



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física- INFI
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM



ISAAC PÉRICLES MAIA DE MEDEIROS 

Preparo e Otimização de Fotoeletrodos de BiFeO_3 para Clivagem Fotoeletroquímica da Água

Campo Grande – MS
Outubro/2023



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física- INFI
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPgCM



Preparo e Otimização de Fotoeletrodos de BiFeO_3 para Clivagem Fotoeletroquímica da Água

ISAAC PÉRICLES MAIA DE MEDEIROS

Orientador: Prof. Dr. Heberton Wender L. Santos

Coorientador: Prof. Dr. Felipe F. Oliveira

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais da Universidade Federal de
Mato Grosso do Sul – UFMS, como requisito para
obtenção de título de Doutor em Ciência dos
Materiais.

Campo Grande – MS
Outubro/2023



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física- INFI
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPgCM



ISAAC PÉRICLES MAIA DE MEDEIROS

PREPARO E OTIMIZAÇÃO DE FOTOELETRODOS DE BIFE₂O₃ PARA CLIVAGEM
FOTOELETROQUÍMICA DA ÁGUA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPgCM)
da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito para a obtenção
do título de Doutor em Ciência dos materiais.

Aprovada em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. **Heberton Wender Luiz dos Santos** (Orientador)
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul | UFMS

Prof. Dr. **Felipe Fernandes Oliveira** (Coorientador)
Instituto Federal de Mato Grosso do Sul | IFMS

Prof. Dr. **José Humberto Dias da Silva**
(Examinador Externo)
Universidade Estadual Paulista | UNESP

Prof. Dr. **Luiz Eduardo Gomes**
(Examinador Interno)
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul | UFMS

Dr. **Luiz Felipe Praça Vargas**
(Examinador Interno)
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul | UFMS

Prof. Dr. **Leonardo Simoni**
(Examinador Externo)
Instituto Federal de Mato Grosso do Sul | IFMS



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física- INFI
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPgCM



Dedico este estudo à ciência,

*A minha família nordestina (Maia e Medeiros),
embora fisicamente longe, estão comigo em lembranças afetuosas.*

*A minha Samara Valcacer,
seu sorriso e amor que dão sentido à essa jornada.*



AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por todas as oportunidades, agradeço à Universidade Federal do Mato Grosso de Sul – UFMS, especialmente por terem aceitado o desafio de promover a inclusão no programa de doutorado do PPgCM/UFMS.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da minha bolsa.

A todo corpo docente, administrativo e terceirizados do PPgCM/UFMS por tamanho comprometimento e dedicação com cada estudante.

Ao meu orientador, Professor Dr^o Heberton Wender Luiz dos Santos, pela confiança ao me entregar esse projeto tão desafiador, pela orientação, respeito e, especialmente, por incentivar a desenvolver minha autonomia durante todo o processo. Obrigado por ajudar a fazer de Campo Grande/MS minha morada, até com os passeios de bike.

Ao meu coorientador, Professor Dr^o Felipe Fernandes de Oliveira, que já me auxiliava antes mesmo do processo de doutoramento iniciar. Agradeço pela confiança depositada, pela paciência, pelo tempo que você me dedicou durante todo o processo, e foram muitos sábados e domingos de parceria.

Ao Laboratório de Metalurgia (LaMet) do Instituto Federal de Mato Grosso do Sul – Campus Corumbá, na pessoa do Técnico Sidney Cherman pelas inúmeras análises de raios X realizadas.

A todos os colegas do Instituto de Física – INFI/UFMS pela amizade, acolhida e ensinamentos, em especial:

Ao Dr^o Flavio S. Michels por todo o suporte na execução dos experimentos, pelos incontáveis auxílios em me ajudar a entender as teorias;

Ao Dr^o Luiz Eduardo Gomes por toda acolhida, amizade e trilhas de bike;

Ao Dr^o Luiz Felipe Praça Vargas, por tantos ensinamentos e amizade;



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física- INFI
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPgCM



Ao Drº Maximiliano Jesús Moreno Zapata, por tantos ensinamentos, disponibilidade e amizade.

A minha esposa Prof.^a Samara Melo Valcacer, pelo seu apoio, amor, paciência e incentivo mesmo que isso significasse mais um período distante fisicamente.

A minha mãe Maria das Neves Maia de Medeiros e minha professora Iva Costa, que tanto se esforçaram para me ensinar a língua portuguesa na sua forma oral e escrita, e durante essa jornada me dedicaram tanto amor e carinho, que pude alcançar coisas que naquela época não pareciam possíveis.

