



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL
DA LUSOFONIA AFRO-BRASILEIRA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
LICENCIATURA EM QUÍMICA**

VITÓRIA BRAGA DA SILVA

**A VIABILIDADE DA FOTOELETRÓLISE DA ÁGUA EMPREGANDO
SEMICONDUCTORES DE BISMUTO: UMA REVISÃO DA LITERATURA**

REDENÇÃO-CE

2025

VITÓRIA BRAGA DA SILVA

A VIABILIDADE DA FOTOELETRÓLISE DA ÁGUA EMPREGANDO
SEMICONDUCTORES DE BISMUTO: UMA REVISÃO DA LITERATURA

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção de grau licenciado no Curso de Licenciatura em Química, do Instituto de Ciências Exatas e da Natureza - ICEN da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB.

Orientador: Professor Dr. Francisco Wirley Paulino Ribeiro

REDENÇÃO - CE

2025

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Silva, Vitoria Braga da.

S586v

A viabilidade da fotoeletrolise da água empregando semicondutores de bismuto: uma revisão da literatura / Vitoria Braga da Silva. - Redenção, 2025.
62f: il.

Monografia - Curso de Química, Instituto de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, 2025.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Wirley Paulino Ribeiro.

1. Separação fotoeletroquímica da água. 2. Semicondutores de bismuto. 3. Fotoeletrolise. I. Título

CE/UF/BSCA

CDD 661.94

VITÓRIA BRAGA DA SILVA

A VIABILIDADE DA FOTOELETRÓLISE DA ÁGUA EMPREGANDO
SEMICONDUCTORES DE BISMUTO: UMA REVISÃO DA LITERATURA

Monografia julgada e aprovada para obtenção do título de licenciado em Química da
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira -UNILAB.

Aprovado em: 02/12/2025

BANCA EXAMINADORA:

Professor Dr. Francisco Wirley Paulino Ribeiro

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira -UNILAB.

Professora Dra. Regilany Paulo Colares

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira -UNILAB

Professor Arthur Barbosa da Silva

E.E.F Ana Albuquerque Campos

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me guiado e fortalecido durante todo esse processo, acredito que essa força maior que rege todas as coisas representa o principal alicerce nessa jornada.

Aos meus pais, Joacaz Ferreira da Silva e Simone Sabino Braga, que me amam, confiam em mim e sempre me ofereceram os melhores conselhos e não medem esforços para que eu possa alcançar minhas metas.

Aos meus amigos que fizeram parte dessa jornada comigo durante o dia a dia na faculdade, Arthur, Lari, Rosy, Vi, Kécia, Pedro, Samu, Naty... Acho que se for falar todos, nos agradecimentos constariam apenas nomes. Aprendi muito com cada um e sou grata pelas experiências que acumulo com vocês, em especial o “nós”, que estávamos sempre juntos, fosse estudando, alegres ou sofrendo por ansiedade.

Aos professores do Instituto de Ciências Exatas e da Natureza - ICEN, pelo ensino com esmero e excelência. Seus valiosos ensinamentos e dedicação despertaram em mim mais apreço e curiosidade pela química e pelo ensino. Obrigada.

Agradeço aos meus amigos Danielly e Gabriel que estiveram do meu lado e acompanharam todas as etapas que tive durante a graduação, verdadeiros amigos que amam e tem muita paciência comigo, também amo vocês.

Agradeço a minha amiga Elda Carla, que vejo como exemplo de mulher e profissional, que sempre me apoiou e incentivou a evoluir no campo acadêmico.

Ao meu orientador, professor Dr. Francisco Wirley Paulino Ribeiro, que sempre foi muito didático, paciente e compreensivo durante o processo de construção desse trabalho.

Ao Projeto de Extensão Pequenos Cientistas que me envolveu e me ajudou a evoluir em vários âmbitos acadêmicos e como pessoa, ao me permitir ter um contato único e especial com crianças e jovens.

Ao Programa de Bolsas de Iniciação à Docência – PIBID, vinculado à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES pelo aporte para minha identidade como docente e na formação da minha prática pedagógica.

Agradeço ainda a todos aqueles que estiveram comigo de alguma forma durante esses anos e me ajudaram a chegar aqui, seja de forma direta ou não, intencional ou não. Obrigada.

RESUMO

Este trabalho de cunho quali-quantitativo teve como objetivo realizar uma análise sobre as principais modificações de semicondutores a base de bismuto para o aproveitamento em células fotoeletroquímicas (PEC) e a promoção de combustível hidrogênio. Estruturado em três objetivos específicos de: embasar os principais conceitos, realizar uma análise do material disposto na plataforma *web of science* nos últimos 5 anos com as seguintes palavras chave: “*photoelectrochemical water splitting, bismuth semiconductors*” e evidenciar as principais modificações que influenciam no processo PEC. Os dados obtidos por 68 artigos de cunho experimentais apresentaram os seguintes materiais bases para estudo: bismuto seleneto (Bi_2Se_3); oxihaletos de bismuto (BiOX , X= Cl, Br, I); óxidos metálicos de bismuto, especificamente o CuBi_2O_4 , Bi_2MoO_6 , Bi_2O_3 , Bi_2CrO_6 , BiFeO_3 , Bi_2WO_6 ; e como elemento base mais abordado o vanadato de bismuto III (BiVO_4) com um total de 43 dos 68 textos acadêmicos. Foram identificados problemas de melhoria da absorção de luz, (9 artigos); separação e transportes de cargas, (31); sua recombinação, (34); velocidade de reação, (18); instabilidade e fotocorrosão (11), e ainda dependência de potencial externo, (4 obras). Propostas de morfologia (7), dopagem (5), cocatalisadores (3), engenharia de defeitos(1), passivação (2) e principalmente heterojunções eletrônicas (17), assim como multiplas modificações (26), foram as principais medidas adotadas. Com foco em modificações de heterojunções ou propostas de combinações múltiplas: alteração entre heteroestruturas ou dopagem e vacâncias com cocatalisadores. Declara-se aqui o avanço em estudos de engenharia desses compósitos, que essas tecnologias apresentam uma gama de possibilidades de estudo e criação, que propostas complexas como configurações tandem estão sendo estudadas, mas a concentração de esforços permanece em limitações básicas dos materiais como separação e transporte de portadores. Ressalta-se a relevância de estudos e experimentos para além da construção de um fotoeletrodo eficiente usando bismuto, como uma ferramenta de mitigação de impactos ambientais, em específico, de natureza climática e para o desenvolvimento da sociedade.

Palavras-chave: separação fotoeletroquímica da água, semicondutores de bismuto, fotoeletrólise

ABSTRACT

This qualitative-quantitative study aimed to analyze the main modifications made to bismuth-based semiconductors for use in photoelectrochemical cells (PECs) and the promotion of hydrogen fuel. It was structured around three specific objectives: to establish the main concepts, to analyze the material available on the Web of Science platform over the last 5 years using the following keywords: "photoelectrochemical water splitting, bismuth semiconductors," and to highlight the main modifications that influence the PEC process. The data obtained from 68 experimental articles included the following base materials for study: bismuth selenide (Bi_2Se_3); bismuth oxyhalides (BiOX , $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I); bismuth metal oxides, specifically CuBi_2O_4 , Bi_2MoO_6 , Bi_2O_3 , Bi_2CrO_6 , BiFeO_3 , Bi_2WO_6 ; and as the most frequently discussed basic element, bismuth vanadate III (BiVO_4) was mentioned, totaling 43 out of 68 academic texts. Problems were identified regarding improved light absorption (9 articles); charge separation and transport (31); recombination (34); reaction rate (18); instability and photocorrosion (11); and dependence on external potential (4 works). Proposals for morphology (7), doping (5), cocatalysts (3), defect engineering (1), passivation (2), and especially electronic heterojunctions (17), as well as multiple modifications (26), were the main measures adopted. Focusing on heterojunction modifications or proposals for multiple combinations: alteration between heterostructures or doping and vacancies with cocatalysts. This document acknowledges the advancements in engineering studies of these composites, highlighting that these technologies offer a range of possibilities for study and creation. It notes that complex proposals such as tandem configurations are being explored, but the focus remains on basic material limitations like carrier separation and transport. The importance of studies and experiments beyond the construction of an efficient bismuth photoelectrode is emphasized, as a tool for mitigating environmental impacts, specifically those of a climatic nature, and for the development of society.

Keywords: *photoelectrochemical water splitting, bismuth semiconductors, photoelectrolysis*

SUMÁRIO

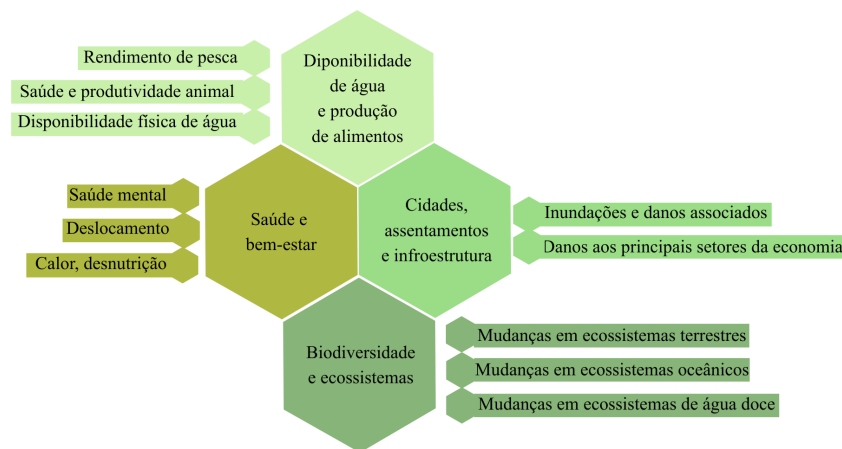
1.INTRODUÇÃO	09
2.OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo Geral.....	12
2.2 Objetivos específicos.....	12
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 Por que o hidrogênio é a fonte de energia do futuro?	14
3.2 Entendendo sobre o processo de fotoeletrolise	14
3.3 E quanto aos tipos de semicondutores?	16
3.4 Aspectos Fundamentais do Elemento Bismuto	19
4.METODOLOGIA	21
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Escolha dos semicondutores	28
5.2 Propriedades e desvantagens dos materiais fotoativos escolhidos pelos autores	31
5.2.1 Vanadato de bismuto (III) - (BiVO ₄).....	31
5.2.2 Seleneto de bismuto - (Bi ₂ Se ₃).....	32
5.2.3 Sulfetos de bismuto (Cu ₃ BiS ₃ e Bi ₂ S ₃).....	32
5.2.4 Oxihaletos de bismuto - (BiOCl, BiOBr e BiOI).....	33
5.2.5 Óxidos metálicos ternários de bismuto.....	34
5.3 Principais propostas de modificações para melhoria de semicondutores	35
5.3.1 Principais contribuições para os semicondutores fotoativos com base no BiVO ₄	37
5.3.2 Principais considerações acerca do Bi ₂ Se ₃ e sulfetos.....	40
5.3.3 Reflexões centrais acerca dos oxihaletos revisados.....	42
5.3.4 Observações fundamentais para os fotoeletrodos com óxidos metálicos de Bi.....	45
5.4 O papel da licenciatura na disseminação do conhecimento sobre energias emergentes	49
6.CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1. INTRODUÇÃO

A discussão acerca do tema fontes de energias renováveis ou “*Renewable Energy Sources*” (RES), cujo espaço de estudo e implementação tem ficado cada vez maior na sociedade, não surge sem fundamento em trabalhos do meio acadêmico ou a nível industrial e social. Questões como a mudança climática pela emissão de gases poluentes advindos de fontes não renováveis tiveram pauta entre países da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (UNFCCC) de 2015¹. A fim de sanar esse problema, foi elaborado o Acordo de Paris, que propõe manter a temperatura média global bem abaixo de 2°C acima dos níveis pré-industriais e limitar seu aumento em 1,5° C.

Em 2023 o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) divulgou um relatório sobre a situação climática mais atual e defendeu sobre o risco de impactos climáticos adversos em potencial caso a meta acima estipulada não seja alcançada. Ele argumenta ainda, sobre a necessidade de reduzir essas emissões de gases poluentes a exemplo e de uma transição energética². A figura 1 retrata esses efeitos:

Figura 1 - Impactos generalizados atribuídos à mudança do clima



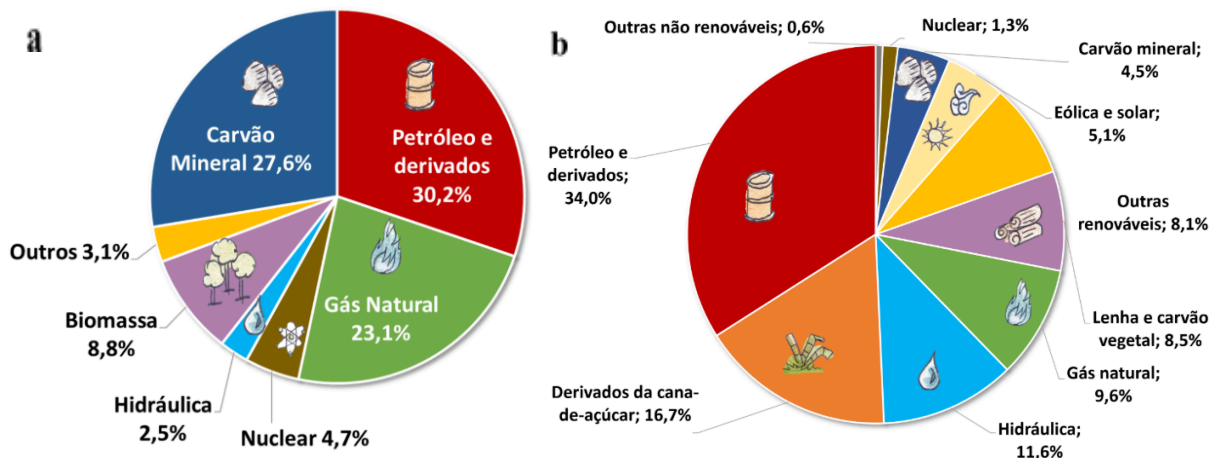
Fonte: Adaptado de IPCC, 2023

Essa transição nada mais é que, passar do uso de combustíveis fósseis para alternativas menos poluentes, como as RES³. O uso dessas fontes não renováveis se configura, portanto, como um impasse persistente na modernidade. Abordagens contemporâneas de autores discutem que⁴:

Os tempos estão mudando rapidamente no setor de energia. As mudanças climáticas tornaram-se uma ameaça real e é impossível manter o fornecimento de energia das mesmas fontes poluentes por muito mais tempo. O consumo de combustíveis fósseis precisa ser reduzido gradualmente para evitar consequências climáticas adicionais e irreversíveis (Arcos, Santos, 2023 p. 25)

A nível nacional, o Brasil apresenta vantagem em comparação ao resto do mundo no uso de fontes mais sustentáveis para geração de energia. Cerca de 50% de sua matriz é de fontes renováveis, com destaque para a matriz elétrica composta em 70% dessas fontes⁵. O uso dos combustíveis fósseis é mais direcionado para a indústria e transporte (48,1% da matriz do país). Assim, a transição energética de combustíveis fósseis para as RES é uma necessidade no país, mas pode ser menos drástica comparada ao resto do mundo.

Fig 2 - Composição da matriz energética mundial (a) e brasileira (b) em 2024



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética(2024)

Levando em consideração que a central geradora fotovoltaica do país, a única considerada forma de energia solar, é voltada apenas à produção de energia elétrica e com a atual necessidade da redução de gás carbônico (CO₂), pensar em meios e tecnologias estratégicas que abarquem outros usos e usufruam beneficentemente das qualidades geográficas do país é crucial dentro das novas tendências energéticas.

Desse modo, devido à necessidade de fontes mais sustentáveis têm-se considerado o gás hidrogênio (H₂) para diversos usos: mobilidade, residencial, energia e indústria. Como o H existe na natureza agregado a outros elementos químicos e não de forma isolada, são necessários processos físicos e químicos para permitir o uso do hidrogênio molecular como fonte de energia. Atualmente, o H₂ recebe classificação por cores que indicam sua origem e destaca-se que nomenclaturas como hidrogênio verde, cinza, azul ou preto estão sendo substituídas por termos mais técnicos, indicados pela norma ISO 14687:2025 da International Organization for Standardization (ISO)⁶.

Essa nova terminologia categoriza o H₂ em graus de A a F, que mensuram a intensidade de CO₂ emitido em processos de produção e vinculam isso a seu tipo de produção, ou seja, o hidrogênio de grau A tem baixa emissão de CO₂ no meio, já que pode ser adquirido pela eletrólise da água utilizando as RES, por exemplo. Em contraste ao hidrogênio de grau F,

que é obtido através da gaseificação do carvão, que libera CO₂ em maiores quantidades. Eles se equiparam de forma simplificada, respectivamente ao que se conhece como hidrogênio verde e hidrogênio marrom ou preto.

