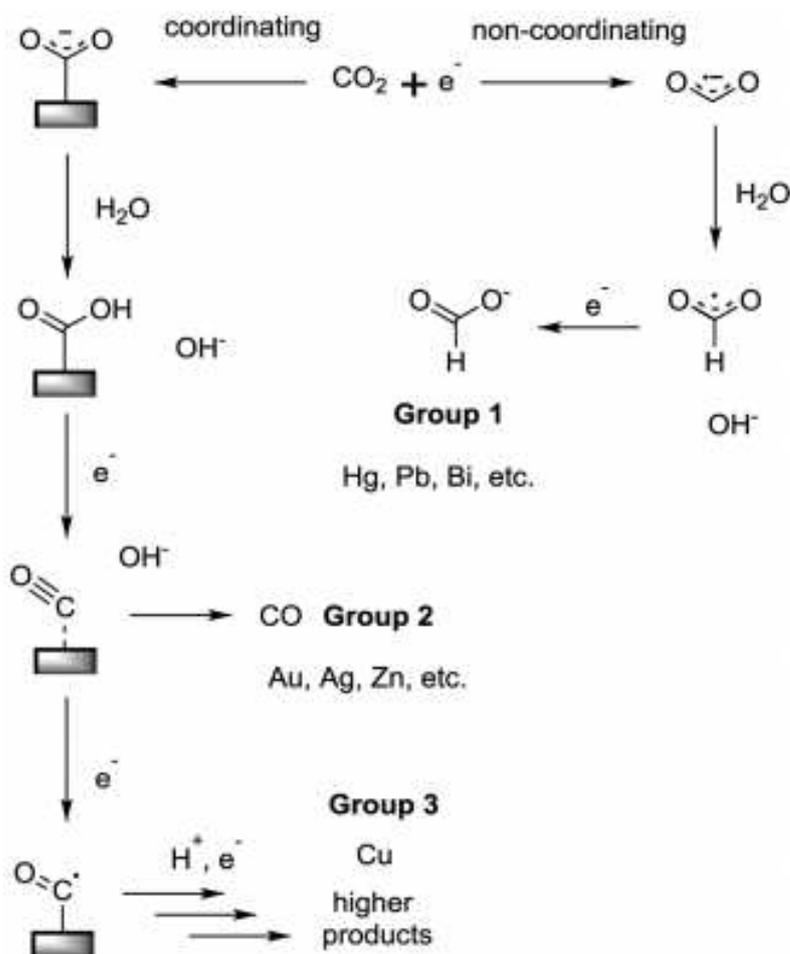


Figura 7. Mecanismos para a redução eletroquímica de CO_2 sobre eletrodos metálicos em meio aquoso. Figura adaptada do artigo de Jones et al. (referência 16).

A primeira etapa consiste na geração da espécie $\text{CO}_2^{\cdot-}$, que corresponde à etapa determinante da velocidade da reação; a coordenação desse intermediário na superfície do eletrodo determina se será formado formiato ou CO. Geralmente, os eletrodos metálicos utilizados para a redução de CO_2 podem ser classificados em três categorias, considerando sua tendência em se coordenar ao $\text{CO}_2^{\cdot-}$ e se são capazes de reduzir CO a outros compostos. O Grupo 1, que inclui os metais Pb, Hg, In, Sn e Cd consiste em eletrodos que não se coordenam a $\text{CO}_2^{\cdot-}$ e geralmente produzem ácido fórmico como produto principal. No grupo 2, composto dos metais Au, Ag, Zn e Ga, o eletrodo se coordena ao intermediário, mas não reduz CO e geralmente produz CO como produto majoritário. O grupo 3, formado unicamente pelo cobre, se coordena a $\text{CO}_2^{\cdot-}$ e reduz CO a metano, eteno e etanol.¹⁶

2.3.3. Semicondutores e catalisadores para as reações de redução fotoeletrocatalítica de CO₂

A redução de CO₂ também pode ser obtida por fotocatalise heterogênea (FH) e por fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE).⁶⁰ Os métodos para a redução de CO₂ baseados em FHE podem ser considerados muito promissores e interessantes em termos de questões tecnológicas e ambientais, pois utilizam a irradiação solar como fonte de energia em combinação à polarização do eletrodo de trabalho (que deve ser um semicondutor tipo-p) em um valor baixo de potencial. A aplicação de potencial visa auxiliar no processo de separação do par e⁻/h⁺, o que aumenta a eficiência das reações que ocorrem na superfície do eletrodo semicondutor sob irradiação.¹⁵

A literatura apresenta diversos relatos de estudos para a redução de CO₂ com eletrodos semicondutores tipo-p, tais como GaAs, InP, Cu₂O, CuO,¹⁶ FeS.¹⁹ Os produtos formados, que incluem CH₄, CO, C₂H₄, CH₃COOH, oxalato, carbamato e ácido fórmico,¹⁴ dependem do potencial aplicado e das características dos semicondutores.^{16,17}

A Figura 9 mostra um diagrama de energia indicando a posição das bordas das bandas de valência e condução para alguns semicondutores, e os valores de potencial padrão de redução de CO₂ a diferentes produtos (vs. NHE) em solução aquosa (pH=1).⁶⁰ Como pode ser visto no diagrama, a borda da BC de muitos semicondutores ficam em uma posição maior (mais negativa) que o potencial de redução de CO₂, entretanto limitações cinéticas levam a grandes sobrepotenciais para a redução de CO₂ em eletrodos semicondutores.⁶⁰

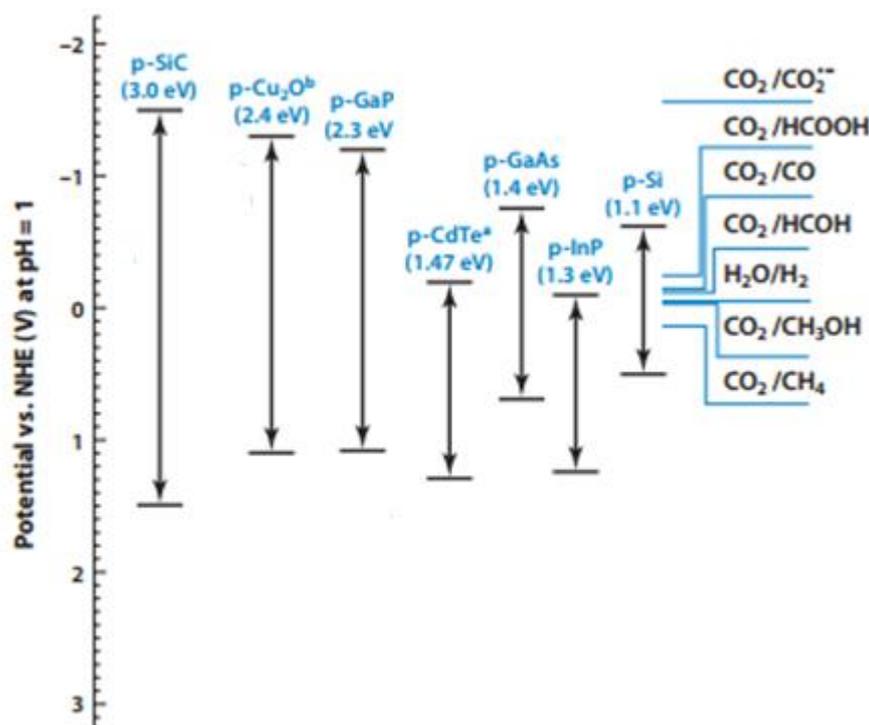


Figura 9. Diagrama de energia indicando os valores de potencial (vs. NHE) das bordas das bandas de valência e condução de diversos semicondutores e de reações de redução da H₂O de CO₂ em solução aquosa (pH 1). Figura adaptada do artigo de Kumar et al. (referência 60).

A literatura não apresenta muitos estudos sobre o mecanismo das reações de redução de CO₂ em eletrodos semicondutores; de modo geral, são considerados os mecanismos propostos para eletrodos metálicos.⁶⁰

Na literatura relata-se que diversos compostos são catalisadores para a redução eletroquímica de CO₂, p. ex., sais de tetraalquilamônio, nitrilas aromáticas, ésteres, piridina e imidazol.¹⁴ Por exemplo, foi relatado por Bocarsly et al.¹⁸ redução fotoeletroquímica de CO₂ utilizando piridina como catalisador. No experimento utilizou eletrodo de GaP irradiado, em solução aquosa saturada com CO₂ e contendo 10 mmol L⁻¹ de piridina. A eficiência faradaica obtida foi de 90% na reação de redução de CO₂ a metanol em eletrólises realizadas a -0,27 V (vs. Ag/AgCl) durante 7,5 h. O mecanismo proposto nos estudos associa a espécie eletroativa ao radical piridínio, que formaria um complexo com o CO₂; este catalisador apresenta importantes vantagens, entre as quais, a diminuição do sobrepotencial e a alta seletividade do produto obtido, que são dois dos maiores desafios para uma redução eficiente de CO₂.

O grupo de pesquisa liderado por Bocarsly¹⁹ também utilizou um eletrodo de pirita irradiado, em solução aquosa saturada com CO₂, contendo 10 mmol L⁻¹ de imidazol e pH 5,68. Após eletrólise a -1,07 V (vs. Ag/AgCl) obtiveram a formação de ácido fórmico e monóxido de carbono como produtos com eficiência faradaica de 4,9% e 2,4%, respectivamente. Nas mesmas condições, quando utilizaram piridina e no meio sem catalisador a eficiência faradaica para a formação de ácido fórmico foi de 2,7% e 0,2%, respectivamente e não foi detectado CO. Portanto esses resultados sugerem que o imidazol age como um catalisador para a redução de CO₂, pois a eficiência faradaica para a redução de CO₂ foi maior na presença de imidazol quando comparado ao meio sem catalisador. O mecanismo proposto nos estudos associa a espécie eletroativa ao imidazólio:

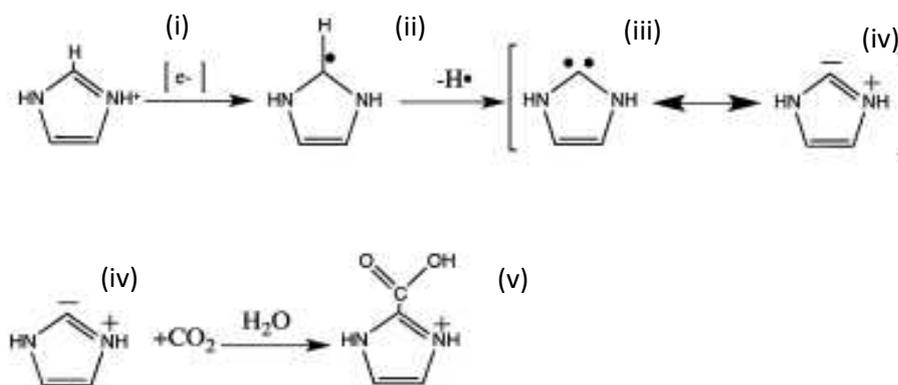


Figura 10. Mecanismo proposto por Bocarsly e co-autores para a formação do carboxilato imidazólio a partir do imidazólio e CO₂. Figura adaptada do artigo de Bocarsly et al. (referência 19).

Inicialmente, ocorre a transferência de um elétron para o imidazólio, formando a espécie (ii); esta, por sua vez, perde um radical hidrogênio, formando a estrutura de ressonância carbeno N-heterocíclico (iii) e íldeo (iv). Estes atuam como um nucleófilo, no qual o carbono na posição 2 interage com o carbono do CO₂, formando a espécie (v) (Figura 11). A estequiometria completa pode ser representada por:

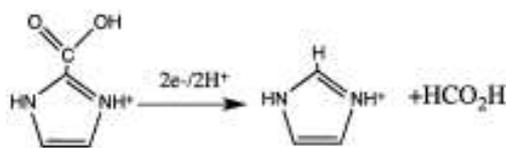


Figura 11. Equação química completa da formação de ácido do fórmico e imidazólio a partir de carboxilato imidazólio. Figura adaptada do artigo de Bocarsly et al. (referência 19).

Na literatura relata-se que em geral carbenos heterocíclicos são organocatalisadores devido à presença de seus pares de elétrons isolados que se comportam como nucleófilos; menciona-se também que nucleófilos de carbenos N-heterocíclicos podem ativar CO_2 para formar carboxilato imidazólio.⁶³ Portanto o composto (iv) age como catalisador, formando a espécie (v).

2.3. Redução fotocatalítica de CO_2 utilizando óxidos de cobre

Na literatura de maneira geral relata-se que óxidos de cobre I e II (Cu_2O e CuO) são semicondutores tipo-p,⁶⁴ embora há poucos trabalhos que relatam que o Cu_2O pode ser um semicondutor tipo-n,⁶⁵ sendo que as condições de síntese que irão determinar se será formado um semicondutor tipo-p ou n.⁶⁵ Óxidos de cobre I e II apresentam estrutura cristalina cúbica e monoclinica, respectivamente.⁶⁴ Como a energia de *band gap* do Cu_2O varia de 2,0 a 2,17 eV,^{66,67} absorve radiação eletromagnética na região do visível, com comprimento de onda inferior a 571 a 620 nm; para o CuO , com *band gap* entre 1,2 a 1,9 eV,⁶⁸ ocorre absorção para $\lambda < 652$ a 1033 nm.

Como ambos óxidos absorvem em uma grande faixa da região do visível, e como são semicondutores tipo-p, há artigos na literatura que reportam seu uso como fotocatalisador para geração de H_2 ^{69,70} a partir da água e para redução fotoeletrocatalítica de CO_2 .^{12,71-75} Ambos óxidos também apresentam as bordas das bandas de valência e de condução em níveis de energia favoráveis à reação de redução de CO_2 a metanol⁷¹ (Figura 12).

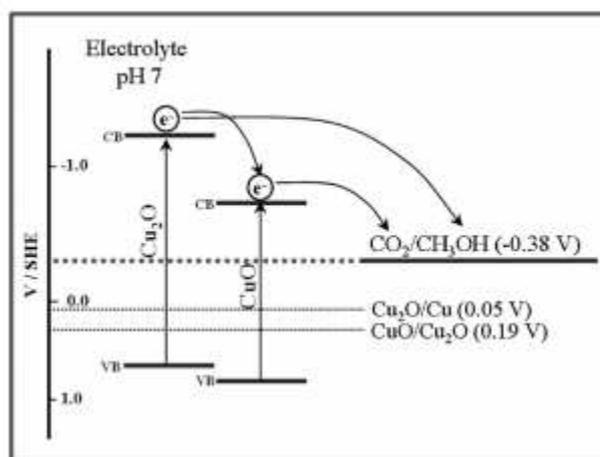


Figura 12. Diagrama de energia da borda da BV do Cu₂O e CuO. Figura adaptada do artigo de Li et al. (referência 71).

A literatura relata que eletrodos de óxidos de cobre promovem a formação de ácido fórmico,^{12,73,74} CO⁷³ e metanol^{72,73} a partir da redução de CO₂. Por exemplo, investigou-se a redução fotoeletroquímica de CO₂ utilizando eletrodo híbrido de CuO/Cu₂O depositado em substrato de cobre metálico, em meio aquoso saturado com CO₂ e utilizando 0,10 mol L⁻¹ de NaHCO₃. Após 2 h sob aplicação de -0,41 (vs. Ag/AgCl) e irradiação com um simulador solar (intensidade de 70 mW cm⁻²) foi detectado metanol utilizando um cromatógrafo a gás equipado com espectrômetro de massa (CG-MS). Depois de 90 minutos de eletrólise, a concentração de metanol foi de 85 μmol L⁻¹ e a eficiência faradaica variou entre 94 e 96%.⁷²

Como o potencial padrão de redução de CO₂ a CH₃OH é de -0,59 (vs. Ag/AgCl) em pH 7, sobre o eletrodo de CuO/Cu₂O irradiado esta reação ocorreu em um subpotencial de 180 mV em relação ao potencial padrão. Esse resultado é interessante porque a redução de dióxido de carbono geralmente requer sobrepotencial.¹⁷

Embora os óxidos de cobre apresentem um bom aproveitamento da energia solar e outras propriedades interessantes, é reportado na literatura que tais óxidos são instáveis sob irradiação.^{74,76,77} Provavelmente, como o potencial redox para a redução dos óxidos apresenta valor intermediário entre as bordas das bandas de valência e condução (i.e., "dentro" do *band gap*), com o passar do tempo os óxidos se reduzem a cobre metálico.⁷⁶ Por exemplo, foi relatado eletrólise utilizando eletrodo híbrido CuO/Cu₂O em meio aquoso com 0,10 mol L⁻¹ de KHCO₃ e saturado com CO₂

e utilizando lâmpada de Xenônio de 450 W, sob -0,61 V (vs. Ag/AgCl). Depois de 20 minutos de eletrólise a performance (% I/I_0) decaiu aproximadamente 70% e a fotocorrente também diminuiu. O grupo de pesquisa atribuiu o decréscimo da corrente a redução de CuO a Cu.⁷⁴

Porém também foi relatado na literatura eletrólise utilizando o eletrodo híbrido CuO/Cu₂O sob aplicação de -0,41 V (vs. Ag/AgCl) durante 120 minutos, utilizando como eletrólito 0,10 mol L⁻¹ de NaHCO₃ em meio saturado com CO₂.⁷² Apesar de ser detectado por DRX cobre metálico com o passar da eletrólise, indicando, portanto, que houve formação de cobre metálico, aproximadamente depois de 80 minutos a fotocorrente se manteve relativamente estável. O autor sugere a “estabilidade” ao fato que os elétrons fotogerados são mais rapidamente transferidos para CO₂ do que reduzem óxido de cobre a cobre metálico.