Ao meu pai, Carlos Magno de Medeiros que mesmo de maneira dura, ao seu modo, esteve sempre presente.

Gostaria também de agradecer a todos os que me acompanharam ao longo do meu percurso acadêmico, foram muitos e é impossível nomeá-los a todos, mas aqui fica a minha gratidão.



RESUMO

A conversão de energia solar em energia química é uma estratégia interessante para transformar e armazenar energia. A conversão de energia solar pode ocorrer por fotocatalise por meio de dispositivos constituídos de fotoeletrodos semicondutores que absorvem luz com energia maior ou igual a energia de *bandgap* do semicondutor e geram portadores de cargas, capazes de promover reações independentes de redução e oxidação. Nesta pesquisa, estudou-se a influência da temperatura na síntese de nanopartículas de ferrita de bismuto BiFeO_3 (BFO) obtidas pelo método sol-gel e sua aplicação como eletrodos para clivagem fotoeletroquímica da água. Para tal, utilizou-se como solvente o etilenoglicol que somado aos precursores (nitratos de ferro e bismuto na proporção 1:1) formaram o material denominado de BFO. Para síntese do pó, houve uma pré-calcinação ($130\text{ }^\circ\text{C}$) e tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, sendo: 400, 500, 600, 700, 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$. Após o processamento, foi possível obter materiais com estrutura do tipo perovskita. Os filmes finos foram obtidos por técnica de deposição eletroforética tendo como intuito propiciar boa adesão dos filmes finos no substrato. Com as nanoestruturas de BFO foi possível produzir densidades de fotocorrente de $1,53\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ em $1,23\text{ V vs RHE}$ para amostra BFO600 sob luz visível. A eficiência ABPE foi de $0,0022\%$ sob irradiação de luz visível. As propriedades estruturais, ópticas e morfológicas foram estudadas por DRX, DRS, MEV/EDS e, para determinação das propriedades fotoeletroquímicas, fez-se análises de voltametria, Mott-Schottky e impedância. Pela análise feita por *Rietveld* constatou-se que a estrutura cristalina recorrente entre as amostras foi a do tipo perovskita hexagonal. Entretanto, apenas quando tratada a 500 e $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou estrutura monofásica (grupo espacial $R3c$) com tamanho médio de cristalito próximo de 40 nm . Assim, em suma, há possibilidade de aplicações da composição para fabricação de fotoeletrodos visando a clivagem PEC da água.

Palavra-chave: Propriedades estruturais, tratamento térmico, fotoeletroquímica, clivagem da água, fotoeletrodo de BFO.



ABSTRACT

The conversion of solar energy into chemical energy represents an intriguing strategy for energy transformation and storage. Solar energy conversion can occur through photocatalysis using devices composed of semiconductor photoelectrodes that absorb light with energy equal to or greater than the semiconductor's bandgap, generating charge carriers capable of driving independent reduction and oxidation reactions. In this research, we investigated the influence of temperature on the synthesis of bismuth ferrite nanoparticles (BiFeO_3 or BFO) obtained through the sol-gel method and their application as electrodes for photoelectrochemical water splitting. Ethylene glycol was employed as the solvent, combining with precursors (iron and bismuth nitrates in a 1:1 ratio) to form the material referred to as BFO. The powder synthesis involved pre-calcination at 130°C and thermal treatments at various temperatures: 400, 500, 600, 700, 800, and 900°C . Post-processing, materials with a perovskite-type structure were successfully obtained. Thin films were fabricated using the electrophoretic deposition technique to ensure good adhesion of the films to the substrate. With the BFO nanostructures, photocurrent densities of $1.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at 1.23 V vs. RHE were achieved for the BFO600 sample under one sun illumination. The ABPE efficiency reached 0.0022% under visible light irradiation. Structural, optical, and morphological properties were studied through X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), and photoelectrochemical property determination through voltammetry, Mott-Schottky analysis, and impedance studies. Rietveld analysis revealed a recurring hexagonal perovskite crystal structure across the samples. However, only the samples treated at 500 and 600°C exhibited a monophasic structure ($R3c$ space group) with an average crystal size of approximately 40 nm. In summary, there are promising prospects for applying this composition in the fabrication of photoelectrodes aimed at photoelectrochemical water splitting.

Keywords: Structural properties, heat treatment, photoelectrochemistry, water cleavage, BFO photoelectrode.