Algumas outras questões como o modo de armazenagem do hidrogênio, também são pautas que estão em discussão⁷:

O hidrogênio tem a menor densidade no estado gasoso e o segundo ponto de ebulição de todas as substâncias conhecidas, fazendo com que se tenha dificuldades para armazená-lo no estado gasoso ou no estado líquido. Quando em forma de gás, necessita de um sistema de armazenamento de grande volume e pressão, e quando no estado líquido, precisa que o seu armazenamento utilize sistemas criogênicos, ou seja, sistemas que operam em baixíssima temperatura (-253°C). (Vargas R.A. et al 2006 pág. 07)

Todavia, mesmo evidenciando a existência de problemáticas em sua armazenagem, aqui busca-se abordar sobre o processo de obtenção deste, a partir da fotoeletrolise da água e associado a semicondutores baseados no bismuto, já constando neste pequeno trecho delimitado da literatura acerca desse tema, diversos pontos a serem analisados.

Nesse contexto, na busca por soluções não apenas mais sustentáveis, como também com um custo benefício e eficiência melhores, destaca-se a energia solar utilizada hoje a partir de células solares eletroquímicas ou células fotoeletroquímicas (CFEs). Elas não se classificam em nenhuma das categorias mencionadas na matriz do energética país e nem estão sendo usadas para produção de energia elétrica em larga escala, mas propõem possibilitar um novo sistema energético cujo processo é caracterizado pela conversão da energia luminosa em energia química realizando reações fotoeletrolíticas⁸. Esse sistema tem sido muito visado como promissor na geração de combustíveis, devido o uso da energia solar ser também uma energia abundante e renovável, gerando contribuições para a sociedade que serão melhor discutidas mais à frente.

Assim, um processo a ser estudado por essas células a fim de produzir H₂ é o de fotoeletrolise da água que explicado de forma prática, é a quebra da molécula da água para gerar gás hidrogênio (H₂) e gás oxigênio (O₂) através da absorção da luz solar⁸.



A peça chave de uma célula fotoeletroquímica, portanto, é seu semicondutor que apresenta a propriedade de ser fotoativo. Dada essa característica, a escolha destes deve levar em consideração diversos fatores como eficiência, custo, estabilidade química e fotoquímica, facilidade e disponibilidade de fabricação, entre outros. Com isso em mente, muitos estudos têm apontado o uso do bismuto (Bi) na composição desses eletrodos⁹. Isso porque:

A estrutura eletrônica desses semicondutores lhes confere um *band gap* adequado a resposta da luz na faixa do visível e uma banda de valência bem dispersa

desfavorecendo a recombinação das cargas, tornando-os candidatos promissores quando comparados a semicondutores de outros óxidos metálicos (TORRES, C.F. 2019 pág. 21)

Dentre os semicondutores baseados neste material, têm-se os vanadatos de bismuto, óxidos e oxihaletos de bismuto, a bismutinita (Bi_2S_3) como um sulfeto de bismuto natural e recorrente na aplicação de semicondutores e existe ainda o Bi junto a calcogênios para formar compostos como o Bi_2Te_3 e o Bi_2Se_3 .

Ambos são considerados semicondutores topológicos devido às suas propriedades eletrônicas peculiares¹⁰. Para um bom entendimento desses dois semicondutores pode-se dizer que a “topologia química refere-se à característica estrutural de uma molécula que permanece inalterada por meio de distorção e deformação arbitrárias e contínuas, sem recorrer à quebra de uma ligação covalente ou à passagem de uma pela outra”^{11, p.283}.

Nesse viés, dada a problemática da poluição de CO_2 no meio ambiente, decorrente do uso contínuo das fontes não renováveis, este trabalho tem como justificativa a necessidade do estudo de sistemas fotoeletroquímicos, a partir da fotoeletrólise da água, agregado ao uso de semicondutores baseados no bismuto, para uma melhor compreensão dessas tecnologias aplicadas à sociedade em suas diversas vertentes. Os objetivos específicos deste trabalho se concentram na abordagem de conceitos próprios à temática para promoção de uma boa discussão, de realizar uma revisão bibliográfica na literatura acerca da fotoeletrólise da água, baseado em materiais semicondutores a base de bismuto e investigar quais os principais fatores que influenciam na eficiência do processo fotoeletrocatalítico.

Vale ressaltar que, esse estudo se faz cada dia mais relevante já que busca propiciar o cuidado ao meio ambiente, o avanço da sociedade e até mesmo a melhoria da qualidade de vida das pessoas, uma vez que, o entendimento e aprimoramento dessa ferramenta para a geração de uma nova fonte de energia suaviza alguns problemas de questões ambientais, de fontes de recursos, custos para sua produção e de acessibilidade à energia limpa.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Determinar a viabilidade do processo de fotoeletrólise da água através de materiais semicondutores a base do bismuto, para produção de H_2 em sistemas fotoeletroquímicos com base no material disponível na literatura.

2.2 Objetivos específicos

- ❖ Amparar a discussão do tema ao abordar definições como hidrogênio molecular, sistemas fotoeletroquímicos e tipos de semicondutores com base no disposto na

literatura;

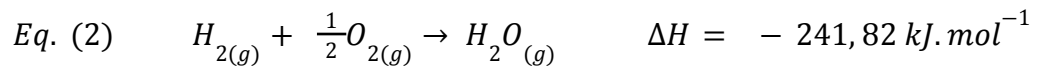
- ❖ Realizar uma revisão bibliográfica na literatura acerca da fotoeletrolise da água baseado em materiais semicondutores a base de bismuto;
- ❖ Investigar quais as principais modificações que influenciam na eficiência do processo foto eletrocatalítico com base no disposto na literatura.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

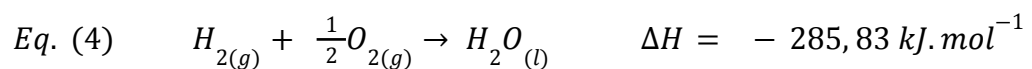
3.1 Por que o hidrogênio é a fonte de energia do futuro?

O hidrogênio no uso global de energia primária a combustíveis geológicos é visto como uma alternativa promissora¹², desde 1972, quando John o'.m. bockris lançou o termo “*Uma Economia do Hidrogênio*”¹³. O que vem sendo apresentado até os dias de hoje e traz à tona o seguinte questionamento: “por que o H₂ é a fonte energética do futuro?” A justificativa baseia-se em sua alta capacidade energética. O H₂ tem um poder calorífico (PC) maior que o da gasolina por exemplo, isso significa dizer que, a energia liberada na forma de calor por unidade de massa de combustível do H₂ é consideravelmente maior que a da gasolina¹⁴.

A determinação do PC é dada pela razão da variação da entalpia, ΔH, pela massa molar do combustível, logo, considerando a reação de formação da água, produto gerado no uso do H₂ como combustível, é possível determinar dois valores de PC:



$$\text{Eq. (3)} \quad PC_{inferior} = \frac{\Delta H}{MM} = \frac{-241,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = - 119,95 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$



$$\text{Eq. (5)} \quad PC_{superior} = \frac{\Delta H}{MM} = \frac{-285,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = - 141,8 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

Quando o poder calorífico é de aproximadamente 120 kJg⁻¹ a 298 K, entende-se como poder calorífico inferior (PCI), já que não considera o calor latente para transformação do estado da água e não soma essa energia à energia aplicável total do sistema, referente a equação 2 e 3. Considerando a formação de água em seu estado líquido, têm-se o poder calorífico superior (PCS) de 141,8 kJg⁻¹ a mesma temperatura, equação 3 e 4, que leva em conta o calor de transformação. Esses valores ultrapassam o PCI da gasolina de apenas 44 kJg⁻¹ a 298 K¹⁵. Autores dizem ainda que¹⁴:

Um veículo movido a hidrogênio (vapor d'água, com PCI = 120 MJ/ kg) por um motor elétrico com eficiência média $\eta_m = 0,9$, alimentado por uma célula de combustível de eficiência média $\eta_b = 0,7$ (eficiência geral do sistema $\eta_T = \eta_m \cdot \eta_b$

= 0,63), produziria uma energia de $E_{H_2} = 75,6$ MJ/kg por quilograma de hidrogênio. [...] Este resultado aplicado a dois veículos com o mesmo desempenho mecânico e uma autonomia semelhante implica que o veículo a hidrogênio consumiria 5,03 vezes menos combustível, em termos de massa, do que outro veículo com um motor a gasolina. (Rubio, Llopis-Albert, Besa 2023. p.2)

Contudo, questões de armazenamento são a verdadeira problemática para aplicação do H_2 no contexto automobilístico. A quantidade de trabalho elétrico (W) por mol de H_2 também é um dado interessante e relevante para a aplicação em células a combustível. Considerando um potencial de 0,7 Volts, W pode ser de 154.376 J.mol⁻¹, um valor de energia elétrica excepcional¹⁵.

Mesmo com o H_2 provindo da gaseificação do carvão e tendo maior rendimento de energia e menor custo, esse processo gera emissão de CO_2 ¹⁵, o que contradiz a proposta do uso de tecnologias mais saudáveis para reduzir os impactos ao meio ambiente. Logo, ao considerar fontes de energia limpa, em específico a energia solar para a produção do H_2 , o impacto ambiental que este causa, promove a baixa pegada de carbono e o cuidado ao meio ambiente¹⁶.

A aplicação deste combustível não se limita apenas a inovações dentro do setor automobilístico, é uma realidade o uso do hidrogênio para a obtenção de materiais como amônia, metanol, plástico dentre outros produtos, desse modo, converter o H_2 obtido por meios fósseis e consumido em uma matéria prima sustentável e aplicá-lo em escala industrial ou implementar sistemas de aquecimento a gás em residências e estabelecimentos são propostas que amenizariam consideravelmente os impactos na atmosfera.¹⁹

De tal forma, o processo de obtenção desse produto energético é relevante, com destaque na fotoeletrolise, que se mostra alinhada à proposta sustentável almejada no acordo de Paris em contrapartida a obtenção do H_2 por meios fósseis.

3.2 Entendendo sobre o processo de fotoeletrolise

Quanto aos processos de obtenção, a fotoeletrolise da água está em foco devido à abundância da energia advinda do sol na Terra, o Brasil em específico, apresenta vantagens geográficas que podem vir a beneficiá-lo na chamada economia do hidrogênio citada anteriormente¹⁸. Células fotoeletroquímicas também conhecidas como *cells photoelectrochemical*, que nada mais é que seu termo em inglês, no qual, comumente é referenciado na literatura por PEC, são sistemas que convertem radiação na faixa do UV-visível em energia química¹⁶. Elas apresentam como seus componentes característicos um

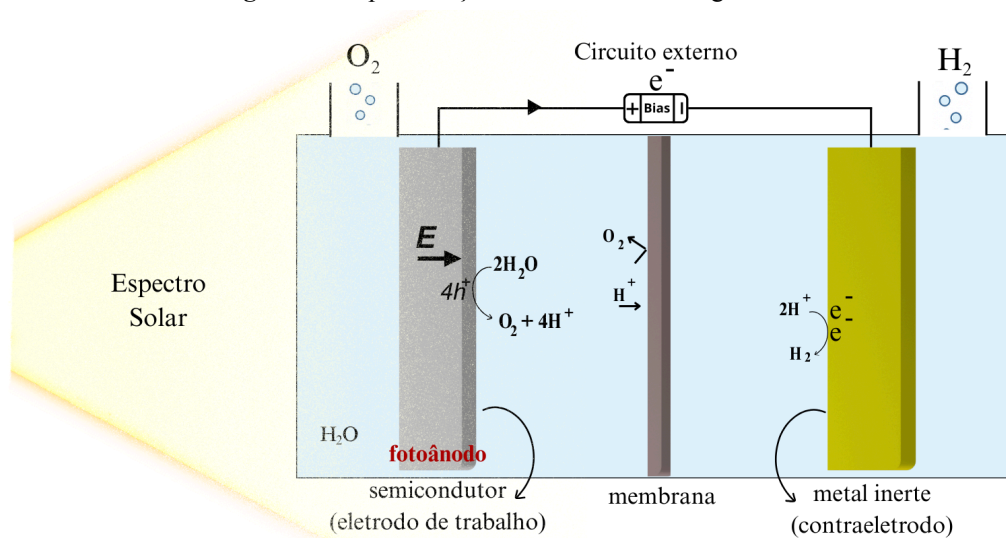
eletrodo de trabalho sendo esse o fotoeletrodo, um contra-eletrodo, um eletrólito e uma fonte de luz. Para aumentar a eficiência dessas células também é possível agregar catalisadores ou fontes de energia externa¹⁹.

Um bom entendimento do funcionamento dessas células é crucial para a interpretação das informações que se seguem neste trabalho, por isso, a dúvida “como esses sistemas PEC funcionam?” deve ser respondida de forma adequada. A absorção da luz no semiconductor é o que inicia o processo na célula, quando fótons (hf) incidem sobre um sólido, neste caso o semiconductor, com uma quantidade mínima necessária de energia dada em elétron Volts (eV).

Ultrapassando a variação energética chamada de banda proibida ou *band gap*, entre a banda de valência (conjunto de níveis energéticos preenchidos ou semipreenchidos em um sólido cristalino) e a banda de condução (conjunto de níveis energéticos vazios ou semipreenchidos de um sólido), eles promovem os elétrons da banda de valência (BV) a banda de condução (BC), gerando elétrons livres (e^-) livres na região da BC e deixando lacunas em BV²⁰. Pode-se entender o band gap ainda como “o potencial energético a ser superado pelos elétrons quando estes são submetidos a um determinado campo elétrico”^{21, p.3}, Esses elétrons livres e lacunas formados são também denominados de portadores de cargas.

Em seguida, uma diferença de potencial e um campo elétrico interno criados pela interação entre semiconductor e eletrólito impedem que as lacunas e e^- livres se recombinem. Os elétrons migram para o contra-eletrodo através do circuito externo e as lacunas ficam na superfície do semiconductor, promovendo reações de oxidação da água em sua interface e a redução de H^+ junto ao contraeletrodo, formando tanto H_2 e O_2 como produtos. A figura 2 a seguir é uma representação genérica de como esse processo ocorre.

Figura 3- Representação de uma célula PEC genérica



Fonte: Autora 2025

Reações em meio ácido ou básico também são possíveis e podem influenciar no potencial redox das reações, assim, de acordo com a composição e resistência dos eletrodos é possível ter as seguintes equações químicas¹⁹:

Quadro 1- Reações de oxirredução em meios ácido e básico

$4hf \rightarrow 4e^- + 4h^+$		
Meio	Ácido	Básico
fotoânodo	$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$	$4h^+ 4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$
fotocátodo	$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$	$4e^- + 4H_2O \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$
$4hv + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$		

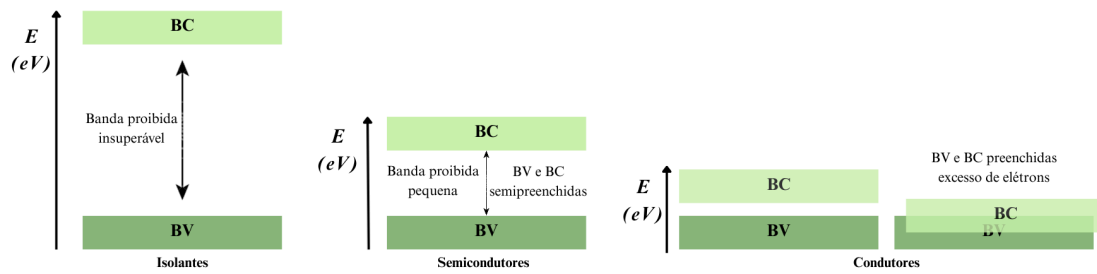
Fonte: Adaptado de F. Nandjou e S. Haussener, 2017

Apesar da obtenção do gás, o processo na célula ainda não foi finalizado, uma vez que o H_2 é extremamente reativo e também inflamável, e o O_2 um comburente. O cuidado com as substâncias deve ser considerável para que não apresentem risco e para evitar a ineficiência do processo, uma vez que riscos de vazamento ou má vedação podem ocorrer. De tal maneira, nessas células podem ser inseridas membranas, que impedem o fluxo entre os gases, mas que liberem a passagem do H^+ ao contra-eletródo. Por fim, esses gases são coletados em câmaras ou balões graduados.