3. Objetivos

O objetivo geral para este projeto de Mestrado consiste em investigar as propriedades de eletrodos de tungstato de bismuto modificado com óxidos de cobre, designado como $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ e avaliar sua possível aplicação como fotocátodo na reação de redução de CO_2 .

Os objetivos específicos consistem em:

- Síntese de amostras de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ através do método hidrotérmico;
- Caracterização das propriedades morfológico-estruturais de amostras em pó destes materiais (fases cristalinas, absorção na região do UV-Vis, área superficial, composição química, etc);
- Preparação de eletrodos de filmes porosos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ depositados em vidro-FTO;
- Investigação da morfologia e das propriedades eletroquímicas dos eletrodos em solução aquosa, em iluminação ambiente e sob irradiação policromática proveniente de um simulador solar;
- Avaliação da possível aplicação do eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ como fotocátodo para promover a redução de CO_2 em solução aquosa contendo imidazol.

4. Metodologia

Todas as soluções e amostras foram preparadas utilizando água Milli-Q e reagentes com grau P.A, incluindo: acetilacetona (98%), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100%), $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ (79%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%) da Vetec; NaOH (97%) e Na_2SO_4 (99%) da Synth; imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ 99%), HNO_3 (65%), monoetilenoglicol (99,8%), biftalato de potássio (100%) da Sigma-Aldrich e polietilenoglicol 20000 (PEG 20000) da Merck.

4.1. Síntese das amostras por método hidrotérmico

Primeiramente, foram preparadas soluções aquosas $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2WO_4 e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (em HNO_3 $3,2 \text{ mol L}^{-1}$). A solução $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ foi preparada em monoetilenoglicol e HNO_3 (65%), na razão 1:1.

A amostra de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ foi preparada utilizando 20 mL da solução de nitrato de bismuto e 1,0 mL da solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em um erlenmeyer. A seguir, sob agitação magnética, 10 mL da solução de Na_2WO_4 foi adicionada gota a gota; considerando tais quantidades das soluções dos precursores, a razão molar de Bi:W:Cu correspondeu a 20:10:1 no meio reacional. No decorrer deste processo, observou-se a precipitação de partículas. Em seguida, foi adicionado NaOH macerado com espátula, até o pH ficar entre 4 e 5. A suspensão resultante foi transferida para uma autoclave[‡], e mantida sob aquecimento em uma mufla, a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após resfriar até a temperatura ambiente, as partículas foram separadas da solução sobrenadante, e com o auxílio de uma centrifuga, foram lavadas 3 vezes com água Milli-Q. A amostra de Bi_2WO_6 foi preparada por um procedimento similar na ausência da solução de cobre.

4.2. Análises dos sobrenadantes e líquidos de lavagem do Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$

O sobrenadante do meio reacional e os líquidos de lavagem, de ambos materiais, foram testados com soluções aquosas $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KI (ambos em meio ácido) e AgNO_3 para identificar a possível presença dos íons Cu^{2+} ,

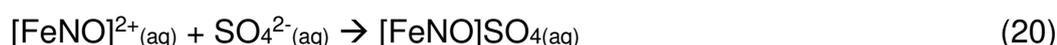
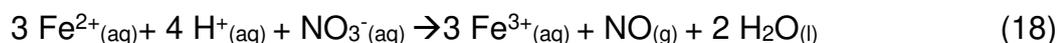
[‡] A autoclave utilizada constitui-se de um recipiente em Teflon que é inserido em um recipiente em aço inox vedado com o auxílio de parafusos.

Bi^{3+} , e WO_4^{2-} , respectivamente; para identificar NO_3^- , utilizaram-se H_2SO_4 (conc.) e FeSO_4 ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$).^{78,79} Em todos testes foram usados 1,0 mL do sobrenadante ou líquido de lavagem e 0,25 mL das soluções testes. A Tabela 1 apresenta as reações para a identificação dos íons Cu^{2+} , Bi^{3+} e WO_4^{2-} e as características do precipitado.

Tabela 1. Reações para identificação dos íons Cu^{2+} , Bi^{3+} e WO_4^{2-} em solução aquosa através da formação de produtos insolúveis

Íon	Reação	Características do precipitado	K_{ps}	Ref
Cu^{2+}	$2 \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(s)}$	Castanho avermelhado	$1,3 \times 10^{-16}$	1
Bi^{3+}	$\text{Bi}^{3+}_{(aq)} + 3\text{I}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{BiI}_{3(s)}$	Preto	$8,1 \times 10^{-19}$	2
WO_4^{2-}	$2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{WO}_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{WO}_{4(s)}$	Amarelo pálido	$6,7 \times 10^{-34}$	1

Para a identificação do íon NO_3^- , foi adicionado primeiramente H_2SO_4 (conc.) e depois inclinou o tubo e adicionou $\text{FeSO}_{4(aq)}$ ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$). Na presença do íon NO_3^- , forma-se um anel marrom proveniente do $[\text{FeNO}]\text{SO}_{4(aq)}$, de acordo com as seguintes reações:



Levando em consideração o K_{ps} dos respectivos produtos a e molaridade das soluções, as concentrações limites para detecção dos íons Cu^{2+} , Bi^{3+} e WO_4^{2-} seriam respectivamente de 3×10^{-8} , $2 \cdot 10^{-16}$ e $7 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$.

No preparo de ambas amostras, nos testes realizados para os sobrenadantes obtidos após mistura das soluções precursoras identificou-se Bi^{3+} , porém, não foi detectada a presença de WO_4^{2-} . Para o sobrenadante da amostra que foi preparada na presença de nitrato de cobre os testes foram negativos para Cu^{2+} . Para ambos sobrenadantes os testes foram positivos para NO_3^- .

Os íons WO_4^{2-} e Cu^{2+} também não foram detectados nos testes realizados para os líquidos de lavagem de ambos materiais. Os íons Bi^{3+} e NO_3^- , identificados nos sobrenadantes, ainda foram detectados nos líquidos após o primeiro e o segundo ciclos de lavagem, mas não foram identificados para o terceiro líquido de lavagem.

Portanto esses resultados sugerem que o processo de lavagem com água foi eficiente para remover os resíduos dos precursores das partículas obtidas.

4.3. Preparação de amostras em pó, em pastilhas e como filme suportado

Inicialmente, foi preparada uma suspensão de cada amostra adicionando 0,10 mL de acetilacetona a 1,0 g de cada óxido seco; a mistura foi macerada durante 40 min em almofariz de ágata, e depois foi adicionada uma solução de PEG 20000 (0,30 g em 2 mL de água Milli-Q).

Amostras em pó do Bi_2WO_6 e do $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ foram obtidas através da calcinação de alíquotas de aproximadamente 0,70 g de cada suspensão em uma mufla (em atmosfera ambiente), mantida a 350°C por 30 minutos e a 450°C por 30 minutos (velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$).

A partir das amostras na forma de pó, prepararam-se também pastilhas utilizando 100 mg de cada óxido, que foram inseridos em um pastilhador (marca: PerkinElmer) com auxílio de uma espátula e, em uma prensa (marca: Pike), foi aplicado $7 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-2}$ de pressão.

Para preparar os eletrodos, uma pequena alíquota de cada suspensão foi espalhada na superfície de eletrodos de vidro revestido com um filme de SnO_2 dopado com F, vidro-FTO (previamente limpo com água destilada e isopropanol), com auxílio de um bastão de vidro. Utilizou-se fita adesiva (espessura de ca. $40 \mu\text{m}$) para controlar a espessura e limitar a área ativa do eletrodo (método conhecido como *Doctor-Blade*). Em seguida, cada eletrodo foi calcinado pelo mesmo procedimento utilizado para obtenção das amostras em pó. Este tratamento térmico promove a eliminação gradual do PEG e acetilacetona, resultando em filmes porosos com boa aderência ao substrato, permitindo dessa forma estabelecer contato elétrico entre as partículas do filme do semicondutor e o vidro-FTO.²

4.4. Caracterização das amostras de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$

As análises de difração de raios x (DRX) foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-7000, sob potencial de 40 KV e corrente de 30 mA, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, com varredura de 2θ entre 10 e 140° a 2°

min⁻¹.[§] As análises foram realizadas para ambas as amostras nas seguintes etapas da síntese: (i) após a precipitação e ajuste de pH (antes do tratamento hidrotérmico na autoclave), (ii) após o tratamento hidrotérmico e lavagem com água (antes da calcinação) e (iii) após calcinação (30 min a 350°, 30 min a 450° C).

Medidas de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas a -196° C no equipamento Micromeritics NOVA 3200e. As amostras foram mantidas a 100° C por 20 h, antes de cada medida, para a desgaseificação.**

A análise de espectroscopia de absorção na região do UV-visível foi realizada no modo de reflectância difusa, obtida em um espectrômetro CARY 5G-VARIAN, utilizando Ba₂SO₄ suportado em janela de quartzo como referência. A reflectância para amostras "infinitamente espessas" (R_∞) corresponde à razão entre os valores de reflectância da amostra e de uma referência (21). A relação (1 - R_∞)²/2R_∞ corresponde à função de Kubelka-Munk ((F(R_∞)) (22), que é igual à razão entre o coeficiente de absorção (α) e coeficiente de espalhamento da amostra (S) e depende da energia da radiação incidente (hv). A função de Kubelka-Munk e o coeficiente de absorção foram calculados automaticamente pelo equipamento através da equação (22), utilizando os dados de reflectância obtidos.

$$R_{\infty} = \frac{R(\text{amostra})}{R(\text{referência})} \quad (21)$$

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (22)$$

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} \propto (hv - E_{bg}) \quad (23)$$

$$(F(R_{\infty})hv)^{\frac{1}{n}} \propto (hv - E_{bg}) \quad (24)$$

Considerando que (αhv)^{1/n} seja diretamente proporcional a (hv - E_{bg}) (23) e admitindo que o coeficiente de espalhamento (S) varia pouco com a variação de λ no experimento, é válida a relação (F(R_∞)hv)^{1/n} ∝ (hv - E_{bg}) (24), no qual η = 1/2 ou η = 2 são referentes a semicondutores de transição direta e indireta, respectivamente. Portanto, um gráfico de [F(R_∞)hv]^{1/n} em função da energia incidente hv deve

[§]As análises de XRD foram realizadas pela técnica Renata Magueta, no IQ-Unicamp

**As análises foram efetuadas pela técnica Raquel Elaine Miller do IQ-Unicamp

apresentar linearidade na região próxima à borda de absorção e o valor de E_{bg} pode ser determinado por extrapolação quando $[F(R_{\infty})hv]^{1/\eta}$ tende a zero.⁸⁰

Análises elementares dos semicondutores na forma de pastilha foram realizadas por fluorescência de Raios-X pelo método WDXRF (*wavelength dispersive x-ray fluorescence*), utilizando um espectrômetro sequencial Shimadzu XRF 1800, com cristal de difração de LiF (200) e detector de cintilação (SC). Utilizou-se ródio como fonte de raios X. As medidas foram efetuadas sob vácuo, sob potencial de 40 kV e corrente de 95 mA, na velocidade de varredura de 8°min^{-1} . As porcentagens em massa dos elementos foram calculadas através do número de contagem dos elementos, e é uma técnica semiquantitativa no qual o erro fica entre 5 a 10%.

4.5. Caracterização dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$

A morfologia dos filmes depositados em vidro-FTO foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento JEOL JSM 6360LV com aceleração de 15 KV. Para análise elementar, a amostra foi recoberta com carbono e as análises foram realizadas por EDS (*energy dispersive spectroscopy*) utilizando o equipamento Noran System SIX, modelo 6714A-1SUS-SN conectado ao JEOL JSM 6360LV.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram investigadas utilizando solução aquosa de Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte; o pH de todas as soluções foi ajustado a 4,7 utilizando $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$. Os estudos para avaliar a possível aplicação dos eletrodos como fotocátodos para a reação de redução de CO_2 foram realizados em solução do eletrólito de suporte contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol. Foi utilizada célula montada com vidro óptico, com capacidade para 5 mL, fotoeletrodo com aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$ de área ativa, contra-eleto do de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl (em KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) posicionado em um capilar de Lugin. Todos os valores de potencial apresentados nesse trabalho referem-se a este eletrodo de referência.

As medidas foram realizadas com um potenciostato/galvanostato Ecochimie Autolab PGSTAT 302-N, em iluminação ambiente e sob irradiação policromática proveniente de um simulador solar. Utilizou-se um simulador solar montado no grupo, constituído por lâmpada de vapor metálico Sylvania (400 W) e seu

respectivo reator, ambos fixados em um suporte de madeira. A intensidade da irradiação policromática que atinge a célula, levando em consideração a distância entre célula e a lâmpada, foi estimada em aproximadamente 130 mW cm^{-2} . Realizaram-se análises de voltametria cíclica (velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}), e cronoamperometria sob potencial de $-0,35 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). De modo geral, as soluções foram previamente saturadas com os gases N_2 ou CO_2 , por borbulhamento, durante 15 minutos e o fluxo de gás foi mantido no decorrer das análises. As medidas de impedância foram realizadas sob controle potencioestático polarizando o eletrodo em seu potencial de circuito aberto, com amplitude de perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$ com frequência compreendida entre $4,9 \text{ mHz}$ a $49,9 \text{ kHz}$.

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização das amostras de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ na forma de pó e pastilha

A Figura 13 apresenta imagens das amostras na forma de pó, obtidas após calcinação das respectivas suspensões (30 min a 350 °C, 30 min a 450 °C). A amostra obtida através da mistura das soluções de nitrato de bismuto e tungstato de sódio seguido por tratamento hidrotérmico (24 h a 200 °C) apresentou coloração amarelada, coerente ao relatado na literatura para o Bi_2WO_6 ,⁸¹ enquanto que a amostra preparada em condições semelhantes na presença de nitrato de cobre apresentou coloração esverdeada.

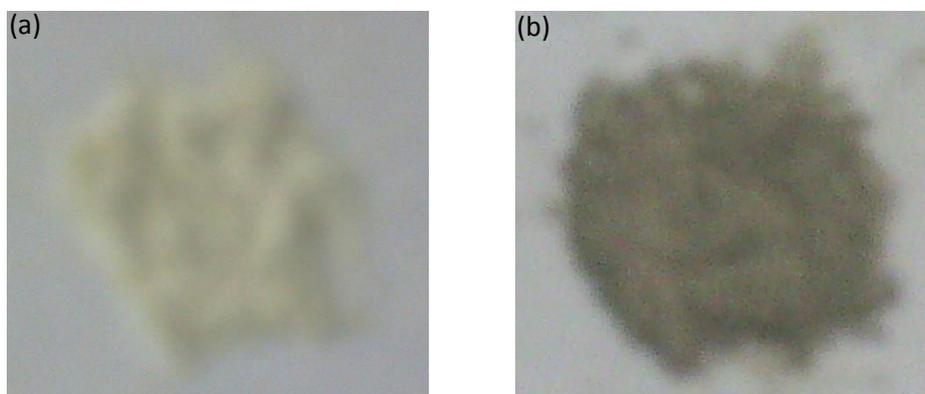


Figura 13. Amostras na forma de pó obtidas pela mistura das soluções de nitrato de bismuto e tungstato sódio, na ausência (a) ou na presença (b) de nitrato de cobre, seguido por tratamento hidrotérmico (24 h a 200 °C) e calcinação (30 min a 350 °C, 30 min a 450 °C).

A Figura 14 apresenta os difratogramas obtidos para ambas as amostras, (i) após mistura das soluções precursoras; (ii) após tratamento hidrotérmico (24 h a 200 °C); e (iii) após calcinação (30 min a 350 °C e 30 min a 450 °C), incluindo também os sinais de padrões do *Joint Commite on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) para possíveis produtos. No detalhe inserido na Figura 14 apresenta-se a ampliação do difratograma de ambas as amostras, na etapa (ii) e (iii) e a comparação com os padrões JCPDS para cobre metálico, Cu_2O e CuO .

