



Doutorando: Luiz Eduardo Gomes

Orientador: Prof. Dr. Heberton Wender Luiz dos Santos

Título: Estudo do *m*-BiVO₄ decorado com Co/CoO_x como fotocatalisador para evolução de O₂ e degradação do azul de metileno.

Resumo

Um processo que tem sido amplamente estudado pela comunidade científica é a fotocatalise, que pode ser usada tanto para a geração de H₂ via *water splitting* (WS) como fonte de energia limpa, quanto para os Processos Oxidativos Avançados (POAs) utilizados para eliminação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) que contaminam os recursos hídricos. Um dos fotocatalisadores que vem sendo bastante estudados é o Vanadato de Bismuto monoclínico (mBiVO₄), pois é um semicondutor que absorve luz na região do visível e é excelente evolutor de oxigênio que, combinado com um evolutor de hidrogênio, forma uma junção altamente eficaz para produzir H₂ via WS e, além disso, o BiVO₄ vem sendo bastante utilizado nos POAs. Porém, um dos fatores que impedem o bom funcionamento do BiVO₄ é a baixa mobilidade e alta taxa recombinação de cargas fotogeradas, problemas esses que podem ser solucionados por dopagem, adição de co-catalisadores e/ou junções com outros semicondutores. Com isso, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar o BiVO₄ de estrutura monoclínica e fazer a deposição via processo de *sputtering* de Co como co-catalisador para melhorar sua eficiência fotocatalítica nos POAs e Reação de Evolução de Oxigênio (OER). O BiVO₄ foi sintetizado pelo método Hidrotermal e foi obtido um pó de coloração amarela. Os resultados de EDS mostraram a presença de Bi, V e O com uma estequiometria de 1:1:4, formando BiVO₄, resultado que foi confirmado por DRX e Refinamento Rietveld com uma única fase de BiVO₄ monoclínica. O espectro Raman apresentou 4 picos, sendo eles em 825, 711, 368 e 324 cm⁻¹ característicos da fase monoclínica. Pelos espectros de alta resolução de XPS foi possível identificar o Bi e o V somente nos estados +3 e +5 respectivamente. Assim foi realizado a deposição de Co via *sputtering* sobre o mBiVO₄ com tempos de deposição de 5, 15 e 30 min. O valor de *band gap* obtido por DRS foi de, aproximadamente, 2,45 eV para todas as amostras até aqui apresentadas. Pelas micrografias foi possível observar a formação de nanoflocos de mBiVO₄ aglomerados que não foram alterados mesmo após a deposição do Co, porém não foi possível identificar as nanopartículas de Co, devido seu tamanho reduzido. As amostras foram submetidas a testes de fotodegradação de uma solução de corante teste (azul de metileno), a amostra com 5 minutos de deposição apresentou melhor eficiência quando comparada com as amostras de 15, 30 minutos e a amostra pura. Pela análise de TGA, foi possível notar um ganho de massa para a amostra de 5 min, dando indícios de oxidação do cobalto e formação de CoO_x. Assim, a amostra com 5 min de deposição foi calcinada com atmosfera oxidante em diferentes temperaturas (150, 250 e 350 °C). As amostras foram submetidas a produção de oxigênio via *water splitting*, onde constatou que a amostra com 5 min de deposição de Co sem tratamento térmico apresentou melhores resultados comparado a amostra sem Co e as amostras com 5 min tratadas termicamente, chegando a produzir 250 μmol de O₂ em 3 horas, o dobro do produzido pela amostra BiVO₄ sem Co. As medidas de voltametria linear com luz mostraram que a amostra com 5 min de deposição e sem tratamento térmico apresentou maior fotocorrente quando comparada às amostras de BiVO₄ puro e com 5 min de Co tratadas termicamente. Essa melhora no desempenho fotocatalítico deve-se ao fato da diminuição de resistência de transferência de carga (R_{tc}) do material, conseqüentemente havendo uma diminuição da taxa de recombinação das cargas fotogeradas, comprovada por impedância eletroquímica. Conclui-se, desse modo, que a deposição de Co sobre o BiVO₄ via *sputtering* foi eficaz para melhorar a atividade fotocatalítica dos testes realizados nesse trabalho, e que o melhor tempo de deposição foi de 5 min, não havendo a necessidade de tratamento térmico.

Palavras-chave: mBiVO₄, Cobalto, *sputtering*, fotodegradação, evolução de O₂.