3.3 E quanto aos tipos de semicondutores?

Antes mesmo de falar dos tipos de semicondutores, uma observação válida a ser feita é “por que o uso de semicondutores? por que não usar um material condutor?”, afinal, a presença de e^- livres é crucial para a redução de H^+ em H_2 e a estrutura de um metal apresenta naturalmente esses elétrons. Através da própria definição desses materiais é possível encontrar a resposta para esse questionamento. Um semicondutor apresenta propriedades intermediárias atreladas ao que se conhece como isolantes e condutores, que respectivamente, tem grande e baixa resistência na passagem de corrente elétrica. Na Figura 3 é possível diferenciar esses 3 tipos de materiais de forma mais simples:

Figura 4 - Representação dos tipos de materiais: condutores, semicondutores, isolantes



Fonte: Autora 2025

Considerando estruturas cristalinas, a presença de um band gap é o que permite a geração de elétrons e lacunas devido a absorção da luz. Já em um condutor ou metal, há elétrons se movendo livremente de forma natural, porém sem a geração de lacunas, nesse caso, a luz não consegue alterar o comportamento elétrico do material para gerar uma reação química. Kiteel²⁰ explica isso de forma mais detalhada:

O cristal se comporta como isolante se todas as bandas de energia permitidas estão totalmente cheias ou totalmente vazias, porque nesse caso nenhum elétron pode se mover em resposta à aplicação de um campo elétrico. O cristal se comporta como metal se uma ou mais bandas está parcialmente cheia, com 10 a 90% da capacidade, digamos. O cristal se comporta como um semicondutor ou semimetal se uma ou mais bandas está quase cheia ou quase vazia. (KITEEL, Charles. 2005 pág. 183)

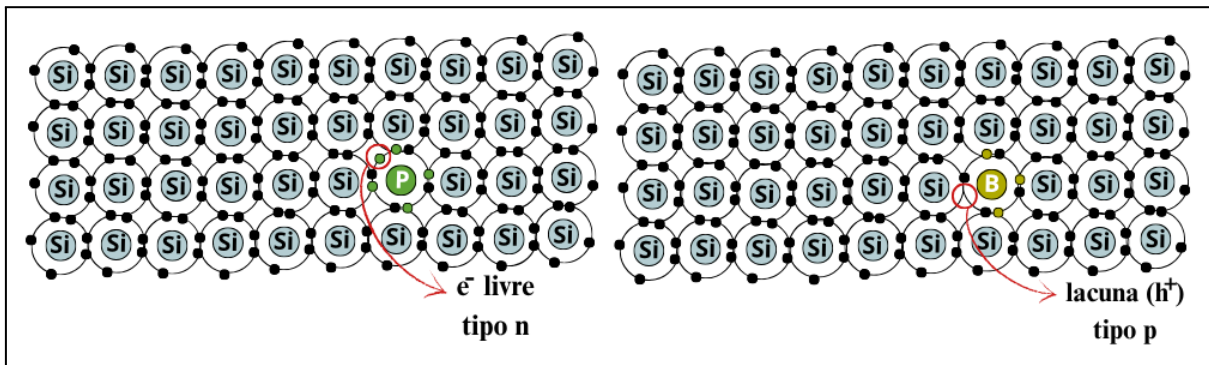
Vê-se que o emprego de um semicondutor é fulcral para o desempenho da célula PEC por ser ele o componente fotoativo. Todavia, é coerente ressaltar que eles apresentam uma variedade de características tanto em sua composição como em suas propriedades físico-químicas, atributos estes que caminham para uma mesma finalidade, a absorção da luz para desempenhar um processo redox. Para sua classificação diversos critérios são empregados e por isso podem ter inúmeras categorias à depender de sua composição e propriedades.

Alguns termos são bem recorrentes na literatura, tais como um semicondutor fotoânodo ou fotocátodo, essas palavras mais se referem ao tipo de processo que o semicondutor faz do que mesmo, sobre sua composição. O primeiro é um material fotoativo que promove a oxidação de uma espécie e o segundo, também fotoativo, promove a redução dessa espécie. Classificações como tipo n ou tipo p são também bastante empregadas e podem ser correlacionadas facilmente com os primeiros termos.

Em sólidos com uma rede cristalina bem definida, a propagação das cargas é mais fácil, todavia, para aumentar a eficiência desses semicondutores, como de germânio ou de silício puros (intrínsecos), por exemplo, é comum que sejam feitas dopagens, ou seja, adição

de outras espécies químicas tri ou pentavalentes para alterarem as propriedades elétricas, aumentando a eficiência do semiconductor²². A inserção dessas impurezas no material configura os semicondutores extrínsecos, que são aqueles formados não apenas por uma única espécie e tem suas propriedades elétricas modificadas devido à dopagem. A figura 4 a seguir, exemplifica os tipos de semicondutores tipo n e p de forma mais detalhada.

Figura 5- Representação da Estrutura Cristalina e Dopagem do Silício: Semicondutores Tipo n e Tipo p



Fonte: Autora 2025

Para o tipo n, “insere-se na estrutura cristalina, átomos contendo excesso de um elétron de valência em relação aos átomos da rede” e para o tipo p, o átomo inserido tem deficiência de um elétron em comparação aos da rede cristalina^{23, p.4}. Apesar do excesso de elétrons em semicondutores tipo n, eles são usados para reações de oxidação, isso porque o campo elétrico interno gerado naturalmente direciona as cargas negativas para o bulk (interior ou volume) do material e as lacunas para a superfície. O inverso acontece nos tipo p e por isso são mais adequados para a redução.

Os semicondutores podem ser definidos entre óxidos e não óxidos. Além da característica evidente da presença do oxigênio nos óxidos e de sua ausência nos não óxidos, há também as propriedades que esses materiais apresentam devido à influência dessa espécie química em sua estrutura. A composição do material pode determinar a condutividade intrínseca do material, o band gap e a absorção de luz, já a cristalinidade pode interferir na mobilidade dos elétrons e lacunas, enquanto que o tamanho da partícula pode alterar a faixa de band gap²⁴ por exemplo.

Ainda sim, na literatura salienta-se que mesmo alguns materiais óxidos apresentem uma estrutura amorfa (sólido com estrutura de átomos desordenada sem periodicidade de longo alcance), estes são mais fáceis de serem produzidos devido a necessidade de temperaturas mais baixas para sua fabricação que nos cristalinos, porém tem menor mobilidades de portadores devido a desordem em sua estrutura.²⁵

A presença do oxigênio em alguns semicondutores dificulta a oxidação destes materiais uma vez que tal elemento químico é o segundo mais eletronegativo da tabela,

promovendo maior resistência à degradação e processos oxidativos até em sistemas aquosos por exemplo.

É importante dizer que, a luz solar em termos energéticos varia em torno de 1,60 eV–3,10 eV indo de 780-400 nm²⁶, logo, a lacuna de banda de um semicondutor a ser superada deve estar entre essa faixa para que possa haver um bom aproveitamento da emissão solar. Assim, também faz sentido dizer que a condutividade de um material é definida por seu band gap. Como já mencionado, os metais, por comumente não apresentarem banda proibida, têm grande condutividade de corrente elétrica, porém para os isolantes, não necessariamente há uma faixa exata, todavia associa-se o valor acima de 3,5 eV para esses materiais²⁷.

Os semicondutores, desse modo, se encaixam nesse intervalo de energia entre condutores e isolantes, faixas do UVA e UVB são bastante energéticas indo de 3,10-4,43 eV e 280 nm²⁶. Elas podem ser usadas em processos em células PEC, entretanto, a absorção fica limitada a uma faixa mais específica que não é predominante na luz solar diminuindo a eficiência do sistema.

Ressalta-se que, além da lacuna de banda, da cristalinidade que interfere na mobilidade dos portadores, da recombinação dessas cargas e da dopagem ou mesma da presença do oxigênio como fatores que atuam diretamente na durabilidade, condutividade e eficiência do material e conseqüentemente em um sistema PEC, existe ainda a temperatura como um fator de grande relevância a ser entendido.

Considerando que o aumento da temperatura eleva o grau de agitação das espécies químicas, esse aumento promove a geração e a mobilidade de portadores, melhorando a eficiência do sistema e alterando a cinética das reações de oxidação e redução. Contudo, outros fatores podem ser afetados de forma negativa, tais como a durabilidade, resistência da célula ou sua eficiência devido a efeitos não desejados como a recombinação dos pares elétrons- lacunas (e^-/h^+) ou a ocorrência de reações laterais.

3.4 Aspectos Fundamentais do Elemento Bismuto

O termo bismuto é uma versão latina de *wismuth*, palavra alemã que significa massa branca e pode estar atrelada a óxidos desse metal. Ele foi mencionado pela primeira vez como um elemento pelo francês Claude-François Geoffroy em 1753 quando este conseguiu isolá-lo de outros materiais. Até então o metal, de símbolo Bi, era visto como uma substância ou como variação do chumbo e estanho por ter propriedades intermediárias à destes metais.²⁸

Ele pode ser encontrado de forma natural como trissulfeto de bismuto (Bi_2S_3) ou óxido de bismuto (III) (Bi_2O_3), também conhecidos como bismutinita e bismita respectivamente.

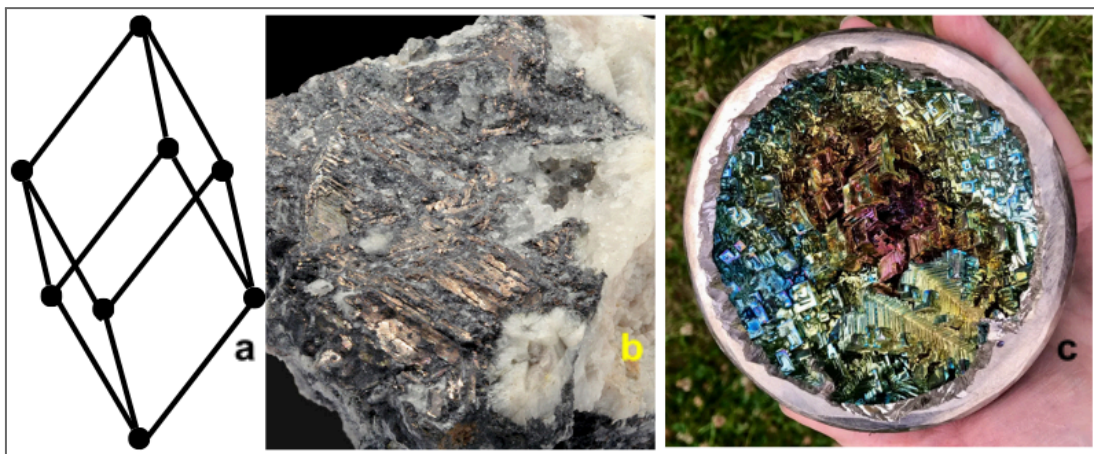
Pode ainda se apresentar como elemento nativo ocorrendo junto a minerais de: Co-Ni-Ag-Sn²⁹.

Ele faz parte da família Va da tabela e apresenta nox de 3⁺ e 5⁺. Possui Z=83 e massa de 208,98 u, portanto, é um elemento bastante denso, com densidade de 9,79 g. cm⁻³ a 20°C²⁹. A título de comparação, ele é cerca de 17,4 vezes mais massivo que o elemento carbono-12, usado como parâmetro pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) para determinar a unidade de massa atômica dos elementos.³⁰

Convém destacar sua característica iridescente e resfriamento em forma de estrutura em espiral e escalonada, o que lhe confere uma beleza muito particular. No processo de fundição, para formação de cristais, uma reação do Bi com o oxigênio atmosférico forma uma camada de óxido irregular em sua superfície, o que faz com que a luz incidida e a luz refletida no metal interajam criando padrões de interferência a depender do ângulo e incidência da luz, causando um efeito “arco íris” aos olhos de quem vê³¹.

Esse efeito óptico acontece justamente devido às diferentes espessuras e irregularidade da camada do óxido formado, caso não fosse, painéis de alumínio de residências apresentariam o mesmo efeito, mas neste caso, a camada de óxido de alumínio formada que protege o material é regular e fina. Já sua estrutura peculiar é devido ao resfriamento lento do metal que naturalmente se organiza em forma romboédrica, as faces cristalinas (parte externa) resfriam mais rápido que a parte interna e formam sua estrutura assim como segue na figura a seguir.

Figura 6 - (a) estrutura romboédrica (b) bismuto nativo junto ao quartzo (c) cristais de bismuto



Fonte: Adaptado de Kittel (1976); Museo Virtual de Mineralogía (s.d); GeologyScience (2025)

A obtenção desses cristais não é difícil, uma vez que é preciso apenas aquecer o Bi até seu ponto de fusão, uma temperatura baixa comparada a de outros metais de apenas 271,3

°C³² e deixar que esse resfrie lentamente. Ele ainda apresenta diversas aplicações na indústria, desde usos medicinais, por ser praticamente atóxico à saúde humana, até a produção de ligas metálicas ou preparo de cosméticos²⁸.

Concernente a sua obtenção a nível nacional o Brasil não é um forte explorador desse material e exporta grande parte do bismuto que necessita. Países que se destacam nesse campo são: China, México e Peru. É possível obtê-lo como subproduto em processos industriais de calcinação de sulfetos, chumbo e cobre²⁸.

4.METODOLOGIA

Para um detalhamento preciso e adequado do modo de elaboração deste trabalho acadêmico, é importante determinar alguns pontos que melhor delimitem e conduzam a construção desta monografia. Além dos objetivos já especificados relacionados diretamente ao tema principal, este trabalho assume também a finalidade de contribuir para o meio acadêmico ao aprofundar o conhecimento disponível na ciência acerca do assunto através de uma pesquisa básica de caráter descritivo. Autores trazem definições variadas desse tipo de pesquisa, mas o objetivo se torna o mesmo, configurando-se como a descrição de características de um grupo ou a relação entre suas variáveis³².

A partir de uma revisão de literatura de teor quanti-qualitativo realizou-se uma busca e análise de trabalhos provindos da coleção de dados do web of science disponível no portal de periódicos da CAPES. Essa busca usou os termos “*photoelectrochemical water splitting*”, “*bismuth semiconductors*” e “*photoelectrolysis*” como palavras chaves. Além disso, marcadores definindo um período, de 2021 a 2025, de publicação e a remoção de artigos de revisão foram acrescentados.

A primeira etapa, portanto, constitui-se pela pesquisa e seleção do material a ser analisado. Desse modo, ao fazer o levantamento inicial, 103 resultados foram gerados contendo ambos os termos chave, entretanto, a fim de se trabalhar com produções originais os artigos de revisão foram removidos. Devido a limitações de acesso, artigos fechados que não puderam ser acessados através do portal da CAPES foram retirados, resultando em 70 trabalhos. A adição desses marcadores foi empregada objetivando uma perspectiva mais atual referente às obras produzidas.

O passo seguinte, ainda de seleção dos trabalhos acadêmicos, caracterizou-se por uma leitura de reconhecimento, esse tipo de leitura tem o propósito de obter uma visão geral do trabalho e aferir a contribuição de suas informações ao tema principal³³. As partes consideradas foram título, palavras-chave, resumo e a introdução do trabalho. Entre as 70

obras, duas não abordaram propriamente sobre as contribuições dos semicondutores mas focavam em outros aspectos de uma célula PEC, o que resultou em 68 artigos após o refinamento.

A última etapa qualificou-se como uma leitura mais detalhada e reflexiva comparando as visões dos trabalhos em relação ao tema principal³⁴ para a construção das discussões deste trabalho. Esse tipo de leitura é dita como sintópica e tem o maior nível de leitura definido por Mortimer Adler e Charles Van Doren, respectivamente, filósofo e intelectual editor, autores de “como ler livros”.

Em prol de manter a organização e clareza deste trabalho, os artigos de revisão foram organizados em intervalos de referência seguindo o modelo numérico atribuído a este trabalho. Assim, trabalhos de 2021 seguem da referência 35 a 46, de 2022 dão continuidade até o número 62. Para o ano de 2023 a faixa vai de 63 a 77. 2024, segue até à descrição de referência 92 e os de 2025 finalizam na referência de n° 102. Segue a tabela com os respectivos ano, título e referência acerca dos artigos finais analisados.