Para ambas as amostras, observa-se estrutura amorfa antes da etapa de tratamento hidrotérmico na autoclave (condição i). Após o tratamento hidrotérmico, no entanto, observam-se picos bem definidos (condição ii) que sugerem que o tratamento hidrotérmico promove a formação da estrutura cristalina destes materiais.

A comparação dos difratogramas obtidos para ambas as amostras nas condições (ii) e (iii) com os padrões JCPDS para os possíveis produtos revela que ambas as amostras apresentam estrutura cristalina de Bi_2WO_6 tetragonal, porém, devido á coincidência dos picos da fase ortorrômbica, é possível que esta fase também esteja presente.

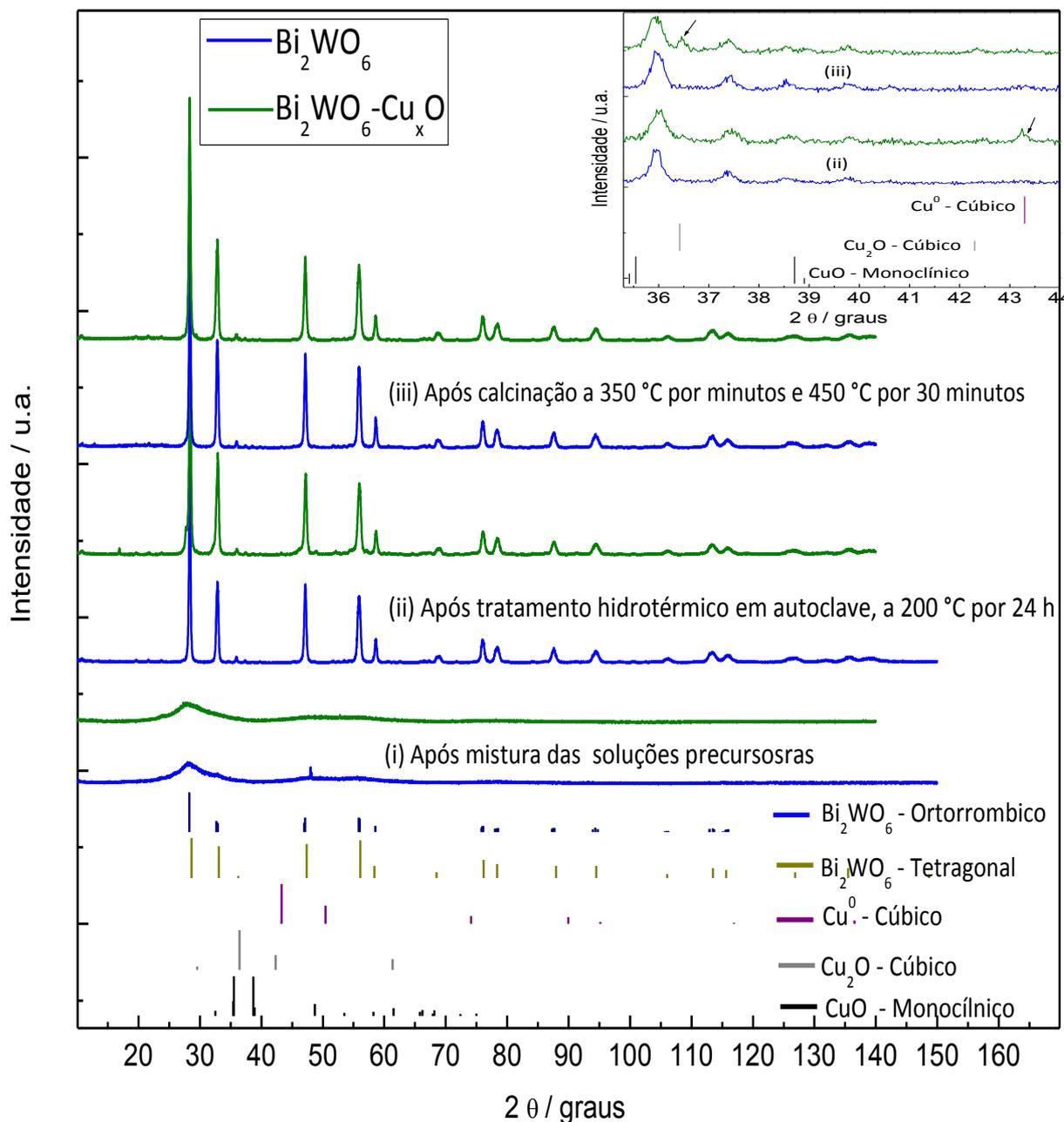


Figura 14. Difratogramas do Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$, na forma de pó, em diferentes etapas da síntese: (i) após mistura das soluções precursoras, (ii) após tratamento hidrotérmico (24 h a 200 °C); (iii) após calcinação (30 min a 350 °C, 30 min a 450 °C). Detalhe inserido: ampliação do difratograma de ambas as amostras nas etapas (ii) e (iii). As barras indicam as intensidades relativas dos difratogramas de padrões JCPDS para possíveis produtos.

No detalhe inserido na Figura 14, o difratograma da amostra obtida na presença de nitrato de cobre após tratamento hidrotérmico (condição (ii)) apresenta um pequeno pico em $2\theta \sim 43,3^\circ$ que coincide como pico mais intenso do cobre metálico; este pico desaparece após calcinação (condição iii) e surge um pequeno pico em $2\theta \sim 36,4^\circ$, que pode ser atribuído ao Cu_2O . Os difratogramas registrados para o Bi_2WO_6 não apresentam tais picos.

Portanto, esses resultados sugerem que houve formação de cobre metálico durante a síntese hidrotérmica da amostra preparada na presença de nitrato de cobre. Na literatura também é relatado formação de cobre metálico em amostras de tungstato de bismuto modificado com cobre obtidas em meio aquoso através do método hidrotérmico,⁴⁹ bem como em síntese por método solvatérmico, em que os precursores foram dispersos em etilenoglicol.⁴⁸ Também é relatado na literatura que etilenoglicol pode atuar como um agente redutor em sínteses de óxidos por método hidrotérmico;⁸² p.ex, nas amostras de $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ preparadas na presença de etilenoglicol identificou-se prata metálica e sua formação foi atribuída à redução de Ag^+ pelo etilenoglicol.⁴⁶ Considerando tais informações da literatura, sugere-se que o etilenoglicol utilizado para solubilizar o precursor de bismuto atuou como um agente redutor que promoveu a redução de Cu^{2+} a Cu^0 na amostra de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$.

Os resultados também sugerem que o cobre metálico se oxidou a Cu_2O na etapa de tratamento térmico, considerando que o difratograma obtido após a condição (iii) não apresentou pico de cobre metálico, mas sim de Cu_2O . Na literatura, Yongfu Zhu et al.⁸³ relatam que o tratamento térmico de cobre a 450°C , em atmosfera ambiente, resulta na formação de Cu_2O (produto principal) e CuO .

Nos difratogramas apresentados na Figura 14 não foram identificados os picos de difração de cobre metálico e de CuO ; porém, não se pode descartar a possibilidade de que estas espécies também estejam presentes na amostra de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ em baixas concentrações relativas, inferiores ao limite de detecção (cerca de 2 % em massa).⁸⁴ Por tais razões, a amostra esverdeada obtida na presença de nitrato de cobre será denominada $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (tungstato de bismuto modificado com óxidos de cobre).

A Figura 15 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ na forma de pó. Ambas as amostras

apresentaram isotermas do tipo 3, característica de materiais que apresentam baixa afinidade pelo adsorbato (nesse caso, o gás nitrogênio), o que faz a interação adsorbato-adsorbato ser mais forte que a interação adsorbato-adsorvente. Em decorrência, a adsorção pode ocorrer em multicamadas, sem que necessariamente haja a formação completa da primeira camada.⁸⁵

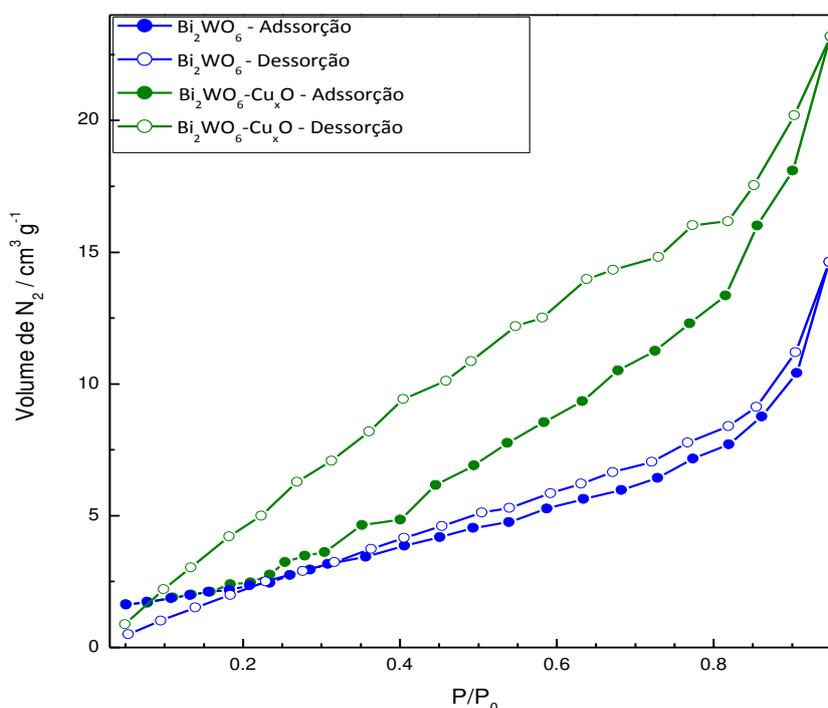


Figura 15. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para amostras em pó de Bi_2WO_6 e $Bi_2WO_6-Cu_xO$.

As isotermas também apresentaram fenômeno de histerese tipo H3, que é típica de materiais que formam agregados, com poros, não rígidos, tipo fenda.⁸⁵ O fenômeno de histerese foi mais pronunciado no $Bi_2WO_6-Cu_xO$ do que no Bi_2WO_6 . Em tais sistemas, como os poros não são rígidos, sua espessura aumenta durante a adsorção e diminui durante a dessorção de forma não reversível gerando a histerese.⁸⁵ Esse processo pode ter sido mais pronunciado no $Bi_2WO_6-Cu_xO$, porque suas partículas apresentam uma distribuição de tamanho e forma mais variável do que o Bi_2WO_6 , como será apresentado posteriormente na Figura 18, o que pode contribuir para a histerese mais pronunciada.

A Tabela 2 apresenta dados estimados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de ambas as amostras; considerou-se o método BET para estimar o volume total e diâmetro médio dos poros, e o multi-point BET para estimativa da área de superfície.

Tabela 2. Área superficial, volume total e diâmetro médio dos poros determinados através das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para amostras em pó de Bi₂WO₆ e Bi₂WO₆-Cu_xO.

	Bi ₂ WO ₆	Bi ₂ WO ₆ -Cu _x O
Área superficial / m ² g ⁻¹	8,25	8,31
Volume total dos poros / cm ³ g ⁻¹	2,3 × 10 ⁻²	3,6 × 10 ⁻²
Diâmetro médio dos poros / nm	11	17

A comparação dos dados apresentados na Tabela 2 revela que ambos os materiais exibiram mesoporos (diâmetro médio entre 2 a 50 nm).⁸⁵ As partículas de Bi₂WO₆-Cu_xO exibiram poros com volume total e diâmetro médio maiores que as partículas de Bi₂WO₆; tais diferenças provavelmente estão associadas à introdução de cobre no meio reacional. De modo geral, ambas as amostras apresentam valores semelhantes de área superficial (ca. 8,28 ± 0,03 m² g⁻¹). Na literatura, relata-se para o Bi₂WO₆ sintetizado por método hidrotérmico valores de área superficial maiores, p. ex. 36 m²g⁻¹⁸⁶ e 13,79 m² g⁻¹⁸⁷ e menores, como 5,63 m² g⁻¹.⁸⁸ Para o tungstato de bismuto modificado com cobre sintetizado por método hidrotérmico foi relatado uma área de 18,79 m² g⁻¹.⁵⁰ As diferenças podem estar relacionadas às condições de síntese que afetam o tamanho e formato das partículas e, conseqüentemente, a área superficial.

O espectro de absorbância obtido por reflectância difusa para as amostras de Bi₂WO₆ e Bi₂WO₆-Cu_xO na forma de pó estão representados na Fig. 16a; a Fig. 16b apresenta a respectiva representação gráfica da função de Kubelka-Munk para o Bi₂WO₆, considerando transição indireta. Através da Fig. 16b, a energia de *band gap* do Bi₂WO₆ foi determinada em 2,56 eV (o que corresponde a $\lambda < 484$ nm, região do visível); na literatura, relata-se que a E_{bg} estimado para amostras deste semiconductor obtido por síntese hidrotérmica, considerando também transição indireta, corresponde a 2,70 eV.⁸⁹

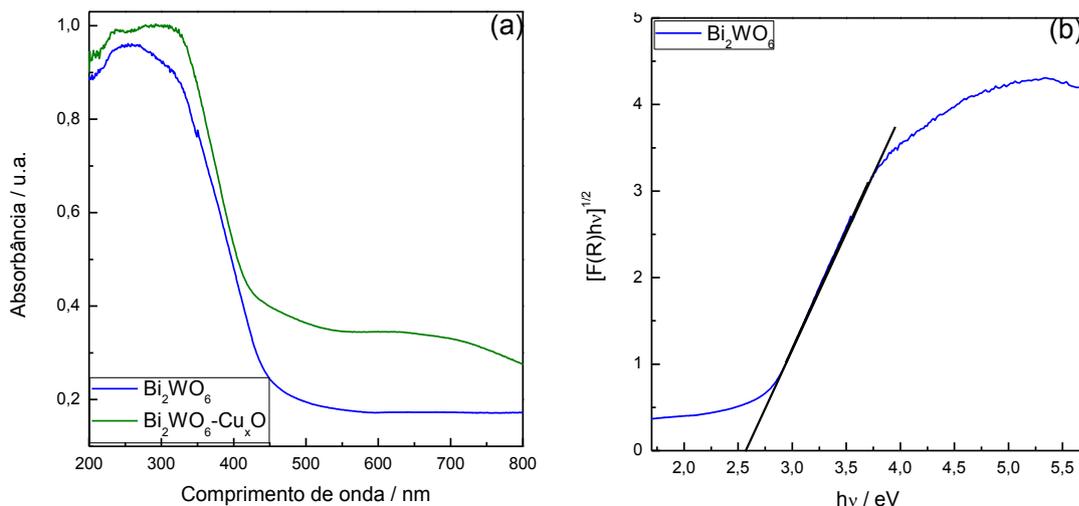


Figura 16. Espectros de absorção na região UV-Vis obtidos por reflectância difusa para amostras de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (a) e a respectiva Função de Kubelka-Munk em função da energia incidente para o Bi_2WO_6 , considerando transição indireta (b).

Ambas as amostras apresentaram absorvância mais intensa no intervalo de 200 a 400 nm (região do UV). A absorvância do $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ foi maior que do Bi_2WO_6 em todo intervalo analisado, o que sugere que o óxido de cobre no Bi_2WO_6 aumenta sua absorvância, pois na literatura relata-se que o Cu_2O absorve radiação com comprimento de onda inferior a 615 nm, pois apresenta *band gap* de 2,01 eV.⁹⁰

A Figura 17 apresenta os espectros de fluorescência de raios X para o Bi_2WO_6 (a) e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (b), ambos na forma de pastilha. As linhas La em 33 e 43° são características de bismuto e tungstênio, respectivamente, enquanto que a linha Ka em 45° é atribuída ao cobre; portanto, as análises revelaram a presença de bismuto e tungstênio em ambas as amostras e identificou-se cobre no $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$.

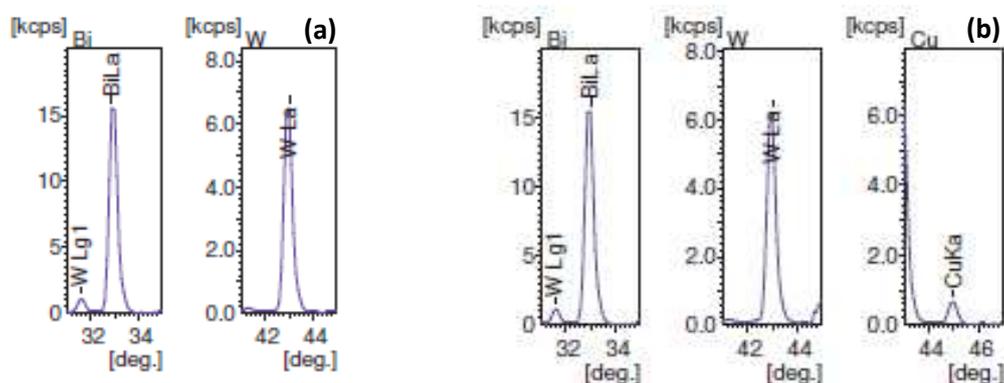


Figura 17. Espectros de fluorescência de raios X para pastilhas de pós das amostras de o Bi_2WO_6 (a) e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (b);kcps: Kilo contagem por segundo.