Quadro 2- Dados dos artigos analisados com seus respectivos identificadores

N°	Ano	Título	REF
1	2021	Deposição de nanopartículas de cobaltita de zinco sobre vanadato de bismuto para aumento da divisão fotoeletroquímica da água	[35]
2	2021	Nitreto de carbono grafítico dopado com enxofre incorporado a oxiclreto de bismuto/heterojunção tipo-II à base de cobalto como um material altamente estável para divisão fotoeletroquímica da água	[36]
3	2021	Heterojunção de nanoflores tridimensionais hierárquicas de PANI/Bi ₂ S ₃ para aumento da divisão fotoeletroquímica da água	[37]
4	2021	Fotoânodos de TiO ₂ sensibilizados com nanoflores de Bi ₂ S ₃ para divisão fotoeletroquímica da água no visível ao infravermelho próximo	[38]
5	2021	Ni integrado à S-gC ₃ N ₄ /BiOBr baseado em heterojunção tipo-II como um catalisador durável para a divisão fotoeletroquímica da água	[39]
6	2021	Fotoânodo de BiVO ₄ tratado eletroquimicamente decorado com borato de ferro (III) amorfo para divisão fotoeletroquímica eficiente da água	[40]
7	2021	Engenharia de sítios de Ni-N ₄ -OS monoatômicos em semicondutores fotoânodos para divisão fotoeletroquímica da água de alto desempenho	[41]
8	2021	Decoração de fotoânodos BiVO ₄ com pontos quânticos no infravermelho próximo para oxidação fotoeletroquímica aumentada da água	[42]
9	2021	Estrutura metal-orgânica defeituosa auxiliada por dopagem de	[43]

		nitrogênio melhora o desempenho fotoeletroquímico do BiVO ₄	
10	2021	Heterojunção de perovskita de haleto ordenado por vacância BiVO ₄ /Cs ₂ PtI ₆ para coleta de luz pancromática e separação de carga aprimorada em oxidação fotoeletroquímica de água	[44]
11	2021	Melhoria da fotocorrente a partir da decoração de catalisador à base de rutênio pulverizado por corrente contínua (DC) e tratado termicamente em fotoânodos BiVO ₄	[45]
12	2021	Técnicas de extrapolação direta no diagrama de bandas de energia de filmes finos de BiVO ₄	[46]
13	2022	Nitreto de carbono grafítico dopado com enxofre, oxiclreto de bismuto incorporado/ heterojunção tipo II à base de cobalto como um material altamente estável para separação fotoeletroquímica da água	[47]
14	2022	Função de trabalho ajustada, BiVO ₄ intercalado com Cs de superfície para reações de divisão fotoeletroquímica da água aprimorada	[48]
15	2022	Nanopartículas dielétricas de alto índice de refração para aplicações ópticas Atividade aprimorada de fotoânodos de divisão de água	[49]
16	2022	Eletrodos nanoestruturados baseados em SnO ₂ bidimensional para divisão fotoeletroquímica da água	[50]
17	2022	Engenharia de defeitos de gradiente bilateral com homojunções atômicas integradas na camada para separação fotoeletroquímica eficiente da água	[51]
18	2022	Engenharia de borda de banda de heteroestruturas BiOX/CuFe ₂ O ₄ para separação eficiente de água	[52]
19	2022	Fotoânodo triádico multidimensional BiVO ₄ /WO ₃ Bi ₂ S ₃ entrincheirado para aplicações aprimoradas de evolução fotoeletroquímica de hidrogênio	[53]
20	2022	Um fotocátodo homogêneo de sulfeto de cobre e bismuto preparado por deposição de pirólise por pulverização para geração eficiente de hidrogênio fotoeletroquímico	[54]
21	2022	Síntese rápida por irradiação por micro-ondas e desempenho fotoeletroquímico de nanopartículas de Cu ₃ BiS ₃	[55]
22	2022	Investigação Espectroeletróquímica Operacional na Interface Dinâmica de carga do fotocátodo baseado em óxido de cobre e bismuto	[56]
23	2022	Estratégia multicamadas para fotoeletroquímica geração de hidrogênio: nova arquitetura de eletrodos que alivia vários gargalos	[57]
		Melhor desempenho de divisão de água solar do fotoânodo BiVO ₄ pelo	

24	2022	efeito sinérgico da codopagem de Zr-Mo e da camada de cocatalisador FeOOH	[58]
25	2022	Aumento da atividade fotocatalítica do BiVO ₄ por meio de cocatalisadores de nanopartículas de Co(OH) ₂	[59]
26	2022	Engenharia de defeitos pontuais de fotocátodo nanoporoso de CuBi ₂ O ₄ via processamento térmico rápido para atividade fotoeletroquímica aprimorada	[60]
27	2022	Modificação do fotoânodo BiVO ₄ por materiais orgânicos sinérgicos de dupla conjugação	[61]
28	2022	Cálculo Ab Initio de fotocatalise controlada por superfície em BiVO ₄ multifásico	[62]
29	2023	Nova nanoarquitetura de sulfeto de bismuto-sulfeto de índio (hidroxi) [Bi ₂ S ₃ -In(OH) _x S _y] para separação fotoeletroquímica eficiente da água	[63]
30	2023	Acoplamento de Ni ₃ POM com FeOOH em fotoânodos de BiVO ₄ para divisão fotoeletroquímica eficiente da água	[64]
31	2023	Engenharia de superfície de Bi ₂ MoO ₆ como um fotoânodo eficiente em um sistema de divisão de água em tandem por sono eletrodeposição pulsada	[65]
32	2023	Nanocristais de Ni ancorados potencializam o fotoânodo BiVO ₄ para oxidação de água altamente eficiente por meio da geração in-situ do cocatalisador Ni@NiOOH	[66]
33	2023	Nanopartículas de manganês ricas em lítio ancoradas impulsionam o fotoânodo Nd-BiVO ₄ para separação eficiente da água por energia solar	[67]
34	2023	Enxerto de estrutura orgânica NiFe-bimetal com fotoânodo BiVO ₄ rico em vacância de oxigênio para divisão de água altamente eficiente acionada por energia solar	[68]
35	2023	Comportamento catalítico cooperativo de nanopartículas de Bi ₂ S ₃ e ZrO ₂ em fotoânodos de Bi ₂ O ₃ para estabilidade promovida e produção fotoeletroquímica de hidrogênio acionada por energia solar	[69]
36	2023	Desempenho fotoeletroquímico aprimorado de WO ₃ /BiVO ₄ fotoânodos de heterojunção via nanoestruturação de WO ₃	[70]
37	2023	Influência da dopagem de Mo na dinâmica de portadores de carga interfaciais na oxidação fotoeletroquímica da água em BiVO ₄	[71]
38	2023	Impacto da dopagem seletiva do sítio na transição de fase do vanadato de bismuto	[72]

39	2023	Matrizes de nanoflocos de heteroestrutura dupla $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ decoradas com nanoesferas In_2S_3 altamente eficientes para divisão da água de baixa polarização aprimorada sob irradiação de luz visível	[73]
40	2023	Célula de divisão de água solar durável e sem polarização composta de n+p- $\text{Si}/\text{Nb}_2\text{O}_5/$ fotocátodo NiPt e fotoânodo $\text{W}:\text{BiVO}_4/\text{NiCo}(\text{O}-\text{OH})_2$	[74]
41	2023	Síntese escalável de filmes finos de BiVO_4 via galvanoplastia anódica e calcinação térmica	[75]
42	2023	Camada de FeOOH amorfa dopada com Ni como canal de transferência de lacunas ultrarrápido para desempenho de PEC aprimorado de BiVO_4	[76]
43	2023	Ajustando a deposição de aerossol de filmes de BiVO_4 para colheita efetiva da luz solar	[77]
44	2024	Papel sinérgico fundamental da regulação dos estados de aprisionamento de superfície dos fotoânodos de vanadato de bismuto e da oxidação da hidrazina na divisão da água	[78]
45	2024	Modulação do campo elétrico integrado por meio de pontes interfaciais $\text{Bi}-\text{VO}_4-\text{Fe}$ para melhorar a separação de carga para uma divisão fotoeletroquímica eficiente da água	[79]
46	2024	Absorção e emissão ajustáveis em oxihaletos de haleto de bismuto misto para divisão fotoeletroquímica de água	[80]
47	2024	Modificações de molibdatos de bismuto por meio de adições seletivas de Zn^{2+} : um fotocatalisador eficiente para aplicações de separação de água por energia solar	[81]
48	2024	Criação de armadilhas de elétrons em matrizes de nanofolhas de BiOBr por dopagem de fase F em massa para restringir a recombinação de portadores para um sistema eficiente de divisão fotoeletroquímica de água	[82]
49	2024	Nanopontos de carbono dopados com cobalto como um modificador interfacial para divisão eficiente da água por energia solar	[83]
50	2024	Projeto de heteroestrutura quaternária de dois andares tipo II fotoânodo $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{BiVO}_4-\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{NiOOH}$ para divisão fotoeletroquímica de água estável e eficiente	[84]
51	2024	Adições seletivas de dopantes, cocatalisadores e surfactantes em semicondutores BiVO_4 sintetizados hidrotérmicamente para comportamento de oxidação fotoeletroquímica de água excepcional	[85]
52	2024	Divisão de água modulada por efeito de campo por portadores de carga fotoinduzidos em filme BiFeO_3	[86]
53	2024	Síntese assistida por micro-ondas de cristais de cromato de bismuto para separação de carga fotogerada	[87]

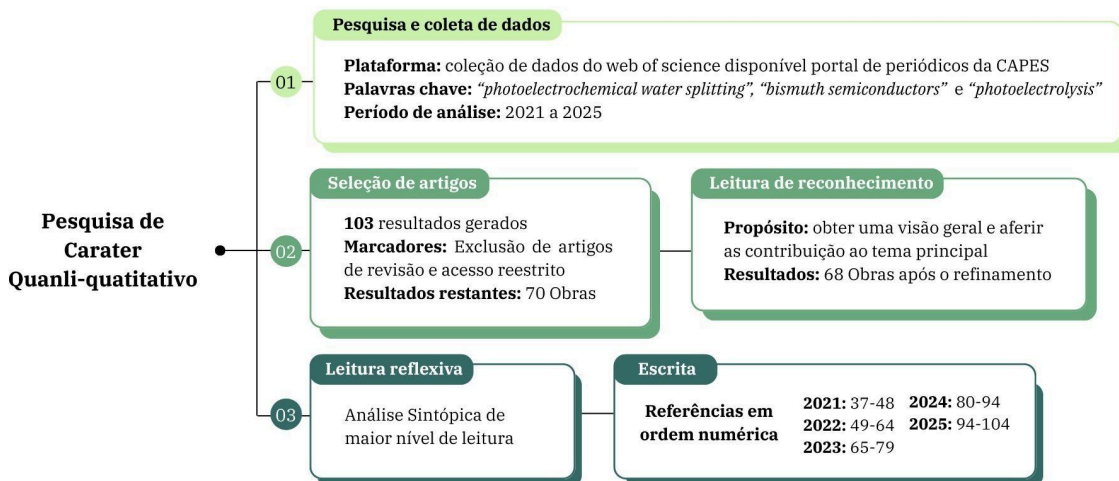
54	2024	Promovendo o efeito do acúmulo de buracos interfaciais na fotoeletroquímica oxidação da água em BiVO_4 e BiVO_4 dopado com Mo	[88]
55	2024	Sensibilizar BiVO_4 com rodamina B usando BiOCl como ponte para produzir mais fotoelétrons para aplicação fotoeletroquímica	[89]
56	2024	Explorando a estrutura eletrônica de filmes finos de BiVO_4 usando espectroscopia de impedância eletroquímica com resolução de energia	[90]
57	2024	Modificação de superfície por estratégia de crescimento de ligante para filme denso de cobre e bismuto como fotocátodo para aumentar a atividade de produção de hidrogênio	[91]
58	2024	Conversão de energia solar para hidrogênio sem polarização em um $\text{BiVO}_4/\text{PM6:Y6}$ Tandem compacto com absorção de luz opticamente balanceada	[92]
59	2025	Construção de fotoânodo Ru/BWO para separação fotoeletroquímica eficiente da água via contato ôhmico	[93]
60	2025	Fabricação e caracterização de fotocatalisador heteroestrutural $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ para desempenho eficiente de separação fotoeletroquímica de água	[94]
61	2025	Fabricação controlável de nanoestruturas de $\text{Cu}:\text{BiVO}_4$ por meio de um processo de duas etapas estratégia de eletrodeposição para divisão fotoeletroquímica eficiente da água	[95]
62	2025	Otimização da condição de crescimento de semicondutores Bi_2O_3 tipo n para aplicações fotoeletroquímicas aprimoradas	[96]
63	2025	Nanopartículas de dupla camada $\text{FeCo}@\text{FeCoOx}@\text{NC}$ estruturalmente ordenadas sintetizadas em condições de microoxigênio: um cocatalisador eficiente para oxidação fotoeletroquímica da água com BiVO_4	[97]
64	2025	Formação de rede de oxigênio para transporte eficiente de carga e fotoânodos BiVO_4 duráveis com camada ultrafina de TiO_2 na divisão de água solar	[98]
65	2025	Fotoânodos BiVO_4 em camadas modificados por hidrotermia de micro-ondas ZnCo_2O_4 para aliviar a cinética lenta de oxidação da água para divisão da água	[99]
66	2025	A engenharia controlada na síntese de semicondutores de óxido de bismuto-molibdênio adapta a atividade fotoeletrocatalítica	[100]
67	2025	Polímero condutor modificado $\gamma\text{-FeOOH}$ carregado em BiVO_4 para melhor inibição de fotocorrosão e desempenho fotoeletroquímico	[101]
68	2025	Preparação de filmes compósitos $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G})@\text{BiVO}_4$ e suas	[102]

propriedades de detecção fotoelétrica

Fonte: Autora 2025

Segue a figura 7 com uma síntese visual para melhor compreensão das etapas metodológicas seguidas:

Figura 7 - Fluxograma metodológico do trabalho



Fonte: Autora (2025)

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

É seguro dizer que todos os autores vistos concordam quanto à necessidade de estudo e desenvolvimento de semicondutores a base de Bi, em seu grande potencial, sua contribuição na facilitação do processo de transição e abastecimento energético e na produção de hidrogênio através das RES. Também é válido dizer que, os autores veem a existência de um problema de abastecimento energético com o uso de combustíveis fósseis no planeta que merece atenção e precisa ser sanado ou ao menos reduzido. Portanto, os trabalhos focam em uma perspectiva mais sustentável para a sociedade e defendem o uso de variados semicondutores sintetizados para chegar a essa finalidade.

Isto posto e montada a base para discussão deste trabalho, cabe agora levar em consideração as informações obtidas através de diversos autores sobre semicondutores de bismuto. A discussão aqui feita explana mais detalhadamente sobre a escolha do semicondutor tida por eles, na síntese de seus trabalhos, o alinhamento de seus objetivos, modificações estruturais e uma perspectiva educacional acerca do tema, visto sua necessidade e relevância à sociedade.

5.1 Escolha dos semicondutores

Como destrinchado na introdução deste trabalho, vanadatos, óxidos, oxihaleto, sulfetos e até compostos topológicos específicos como o Bi_2Te_3 e o Bi_2Se_3 são usados como semicondutores e recebem modificações para terem sua eficiência e estabilidade potencializada. No conjunto de trabalhos reunidos, apenas o telureto de bismuto não foi abordado e por esse motivo os semicondutores sintetizados foram divididos nas demais categorias presentes, para uma melhor correlação de suas características.

Dentro dos quatro primeiros agrupamentos, há a repetição de substâncias de forma recorrente mostrando amplo estudo e interesse pelos pesquisadores em determinados materiais. Para o caso dos vanadatos, apenas o vanadato de bismuto (BiVO_4) foi abordado, vale ressaltar que das 68 produções, 43 trazem o BiVO_4 como proposta de semicondutor, o que sugere maior interesse sobre este material para a produção de um semicondutor ideal.

Quanto aos óxidos de bismuto viu-se o CuBi_2O_4 , Bi_2MoO_6 , Bi_2O_3 , Bi_2CrO_6 , BiFeO_3 , e o Bi_2WO_6 . Um total de 13 referências abordaram essa categoria, sendo ela a segunda mais discutida, todavia, percebe-se de imediato uma discrepância entre o interesse no uso de óxidos e do vanadato em questão. Para os oxihaleto tem-se os BiOCl , BiOBr e o BiOI , em que um total de 6 produções focaram nessa categoria. E para os sulfetos apenas o Bi_2S_3 e o CuBiS_3 foram discutidos em um total de 5 artigos, um último artigo abordou sobre o Bi_2Se_3 . A seguir, no quadro 3, é possível ver os resultados encontrados com suas respectivas referências.

Quadro 3 - Categorização dos semicondutores abordados nos artigos para síntese de informações - vanadatos

Grupo		Semicondutores abordados	
Vanadatos de bismuto	BiVO ₄	(Co ₃ O ₄ /G)@BiVO ₄ REF 102	FeBi/E-BVO REF 40
		AD BiVO ₄ REF 77	FeOOH/Zr-Mo:BiVO ₄ REF 58
		Al ₂ O ₃ /BiVO ₄ REF 78	LMNCO-Nd-BiVO ₄ REF 67
		Bi ₂ S ₃ /BiVO ₄ /WO ₃ REF 53	Mo-BiVO ₄ REF 71,88
		BVO/PEDOT-β-FeOOH REF 101	Mo-BVO e Gd-BVO REF 72
		BiVO ₄ REF 47, 48, 64, 75	Mo-BVO/FeCo-DS/NiFeO _x REF 97
		BVO/CN/OCM REF 61	Mo:BiVO ₄ /Co Pi/TiO ₂ REF 49
		BiVO ₄ /Co REF 59	Ni:FeOOH/BiVO ₄ REF 76
		BiVO ₄ /PM6:Y6 REF 92	Ni@NiOOH/BiVO ₄ REF 66
		BiVO ₄ /ZnCo ₂ O ₄ REF 35, 99	Ni ₃ POM/FeOOH/BiVO ₄ REF 64

		BiVO ₄ /BiOCl-RhB ^{REF 89}	NiFe-O _{vac} -BVO ^{REF 68}
		BiVO ₄ /Cs ₂ PtI ₆ ^{REF 44}	NiFeOx/FeVO ₄ /BiVO ₄ ^{REF 79}
		BVO co-dopado com Mo/W e modificado com Co ^{REF 85}	OEC/Ni-N4-O/BiVO ₄ ^{REF 41}
		CoCDs/BVO ^{REF 83}	CuInSeS@ZnS QDs/BiVO ₄ ^{REF 42}
		Cs-BiVO ₄ ^{REF 48}	SCR-BiVO ₄ /TiO ₂ /CoPi ^{REF 98}
		Cu:BiVO ₄ ^{REF 95}	SnO ₂ /BiVO ₄ ^{REF 50}
		Co ₃ O ₄ QDs/W : BiVO ₄ ^{REF 90}	W:BiVO ₄ /NiCo(O-OH) ₂ ^{REF 74}
		Cu:WO ₃ /BiVO ₄ /Bi ₂ S ₃ /NiOOH ^{REF 84}	WO ₃ /BiVO ₄ ^{REF 70}
		d-CoMOF/N:BVO ^{REF 43}	WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ ^{REF 94}

Fonte: Autora 2025

Quadro 4 - Categorização dos semicondutores abordados nos artigos para síntese de informações

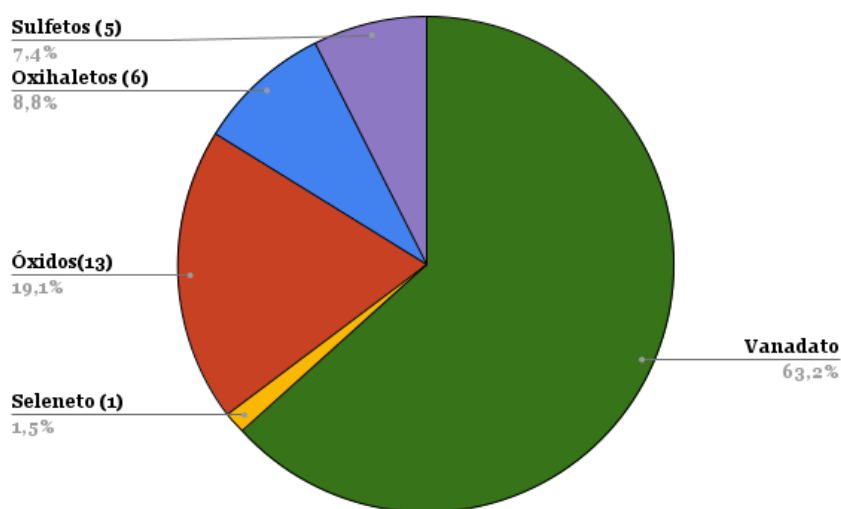
Grupo	Semicondutor abordado	Grupo	Semicondutor abordado		
Óxidos de bismuto	CuBi ₂ O ₄	Oxihalatos de bismuto	BiOBr-F ^{REF 82}		
			np-CBO ^{REF 60} np-CBO-O ₂ np-CBO-N ₂ np-CBO-Vac	Ni/S-gC ₃ N ₄ /BiOBr ^{REF 39}	
			2-CuBi ₂ O ₄ ^{REF 91} E-CuBi ₂ O ₄	(Co/S-gC ₃ N ₄ /BiOCl) ^{REF36}	
			Bi ₂ MoO ₆ ^{REF 65, 100} 2% deZn (Zn-BMO) ^{REF 81}	BiOI Gradiente-Cd ^{REF 51}	
	Bi ₂ O ₃		BiOX	BiOBr/CFO ^{REF 52} BiOCl/CFO BiOI/CFO	
				40Br-BiOI ^{REF 80}	
	Outros óxidos ternários		Sulfeto de bismuto	Bi ₂ S ₃ -In(OH) _x Sy ^{REF 63}	
				Bi ₂ S ₃ /NiS/NiFeO/TiO ₂ ^{REF 57}	
				PANI/Bi ₂ S ₃ ^{REF 37}	
				Cu ₃ BiS ₃ ^{REF 55} Pt/In ₂ S ₃ /Cu ₃ BiS ₃ ^{REF 54}	
			Bi ₂ O ₃ - 650 ^{REF 96} Bi ₂ S ₃ /Zr-Bi ₂ O ₃ ^{REF 69}		
			Bi ₂ CrO ₆ (BCO-M) ^{REF 87} BiFeO ₃ ^{REF 86} WO ₃ /Bi ₂ WO ₆ / In ₂ S ₃ ^{REF 73} Ru/BWO ^{REF 93}		

Bi_2Se_3	$\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ^{REF 38}		
--------------------------	---	--	--

Fonte: Autora 2025

Esse pequeno recorte da literatura evidência para quais tipos de materiais estão direcionados os principais esforços para obtenção de um eletrodo ideal. Com base na figura 8 a seguir, percebe-se maior destaque no estudo do vanadato, apesar de que outros materiais estão sendo também analisados em menor escala.

Figura 8- Gráfico percentual dos grupos de materiais estudados pelos autores



Fonte: Autora (2025)

Em teoria, um eletrodo ideal para o processo de separação fotoeletroquímica da água precisa atender diversos critérios como: alta estabilidade a fim de não sofrer fotocorrosão ou desgaste pelo eletrólito; lacuna de banda apropriada de forma a abranger o máximo do espectro solar disponível; baixa recombinação de cargas além da separação e transporte rápido destas e catálise para formação de O_2 e H_2 para aumentar a eficiência da célula PEC e ainda ter baixo custo de produção se tornando acessível³⁵. Contudo, não há um material que naturalmente atenda a todos estes requisitos, surgiu então a necessidade de alcançar eficiência, estabilidade e baixo custo usando pesquisas com novos materiais e estratégias de modificação estruturais.

Apesar de algumas produções abordarem sobre o mesmo tipo de substância, a síntese, aplicação e mesmo as características dos materiais complementares usados no processo de produção configuram as particularidades de cada semiconductor. Desse modo, é possível compreender a variedade de materiais produzidos com bismuto. É válido dizer que, no que se refere a topologia, propriedade eletrônica considerada vantajosa em um eletrodo, uma vez que promove um transporte de carga altamente eficiente. Apenas um artigo fala de um material

topológico³⁸, sendo ele o Bi_2Se_3 , o que pode estar associado mais com a disponibilidade de pesquisas e com as dificuldades práticas que essa área enfrenta¹⁰³ e não com sua capacidade de contribuição em células PEC. Todavia, não cabe aqui abordar em detalhes sobre tais questões. Por conseguinte, abordar sobre os grupos apresentados em detalhes se faz relevante para entendimentos dos objetivos propostos pelos pesquisadores.

5.2 Propriedades e desvantagens dos materiais fotoativos escolhidos pelos autores

5.2.1 Vanadato de bismuto (III) - (BiVO_4)

O motivo pelo qual os autores têm abordado principalmente esse semicondutor durante os últimos 5 anos é devido sua estabilidade moderada⁹⁰, sendo relatados mais de 100h de oxidação da água com esse material⁷⁵, seu baixo custo de produção e absorção de radiação UV-Vis, com um gap de 2,4 eV⁴⁵. Mesmo com outros materiais com lacuna de banda menor, como os selenetos, o BiVO_4 tem uma diferença energética entre BV e BC menor que outros óxidos convencionais⁴⁶.

Ele se apresenta em três sistemas cristalinos, sendo eles o tetragonal tipo zircão, tetragonal sheelita e a monoclinica (sheelita distorcida)⁴⁶. Os autores destacam ainda a contribuição da fase monoclinica desse material, que tem sido amplamente usada durante os últimos anos em células PEC⁴⁵. Autores defendem preferencialmente a obtenção dessa fase devido a sua melhor atividade fotocatalítica¹⁰⁴:

As fases monoclinica e tetragonal scheelita se diferem somente por causa de uma pequena distorção causada pelas diferenças nos comprimentos das ligações Bi-O presente na fase monoclinica. Estas diferenças aumentam o tempo de separação do par elétron-buraco devido às regiões polarizadas que são criadas pelo momento de dipolo do material, uma vez que os íons Bi^{3+} competem em eletronegatividade com o oxigênio e o campo elétrico força os elétrons a se orientar. Por isso, a fase monoclinica apresenta maior atividade fotocatalítica, uma vez que diminui a taxa de recombinação elétronburaco e ocorre um aumento no tempo de vida dos portadores de carga (

Outro ponto a ser destacado sobre esse semicondutor é que, apesar de o BiVO_4 ou BVO promover a oxidação da água, sua banda de condução tem potencial próximo de 0V, o que não é o suficiente para reduzir H^+ em H_2 , todavia, promove uma melhor sinergia na célula PEC⁴⁶.

A alta recombinação de cargas e transporte lento do BVO ainda pode ser um impasse⁴⁵, ademais, a preocupação com o aumento do desempenho geral da célula por meio não assistido⁷⁵, ou seja, sem a aplicação de potencial externo, são pontos que foram relatados como questões a serem melhoradas.

5.2.2 Seleneto de bismuto - (Bi_2Se_3)

Selenetos metálicos tendem a ter menor lacuna de banda em comparação a outros óxidos e sulfetos metálicos, isso inclui por exemplo o BiVO_4 , o Bi_2S_3 e os demais óxidos puros mencionados no conjunto de artigos. A menor energia necessária para absorção de fótons é consequência do estreitamento na banda proibida, o que o torna uma característica benéfica, abarcando regiões do espectro como o infravermelho próximo e o visível com mais facilidade.

Apesar de os selenetos metálicos apresentarem uma alta taxa de recombinação, o Bi_2Se_3 sintetizado, de band gap 1,6 eV, é destacado como um material que possui longo comprimento de difusão (tempo médio para recombinação das cargas) de portadores minoritários devido seu caráter topológico, além de alto coeficiente de absorção e boa mobilidade de portadores³⁸. É comum que o Bi_2Se_3 seja descrito na literatura com uma banda proibida de 0,3 eV¹⁰⁵. A diferença de valores consiste no processo de síntese, impurezas e natureza do material, logo o cenário é relevante.

A posição da banda de condução nesses materiais é energeticamente favorável para realizar a redução de H^+ para H_2 , os autores trazem no artigo analisado o Bi_2Se_3 como um sensibilizador no fotoânodo, eles mencionam ainda a carência de estudos usando selenetos de bismuto na separação fotoeletroquímica da água³⁸.

5.2.3 Sulfetos de bismuto (Cu_3BiS_3 e Bi_2S_3)

Quanto aos sulfetos metálicos, sua banda proibida consegue ser mais estreita que a dos óxidos metálicos, isso porque, o enxofre é menos eletronegativo e o nível de energia de seus orbitais 3p é mais próximo a BC do cátion, comparado aos orbitais 2p do oxigênio. O Cu_3BiS_3 em específico, é apontado como um fotocátodo promissor para a evolução do hidrogênio pelas características já ressaltadas com uma faixa de band gap de 1,4-1,7 eV (visível-NIR) a essa classe de materiais e também por sua atoxicidade e alta concentração de portadores livres^{54,55}.

O sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) se assemelha ao sulfeto de cobre e bismuto, pois ambos são calcogenetos. Seu band gap estreito (1,3-1,35 eV) também abrange boa parte do espectro visível-NIR^{57,63} e de acordo com os autores, seu coeficiente de absorção e conversão de fótons é alto³⁷, ou seja, além da capacidade de promover a evolução do oxigênio, ele absorve e converte relativamente bem a radiação do espectro solar para a realização dessa reação. É importante destacar que, enquanto o primeiro é apresentado como um fotoânodo tipo n e promove uma reação de oxidação, o segundo é um fotocátodo tipo p e promove uma reação

de redução. O que traz ressalvas ao uso do Bi_2S_3 é sua alta taxa de recombinação, que pode gerar um desempenho modesto do eletrodo^{37,57}. Os sulfetos metálicos também enfrentam desafios devido a fotocorrosão e custos de produção⁵⁴.

5.2.4 Oxihaleto de bismuto - (BiOCl , BiOBr e BiOI)

Alguns autores em sua discussão acerca dos oxihaleto de bismuto, BiOX , em que $X = \text{Cl}$, Br , I , trouxeram considerações interessantes sobre esse grupo de materiais. A sua atividade em luz visível, em destaque do BiOBr e BiOI ,^{39,80} como materiais fotoativos, além de seu formato em camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, campo elétrico considerável^{36,51} e baixo custo de produção⁸², os inclui como candidatos para absorção de luz e geração de energia. Porém, o transporte inadequado de elétrons do volume para a superfície é a principal desvantagem do grupo relatada por eles⁵².

Falando de forma individual, cada um dos oxihaleto apresenta prós e contras que influenciam no processo de absorção de fótons, transporte e conversão portadores. O BiOCl tem atividade fotocatalítica mais restrita ao espectro UV (banda proibida de 2,4 a 3,4 eV) e alguns autores defendem que ele não é adequado a fotólise da água ou outras reações como redução do CO_2 e fixação de N_2 , sendo na verdade, bastante empregado à degradação de poluentes orgânicos⁵².

Em contrapartida, outros trabalhos dizem que semicondutores de BiOCl podem sim desempenhar esse papel com ajuda de modificações estruturais que ampliem seu funcionamento³⁶. A principal diferença destacada entre ele e o BiOBr consiste na capacidade do oxibrometo de bismuto absorver radiação na faixa do visível, entretanto, sua banda proibida ainda é consideravelmente grande, a ponto de reduzir a eficiência do semicondutor^{39,52}. Quanto ao oxi-iodeto de bismuto, é o que melhor absorve a região do visível (1,8-2,1 eV), apesar disso, sofre recombinação mais rapidamente que os outros dois.^{51,52}

Quanto melhor for a absorção na faixa do visível ou do infravermelho, mais assertiva a célula fotoeletroquímica é na absorção de luz, já que, isso significa abarcar um maior região do espectro solar, constituído principalmente por frequências do infravermelho e visível do espectro eletromagnético. Nesse quesito o BiOI tem maior eficiência por ter um gap menor e necessitar de frequências menos energéticas para superar esse gap.

5.2.5 Óxidos metálicos ternários de bismuto

É destacado o grupo de óxidos metálicos como tendo uma banda proibida larga ($>3,2$ eV)⁷³, a exemplo, materiais como o óxido de titânio (TiO₂) com uma estrutura mais simples tendem a ter um band gap maior, porém a hibridização em óxidos ternários faz com que a BV seja elevada, tornando muitos óxidos ternários de bismuto sensíveis à luz visível^{65,87}. Os autores ainda apontam as vantagens de usar os óxidos metálicos, devido a apresentarem formas diferentes (sua morfologia). Podem ter estruturas complexas e organizadas e ainda ser possível controlar a fabricação com facetas específicas (faces expostas na superfície) para melhora de seu desempenho.

Quanto à aplicação dos óxidos de bismuto estudados pelos pesquisadores, são descritos como promissores em processos PEC e, de modo geral, apresentam semelhantes características, como lacuna de banda alcançável^{73,86,100} ou mesmo estreita^{47,87}, absorvendo o NIR-visível. À exceção do Bi₂O₃ que tem band gap moderado a depender de sua estrutura polimórfica variando de 2-3,96 eV. O material sintetizado em um dos artigos foi o (β)-Bi₂O₃, fase tetragonal, com uma lacuna de banda de 2,65 eV.

De forma prática, assim como o elemento carbono pode se apresentar na forma de diamante ou grafite, morfologias diferentes, sua organização atômica também difere, suas fases cúbica¹⁰⁶ para o diamante e hexagonal para o grafite conferem, à estes, diferentes propriedades. Com esse exemplo, nota-se que de acordo com o processo de síntese, a morfologia e cristalografia obtidas, impactam diretamente nas propriedades fotoelétricas de um semicondutor, o que pode influenciar de maneira positiva ou negativa, a depender do objetivo e ferramentas de síntese e aplicação¹⁰⁰.

O CuBi₂O₄, Bi₂MoO₆, Bi₂O₃ e o Bi₂WO₆ foram mencionados por sua baixa toxicidade^{69,73,81,91} e destes, à exceção do tungstato de bismuto (III), também foi enfatizado seu custo de produção acessível¹⁰⁰. O óxido de cobre e bismuto, em particular, apresenta uma densidade de fotocorrente (J_{ph}) teórica de 19,5-20 mA.cm⁻²,^{47,60} sendo essa a corrente elétrica por área que um material pode alcançar, mesmo sendo bem alta, os valores reais até o momento reportados é menor que 1 mA.cm⁻².⁶⁰

Autores defenderam o uso do molibdato de bismuto por apresentar BV variável, a partir da presença de diferentes facetas e vacâncias de oxigênio, devido sua estrutura mesoporosa¹⁰² (ausências do átomo na estrutura)⁶⁵, que podem favorecer a reação de oxidação da água, causando uma banda de valência mais positiva do que 1,23 V, voltagem necessária para a ocorrência dessa reação, assim como acontece no caso do Bi₂O₃⁹⁶. Outras vantagens foram ressaltadas, como o BiFeO₃ ser um material ferroelétrico⁸⁶, o que lhe atribui um campo

elétrico interno permanente e auxilia na separação de portadores. A fotoestabilidade do tungstato de bismuto⁷³ ou a absorção do Bi_2CrO_6 em uma faixa maior que 600 nm foram outras características destacadas⁸⁷.

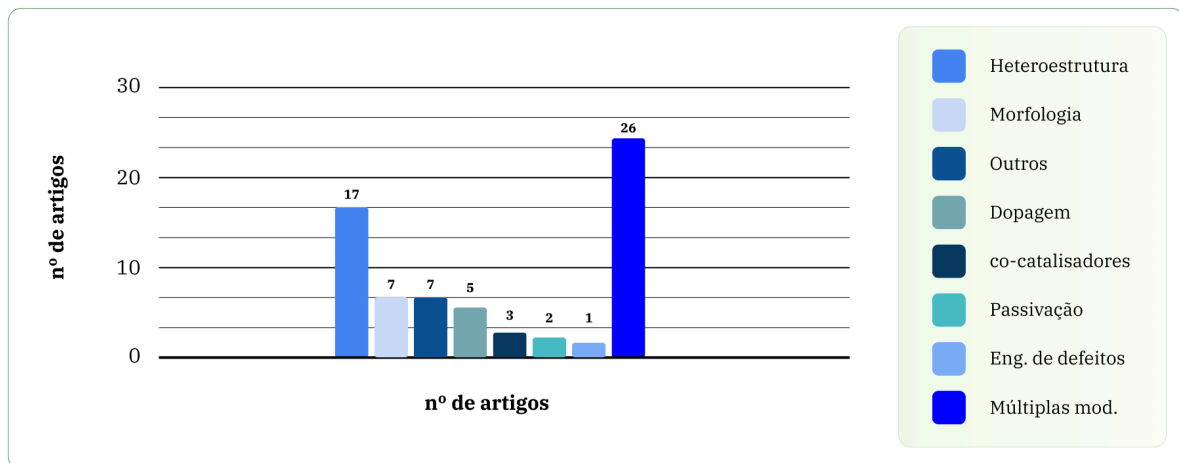
No entanto, esses materiais apresentam desvantagens que podem comprometer sua aplicação. Dentre as dificuldades encontradas, as mais recorrentes foram: a baixa eficiência de separação^{60,87}, comprimento de difusão curto de cargas e transporte lento de portadores⁶⁹, causando alta taxa de recombinação^{60,73}.