As porcentagens em massa dos elementos na amostra foram calculadas através do número de contagem; o método é semiquantitativo e apresenta erro de 5 a 10%. No Bi_2WO_6 a razão molar Bi:W correspondeu a 20:8 enquanto que no $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ a razão molar Bi:W:Cu correspondeu a 20:8:1. Considerando as proporções utilizadas no meio reacional para síntese dos semicondutores conclui-se que a razão molar entre Bi e Cu no $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ correspondeu ao resultado esperado, contudo, a razão molar W:Bi para as duas amostras foi inferior ao valor esperado. Embora a técnica de fluorescência de raios X não possa ser considerada quantitativa, também é possível que tenham se formado óxidos de bismuto e tungstênio com razão W:Bi diferentes de 1:2 (por exemplo $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$) em concentração abaixo do limite de detecção do DRX (cerca de 2% em massa).

5.2. Caracterização da morfologia e propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$

5.2.1 Caracterização da morfologia dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$

A Figura 18 apresenta imagens representativas das superfícies dos filmes de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ depositados em vidro-FTO obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

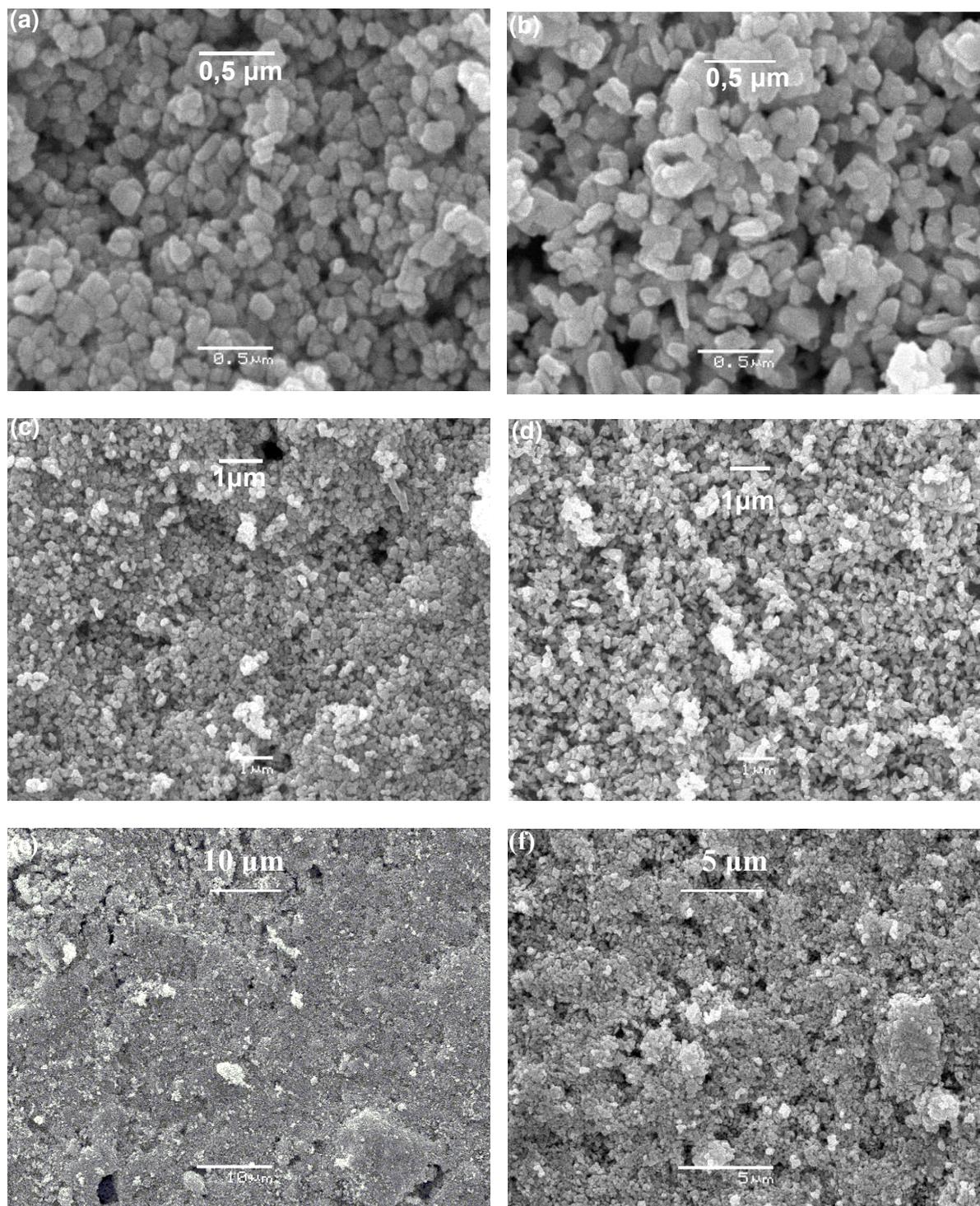


Figura 18. Imagens obtidas por MEV, modo SEI (*secondary electron image*), de filmes de Bi_2WO_6 (a, c, e) e de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (b, d, f) depositados no vidro-FTO em diferentes magnitudes.

De modo geral, para os filmes de ambos os materiais, observa-se excelente cobertura do substrato. Obtiveram-se filmes com estrutura porosa, constituídos por

aglomerados de partículas de formatos variáveis, com comprimento^{††} variando de 75 a 270 nm para o Bi_2WO_6 e de 100 a 400 nm para o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$. Comparando os filmes de ambos os materiais (Figs. 18a e 18b), nota-se que a morfologia das partículas são, de modo geral, razoavelmente parecidas (algumas partículas do $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ são mais alongadas).

A Figura 19 apresenta os resultados do mapeamento de elementos obtidos por EDS para filmes das amostras de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ depositados em vidro-FTO. De maneira geral, detectaram-se todos os elementos esperados em cada uma das amostras, distribuídos de maneira uniforme em toda a superfície analisada.

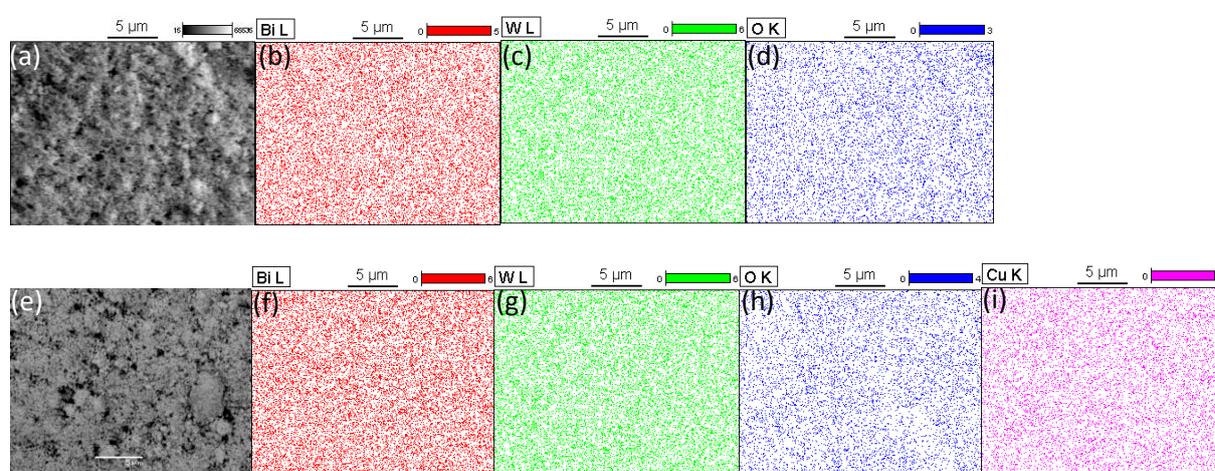


Figura 19. Micrografia BEI da área do Bi_2WO_6 (a) e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (e) utilizada para mapeamento elemental do bismuto (b e f), tungstênio (c e g), oxigênio (d e h) e cobre (i).

5.2.2 Caracterização das propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ foram inicialmente avaliadas por voltametria cíclica em solução aquosa contendo $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 saturada com N_2 , em iluminação ambiente (“escuro”). A Figura 20 apresenta os voltamogramas obtidos depois de algumas varreduras, até que se estabilizasse o perfil corrente-potencial para cada eletrodo.

^{††} De acordo com a terminologia utilizada em tamanho de partículas, comprimento é a maior dimensão da partícula. ^{††}

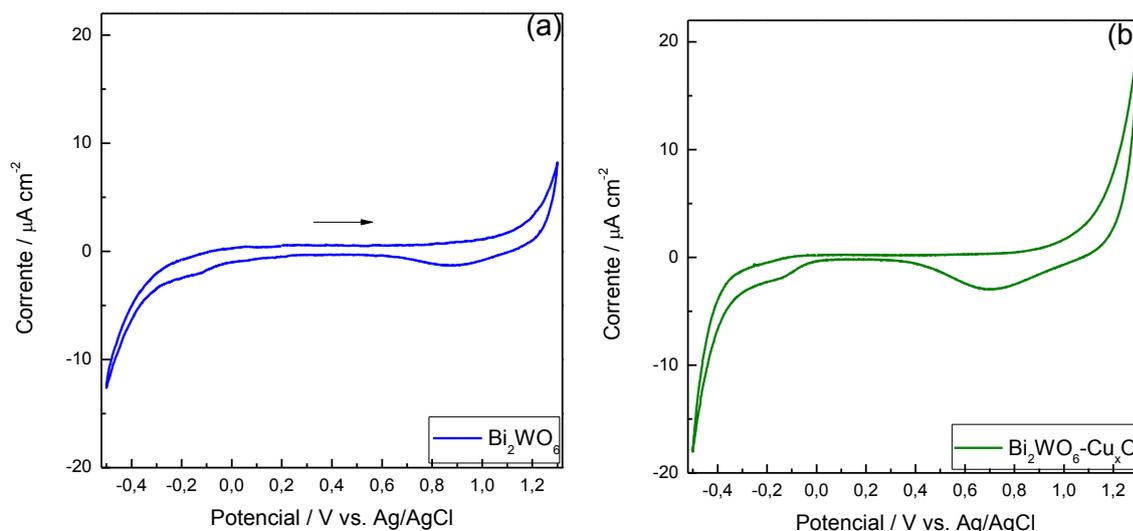


Figura 20. Voltamogramas cíclicos (20 mV s^{-1}) para eletrodos de Bi_2WO_6 (a) e de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (b) em solução aquosa de Na_2SO_4 (0,10 mol/L), saturada com N_2 (g), determinados em iluminação ambiente. A seta indica o sentido inicial de varredura dos experimentos.

As varreduras foram feitas a partir do V_{oc} , que foi de ca. 0,09 e -0,08 V (vs. Ag/AgCl) para o eletrodo de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$, respectivamente, até 1,3 V, e após inverter o sentido da varredura, até -0,5 V (vs. Ag/AgCl). De modo geral, o eletrodo de Bi_2WO_6 apresentou baixa corrente capacitiva em um amplo intervalo de potencial, limitado pelas reações de desprendimento de H_2 (RDH) e de O_2 (RDO). Já o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ também apresentou baixa corrente capacitiva até a RDO, contudo, após inverter o sentido da varredura, em torno de 0,70 V e -0,20 V houve aumento de densidade de corrente catódica. Em iluminação ambiente, a RDH foi observada a partir de -0,37 V (vs. Ag/AgCl) para ambos eletrodos, enquanto a RDO teve início em 1,25 V para o eletrodo de Bi_2WO_6 e 1,15 V para $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ em soluções de eletrólito de suporte saturadas com N_2 e CO_2 , iluminação ambiente (denominado “escuro”) e sob irradiação policromática estão representados na Figura 21. As Fig. 21a e Fig. 21c revelam que, neste intervalo de potencial, em solução do eletrólito de suporte saturada com N_2 ou com CO_2 , o eletrodo de Bi_2WO_6 exibiu apenas corrente capacitiva. Ainda, observa-se que a irradiação deste eletrodo não promoveu alterações consideráveis no perfil corrente-potencial nas condições investigadas.

Para o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ em solução de eletrólito suporte saturada com CO_2 (Fig. 21d), a varredura para potenciais mais negativos que o V_{oc} resultou

em uma corrente catódica que foi intensificada em ca. -0,15 V e -0,25 V (vs. Ag/AgCl). Ao inverter o sentido da varredura, observa-se um pico anódico pouco pronunciado em torno de -0,04 V (vs. Ag/AgCl). Em solução do eletrólito suporte saturada com N₂ (Fig. 21b), a varredura para potenciais mais negativos que o V_{oc} resultou em uma corrente catódica que foi intensificada em ca. -0,10 V. Ao inverter o sentido da varredura, observa-se um ligeiro aumento da corrente anódica em torno de -0,09 V (vs. Ag/AgCl).

Os picos e a intensificação de corrente observados para o eletrodo de Bi₂WO₆-Cu_xO provavelmente são devido a processos faradaicos. A hipótese é que são devido à presença dos óxidos de cobre neste material. Também na literatura não é relatado processo faradaico para o eletrodo de Bi₂WO₆ na faixa de potencial de -0,40 a 0,05 V (vs. Ag/AgCl).^{51,52} Considerando que as análises de DRX identificaram a presença de Cu₂O no Bi₂WO₆-Cu_xO, é possível que os processos faradaicos observados em potenciais mais negativos que o V_{oc} sejam devido à redução de óxidos de cobre a Cu⁰, e ao inverter o sentido de varredura o Cu⁰ se oxidou a óxidos de cobre.⁵⁴

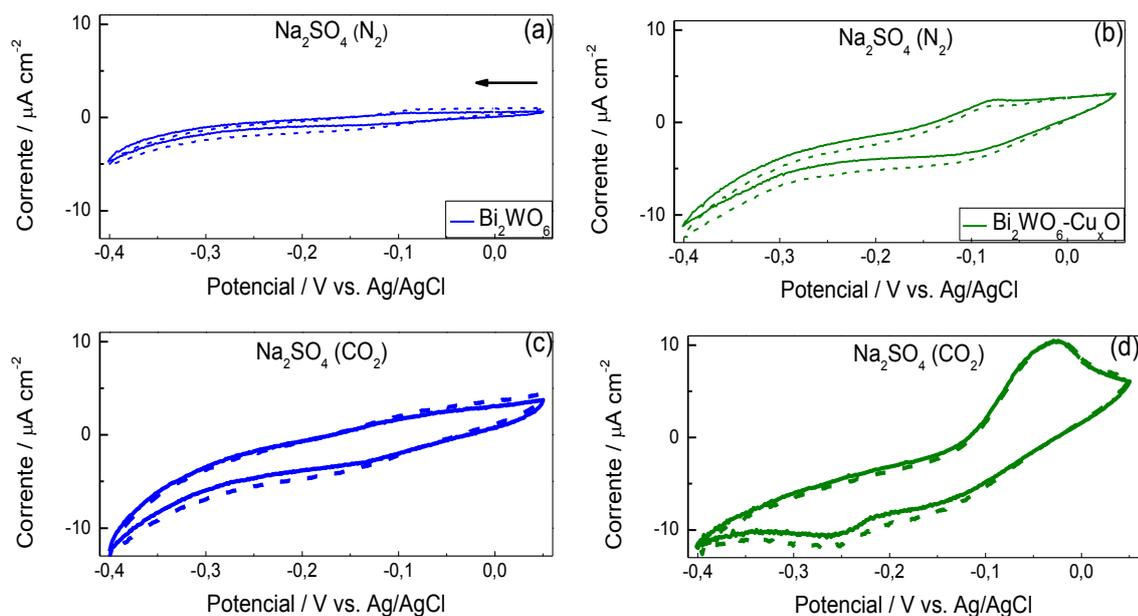


Figura 21. Voltamogramas cíclicos (20 mV s^{-1}) de eletrodos de filme poroso de Bi_2WO_6 (a e c), de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (b e d) e do substrato vidro-FTO (b), em soluções aquosas $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (pH 4,7), saturadas com N_2 (a e b) e CO_2 (c e d), em iluminação ambiente ("escuro") (linha cheia) e sob irradiação policromática (linha tracejada). A seta indica o sentido inicial de varredura nestes experimentos.

A seguir, avaliou-se a possível aplicação destes eletrodos como fotocátodos para redução de CO_2 em soluções aquosas $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol, composto que atua como catalisador nesta reação.¹⁹ O pH das soluções foi ajustado a 4,7, condição favorável à formação do imidazólio, espécie ativa para a redução catalítica de CO_2 .¹⁹ Os experimentos foram realizados em iluminação ambiente ("escuro") e sob irradiação policromática proveniente de um simulador solar, utilizando soluções previamente saturadas com N_2 ou com CO_2 . Os voltamogramas cíclicos obtidos nestes meios em varreduras de potencial realizadas desde o V_{OC} até $-0,4 \text{ V}$ para os eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ após a estabilização das curvas corrente-potencial estão representados na Fig. 22. Para comparação, incluíram-se os resultados obtidos para o substrato (vidro-FTO).

O eletrodo de Bi_2WO_6 em solução contendo imidazol e saturada com N_2 (Fig. 22a) ou CO_2 (Fig. 22c) exibiu apenas corrente capacitiva. Também se observa que sob irradiação não ocorreram alterações consideráveis no perfil corrente-potencial nas condições investigadas.

Para o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ em solução contendo imidazol saturada com N_2 (Fig. 22b), a varredura para potenciais mais positivos que o V_{OC} resultou em uma corrente anódica que foi intensificada em ca. $-0,11$ V (vs. Ag/AgCl). Em solução contendo imidazol saturada com CO_2 (Fig. 22d), a varredura para potenciais mais negativos que o V_{OC} resultou em picos catódicos em torno de $-0,10$ e $-0,32$ V. Ao inverter o sentido da varredura, observa-se pico anódico em torno $-0,07$ V. Estes processos podem ser atribuídos às reações de redução de óxidos de cobre e oxidação de Cu^0 na superfície do eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$, e ocorrem em potenciais mais intensos devido a possíveis interações entre os óxidos da superfície do eletrodo com o imidazólio e CO_2 .⁹¹ Vale ressaltar que, em meio saturado com CO_2 , as correntes são mais intensas.

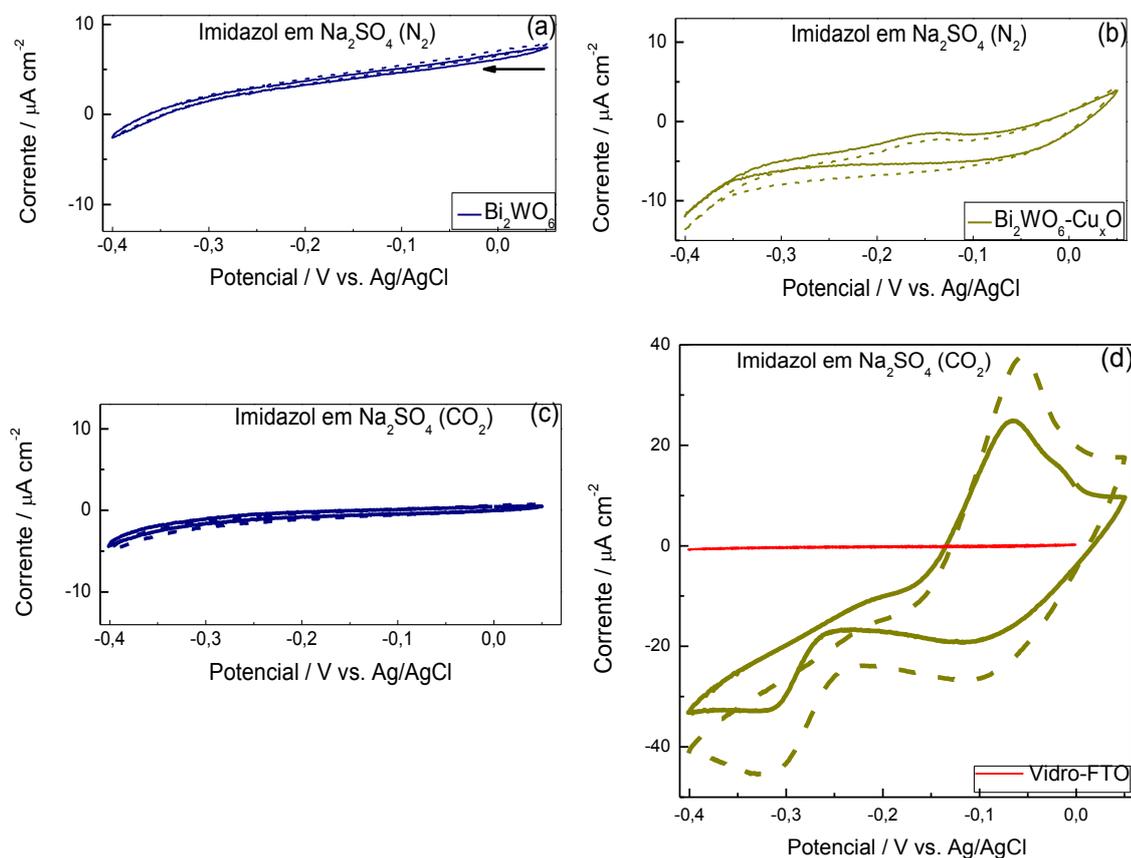


Figura 22. Voltamogramas cíclicos (20 mV s^{-1}) do eletrodo de Bi_2WO_6 (a e c), $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (b e d) e do substrato vidro-FTO (d), em soluções aquosas $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (pH 4,7), contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol, saturadas com N_2 (a e b) e CO_2 (c e d), em iluminação ambiente (linha cheia) e sob irradiação policromática (“escuro”) (linha tracejada). A seta indica o sentido inicial de varredura dos experimentos.

A comparação dos voltamogramas registrados nas 4 condições em iluminação ambiente para o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ revela também densidade de corrente catódica mais intensa em solução contendo imidazol e saturada com CO_2 . Por exemplo, no potencial de $-0,30\text{ V vs. (Ag/AgCl)}$, sob irradiação ambiente, os valores de corrente apresentados em soluções contendo imidazol saturada com CO_2 correspondeu a $-26\ \mu\text{A cm}^{-2}$ (Fig. 22d), já em solução saturada com N_2 (Fig. 21b), CO_2 (Fig. 21d) e contendo imidazol saturada com N_2 (Fig. 22b) correspondeu a -5 , -11 e $-5\ \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente.

Na literatura há relatos de aumento de corrente de pico catódico em solução saturada com CO_2 em relação à solução saturada com N_2 , em potências de picos que são associados a redução do material do eletrodo. No geral os grupos relacionavam o aumento de corrente a redução de CO_2 .^{73,92-94} Por exemplo, na VC do eletrodo $\text{Cu("core") /CuO("shell")}$,⁷³ em iluminação ambiente, observa-se aumento da corrente de pico no meio saturado com CO_2 comparado ao meio saturado com N_2 . O autor relaciona o aumento da corrente a redução de CO_2 , e também foi detectado CO e HCOOH da eletrólise em solução saturada com CO_2 .

Portanto mesmo os processos faradaicos observados para o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ estejam relacionados à redução do cobre em diferentes estados de valência, a hipótese é que a corrente catódica mais intensa no meio contendo imidazol e saturado com CO_2 esteja relacionada à redução de CO_2 . Na literatura também relata que o imidazólio age como catalisador para a redução de CO_2 ,¹⁹ e que o eletrodo de óxido de cobre no potencial de $-0,41\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ reduz CO_2 ,⁷² portanto esses dados colaboram com a hipótese.

De modo geral, a comparação dos voltamogramas obtidos em todos os meios (Fig. 21 e Fig. 22) também revela que o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ exibiu densidades de corrente mais intensas que o eletrodo de Bi_2WO_6 em todo o intervalo de potencial analisado. Como os eletrodos apresentem a mesma área geométrica ($1,0\text{ cm}^2$) e as partículas de ambos os óxidos apresentam valores similares de área de superfície (ca. $8,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), tal diferença deve ser relacionada à presença dos óxidos de cobre na superfície do eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$.

Por fim, a análise dos resultados apresentados na Fig. 21 e Fig. 22 revela ainda que a irradiação policromática promoveu a intensificação da corrente catódica

apresentada pelo eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ para potenciais mais negativos que $-0,05$ V, principalmente na solução contendo imidazol e saturado com CO_2 . Esses resultados sugerem que, nestas condições, o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresenta características de eletrodo semicondutor tipo-p.¹³ A fotocorrente catódica observada sob irradiação pode ser atribuída às reações entre os elétrons fotogerados, que migram para a superfície do eletrodo semicondutor tipo-p, com a espécie imidazólio, que atua como um aceptor de elétrons e catalisador para a redução de CO_2 .¹⁹ Porém, através de medidas de voltametria cíclica realizadas com um eletrodo de platina para tais soluções, não foram detectados os processos redox característicos do imidazólio; os dados obtidos foram apresentados como Apêndice.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ foram investigadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), realizada em solução de eletrólito suporte contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol e saturada com CO_2 , em iluminação ambiente ("escuro") e sob irradiação policromática. As medidas foram realizadas com uma perturbação de 10 mV sobre o V_{oc} , com frequência entre $4,9 \text{ mHz}$ e $49,9 \text{ kHz}$. Também foram realizadas medidas em $-0,35 \text{ V}$, contudo os dados experimentais ficaram dispersos, por isso utilizou apenas a análise realizada sobre o V_{oc} . A Figura 23 apresenta os diagramas de Bode e de Nyquist dos espectros de impedância de ambos eletrodos; os dados experimentais foram representados por símbolos e as curvas em linhas cheias representam o ajuste matemático realizado utilizando o software Boukamp com o circuito elétrico equivalente $[R_s(Q_1(R_1(R_2Q_2)))]$ (Fig. 23d) para os dados obtidos entre 10 mHz e 10 kHz .

Para cada eletrodo, a comparação dos diagramas de EIE revelam que, de modo geral, a impedância geral do sistema diminuiu sob irradiação; este efeito foi muito mais pronunciado para o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$. Ainda, para cada condição de iluminação, o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresenta menor impedância que o eletrodo de Bi_2WO_6 .

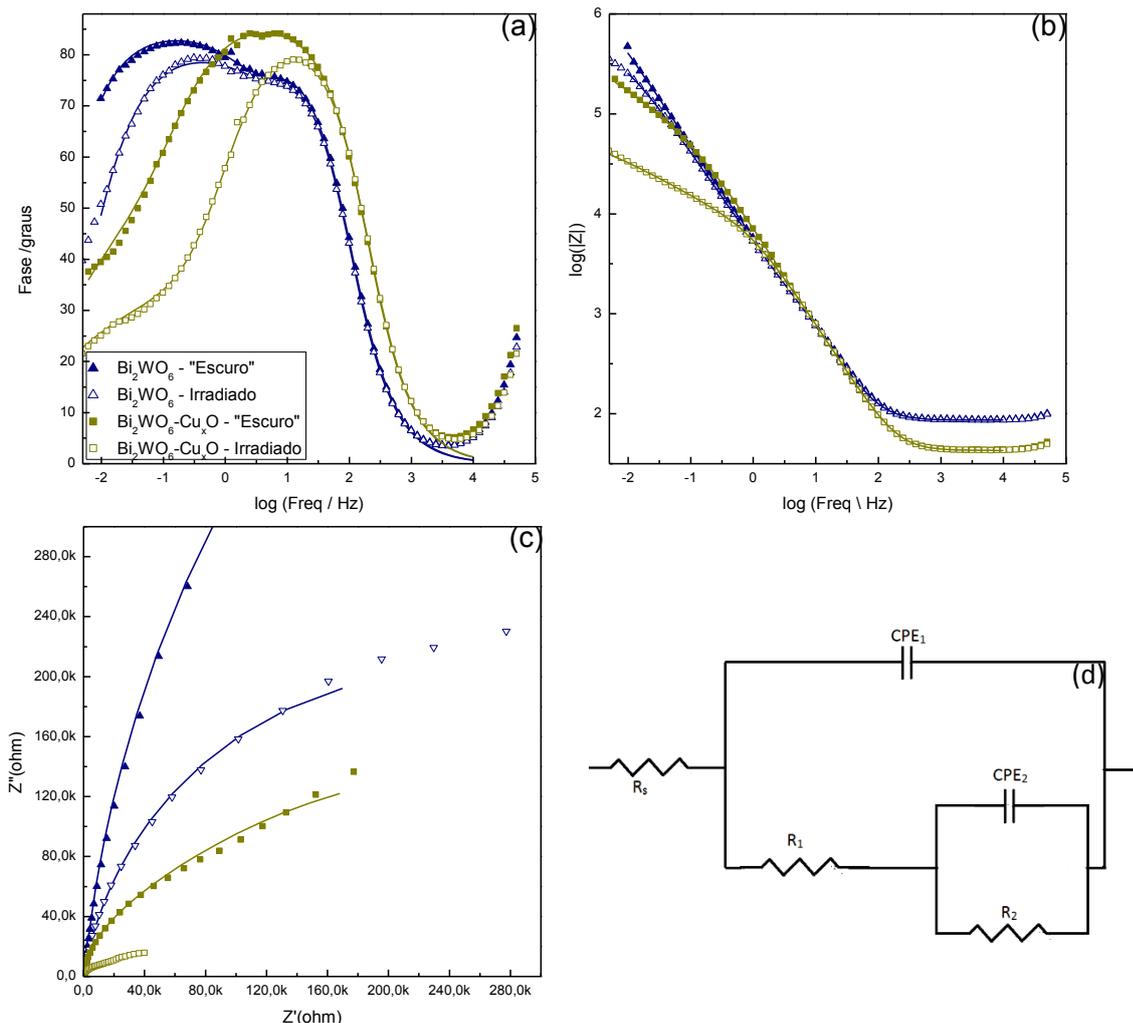


Figura 23. Diagramas de Bode (a, b) e de Nyquist (c) dos espectros de impedância eletroquímicas dos eletrodos de Bi₂WO₆ e Bi₂WO₆-Cu_xO, em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ contendo 20 mmol L⁻¹ de imidazol, saturada com CO₂, determinados no potencial de circuito aberto, em iluminação ambiente ("escuro") e sob irradiação policromática. Os dados experimentais foram representados por símbolos e a linha cheia representa o ajuste obtido com o circuito equivalente (d).

Os resultados obtidos nas medidas de EIE podem ser relativamente bem descritos por um circuito equivalente que inclui 3 resistores (R) e 2 "elementos de fase constante" (*phase element*, CPE, representado pelo símbolo Q). O CPE pode ser considerado um capacitor cujo comportamento não varia idealmente com a frequência, uma característica que pode ser associada à distribuição não uniforme de corrente devido à heterogeneidade do material.^{2,95} A admitância (Y) do CPE (i.e., o inverso da impedância) depende da frequência (ω) de acordo com a expressão:

$$Y_{\text{CPE}} = Y_0 (j\omega)^n \quad (25)$$

Onde $j = \sqrt{-1}$ e n é uma constante que varia de $0 \leq n \leq 1$. Se $n = 1$, o comportamento corresponde ao de um capacitor ideal; $n = 0$ corresponde a um resistor e $n = 0,5$ está associado a processos de difusão.⁹⁶

Este circuito equivalente foi proposto recentemente para descrever eletrodos de filme poroso de TiO_2 modificados com grafeno ou com nanoesferas de carbono em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .⁹⁵ Considera-se que a interface eletrodo|eletrólito, que inclui a capacitância e a resistência à transferência de carga na Camada de Helmholtz, pode ser representada pelos elementos CPE_1 , R_1 , respectivamente, enquanto que os elementos R_2 , CPE_2 no sub-circuito em paralelo podem descrever os estados superficiais do semiconductor (inclusive as fases de óxidos de cobre no $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$). Ainda, o circuito inclui um elemento de resistência em série (R_s), que representa a resistência resultante do vidro-FTO, do eletrólito e de contatos externos. Os parâmetros obtidos através do ajuste com o circuito equivalente representado na Fig. 23d estão representados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente: $R_s(Q_1(R_1(R_2Q_2)))^*$ no ajuste dos espectros de impedância dos eletrodos Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol e saturada com CO_2 , determinados no V_{oc} em iluminação ambiente ("escuro") e sob irradiação policromática.

Eletrodo	Condição	χ^2 (10^{-4})	$R_s(\Omega)$	CPE ₁				CPE ₂	
				Y_{o1} (μF)	n_1	R_1 ($\text{k}\Omega$)	R_2 ($\text{k}\Omega$)	Y_{o2} (μF)	n_2
Bi_2WO_6	"Escuro"	8,2	86,7	23,7	0,96	77,0	1720	8,5	0,91
	Irradiado	4,7	86,1	23,2	0,96	4,1	476	14,0	0,84
$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$	"Escuro"	8,0	43,3	23,3	0,97	63,2	479	25,4	0,57
	Irradiado	5,4	42,9	23,3	0,97	7,9	70	107	0,47

* O símbolo Q representa o elemento de fase constante, CPE.

A análise dos valores de R_s revela que o sistema com o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresenta menor R_s que o de Bi_2WO_6 . Ainda, para cada eletrodo, como os valores no escuro e sob irradiação são semelhantes, conclui-se que o valor de R_s não é afetado pela irradiação.