5.3 Principais propostas de modificações para melhoria de semicondutores

Percebe-se que, com as características apontadas pelos autores sobre o material base escolhido por eles, na síntese de semicondutores, que estes têm potencial para serem aplicados, apesar disso, também apresentam limitações intrínsecas à sua natureza. Logo, a sugestão feita é a aplicação de modificações para aumentar o desempenho desses semicondutores, minimizando seus defeitos ou ampliando suas qualidades^{36, 79}.

De antemão, é coerente dizer que, mesmo com o objetivo comum de melhoria do semicondutor e conseqüentemente da célula PEC, os autores buscaram esse propósito de diversas maneiras, portanto, um comparativo quantitativo de seus resultados experimentais não abarca a realidade de seus dados, assim, discutiu-se sobre suas contribuições de maneira crítica, a fim de englobar o contexto de cada produção.

A modificação mais adotada foi a implementação de heteroestrutura pelos autores, cobrindo um total de 25% das produções analisadas, sem incluir os trabalhos que adotaram múltiplas modificações. Vale dizer que, mesmo com mais da metade dos artigos focando em uma única alteração, autores que fizeram múltiplas mudanças contemplaram quase 40% das obras escritas, 26 dos 68 artigos, com a ideia de que o acúmulo de adaptações pode contribuir em mais de um aspecto para a melhoria do semicondutor. Esse acúmulo se refere principalmente a mescla das abordagens de engenharia de defeitos, dopagem e heterojunções juntos à cocatalizadores. Na figura 6, a seguir, é possível ver uma síntese das propostas adotadas pelos pesquisadores:

Figura 9 - Compilado de propostas de melhorias para os semicondutores

Fonte: Autoria própria 2025

As permutas tiveram como objetivo lidar com os seguintes dilemas apontados: necessidade de melhoria da absorção de luz, 9 artigos; separação e transportes de cargas, 31 obras; sua recombinação, 34 artigos; velocidade de reação, 18 produções; instabilidade e fotocorrosão, 11 obras, e ainda dependência de potencial externo, 4 trabalhos. Verifica-se que, a proposta isolada mais adotada de heteroestruturas condiz com a problemática mais recorrente de recombinação de cargas e ainda que os autores também almejam mitigar essa problemática com o uso de múltiplas modificações promovendo uma melhor sinergia no processo PEC.

Apesar de este não ser o foco do trabalho, no quadro (4) a seguir é disposta uma breve explanação sobre as abordagens escolhidas pelos autores para uma melhor compreensão do leitor.

Quadro 4- Definição dos principais processos adotados de modificação pelos autores

Modificação	Definição
cocatalisadores	Substância depositada no semicondutor que diminui a energia de ativação da reação e promove separação e transporte de cargas ³⁹
Controle morfológico	Modificação de forma, tamanho ou estrutura em escala nano ou micrométrica que ajuda a aumentar a área de superfície, melhorando a absorção de luz e transporte de carga ⁹¹
Dopagem	Introdução de átomos de impurezas na rede cristalina para controlar a condutividade elétrica ²²
Eng. de defeitos	Criação e controle de defeitos estratégicos na estrutura do material para aumento da densidade de portadores e melhoria de transporte ⁶⁵
Heterojunção	Interface formada pela combinação de dois materiais semicondutores diferentes criando um campo elétrico interno reduzindo recombinação de carga ⁵²
Passivação	Tratamento de superfície que ajuda a neutralizar sítios de recombinação e protege contra fotocorrosão ou degradação pelo eletrólito ⁷⁸

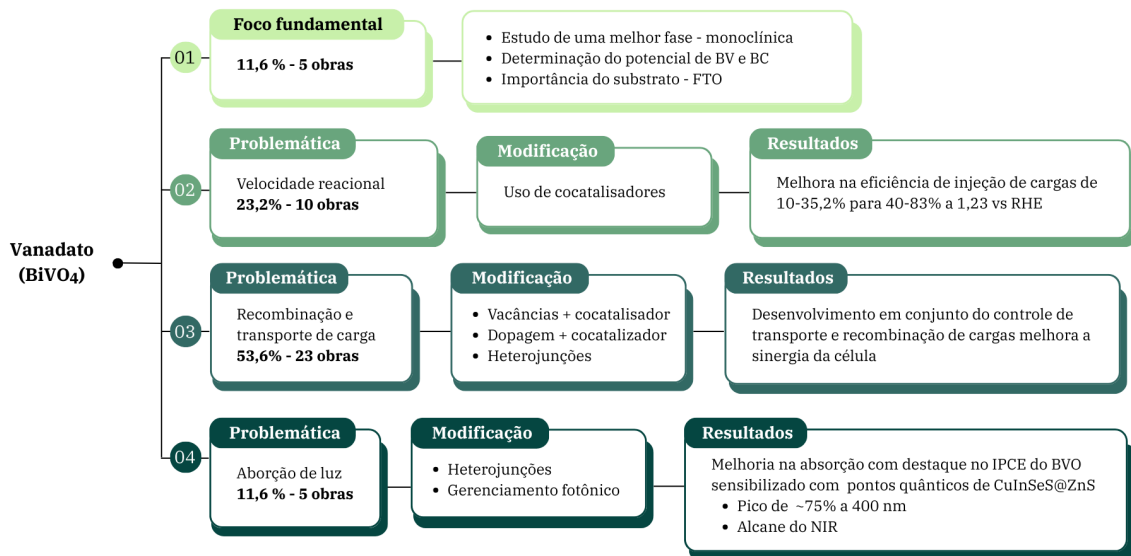
Fonte: Autoria própria 2025

Foi ainda perceptível a adoção de tais estratégias com foco, principalmente na evolução do oxigênio, algumas propostas sintetizaram compostos fotocátodos com CBO, BFO, Cu_3BiS_3 e alguns oxihaleto, todavia, a maior concentração dos semicondutores foram apresentados como fotoânodos. Isso porque, apesar da eletrólise da água ocorrer através de reações de oxidação e redução, a primeira é determinante na taxa de reação^{37,78}, logo, o desenvolvimento de materiais com foco nesse processo se torna prioritário.

5.3.1 Principais contribuições para os semicondutores fotoativos com base no BiVO_4

As considerações sobre o vanadato de bismuto abarcam a maior parte das obras desta revisão de literatura. Nesse sentido, é certo dizer que uma análise individual de cada proposta, seria pouco prática para fins de um comparativo geral sobre a evolução de engenharias desse material como semicondutor. Portanto, o diálogo segue estruturando as sugestões experimentais com base nas principais deficiências apontadas para o BVO. A figura 10 abaixo sintetiza as principais considerações para esse material:

Figura 10 - Fluxograma síntese para o vanadato de bismuto III



Fonte: Autora (2025)

Os trabalhos se concentram em 4 grupos de perspectivas diferentes, o primeiro tem um foco fundamental (11,6% - 5 artigos) em que não é trazido necessariamente propostas de um compósito, mas respondem questionamentos base sobre o BVO. A segunda vertente se baseia na cinética reacional de superfície (23,2% - 10 artigos) e propõe melhorias para aumentar a velocidade de reação nessa interface. Já a terceira abordagem, é a mais explorada, sugere modificações no volume e superfície do material para resolver problemas como o transporte de carga ineficiente e recombinação (53,6% - 23 obras). Por fim, uma última categoria

explanou sobre a faixa de absorção de BVO (11,6%) estudando estratégias quanto a absorção limitada do material.

Para as considerações primordiais, foi observado que a fase monoclinica de BVO apresenta melhor eficiência de separação de cargas que a tetragonal, por um dos trabalhos, mesmo sendo estruturas muito semelhantes, testes espectroeletróquímicos feitos determinaram que a fase tetragonal tem mais defeitos de superfície que promovem recombinação de cargas⁶². A fase monoclinica, inclusive, é a que os demais artigos tentam otimizar, o que reforça a discussão anteriormente feita sobre a maior contribuição dessa fase em comparação a tetragonal.

Outra produção determinou valores confiáveis de potencial de BV e BC para Bi_2VO_4 com aplicação de várias técnicas de caracterização das propriedades eletrônicas e de estrutura de bandas. Os valores determinados pelos pesquisadores foram um máximo de 2,02 a 2,05 V para BV e de um mínimo de -0,35 a -0,39 V para BC vs RHE⁴⁶, potenciais adequados para a fotoeletrolise da água.

Apesar de o potencial teórico da água ser de 1,23 V, na prática, fatores experimentais como desprendimento do H_2 , sobrepotencial e resistência da corrente exigem um potencial maior com um gap maior, em torno de 1,6 eV¹⁰⁷. Um terceiro artigo sugere um método para criar filmes finos, especificamente para deposição de metais como cocatalisadores por ser confiável, barato e seguro. O método abordado é o “*magnetron sputtering DC*”⁴⁵.

Os últimos dois trabalhos dessa categoria discutem a importância da interação do fotoeletrodo com o substrato de sustentação e coletor de elétrons, no caso, o óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Eles afirmam que aumentar a área de superfície do FTO, mudando sua morfologia de uma superfície plana para nanofolhas, a superfície ativa aumentou, melhorando a fotocorrente⁵⁰, além disso, o uso de plasma de O_2 pôde aumentar a função trabalho do FTO, conseqüentemente seus elétrons ficam em níveis de energia em BC menores que em BVO, promovendo a transferência dessas cargas de BVO para o substrato de forma mais otimizada.⁷⁵

A segunda vertente, focada na cinética reacional de superfície, buscou resolver a baixa eficiência de transferência de cargas (injeção), relatada pelos autores como limitante (10-35,2% a 1,23 V vs RHE para BVO puro). De modo simplificado, a injeção de cargas foi aprimorada com a adição de cocatalisadores de evolução de oxigênio (OEC)^{40, 68}.

Esses cocatalisadores devem ter níveis energéticos alinhados com os do vanadato (BV mais positiva que do fotoeletrodo) de modo que as lacunas em BVO migrem para o

cocatalisador, este, por sua vez, faz uso de seus sítios ativos⁶⁸, comumente átomos metálicos de transição, e estabiliza melhor os intermediários de OER otimizando a reação de oxidação⁶⁶.

Os OEC abordados pelos autores foram tanto hidróxidos como $\text{Co}(\text{OH})_2$ ⁵⁹ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ⁸⁹ quanto óxidos bimetálicos e materiais baseados em fósforo, respectivamente sendo $\text{NiFe}(\text{OH})_x$ ^{76,85,90}, $\text{NiCo}(\text{O-OH})_2$ ⁷⁴ e Co-Pi ⁸³. Os valores de injeção de carga aprimorados foram relatados entre 40,0 e 83,0% a 1,23 V vs RHE^{67,76}. Essas propostas também foram apontadas como benéficas para a diminuição de fotocorrosão do semicondutor⁶⁶.

Para a terceira categoria, com propostas híbridas, melhorando a sinergia do fotoeletrodo, quanto ao controle de transporte e recombinação de portadores, foram vistas tanto compósitos com heteroestruturação eletrônica como com uso de estratégias de vacâncias ou dopagens no material junto a um cocatalisador. Vale ainda ressaltar que para os autores, o desenvolvimento de uma sem a outra implica não apenas em poucas lacunas para oxidação da água, como o congestionamento destas na interface do fotoeletrodo, devido a cinética lenta de reação.

As principais considerações para os compósitos desse grupo são de que a eficiência de separação de carga é resultado direto e determinável das modificações aplicadas, em destaque para a engenharia de heterojunções, que fazem essa separação em decorrência da criação de campos elétricos⁷⁹.

Serve como exemplo de dados específicos que ratifica a visão dos autores entre as propostas híbridas, o exemplo do sistema $\text{NiFe-O}_{\text{vac}}\text{-BVO}$, que se destacou atingindo eficiência de separação de 94,9% a 1,2 vs RHE, isso porque as vacâncias de oxigênio diminuem a recombinação de portadores e melhoraram seu transporte interno, enquanto que a estrutura metal-orgânica de níquel e ferro (NiFe-MOF) extrai rapidamente esses buracos para OER. (Ef. de injeção de 83% a 1,2 V vs RHE)⁶⁸.

A perspectiva de absorção do espectro solar do BVO (510-520 nm), aqui abordada, é considerada como limitada por abranger apenas parte do espectro visível e não englobar a região do infravermelho próximo^{58,59}. Quatro de cinco artigos propuseram heteroestruturas com pontos quânticos (QDs) do núcleo casca (CuInSeS@ZnS)⁴², perovskita de haleto (Cs_2PtI_6)⁴⁴ e sulfeto de bismuto (B_2S_3)^{53,84}.

Apenas um trabalho trouxe uma proposta diferente para essa problemática, os pesquisadores utilizaram as propriedades dielétricas do TiO_2 . Este, quando depositado como uma camada fina no BVO, reduz a quantidade de luz refletida, como não tem o propósito de absorver luz e separar cargas, essa proposta não se configura como uma heterojunção eletrônica e sim como o que os autores chamam de “gerenciamento fotônico”⁴⁹.

Como o desempenho de fotocorrente PEC foi determinado em condições diferentes para cada compósito, a comparação válida é de valores de Eficiência de Conversão de Fóton Incidente em Corrente (IPCE), que mede a quantidade de fótons convertidos em elétrons (corrente) para um determinado comprimento de onda. A aplicação que melhor se aproximou do proposto por essa categoria foi o compósito usando pontos quânticos de CuInSeS@ZnS com um pico de aproximadamente 75% (a 400 nm) e o único com resposta estendida ao NIR (3,4% em 840 nm; 0,6% em 1064 nm).⁴²

Um último ponto aqui a ser discutido é a necessidade de aplicação de potencial externo nesses processos PEC, logo, alguns trabalhos abordam propostas tandem, que são configurações de célula em série com dois fotoeletrodos distintos, fracionando a absorção do espectro, podendo ter uma estrutura física monolítica, juntos/empilhados ou um arranjo duplo, espacialmente separados em contato com o eletrólito. Esse aproveitamento de radiação contribui para a diminuição de um menor potencial externo aplicado, usado para intensificar o processo de separação de cargas.

Apenas quatro obras abordaram essa ideia, que se mostra muito interessante para células solares autossustentáveis, ainda sim, requer uma complexidade maior de construção do sistema PEC, como foi o relato para o compósito W:BiVO₄/NiCo(O-OH)₂ e BiVO₄/PM6:Y6. Mesmo com o processo de fabricação envolvendo múltiplas camadas funcionais e dopagens para o primeiro e sendo bastante sensível para o segundo, ambos reportam funcionamento não assistido e os maiores valores de STH entre os artigos analisados, tornando vantajoso seu uso^{74,92}. As outras duas propostas são mais simples e não são totalmente livres da necessidade de potencial externo, mas se configuram como propostas mais acessíveis e promissoras^{65,71}.

Percebeu-se que o BiVO₄ apresenta um conjunto de características benéficas para o processo de eletrólise da água, o que justifica a grande busca por desenvolver um fotoeletrodo com esse material.

5.3.2 Principais considerações acerca do Bi₂Se₃ e sulfetos

O Bi₂Se₃ foi sintetizado em sua fase romboédrica, configuração cristalina conhecida por ser estável em condições ambientes e por permitir o comportamento topológico do material. É devido a essa estrutura que ocorre o melhor transporte de portadores, enquanto a heterojunção com o TiO₂ promove menor recombinação, melhorando o desempenho fotoativo³⁸.

Como já mencionado anteriormente, o seleneto de bismuto agiu como um sensibilizador para absorver a radiação não capturada pelo dióxido de titânio usado e transferir essas cargas para TiO_2 . Para este caso, os autores relataram menor recombinação de cargas, aumento da densidade de fotocorrente (J_{ph}) em aproximadamente 6,8 vezes mais que em relação ao TiO_2 puro, indo de 0,26 para 1,76 mAcm^{-2} a 1,23 V vs RHE e ainda uma conversão de energia solar em hidrogênio (STH) de 1,01%.³⁸

O Departamento de Energia dos EUA (DOE) estabeleceu metas de STH de 25%¹⁰⁸ para que possa haver viabilidade comercial de células PEC, entretanto, valores semelhantes ao da heterojunção de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ são recorrentes nos trabalhos analisados, mostrando que ainda há um longo caminho a ser percorrido quanto a isso. Quanto aos sulfetos, a fase sintetizada foi a ortorrômbica, isso se deve ao alto coeficiente de absorção óptica e a energia de banda proibida em torno do valor ideal de 1,4 eV que essa fase oferece, tornando-a adequada ao processo de fotocatalise¹⁰⁹.

Dentre as cinco obras, uma diferente das demais, foca em um melhor método de síntese do que no desempenho do material em si, argumentando alto custo e ineficiência na produção do Cu_3BiS_3 ⁵⁵. Para isso, ele sugere o método de irradiação pulsada em contrapartida a métodos como o hidrotérmico, que por sua vez, é o método usado em outros dois artigos que estudam os sulfetos de bismuto para OER^{37,63}. A vantagem da síntese sugerida é que ao invés de preparar nanopartículas cristalinas sob aquecimento em altas pressões (hidrotérmico), os ingredientes em solução são apenas colocados em um dispositivo de micro-ondas, que aquecendo a solução com a devida configuração promove a reação entre os precursores.

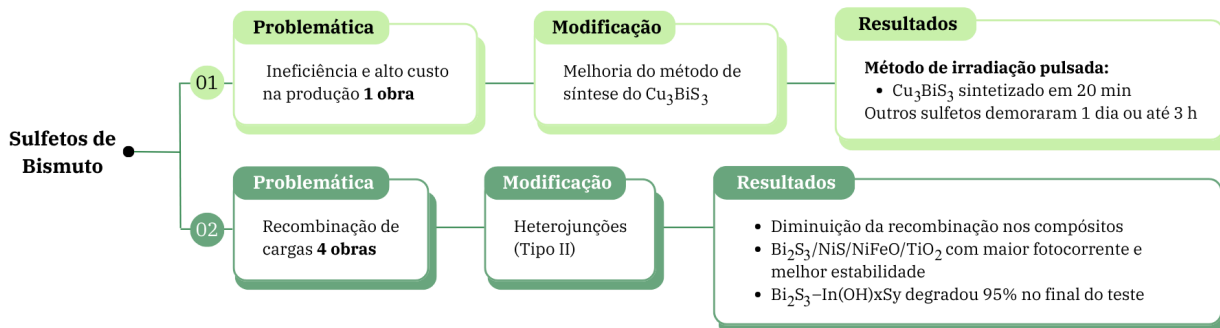
Atráves do método sugerido o Cu_3BiS_3 foi sintetizado em 20 minutos⁵⁵, enquanto que para a síntese de Bi_2S_3 e do $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-In(OH)}_x\text{S}_y$ foram necessários respectivamente de 1 dia³⁷ e de 30 min à 3 horas⁶³. Essa comparação entre os trabalhos ratifica a otimização do processo de síntese proposto pelos autores.

Outras 3 produções fizeram uso do Bi_2S_3 junto a polianilina (PANI), hidróxi sulfeto de índio ($\text{In(OH)}_x\text{S}_y$) ou sulfeto de níquel (NiS) com o sulfeto de bismuto como fotoânodo. Houve ainda a proposta de sulfeto de cobre e bismuto heteroestruturado com sulfeto de índio (In_2S_3) como fotocátodo para um quarto artigo.

Os pesquisadores optaram por heterojunções tipo II, o que justifica uma melhora na diminuição de recombinação de cargas em todos os compósitos, já que o ajuste das bandas de forma escalonada separa os portadores em materiais diferentes. De forma ampla, é possível dizer que o compósito $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{NiS}/\text{NiFeO}/\text{TiO}_2$ apresentou melhores resultados, com densidade de fotocorrente (10,44 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1,23 V vs RHE) e estabilidade excelente, com retenção de J

em 89,45% após 1h no teste de cronoamperometria devido a camada de TiO_2 . A figura 11 expressa a abordagem tida para os sulfetos pelos autores de modo resumido:

Figura 11 - Fluxograma síntese para o grupo dos sulfetos



Fonte: Autora (2025)

Esse bom resultado não se deve necessariamente, aos valores mais elevados nos testes e sim, ao processo de síntese, sendo a Deposição por Camada Atômica (ALD), dita mais refinada em comparação às demais⁶⁵ e papel do compósito como um todo. Cada componente desempenhou um papel que contribuiu sinergicamente no funcionamento do sistema. $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-In(OH)xSy}$, por sua vez, teve uma degradação de 95% ao final dos testes⁶³, muito possivelmente devido a falta de uma camada protetora.

5.3.3 Reflexões centrais acerca dos oxihaletos revisados

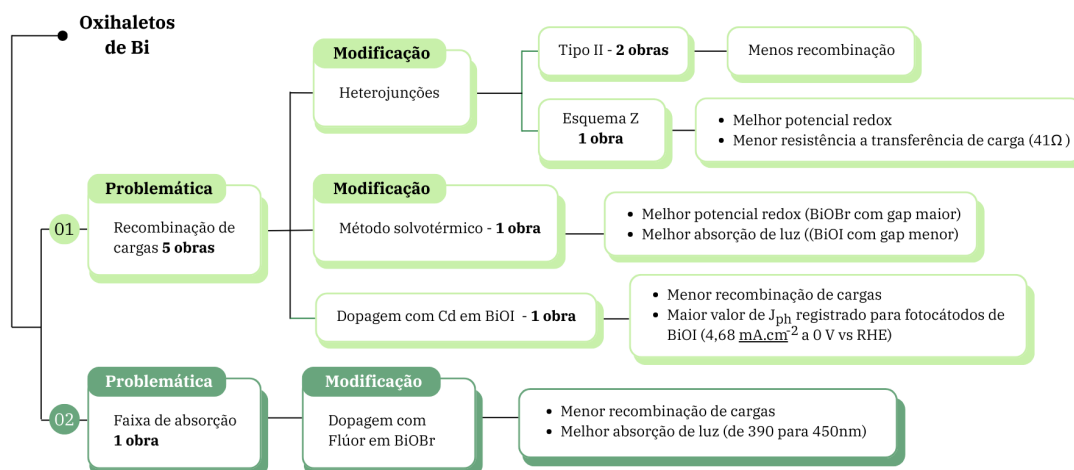
Quanto aos oxihaletos, mesmo sendo considerados estáveis e promissores, foi destacado nos trabalhos que o principal problema entre os 6 artigos é a alta taxa de recombinação para esses materiais^{39,51}, além de um problema secundário, de faixa de absorção^{36, 82} a melhorar principalmente para BiOBr e BiOCl . Ainda sim, foram trazidas propostas que mostravam evolução na engenharia desses materiais, algo significativamente positivo para os relatos deste trabalho.

A fase sintetizada para esse grupo foi a tetragonal, ela é a mais utilizada para os compostos base de bismuto (BiOX) nestes artigos porque oferece uma arquitetura física ideal para otimizar a fotocatalise. De forma simples, essa fase cristaliza em uma estrutura em camadas alternadas de placas positivas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ e íons halogênio negativos (X^-). Essa disposição em camadas cria um Campo Elétrico Interno natural e forte dentro do material.

Esse campo é crucial, pois atua como uma "força motriz" que rapidamente separa os elétrons e buracos gerados pela luz, impedindo a sua recombinação e garantindo alta eficiência na reação^{51,52,80}. Adicionalmente, essa morfologia em camadas facilita a síntese de nano folhas bidimensionais (2D) com altíssima área superficial, expondo mais sítios ativos

para a reação química^{51,82}. Por fim, como o BiOCl, BiOBr e BiOI compartilham essa mesma estrutura tetragonal, é possível criar soluções sólidas (misturas de halogênios) para ajustar o espectro de absorção de luz do material de forma controlada⁸⁰. Na figura 12 é expressa as considerações para essa categoria pelos autores:

Figura 12 - Fluxograma síntese para o grupo dos oxihaletos



Fonte: Autora (2025)

3 obras articularam heteroestruturas, sendo duas do tipo II entre BiOBr ou BiOCl junto a nitreto de carbono gráfico dopado com enxofre (S-gC₃N₄) com um acréscimo de cocatalisadores. Níquel para a junção com BiOBr³⁹ e cobalto para BiOCl³⁶. O terceiro artigo foi um pouco mais além e optou por um esquema-Z direto em sua síntese, isso significa dizer que, além de fazer uma heterojunção com bandas escalonadas, ele usou um material com BC com potencial bastante negativo, sendo esse a ferrita de cobre (CuFe₂O₄) e outro com BV com potencial bastante positivo, sendo usado o oxiclreto de bismuto.

A recombinação entre elétrons menos energéticos e lacunas em regiões de BV com potencial mais negativo, deixa apenas que os portadores “fortes”, com maior potencial redox, permaneçam, preservando a capacidade de reações de oxidação e redução do material. O artigo relata através de testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), que mede a resistência à transferência de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito, cerca de 41Ω (Ohm) para o compósito, sendo mais baixo em comparação aos valores reportados pelos outros artigos, o que indica que a cinética reacional de lacunas na interface semicondutor-eletrólito era melhor favorecida⁵².

Mesmo com a excelente proposta, os valores absolutos de fotocorrente foram relativamente baixos comparados aos outros dois, contudo, parte disso tem contexto no uso de agentes de sacrifício (Na₂SO₃) no meio. Destaca-se que o desempenho PEC depende de diversos fatores para sua determinação definitiva, logo, antes da injeção de portadores junto

ao eletrólito e a velocidade de reação redox, é preciso que sejam geradas, separadas e transportadas essas cargas até a superfície. Nesse sentido, é coerente ressaltar a contribuição dos cocatalisadores nesse processo nos outros dois compósitos^{36,39}.

Os 3 trabalhos restantes sobre os óxido-haleto optaram por uma abordagem diferente, são modificações intrínsecas no material. Uma das obras produziu uma solução sólida de BiOI e BiOBr por método solvotérmico⁸⁰ para OER. Os resultados dessa proposta foram um melhor aproveitamento do potencial redox de BiOBr (gap mais largo) e melhoria na faixa de absorção com BiOI (gap menor), logo, o gap que ficaram em torno de 1,86 a 2,73 eV com os materiais puros, fixou em 2,13 eV⁸⁰. Já os outros dois artigos, escolheram o uso de dopagem uniforme com flúor⁸² ou com cádmio em gradiente⁵¹ para promover a HER.

A dopagem com flúor criou armadilhas de elétrons, que diminuíram a recombinação de cargas devido à alta eletronegatividade do elemento e níveis de impurezas que ampliaram a absorção de luz, criando um novo nível de energia permitido dentro da banda proibida (de 390 para 450nm). Os autores afirmam que o compósito Gradiente Cd-BiOI teve um bom desempenho de modo geral e obteve o maior valor absoluto de fotocorrente já relatado de 4,68 mA.cm⁻² sem potencial externo, gerado à 0 V vs RHE para fotocátodos de BiOI⁵¹.

5.3.4 Observações fundamentais para os fotoeletrodos com óxidos metálicos de Bi

A abordagem quanto às fases sintetizadas para esse grupo foi bastante diversificada, com cerca de seis propostas diferentes de fase a depender do material usado e objetivo proposto. Segue em anexo o quadro 5 com uma síntese das abordagens tidas pelos autores não apenas para esse grupo, mas também para os demais grupos abordados;

quadro 5 - Compilado das fases, gap e comprimento de onda obtidos nas sínteses usando Bi

Grupo	Fase do composto a base de Bismuto	Composto de interesse	Band gap	Comprimento de onda
Seleneto	romboédrica	Bi_2Se_3 ^{REF 38}	~1,6 eV	775 nm
Sulfeto	ortorrômbica	Cu_3BiS_3 e Bi_2S_3	1,3-1,7 eV	953-729 nm
Vanadato	monoclínica	BiVO_4	2,3-2,65 eV	539-467 nm
Oxihaleto	tetragonal	BiOX (X= Cl, Br, I)	1,68-3,22 eV	738-385 nm
Óxidos	tetragonal	CuBi_2O_4 ^{REF 47}	1,4-1,62 eV	885- 765 nm
		Bi_2O_3 ^{REF 69}	2,5 eV	496 nm
	Espinélio	CuBi_2O_4 ^{REF 56, 60, 91}	1,45-1,72 eV	855-720 nm
	triclínica	Bi_2CrO_6 ^{REF 87}	1,9 eV	652 nm
	Cúbica de face centrada	Bi_2O_3 ^{REF 96}	2,65 eV	467 nm
	Romboédrica	BiFeO_3 ^{REF86}	—	—
	ortorrômbica	Bi_2MoO_6 ^{REF 65,81,100}	2,33-2,7 eV	532-459 nm
		Bi_2WO_6 ^{REF 73, 93}	2,91 eV	426 nm

Fonte: Autora (2025)

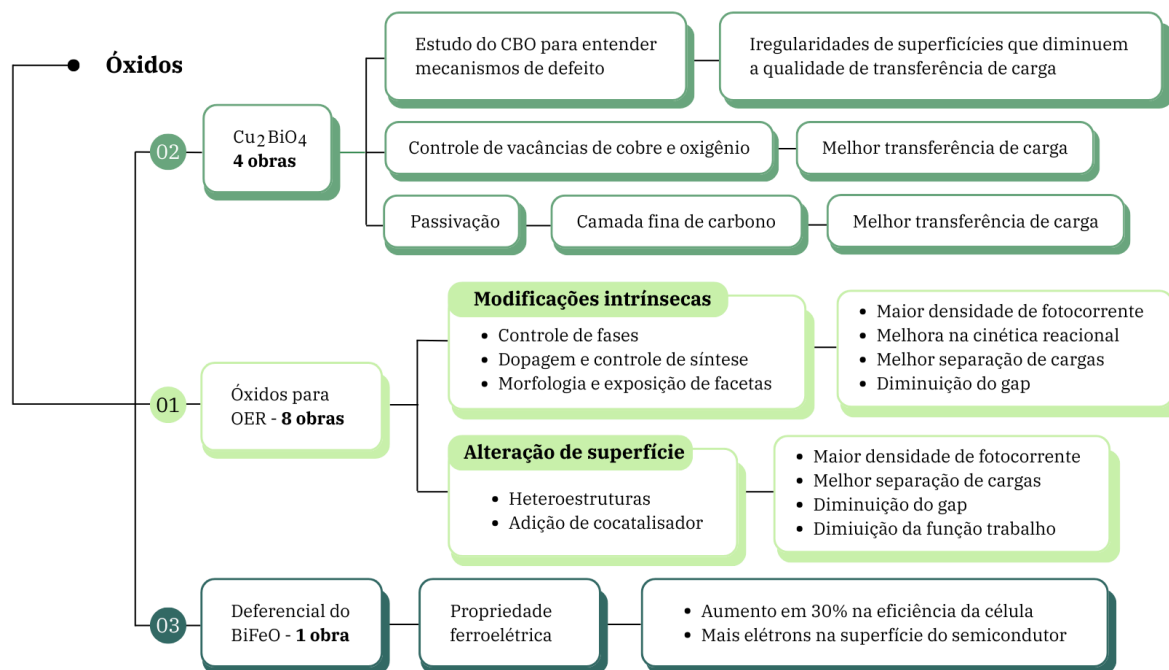
Diferente dos demais grupos de materiais analisados, os óxidos à base de bismuto apresentam uma ampla variedade de fases cristalinas reportadas na literatura. Essa diversidade está associada à elevada flexibilidade estrutural do sistema Bi–O, na qual os estados eletrônicos do bismuto hibridizam com os estados do oxigênio e o par de elétrons $6s^2$ ocupa um volume espacial real, favorecendo a estabilização de múltiplas geometrias cristalinas¹¹⁰.

Para mais, a facilidade de incorporação de diferentes cátions metálicos na rede cristalina também contribui para a ampliação das simetrias estruturalmente acessíveis, tornando diversas fases energeticamente viáveis e funcionalmente relevantes em aplicações fotoeletroquímicas¹¹⁰.

Enquanto quatro artigos se concentram em propostas de fotocátodos^{47,56}, todos usando o CuBi_2O_4 como base^{60,91}, outros oito propõem estratégias para OER e apenas um traz um uso alternativo para esses materiais⁸⁶. Para o último caso, a proposta é dita como o aproveitamento de BiFeO_3 ou BFO, como um modulador de campo elétrico entre dois

eletrodos de ouro. A figura 13 traz um resumo da abordagem feita pelos autores para os óxidos:

Figura 13 - Fluxograma síntese para o grupo dos óxidos



Fonte: Autora (2025)

De acordo com os pesquisadores, ele tem como diferencial suas propriedades ferroelétricas atribuídas à assimetria associada a cada célula unitária de BFO, gerando dipolos elétricos e uma polarização espontânea do material. Isso significa dizer que há uma polarização natural, mesmo sem campo elétrico externo aplicado e quando esse campo é aplicado, ele pode orientar os sentidos das cargas, sendo isso a medida ao qual o artigo optou. Ao direcionar a polarização para cima (direção interface-eletrólito) de BFO acumulou mais elétrons na superfície do semiconductor, melhorando a eficiência do compósito em 30% comparado ao teste no escuro⁸⁶.

Quanto às propostas para o CBO, uma das produções chama atenção pelo objetivo de entender melhor os mecanismos de defeitos de superfície no material em formato de espinélio, através de alguns testes espectroeletróquímicos. Eles justificam que a presença de defeitos de superfície causados por irregularidades estruturais ou eletrônicas prejudicam a qualidade de transferência de cargas (menos de 10% a 0,7 V vs RHE), fornecendo base para estratégias de otimização de interface⁵⁶.

Desse modo, a escolha de engenharias de defeitos e de passivação pelos outros artigos é justificada ainda mais pelas considerações feitas neste trabalho. É proposta a criação de vacâncias de cobre como aceptores de cargas em um segundo trabalho, o que segundo eles

gerou mais lacunas e aumento da força do campo elétrico⁹¹, a terceira obra em questão, percebeu que mesmo os elétrons chegando à BC, eles se recombinam devido a presença de vacâncias de oxigênio, portanto, ao trocar o ligante de síntese, eles reduziram essas vacâncias⁶⁰ e de uma forma diferente, ambos os artigos reduziram a recombinação de cargas.