Considerando os parâmetros obtidos para os elementos R_1 , CPE_1 observa-se que, de modo geral, ambos os eletrodos apresentaram valores similares de Y_0 (ca. 23 μF), e como os valores de n são muito próximos de 1, o elemento CPE_1 pode ser associado à capacitância da camada de Helmholtz. Porém, para ambos os eletrodos, o CPE_1 praticamente não foi afetado pela irradiação. A comparação dos valores de R_1 revela que o eletrodo de Bi_2WO_6 apresenta maior resistência à transferência de carga na interface semicondutor|eletrólito que o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$. Para cada eletrodo, a irradiação promoveu uma diminuição no valor de R_1 em cerca de uma ordem de grandeza.

Em cada condição de iluminação, o eletrodo de Bi_2WO_6 também apresentou maior valor de R_2 que o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$. Sob irradiação, os valores de R_2 de ambos os eletrodos diminuíram, de 1720 para 476 k Ω para o Bi_2WO_6 e de 479 para 71 k Ω para o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$, portanto o efeito da luz foi mais intenso para o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$. Por fim, a análise dos valores de CPE_2 revela consideráveis diferenças para ambos os eletrodos. Para o Bi_2WO_6 , o CPE_2 pode ser associado a um capacitor quase ideal, já que os valores do parâmetro n são próximos a 1. O aumento de Y_{o2} com a luz (de 8,5 para 14 μF) indica maior acúmulo de carga, resultado coerente considerando que as medidas foram realizadas no V_{oc} e a separação fotoinduzida do par elétron/lacuna deverá resultar em maior acúmulo de cargas nos estados superficiais do óxido semicondutor. Este efeito, ainda mais pronunciado, também pode ser observado nos valores de Y_{o2} obtidos para o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (que aumentou de 25,5 para 107 μF). Porém, para este eletrodo, os valores de n são próximos a 0,5, indicando processos de difusão. As diferenças observadas entre os eletrodos provavelmente estão relacionadas à presença dos óxidos de cobre nesta amostra, materiais que apresentam comportamento de eletrodo semicondutor tipo-p,⁹⁷ e que, em princípio, poderiam apresentar atividade fotocatalítica para a reação de redução de CO_2 . Os resultados também sugerem que o mecanismo de transferência eletrônica é diferente em ambos materiais, provavelmente devido a presença de óxidos de cobre no $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$.

Para avaliar a possível aplicação do eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ como fotocátodo para a redução de CO_2 , realizaram-se medidas para acompanhar a variação da corrente resultante da polarização do eletrodo a -0,35 V (vs. Ag/AgCl),

sob irradiação intermitente e borbulhamento contínuo com CO_2 , em solução aquosa de Na_2SO_4 contendo imidazol. Para comparação, as medidas também foram realizadas para o eletrodo de Bi_2WO_6 . A irradiação foi controlada por um *chopper* manual; as análises foram realizadas em iluminação ambiente (“escuro”) nos primeiros e 4 últimos minutos de análise; no intervalo de 4 a 11 minutos o eletrodo foi mantido irradiado pelo simulador solar. Os resultados obtidos estão apresentados na Fig. 24.

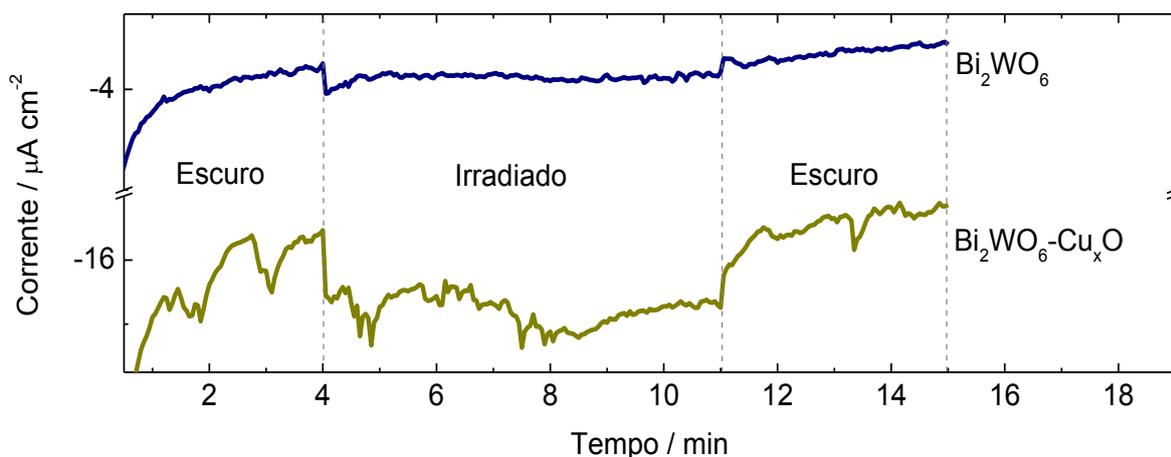


Figura 24. Variação da corrente em função do tempo, sob polarização a $-0,35\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) e irradiação intermitente, para eletrodo de Bi_2WO_6 e de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$, em eletrólito de suporte (solução aquosa $0,10\text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ($\text{pH } 4,7$)) contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol e saturada com CO_2 .

De modo geral, a comparação dos cronoamperogramas da Fig. 24 revela que em solução aquosa contendo imidazol borbulhada com CO_2 e sob polarização a $-0,35\text{ V}$, o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresenta valores mais intensos de corrente catódica que o eletrodo de Bi_2WO_6 . Porém, nos intervalos de tempo analisados neste experimento as curvas apresentaram considerável ruído (principalmente o cronoamperograma do eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$), provavelmente porque os valores de corrente são baixos e foram obtidos sob borbulhamento contínuo com CO_2 . (embora esse procedimento possa ter causado convecção, garantiu a saturação do gás no eletrólito). Porém, apesar do ruído, de maneira geral observa-se que a irradiação intensificou a corrente catódica gerada no sistema e este efeito foi muito mais pronunciado para o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ que para o eletrodo de Bi_2WO_6 .

Estes experimentos também foram realizados em eletrólito suporte sob borbulhamento com N_2 e com CO_2 e em solução contendo imidazol e saturada com

N₂; os cronoamperogramas registrados para ambos os eletrodos nos 4 eletrólitos estão representados em anexo (Figura A2). A análise dos dados revela que a maior corrente obtida em iluminação ambiente e a maior intensificação da corrente sob irradiação foi obtida para o eletrodo de Bi₂WO₆-Cu_xO em solução contendo imidazol e saturado com CO₂.

De modo geral, os resultados sugerem que no intervalo de valores de potencial investigado, o Bi₂WO₆-Cu_xO apresenta características de eletrodo semicondutor tipo-p. Tal comportamento deve estar associado à presença de óxidos de cobre neste material, considerando a literatura relata que os óxidos de cobre I e II são semicondutores tipo-p.⁶⁴ Portanto, sob incidência de fótons com energia maior ou igual ao *band gap* os óxidos de cobre produzem fotocorrente catódica em um meio contendo aceptores de elétrons, devido à redução destas espécies.⁷² Trata-se de uma propriedade interessante, pois possibilita utilizar o material como fotocátodo para converter CO₂ em produtos de maior valor agregado (por exemplo, CH₄, C₂H₄, CH₃COOH).

Para um eletrodo semicondutor tipo-p, após a separação de cargas induzida pela irradiação, as lacunas migram para o contato externo enquanto os elétrons migram para a superfície do eletrodo. Como o íon imidazólio pode atuar como um acceptor de elétrons, sua presença na solução resultaria em valores mais intensos de fotocorrente. Considerando que os valores de fotocorrente apresentados pelo Bi₂WO₆-Cu_xO foram intensificados na presença de imidazol em solução saturada com CO₂, tal resultado pode sugerir uma interação catalítica entre a superfície do eletrodo e o complexo formado entre imidazólio e CO₂ como relatado por Bocarsty et al.¹⁹ Essa interação poderia resultar na redução do CO₂, que explicaria o maior aumento de corrente e fotocorrente observados.

Para avaliar a estabilidade do eletrodo de Bi₂WO₆-Cu_xO sob aplicação de -0,35 V (vs. Ag/AgCl) em solução aquosa de Na₂SO₄, contendo imidazol, realizou-se uma medida de cronoamperometria durante 300 minutos sob borbulhamento contínuo com CO₂. Durante esta análise, o eletrodo foi mantido sob iluminação ambiente nos 3 min iniciais e então irradiado por 272 min; a seguir, a irradiação foi novamente interrompida nos últimos 25 min. Os resultados obtidos estão apresentados na Fig. 25.

Primeiramente, observa-se que a corrente catódica se intensifica quando o eletrodo é irradiado. Os valores de corrente se intensificam no decorrer do tempo e após 82 minutos sob irradiação se verifica seu valor mais intenso ($-21 \mu\text{A cm}^{-2}$). A seguir, a fotocorrente decai nos 35 minutos seguintes, e só então se mantém relativamente estável, em torno de $-18 \mu\text{A cm}^{-2}$, até a irradiação ser interrompida. Quando a irradiação é interrompida, observa-se que a corrente decai lentamente. Os resultados obtidos mostram que, embora não apresente uma resposta rápida, a fotocorrente catódica do eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ polarizado a $-0,35 \text{ V}$ é relativamente estável quando utilizado em solução aquosa contendo Na_2SO_4 e imidazol ($\text{pH } 4,7$).

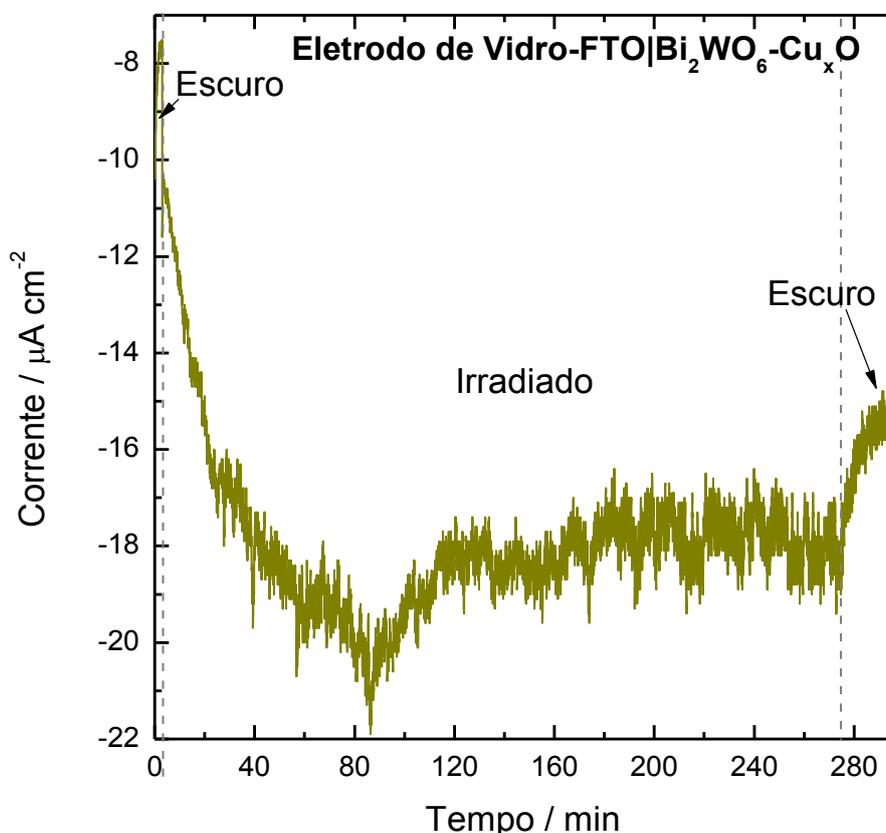


Figura 25. Variação da corrente em função do tempo, sob polarização a $-0,35 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) e irradiação intermitente, para eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ em solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol ($\text{pH } 4,7$), sob borbulhamento com CO_2 . Nos três minutos iniciais e nos 25 minutos finais o eletrodo foi mantido sob iluminação ambiente; no intervalo de 3 a 275 minutos o eletrodo foi irradiado por um simulador solar.

O valor máximo de fotocorrente catódica apresentado pelo eletrodo foi de $-14 \mu\text{A cm}^{-2}$, e é um valor baixo quando comparado aos dados relatados na literatura. Por exemplo, eletrodo de $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$ apresentou fotocorrente de $-60 \mu\text{A cm}^{-2}$, quando irradiado com lâmpada de Xe de 300 W com filtro de UV, polarizado a $-0,60 \text{ V}$ (vs.

Ag/AgCl), no líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio bis((trifluorometil)sufonil)imida (EMITFSI), contendo como aceptor de elétrons o metil viologen bis(bis((trifluorometil)sulfonil)) imida (MV(TFSI)₂).⁹⁸ Valores muito mais intensos de corrente, $-450 \mu\text{A cm}^{-2}$, foram observados para um eletrodo de CuO/Cu₂O sob aplicação de um potencial de $-0,37 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), quando irradiado com lâmpada de Xe de 450 W com filtro de UV, em solução aquosa saturada com CO₂.⁷⁴ Porém, os resultados devem ser comparados com cautela considerando que podem ser afetados por características do eletrodo (área superficial), da solução e da fonte de irradiação.

Em relação a posição das bordas da BV e BC do Bi₂WO₆,⁸¹ Cu₂O e CuO⁷² a Figura 26 mostra a posição relativa da borda da BC e BV desses semicondutores. Baseado na posição das bordas os elétrons fotogerados poderão migrar da BC dos óxidos de cobre para a BC do Bi₂WO₆, enquanto os buracos fotogerados poderão migrar da BV do Bi₂WO₆ para a BV dos óxidos de cobre. Essa migração dos elétrons evitaria a formação de cobre metálico, o que explicaria a fotocorrente relativamente estável. Os elétrons fotogerados também poderiam reagir com o imidazólio na superfície do semicondutor, o que também evitaria a formação de cobre metálico.

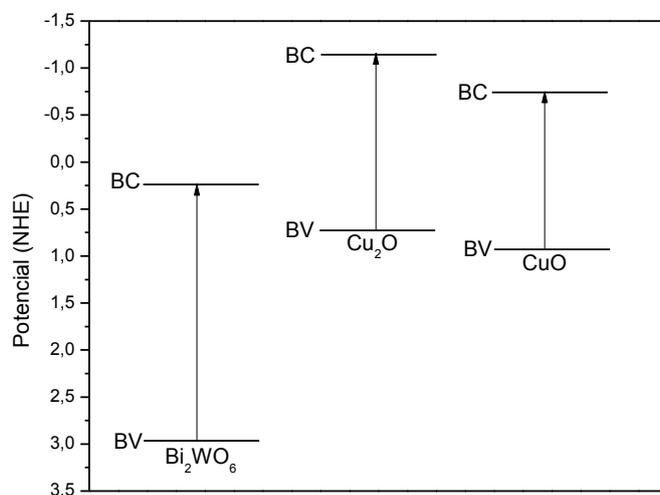


Figura 26. Comparação da posição da borda da BV e BC do Bi₂WO₆, Cu₂O, CuO.

Embora neste trabalho não tenham sido realizadas análises para detectar os possíveis produtos da reação de redução de CO₂, os resultados são promissores, pois sugerem que o eletrodo de Bi₂WO₆-Cu_xO pode ser utilizado como um fotocátodo para promover a redução de CO₂ em solução aquosa contendo imidazol.

6. Conclusão

Este trabalho foi desenvolvido com a motivação de investigar as propriedades morfológico-estruturais e eletroquímicas do $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ e sua possível aplicação como fotocátodo na redução de CO_2 . O material foi obtido a partir da mistura de soluções de tungstato de sódio e nitratos de bismuto e de cobre (razão molar Bi:W:Cu de 20:10:1), seguido por tratamento hidrotérmico, submetido a 200 °C por 24 h. Para comparação também foram realizadas análises para o Bi_2WO_6 , sintetizado nas mesmas condições, contudo na ausência de nitrato de cobre.

Ambos materiais foram calcinados a 350 °C por 30 min e 450 °C por 30 minutos. Por Difração de raios X foi identificado Bi_2WO_6 para ambas as amostras; Cu_2O foi identificado apenas para a amostra que foi inserido cobre no meio reacional. Os materiais foram designados como Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$. Os espectros de fluorescência de raios X de ambos materiais revelaram a presença de Bi e W para ambos materiais e Cu foi identificado para o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$.

Análises morfológico-estruturais para amostras na forma de pó mostram que o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresenta propriedades diferentes em relação ao Bi_2WO_6 . O $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresentou uma coloração verde escuro, já o Bi_2WO_6 apresentou uma coloração amarelo claro. A absorvância do $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ foi mais intensa no intervalo de 200 a 800 nm, o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ ficou com um volume maior de poros ($3,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) comparado ao Bi_2WO_6 ($2,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). As isotermas de adsorção/dessorção do $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresentaram fenômeno de histerese mais pronunciado. Porém as áreas superficiais apresentaram valores similares ($8,28 \pm 0,03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

As diferenças foram atribuídas a introdução de cobre no meio reacional e a formação de Cu_2O . Por exemplo, a maior absorvância no intervalo de 200 a 615 nm foi atribuído ao Cu_2O , pois esse óxido apresenta E_{bg} de 2,01 eV, portanto absorve radiação com comprimento de onda inferior a 615 nm.

Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do eletrodo de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ revelaram que os filmes de ambos óxidos apresentaram superfície uniforme e estrutura porosa, constituídos por aglomerados de partículas de formatos variáveis e comprimento entre 80 e 400 nm.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Bi_2WO_6 e $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ foram avaliadas em eletrólito suporte (Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1}), contendo ou não imidazol (20 mmol L^{-1}), saturada com N_2 ou CO_2 . Os voltamogramas cíclicos no intervalo de 0,05 a -0,40 V (vs. Ag/AgCl) revelaram que o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ exibiu processos faradaicos que foram atribuídos a redução de óxidos de cobre a Cu^0 e oxidação de Cu^0 ; o eletrodo de Bi_2WO_6 só exibiu corrente capacitiva.

A comparação das análises de VC e cronoamperometria realizadas em iluminação ambiente e sob irradiação policromática revelaram que o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresentou fotocorrente catódica. Esta característica foi associada à presença de Cu_2O , pois na literatura há relatos que tal óxido é um semicondutor tipo-p. Esse resultado é interessante, pois os trabalhos relatados na literatura sobre o Bi_2WO_6 modificado com cobre não relata comportamento de semicondutor tipo-p e nem sua uso como fotocátodo, portanto esse projeto relata uma nova utilização para o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$.

O eletrodo irradiado de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ em meio de imidazol, sob polarização a -0.35 V (vs. Ag/AgCl) apresentou maior densidade de corrente catódica em soluções saturadas com CO_2 que em soluções saturadas com N_2 , e que em soluções só contendo eletrólito de suporte saturadas com N_2 ou CO_2 . A intensificação da fotocorrente catódica foi atribuída à interação entre os elétrons fotogerados na superfície com a espécie imidazólio, um acceptor de elétrons que pode formar um complexo com CO_2 . Admitindo que tais interações poderiam facilitar a redução eletroquímica do CO_2 , sugere-se que o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ pode ser considerado um material promissor para aplicação como fotocátodo para redução fotoeletrocatalítica de CO_2 . Vale ressaltar que na literatura não há relatos da utilização de imidazol como catalisador para a redução de CO_2 utilizando como eletrodo de trabalho o Bi_2WO_6 ou óxidos de cobre.

As propriedades eletroquímicas de ambos eletrodos também foram investigadas por espectroscopia de impedância eletroquímica realizada em solução de eletrólito suporte contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol e saturada com CO_2 , em iluminação ambiente ("escuro") e sob irradiação policromática. De modo geral, tanto em iluminação ambiente, como sob irradiação com o simulador solar, o eletrodo de Bi_2WO_6 apresentou maior resistência à transferência de carga na interface

semicondutor|eletrólito que o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$. Para o Bi_2WO_6 o aumento de Y_{O_2} com a luz (de 8,5 para 14 μF) indica maior acúmulo de carga. O aumento de Y_{O_2} obtidos para o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ sob irradiação foram ainda mais intensos (que aumentou de 25,5 para 107 μF). As diferenças observadas entre os eletrodos provavelmente estão relacionadas à presença dos óxidos de cobre nesta amostra.

O eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ apresentou fotocorrente catódica relativamente estável, quando polarizado a -0,35 V em solução aquosa de Na_2SO_4 contendo imidazol e sob borbulhamento contínuo com CO_2 , durante 300 min. Provavelmente, a fotocorrente estável resulta da reação dos elétrons fotogerados neste semicondutor tipo-p com a espécie imidazólio em solução. Estes resultados sugerem que o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ pode ser considerado um fotocátodo promissor para a redução de CO_2 .

7. Sugestões para continuidade deste trabalho

As sugestões para trabalhos futuros para o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ incluem:

Analisar os possíveis produtos resultantes da redução fotoeletrocatalítica de CO_2 (ex. ácido fórmico, CO, metanol) em eletrólises utilizando o $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ como fotocátodo, polarizado a $-0,35\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), em solução $0,10\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol e saturado com CO_2 .

Aperfeiçoamento do fotocatalisador, investigando uma metodologia de preparação que permita uma maior área superficial do $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$, pois tal parâmetro pode aumentar a atividade fotocatalítica do eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$.

8. Referências Bibliográficas

-
- ¹ Hisatomi, Takashi, Jun Kubota, and Kazunari Domen. "Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting." *Chemical Society Reviews* 43.22 (2014): 7520-7535.
- ² Longo, Claudia, and Marco-A. De Paoli. "Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials." *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14.6 (2003): 898-901.
- ³ Oliveira, Haroldo G. "Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂nanocristalino e células solares." Diss. Instituto de Química, Unicamp, 2008.
- ⁴ Oliveira, Haroldo G., Daiane C. Nery, and Claudia Longo. "Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes." *Applied Catalysis B: Environmental* 93.3 (2010): 205-211.
- ⁵ Hussein, Abdulmenan M., et al. "Mesoporous coupled ZnO/TiO₂ photocatalyst nanocomposites for hydrogen generation." *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 5.3 (2013): 033118.
- ⁶ Song, Chunshan. "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing." *Catalysis Today* 115.1 (2006): 2-32.
- ⁷ Sastre, Francesc, Avelino Corma, and Hermenegil do García. "Visible-Light Photocatalytic Conversion of Carbon Monoxide to Methane by Nickel (II) Oxide." *Angewandte Chemie* 125.49 (2013): 13221-13225.
- ⁸ Le Treut, Hervé, Ulrich Cubasch, and Myles Allen. "Historical Overview of Climate Change Science."
- ⁹ Pachauri, Rajendra K., et al. "Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change." (2014): 151.
- ¹⁰ Ávalos-Rendón, Tatiana, Julio Casa-Madrid, and Heriberto Pfeiffer. "Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): a new option for the CO₂ absorption." *The Journal of Physical Chemistry A* 113.25 (2009): 6919-6923.
- ¹¹ Gusain, Rashi, et al. "Reduced graphene oxide–CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation." *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016): 352-362.
- ¹² Le, Minh, et al. "Electrochemical reduction of CO₂ to CH₃OH at copper oxide surfaces." *Journal of the Electrochemical Society* 158.5 (2011): E45-E49.
- ¹³ Tan, Ming X., et al. "Principles and applications of semiconductor photoelectrochemistry." *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 41* (1994): 21-144.
- ¹⁴ Oh, Yeonji, and Xile Hu. "Organic molecules as mediators and catalysts for photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction." *Chemical Society Reviews* 42.6 (2013): 2253-2261.
- ¹⁵ Karanasios, Nikolaos, et al. "Photoelectrocatalytic Oxidation of Organics Under Visible Light Illumination: A Short Review." *Current Organic Chemistry* 19.6 (2015): 512-520.
- ¹⁶ Jones, John-Paul, G. K. Prakash, and George A. Olah. "Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends." *Israel Journal of Chemistry* 54.10 (2014): 1451 -1466.
- ¹⁷ Vayenas, Costantinos G.; White, Ralph E. et al. *MODERN ASPECTS OF ELECTROCHEMISTRY* N^o. 42. Colorado:Springer.
- ¹⁸ Barton, Emily E., David M. Rampulla, and Andrew B. Bocarsly. "Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell." *Journal of the American Chemical Society* 130.20 (2008): 6342-6344.
- ¹⁹ Bocarsly, Andrew B., et al. "Comparative study of imidazole and pyridine catalyzed reduction of carbon dioxide at illuminated iron pyrite electrodes." *ACS Catalysis* 2.8 (2012): 1684-1692.

-
- ²⁰ Demirbas, Ayhan. "Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions." *Biomass and Bioenergy* 33.1 (2009): 113-118.
- ²¹ Atkins, Peter W., and Loretta Jones. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman, 2001.
- ²² Swart, Jacobus W. "Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações." *Editora da UNICAMP* (2008).
- ²³ Oliveira, Haroldo G. "Eletrodos porosos contendo TiO₂ e WO₃: Propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante rodamina 6G e do Hormônio 17 α -etinilestradiol em solução aquosa" Tese. Instituto de Química, Unicamp, 2012.
- ²⁴ Gerischer, Heinz. "The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry." *Electrochimica Acta* 35.11 (1990): 1677-1699.
- ²⁵ Sato, Norio. *Eletrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. 2nd ed. Amsterdam (Holanda): Elsevier Science B.V, 2003. 325-371. Print
- ²⁶ AHSAINI, Hassan AIT, et al. "Synthesis and Characterization of Bismuth Tungstate Bi₂WO₆ and its Effect Towards the Degradation of Methylene Blue."
- ²⁷ Zhang, Lisha, et al. "Bi₂WO₆ micro/nano-structures: synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications." *Applied Catalysis B: Environmental* 106.1 (2011): 1-13.
- ²⁸ Zhu, Zhenfeng, Ying Yan, and Junqi Li. "Preparation of flower-like BiOBr–WO₃–Bi₂WO₆ ternary hybrid with enhanced visible-light photocatalytic activity." *Journal of Alloys and Compounds* 651 (2015): 184-192.
- ²⁹ Zhang, Nan, et al. "Nanochemistry-derived Bi₂WO₆ nanostructures: Towards production of sustainable chemicals and fuels induced by visible light." *Chemical Society Reviews* 43.15 (2014): 5276-5287.
- ³⁰ Shi, Weidong, Shuyan Song, and Hongjie Zhang. "Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures." *Chemical Society Reviews* 42.13 (2013): 5714-5743.
- ³¹ Tian, Yue, et al. "Bismuth tungstate nano/microstructures: Controllable morphologies, growth mechanism and photocatalytic properties." *Journal of Alloys and Compounds* 509.3 (2011): 724-730.
- ³² Tang, Junwang, Zhigang Zou, Jinhua Ye. "Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi₂WO₆ under visible light irradiation." *Catalysis Letters* 92 (2004): 53-56.
- ³³ Zhang, Li-Wu, et al. "Synthesis of Porous Bi₂WO₆ Thin Films as Efficient visible Light Active Photocatalysts." *Advanced Materials* 21.12 (2009): 1286-1290.
- ³⁴ Zhang, Li-Sha, et al. "Effective photocatalytic disinfection of E. coli K-12 using AgBr–Ag–Bi₂WO₆ nanojunction system irradiated by visible light: the role of diffusing hydroxyl radicals." *Environmental science & technology* 44.4 (2010): 1392-1398.
- ³⁵ Liu, Yumin, et al. "Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi₂WO₆ microspheres with enhanced visible-light photoactivity." *Materials Letters* (2015).
- ³⁶ Zhang, Yanhui, et al. "Identification of Bi₂WO₆ as a highly selective visible-light photocatalyst toward oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in water." *Chemical Science* 4.4 (2013): 1820-1824.
- ³⁷ Zhang, Yanhui, and Yi-Jun Xu. "Bi₂WO₆: A highly chemoselective visible light photocatalyst toward aerobic oxidation of benzylic alcohols in water." *RSC Advances* 4.6 (2014): 2904-2910.
- ³⁸ Shi, Rui, et al. "Photocatalytic activity enhancement for Bi₂WO₆ by fluorine substitution." *The Journal of Physical Chemistry C* 113.45 (2009): 19633-19638.
- ³⁹ Zhu, Shengbao, et al. "Synergetic effect of Bi₂WO₆ photocatalyst with C₆₀ and enhanced photoactivity under visible irradiation." *Environmental science & technology* 41.17 (2007): 6234-6239.
- ⁴⁰ Zhang, Zhijie, et al. "Inducing photocatalysis by visible light beyond the absorption edge: Effect of upconversion agent on the photocatalytic activity of Bi₂WO₆." *Applied Catalysis B: Environmental* 101.1 (2010): 68-73.

-
- ⁴¹ Shang, Meng, et al. "Bi₂WO₆ with significantly enhanced photocatalytic activities by nitrogen doping." *Materials Chemistry and Physics* 120.1 (2010): 155-159.
- ⁴² Zhang, Ling, et al. "Bi₂WO₆@carbon/Fe₃O₄ microspheres: Preparation, growth mechanism and application in water treatment." *Journal of hazardous materials* 172.2 (2009): 1193-1197.
- ⁴³ Duan, Fang, Yan Zheng, and Ming Qing Chen. "Flowerlike PtCl₄/Bi₂WO₆ composite photocatalyst with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity." *Applied Surface Science* 257.6 (2011): 1972-1978.
- ⁴⁴ Xiao, Qi, et al. "Photocatalytic degradation of methylene blue over Co₃O₄/Bi₂WO₆ composite under visible light irradiation." *Catalysis Communications* 9.6 (2008): 1247-1253.
- ⁴⁵ Shang, Meng, et al. "3D Bi₂WO₆/TiO₂ hierarchical heterostructure: controllable synthesis and enhanced visible photocatalytic degradation performances." *The Journal of Physical Chemistry C* 113.33 (2009): 14727-14731.
- ⁴⁶ Zhou, Ying, et al. "One-step hydrothermal synthesis of hierarchical Ag/Bi₂WO₆ composites: In situ growth monitoring and photocatalytic activity studies." *Science China Chemistry* 56.4 (2013): 435-442.
- ⁴⁷ Sharma, Vandana, Ashok K. Shukla, and Jagannatha Gopalakrishnan. "Bi₂W_{1-x}Cu_xO_{6-x} (0.7 < x < 0.8): a new oxide-ion conductor." *J. Mater. Chem.* 4.5 (1994): 703-705.
- ⁴⁸ Xu, Jiehui, et al. "Bi₂WO₆/Cu⁰: A novel coupled system with enhanced photocatalytic activity by Fenton-like synergistic effect." *Catalysis Communications* 12.9 (2011): 834-838.
- ⁴⁹ Gao, Xiaoming, Feng Fu, and Wenhong Li. "3D Hierarchical Microspheres of Cu-Doped Bi₂WO₆: Synthesis, Characterization, and Enhanced Photocatalytic Activity." *Journal of Materials Engineering and Performance* 23.12 (2014): 4342-4349.
- ⁵⁰ Tan, Guoqiang, et al. "An enhanced visible-light-driven photocatalyst: Conduction band control of Bi₂WO₆ crystallites by Cu ion modification." *Ceramics International* 40.8 (2014): 11671-11679.
- ⁵¹ Peng, Lei, et al. "Sensitive simultaneous determination of diethylstilbestrol and bisphenol A based on Bi₂WO₆ nanoplates modified carbon paste electrode." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 726 (2014): 15-20.
- ⁵² Nithya, V. D., et al. "Synthesis of Bi₂WO₆ nanoparticles and its electrochemical properties in different electrolytes for pseudocapacitor electrodes." *Electrochimica Acta* 109 (2013): 720-731.
- ⁵³ Jayalakshmi, M., and K. Balasubramanian. "Cyclic voltammetric behavior of copper powder immobilized on paraffin impregnated graphite electrode in dilute alkali solution." *Int. J. Electrochem. Sci* 3 (2008): 1277-1287.
- ⁵⁴ Strehblow, H-H., and B. Titze. "The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS." *Electrochimica Acta* 25.6 (1980): 839-850.
- ⁵⁵ Becerra, J. Gomez, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia. "The influence of slow Cu(OH)₂ phase formation on the electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions." *Electrochimica acta* 33.5 (1988): 613-621.
- ⁵⁶ Pyun, Chong-Hong, and Su-Moon Park. "In situ spectroelectrochemical studies on anodic oxidation of copper in alkaline solution." *Journal of The Electrochemical Society* 133.10 (1986): 2024-2030.
- ⁵⁷ Dong, Shaojun, Yuanwu Xie, and Guangjin Cheng. "Cyclic voltammetric and spectroelectrochemical studies of copper in alkaline solution." *Electrochimica acta* 37.1 (1992): 17-22.
- ⁵⁸ Minggu, Lorna Jeffery, et al. "Bilayer n-WO₃/p-Cu₂O photoelectrode with photocurrent enhancement in aqueous electrolyte photoelectrochemical reaction." *Ceramics International* 40.10 (2014): 16015-16021.
- ⁵⁹ Jitaru, Maria. "Electrochemical carbon dioxide reduction-fundamental and applied topics." *Journal of the University of chemical Technology and Metallurgy* 42.4 (2007): 333-344.
- ⁶⁰ Kumar, Bhupendra, et al. "Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂." *Annual review of physical chemistry* 63 (2012): 541-569.

-
- ⁶¹ Lewerenz, Hans-Joachim, and Laurence Peter, eds. *Photoelectrochemical water splitting: materials, processes and architectures*. No. 9. Royal Society of Chemistry, 2013.
- ⁶² Davis, Mark E., and Robert J. Davis. *Fundamentals of chemical reaction engineering*. Courier Corporation, 2012.
- ⁶³ Riduan, Siti Nurhanna, Yugen Zhang, and Jackie Y. Ying. "Conversion of Carbon Dioxide into Methanol with Silanes over N-Heterocyclic Carbene Catalysts." *Angewandte Chemie* 121.18 (2009): 3372-3375.
- ⁶⁴ Hsu, Cheng-Liang, Jia-Yu Tsai, and Ting-Jen Hsueh. "Novel field emission structure of CuO/Cu₂O composite nanowires based on copper through silicon via technology." *RSC Advances* 5.43 (2015): 33762-33766.
- ⁶⁵ Zhang, N., et al. "A simple method for controlling the type of cuprous oxide semiconductors using different surfactants." *J. Mater. Chem.* 21.14 (2011): 5408-5413.
- ⁶⁶ De Jongh, P. E., D. Vanmaekelbergh, and J. J. D. Kelly. "Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu₂O." *Journal of The Electrochemical Society* 147.2 (2000): 486-489.
- ⁶⁷ Kuo, Chun-Hong, and Michael H. Huang. "Morphologically controlled synthesis of Cu₂O nanocrystals and their properties." *Nano Today* 5.2 (2010): 106-116.
- ⁶⁸ Wu, Dangxin, Qiming Zhang, and Meng Tao. "LSDA+ U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects." *Physical Review B* 73.23 (2006): 235206.
- ⁶⁹ Nian, Jun-Nan, Che-Chia Hu, and Hsisheng Teng. "Electrodeposited p-type Cu₂O for H₂ evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination." *International Journal of Hydrogen Energy* 33.12 (2008): 2897-2903.
- ⁷⁰ Hu, Che-Chia, Jun-Nan Nian, and Hsisheng Teng. "Electrodeposited p-type Cu₂O as photocatalyst for H₂ evolution from water reduction in the presence of WO₃." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92.9 (2008): 1071-1076.
- ⁷¹ Li, Christina W., and Matthew W. Kanan. "CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films." *Journal of the American Chemical Society* 134.17 (2012): 7231-7234.
- ⁷² Rajeshwar, Krishnan, et al. "Tailoring copper oxide semiconductor nanorod arrays for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol." *ChemPhysChem* 14.10 (2013): 2251-2259.
- ⁷³ Lan, Yangchun, et al. "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Cu/CuO Core/Shell Catalysts." *ChemElectroChem* 1.9 (2014): 1577-1582.
- ⁷⁴ DA HYE, W. O. N., et al. "Photoelectrochemical production of formic acid and methanol from carbon dioxide on metal-decorated CuO/Cu₂O-layered thin films under visible light irradiation." *Applied catalysis. B, Environmental* 158 (2014): 217-223.
- ⁷⁵ Qiao, Jinli, et al. "Highly-active copper oxide/copper electrocatalysts induced from hierarchical copper oxide nanospheres for carbon dioxide reduction reaction." *Electrochimica Acta* 153 (2015): 559-565.
- ⁷⁶ Paracchino, Adriana, et al. "Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction." *Nature materials* 10.6 (2011): 456-461.
- ⁷⁷ Engel, Clifford J., et al. "Photoelectrochemistry of porous p-Cu₂O films." *Journal of the Electrochemical Society* 155.3 (2008): F37-F42.
- ⁷⁸ Baccan, Nivaldo, et al. *Química analítica quantitativa elementar*. Edgard Blucher, 1979.
- ⁷⁹ Vogel, Arthur Israel. "Química Analítica Qualitativa. (1981)." (2005).
- ⁸⁰ Barton, David G., et al. "Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures." *The Journal of Physical Chemistry B* 103.4 (1999): 630-640.
- ⁸¹ Zhang, Liwu, and Yongfa Zhu. "A review of controllable synthesis and enhancement of performances of bismuth tungstate visible-light-driven photocatalysts." *Catalysis Science & Technology* 2.4 (2012): 694-706

-
- ⁸² Sarma, Loka Subramanyam, et al. "Formation of Pt-Ru nanoparticles in ethylene glycol solution: An in situ X-ray absorption spectroscopy study." *Langmuir* 23.10 (2007): 5802-5809.
- ⁸³ Mimura, Kouji, et al. "Brief review of oxidation kinetics of copper at 350 C to 1050 C." *Metallurgical and materials transactions A* 37.4 (2006): 1231-1237.
- ⁸⁴ Bunaciu, Andrei A., Elena Gabriela UdrișTioiu, and Hassan Y. Aboul-Enein. "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications." *Critical Reviews in Analytical Chemistry* just-accepted (2014): 00-00.
- ⁸⁵ Rouquerol, Jean, et al. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. San Diego: Academic press, 2013.
- ⁸⁶ Fu, Hongbo, et al. "Photocatalytic properties of nanosized Bi₂WO₆ catalysts synthesized via a hydrothermal process." *Applied Catalysis B: Environmental* 66.1 (2006): 100-110.
- ⁸⁷ Yu, Jianguo, et al. "Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ powders." *Journal of Solid State Chemistry* 178.6 (2005): 1968-1972.
- ⁸⁸ Zhou, Yong, et al. "High-yield synthesis of ultrathin and uniform Bi₂WO₆ square nanoplates benefitting from photocatalytic reduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuel under visible light." *ACS applied materials & interfaces* 3.9 (2011): 3594-3601.
- ⁸⁹ Fu, Hongbo, et al. "Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆." *The Journal of physical chemistry B* 109.47 (2005): 22432-22439.
- ⁹⁰ Yang, Muquan, et al. "Preparation of Cu₂O hollow nanospheres under reflux conditions." *European Journal of Inorganic Chemistry* 2007.24 (2007): 3841-3844.
- ⁹¹ Bard, Allen J., and Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. New York: Wiley, 1980.
- ⁹² Isaacs, M., et al. "Electrocatalytic reduction of CO₂ by aza-macrocyclic complexes of Ni (II), Co (II), and Cu (II). Theoretical contribution to probable mechanisms." *Inorganica chimica acta* 339 (2002): 224-232.
- ⁹³ Ourari, Ali, Djouhra Aggoun, and Lahcene Ouahab. "A novel copper (II)-Schiff base complex containing pyrrole ring: Synthesis, characterization and its modified electrodes applied in oxidation of aliphatic alcohols." *Inorganic Chemistry Communications* 33 (2013): 118-124.
- ⁹⁴ Ríos-Escudero, A., et al. "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide induced by bis (N-R-2-hydroxy-1-naphthaldiminato)-copper (II)(R= n-octyl, n-dodecyl): Magnetic and theoretical studies and the X-ray structure of bis (N-n-octyl-2-hydroxy-1-naphthaldiminato)-copper (II)." *Inorganica chimica acta* 359.12 (2006): 3947-3953.
- ⁹⁵ Morais, Andreia, et al. "Nanocrystalline anatase TiO₂/reduced graphene oxide composite films as photoanodes for photoelectrochemical water splitting studies: the role of reduced graphene oxide." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.4 (2016): 2608-2616.
- ⁹⁶ Kochowski, S., and K. Nitsch. "Description of the frequency behaviour of metal-SiO₂-GaAs structure characteristics by electrical equivalent circuit with constant phase element." *Thin Solid Films* 415.1 (2002): 133-137.
- ⁹⁷ Hsu, Cheng-Liang, Jia-Yu Tsai, and Ting-Jen Hsueh. "Novel field emission structure of CuO/Cu₂O
- ⁹⁸ Tachibana, Yasuhiro, et al. "Photoelectrochemistry of p-type Cu₂O semiconductor electrode in ionic liquid." *Research on chemical intermediates* 32.5 (2006): 575-583.

9. Apêndice

Com o objetivo de identificar a presença do imidazólio na solução aquosa de Na_2SO_4 contendo imidazol, realizaram-se medidas de voltametria cíclica utilizando um fio de platina como eletrodo de trabalho; os dados obtidos para soluções saturadas com N_2 ou CO_2 estão apresentados na Figura A1. Na literatura, relata-se que no meio saturado com N_2 , os processos redox do imidazólio resultam em um pico anódico e um pico catódico em torno de $-0,59\text{ V}$ e $-0,69\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). No entanto, nos voltamogramas apresentados na Figura A1, observa-se apenas uma corrente catódica a partir de $-0,70\text{ V}$, que pode ser atribuída à RDH. Observa-se ainda um pequeno pico anódico no meio saturado com CO_2 em torno de $-0,30\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), que pode ser devido à oxidação de compostos orgânicos, que se forma da redução de CO_2 quando a varredura é de $0,0$ a $-1,0\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl).

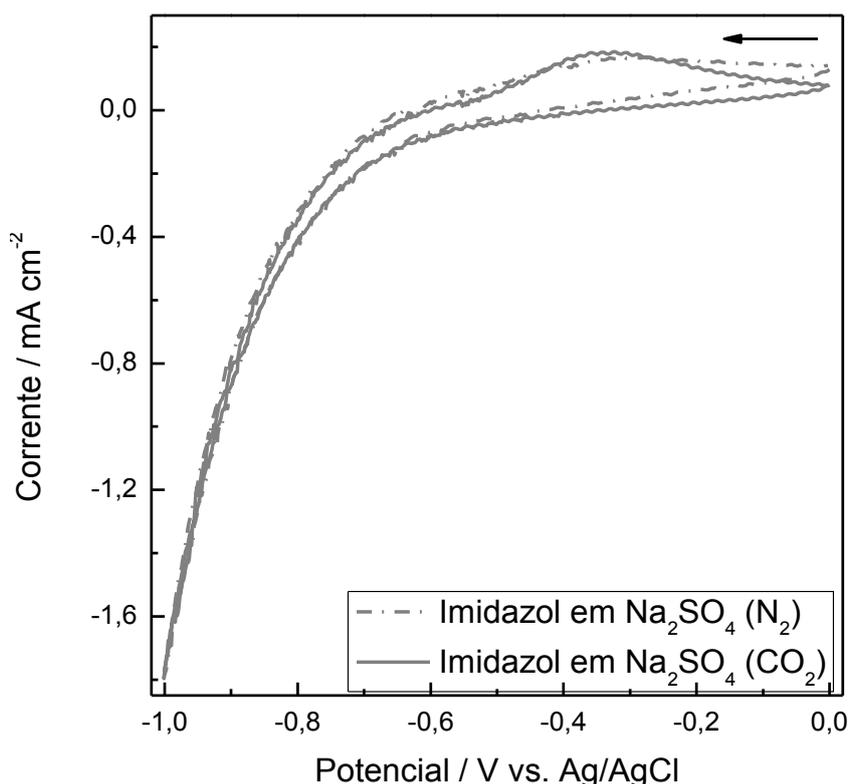


Figura A1. Voltamograma cíclico (100 mV s^{-1}) de eletrodo de platina, em soluções aquosas $0,10\text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (pH 4,7), contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol, saturadas com N_2 ou CO_2 . A seta indica o sentido inicial de varredura dos experimentos.

Com o objetivo de comparar a corrente em iluminação ambiente e sob irradiação policromática do eletrodo de Bi_2WO_6 e do eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$, sob aplicação de $-0,35\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) em solução aquosa de Na_2SO_4 , contendo ou não imidazol e saturada com N_2 ou CO_2 , realizou-se medidas de cronoamperometria. Os resultados obtidos estão apresentados na Fig. A2.

A análise dos dados revela que a corrente obtida em iluminação ambiente e a intensificação da corrente sob irradiação foi maior para o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ em solução contendo imidazol e saturado com CO_2 . Ainda analisando a Fig. A2b verifica-se que a fotocorrente do eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$, nos diferentes meios, aumenta na seguinte ordem: $\text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{N}_2) < \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{CO}_2) < \text{Imidazol em Na}_2\text{SO}_4 (\text{N}_2) < \text{Imidazol em Na}_2\text{SO}_4 (\text{CO}_2)$. Esses resultados são coerentes, levando em consideração, como já citado anteriormente, que a espécie imidazólio pode atuar como aceptor de elétrons e como catalisador para a redução de CO_2 . De maneira geral nos 4 meios a corrente em iluminação ambiente e sob irradiação policromático foi maior para o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$.

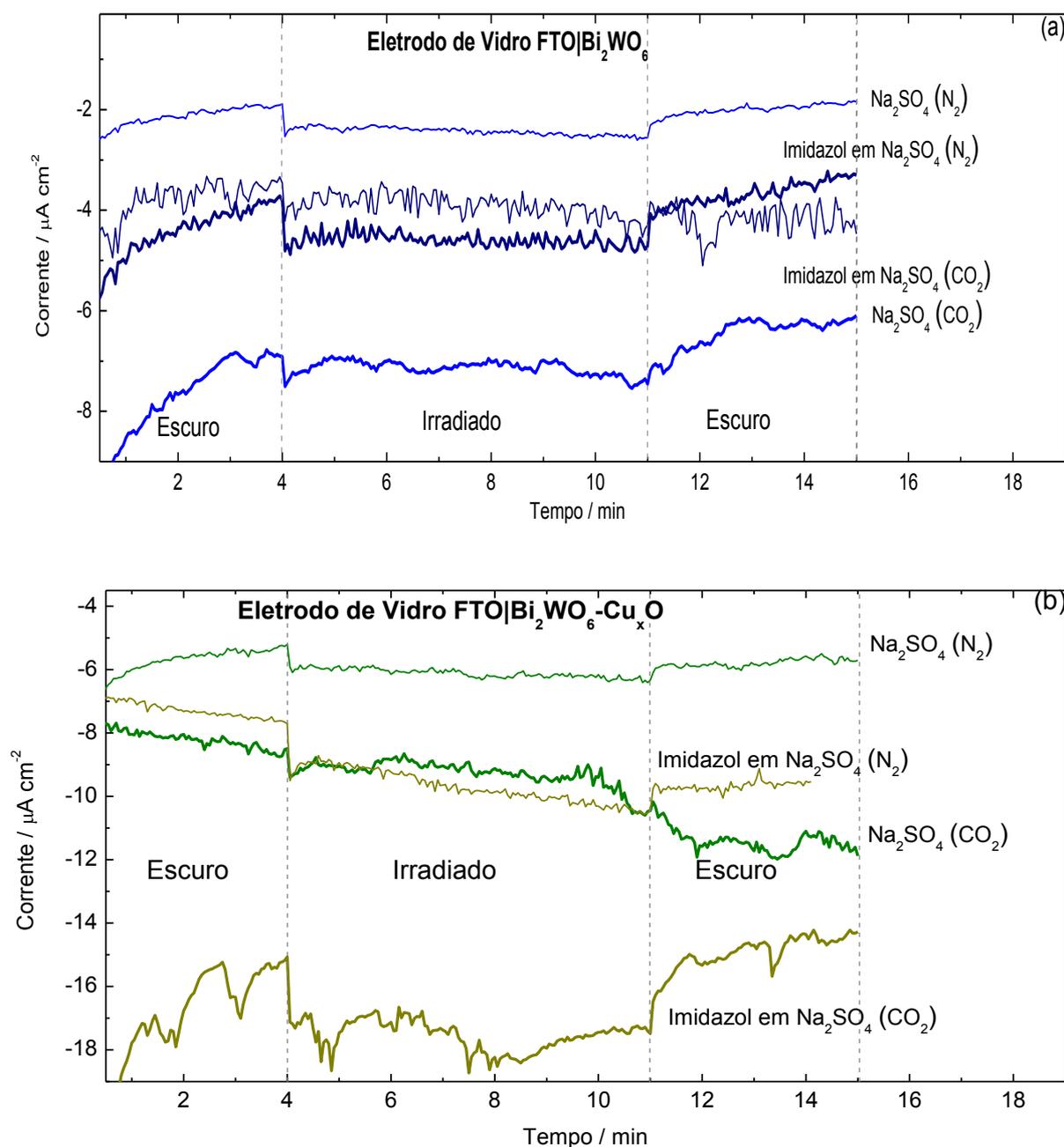


Figura A2. Variação da corrente em função do tempo, sob polarização a $-0,35$ V (vs. Ag/AgCl) e irradiação intermitente, para eletrodo de Bi_2WO_6 (a) e de $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Cu}_x\text{O}$ (b), em eletrólito de suporte (solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (pH 4,7)), e em eletrólito de suporte contendo 20 mmol L^{-1} de imidazol. Todas as análises foram realizadas sob borbulhamento com N_2 ou CO_2 . Cada eletrodo foi mantido sob iluminação ambiente nos primeiros e últimos 4 minutos de análise e irradiados por um simulador solar no intervalo de 4 a 11 minutos.