O método de passivação proposto pela quarta obra, foi a deposição de uma camada fina de carbono como material de baixo custo e boa estabilidade para proteger o CBO da autorredução e passivar os defeitos de superfície, o que reduziu a resistência de transferência de carga⁴⁷. As estratégias adotadas para CBO, portanto, se concentraram na engenharia de defeitos e passivação do material.

As últimas 8 propostas estudaram a oxidação da água através de mudanças intrínsecas no material, sendo: o controle de fases⁹⁶ (Bi_2O_3), dopagem⁸¹ e controle de síntese¹⁰⁰ (Bi_2MoO_6), morfologia e exposição de facetas (Bi_2MoO_6 e Bi_2CrO_6)^{65,87}. Além de modificações de interface como: heteroestruturas (Bi_2O_3 e Bi_2WO_6)^{69,73} e adição de cocatalisador (Bi_2WO_6)⁹³.

Para o controle de fase em Bi_2O_3 , o estudo determinou que a temperatura de cozimento no processo de síntese de partículas do óxido é relevante e em 650°C é ideal para a formação da fase β - (tetragonal) do material, que é a mais fotoeletroquímica ativa, ou seja, mais eficiente na conversão de luz em corrente elétrica⁹⁶.

A abordagem de dopagem introduzindo 2% de Zn (em relação a quantidade de Bi e Mo) no BMO, diminuiu o gap de 2,76 eV para 2,52 eV, a partir de cerca de 492 nm e melhorou a cinética em 1.6 vezes mais que para BMO puro usado nos testes ($0.24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ contra $0.14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1.3 V vs Ag/AgCl)⁸¹. No teste de controle de síntese percebeu-se que a estequiometria dos precursores influencia diretamente no desempenho da fotocorrente¹⁰⁰. No entanto, os valores absolutos não podem ser comparados, uma vez que as condições experimentais são diferentes.

Na engenharia morfológica e de facetas, mesmo sendo uma engenharia de defeitos alcançada por determinados métodos de síntese, ela foca na geometria e superfície criando caminhos diferentes para os portadores e não na química e volume do cristal (aumento de separação de cargas), por isso, é explanada aqui de forma diferente.

Os trabalhos com foco na morfologia de BMO e BCO respectivamente, expuseram facetas específicas junto a vacâncias de oxigênio na superfície do cristal⁶⁵ e sintetizaram cristais em forma de “tira” que direcionam os portadores para facetas diferentes, promovendo uma separação espacial das cargas⁸⁷. Isso contribuiu na diminuição de recombinação de cargas através de um transporte inteligente destas pela estrutura do cristal.

Concernente aos trabalhos com proposta de heteroestruturas, sendo 2 artigos mencionando o Bi_2O_3 e Bi_2WO_6 , o que usou o óxido binário implementou também outro material a base de bismuto no compósito, sendo esse o Bi_2S_3 . O sulfeto diminuiu o gap do compósito drasticamente de 2,17 a 1,44 eV⁶⁹, aumentando a faixa de absorção e fotocorrente gerada. Já para a proposta de compósito $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{In}_2\text{S}_3$ usando BWO, a separação de cargas interna foi melhor, usando WO_3 como camada de base que transporta os elétrons, o BWO como a camada intermediária e o In_2S_3 é o principal sensibilizador que recebe as lacunas do tungstato de bismuto⁴⁸.

Ambos os fotoânodos exprimem excelentes valores de fotocorrente (na faixa de 3-4 mA/cm²) em eletrólitos sacrificiais, porém, o compósito com BWO demonstrou uma eficiência inerente maior porque foi necessário menos potencial externo aplicado para obter o valor de 4.02 mA.cm⁻², maior entre os dois.

Por fim, o último artigo sobre os óxidos metálicos usando Bi, reporta o rutênio (Ru) como um cocatalisador adequado ao Bi_2WO_6 . Ele destaca que os problemas de recombinação e transporte de cargas são amenizados por Ru, uma vez que esse material possui menor função de trabalho (Φ) que o tungstato de Bi.⁹³ ou seja, a energia necessária para remover um elétron desse material e levá-lo ao vácuo é menor que para BWO.

Isso significa que o Nível de Fermi do Ru é maior e de Bi_2WO_6 menor, sendo ele o nível energético em que a probabilidade de encontrar um elétron em $T > 0$ K é de 50%. Quando Ru é depositado em BWO, seus elétrons passam para o óxido, dessa forma, a quantidade de e⁻ livres dos materiais se reorganiza e o nível de Fermi é novamente alinhado.

Esse contato ôhmico (junção entre metal e semicondutor em que os elétrons fluem naturalmente nos dois sentidos) dito pelos autores gerou um campo elétrico interno forte que aumentou a eficiência de separação de carga de 10% para 63% comparado a BWO puro. Para um desfecho dessa escolha, pensar em porque o rutênio e não outro metal seria um questionamento válido, todavia, o excesso de elétrons não é suficiente para gerar esse contato ôhmico.⁹³

Os estados de superfície do metal e semicondutor precisam ser compatíveis, ou seja, defeitos de superfície podem prejudicar a reorganização do nível de fermi, impedindo o fluxo de elétrons ou uma função de trabalho muito baixa pode implicar em uma fácil oxidação do metal, o que aumentaria Φ e atrapalharia o fluxo de elétrons como uma barreira. O Ru foge a regra por ter essa função moderada e ser um metal nobre, não oxidando tão facilmente.

A análise dos 13 artigos destaca que, embora versáteis, os materiais puros a base de Bi têm limitações e por isso estratégias de engenharia se fazem tão importantes, mas percebe-se

que a principal problemática do CBO⁴⁷ é o tratamento de defeitos e que para os fotoânodos, a versatilidade de propostas objetiva, desde a melhor absorção do espectro até a uma separação e transporte eficiente de cargas.

5.4 O Papel da licenciatura na disseminação do conhecimento sobre energias emergentes

O foco experimental das produções discutidas traz contribuições relevantes para o desenvolvimento de semicondutores, uma vez que, esses dados constroem cada vez mais um embasamento científico confiável e sólido na literatura sobre o tema. Desse modo, não só o desenvolvimento como a própria compreensão e relevância do assunto se dissemina no meio científico.

O que leva, portanto, a considerar uma questão sensível e vital, antes mesmo da construção de uma célula que promova o processo de forma otimizada, o corpo técnico-científico precisa existir e ser composto por profissionais qualificados, logo, o incentivo a pesquisa e a formação inicial e continuada é uma etapa fundamental para o objetivo final.

No Brasil, com a elaboração da Política Nacional do H₂ (PNH₂) feita pelo Ministério de Minas e Energia (MME) uma das prioridades apontadas pelo órgão na primeira edição do seu plano trienal (2023-2025) é o investimento em Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação (PD&I) junto a instituições nacionais para o avanço nos projetos de hidrogênio. Ele também lançou, muito recentemente, em setembro de 2025, o “*portal brasileiro de H₂*” para difundir e integrar informações da área a nível nacional de forma pública¹¹¹.

A parceria entre empresas junto à universidades e institutos de pesquisa para trabalhar dificuldades estratégicas da área energética é uma ação que fortalece a pesquisa nacional e incentiva a formação continuada e especialização, valorizando a educação. Essa valorização, todavia, deve acontecer desde os níveis mais básicos do ensino, incluindo fundamental e médio.

Isso porque, a promoção do letramento científico é consequência de uma base bem estruturada, sendo a chave para que a importância do conhecimento e conscientização sobre a crise energética repercuta não apenas em meio acadêmico, mas também social, gerando no indivíduo a necessidade de entender e aplicar conhecimentos no dia a dia, que contribuam com o meio ambiente e sociedade.

É proposto pelo documento normativo que serve como parâmetro nacional para a educação, a base nacional comum curricular (BNCC), habilidades que articulem com o estudante em formação para seu preparo como um sujeito ativo e crítico na sociedade. Dentre

elas, a sétima habilidade, referente à primeira competência para as ciências da natureza diz o seguinte¹¹²:

(EM13CNT107) Realizar previsões qualitativas e quantitativas sobre o funcionamento de geradores, motores elétricos e seus componentes, bobinas, transformadores, pilhas, baterias e dispositivos eletrônicos, com base na análise dos processos de transformação e condução de energia envolvidos – com ou sem o uso de dispositivos e aplicativos digitais, para propor ações que visem a sustentabilidade. (BNCC, 2018).

Essa proposta se interliga à temática energética em questão de modo que, é possível construir um vínculo entre elas abordando objetos de conhecimentos descritos pelo Documento Curricular Referencial do Ceará (DCRC)¹¹³ para essa habilidade como por exemplo: eletrodinâmica; energias renováveis, eletroquímica e processos de óxi-redução. Conceitos fundamentais que ao serem bem empregados contribuem de forma direta, seja na formação de profissionais, ou indireta, na aplicação desses conhecimentos para desenvolvimento de novas tecnologias para a vida das pessoas.

Assuntos como educação e química ambiental também se interligam e podem articular sobre a importância da questão energética, trabalhando assuntos atuais com os alunos, colocando-os como pessoas participantes e inerentemente políticas, assim como defende Freire¹¹⁴ sobre a não neutralidade na educação.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Inferida toda a discussão acerca de semicondutores a base de bismuto neste trabalho, é perceptível o grande interesse na área e avanços significativos, seja na determinação de características fundamentais ou no desenvolvimento de fotoeletrodos e conseqüentemente em sistemas PEC, que mais se aproximam de uma proposta sustentável e tangível para a sociedade e meio ambiente.

Reitera-se que o propósito deste trabalho não concerne na determinação de um único modelo de composto ideal, mas numa avaliação das estratégias atuais em prol de correlacionar eficiência, estabilidade e sustentabilidade. Cada um dos grupos abordados apresentou prós e contras variados, desde problemas de estabilidade e velocidade reacional ineficiente até limitações de absorção, com destaque na limitação de recombinação e transporte de portadores.

Percebe-se que há predominância da maioria dos grupos estudados no espectro visível e no infravermelho próximo, o que sugere um alto potencial de aproveitamento do espectro solar, especialmente em comparação com catalisadores que absorvem apenas UV. Os

selenetos e sulfetos apresentam os menores band gaps e a maior absorção de luz solar, mas podem sofrer com a falta de fotoestabilidade.

Por outro lado, óxidos e o vanadato em questão demonstram uma absorção moderada no visível, oferecendo um balanço promissor entre eficiência e robustez química. Contudo, é crucial reconhecer que a variação do Band gap dentro de um mesmo grupo não pode ser atribuída unicamente à um único fator, como fase ou tipo de material, também reflete a grande sensibilidade da energia do band gap, as condições de síntese, morfologia, defeitos e impurezas e modificações, sendo o processo de preparo tão significativo quanto a estrutura final na caracterização fotocatalítica do material

A ampla gama de trabalhos trouxe propostas que estudavam a morfologia, processo de síntese, engenharia de defeitos e adição de materiais catalisadores como as medidas mais recorrentes na literatura para o tratamento dessas problemáticas, com a proposta de heterojunções eletrônicas especificamente tipo II sendo a mais reportada.

O número de produções durante os últimos anos teve maior contribuição no ano de 2022, todavia, os anos seguintes mantiveram uma produção de trabalhos semelhantes, demonstrando constância de pesquisa no assunto. Em 2025, sugere-se que a baixa de trabalhos seja devido a análise das obras já publicadas durante o período ainda em andamento.

Propostas mais avançadas e complexas como configurações tandem em sistemas PEC também são uma realidade e estão em fase de estudo, assim, percebe-se que apesar dos grandes esforços por pesquisadores e estudiosos, o caminho a ser travado ainda é longo e precisa de suporte acadêmico, governamental e econômico.

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Convenção Quadro sobre Mudança do Clima**. 21^a edição. Paris, 30 de novembro a 11 de dezembro de 2015. Disponível em: <https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/acordo-de-paris-e-ndc/arquivos/pdf/acordo_paris.pdf>. Acesso em: Jul/2024.
- ² PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA. **Mudança do clima 2023: Relatório Síntese**. Contribuição dos Grupos de Trabalho I, II e III para o Sexto Relatório de Avaliação do IPCC. Tradução para o português pelo Governo do Brasil e Pacto Global da ONU no Brasil. Genebra: IPCC, 2023. ISBN 978-92-9169-164-7. Disponível em: https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/relatorios-do-ipcc/arquivos/pdf/copy_of_IPCC_Longer_Report_2023_Portugues.pdf. Acesso em: Nov/ 2025.
- ³ PETROBRAS. **Tudo sobre Transição a:** o que é, qual a importância. Jul/2024. Disponível em: <<https://nossaenergia.petrobras.com.br/w/transicao-energetica/tudo-sobre-transicao-energetica-o-que-e-qual-a-importancia-principais-beneficios-e-mais>>. Acesso em: Jul/2024.
- ⁴ Marín Arcos, J. M. & Santos, D. M. F. . **The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production**. *Gases*, 3(1), 25–46. 2023
- ⁵ EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Matriz energética e elétrica. Rio de Janeiro, [2024]. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 28 nov. 2025.
- ⁶ INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION . **Hydrogen fuel quality — Product specification (ISO 14687:2025)**. 2. ed. Genève: International Organization for Standardization, fev. 2025. 27 p.
- ⁷ VARGAS, REINALDO A. et al. **Hidrogênio: o vetor energético do futuro?**. In: CONGRESSO DE ADMINISTRAÇÃO DA FACULDADE ALFACASTELO, 1. ed., 16-18 de maio, 2006, Alphaville, SP. Anais. Disponível em: <https://www.oasisbr.ibict.br/vufind/Record/IPEN_e2b44a7c8183286bb187f58cbb1bf244> Acesso em: 17 Jul 2024
- ⁸ GRIMES, Craig A. VARGHESE, Oomman K. RANJAN, Sudhir. PHOTOELECTROLYSIS. In: GRIMES, Craig A. VARGHESE, Oomman K. RANJAN, Sudhir. **Light, Water, Hydrogen**. Boston. Springer. 2008. p115-190. DOI: https://doi.org/10.1007/978-0-387-68238-9_3. Acesso em: Jul/2024.
- ⁹ TORRES, Carolina F. **Síntese, modificação, caracterização, e mecanismos de formação de semicondutores fotoativos a base de bismuto**. 2019. Tese, Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade de São Paulo - SP. São Paulo. 2019. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-02082019-080152/publico/TeseCorrigidaCarolinaFerreiraTorres.pdf>>. Acesso em: Jul/2024

- ¹⁰ SEIXAS, L. et al. **Vertical twinning of the Dirac cone at the interface between topological insulators and semiconductors**. Received 13 Oct 2014 | Accepted 26 May 2015 | Published 3 Jul 2015. DOI: 10.1038/ncomms8630. Acesso em: Jul/2024.
- ¹¹ WANG, Ri; SUN, Fei. **The Spy that links: Creation of nonlinear protein architectures and materials using SpyTag/SpyCatcher chemistry**. In: *methods in enzymology*, v. 647, p. 283–301, 2021. DOI: 10.1016/bs.mie.2020.09.011
- ¹² YAP, Jiazhen; MCLELLAN, Benjamin. **A Historical Analysis of Hydrogen Economy Research, Development, and Expectations, 1972 to 2020**. *Environments*, Basel, v. 10, n. 1, p. 11, 6 jan. 2023. DOI: 10.3390/environments10010011. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3298/10/1/11>. Acesso em: 14 jun. 2025.
- ¹³ APPLEBY, A. J.; BOCKRIS, J. O'M. **The hydrogen economy: its history**. *International Journal of Hydrogen Energy*, [S. l.], v. 37, n. 9, p. 6639–6645, maio 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.046. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991202664X>. Acesso em: 14 jun. 2025.
- ¹⁴ RUBIO, Francisco. ALBERT, L. Carlos. BESA, Antônio José. **Optimal allocation of energy sources in hydrogen production for sustainable deployment of electric vehicles**. *Technological Forecasting and Social Change*. 188. 122290. Jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2022.122290> Acesso: 31 jul. 2025.
- ¹⁵ EL Ouardi, M. et al. **Review of photoelectrochemical water splitting: From quantitative approaches to effect of sacrificial agents, oxygen vacancies, thermal and magnetic field on (photo)electrolysis**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 51, p. 1044–1067, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.6773> . Acesso em: 20 jun. 2025.
- ¹⁶ MEKONNIN, Abdisa Sisay. et al. **Hydrogen Storage Technology, and Its Challenges: A Review**. *Catalysts*, [S.l.], v. 15, n. 3, p. 260, 2025. DOI: 10.3390/catal15030260
- ¹⁷ CAMPOS, Mariana, LEÃO, Clarissa. AMORIM, Livia. **O hidrogênio como fonte de energia: uma visão regulatória**. *Ensaio Energético*. 09 março de 2021. Disponível em: <https://www.gesel.ie.ufrj.br/app/webroot/files/publications/08_campos_09.03.2021.pdf>. Acesso em: 24 ago 2025.
- ¹⁸ KELMAM, Rafael. et al. **Can Brazil Become a Green Hydrogen Powerhouse?**. *Journal of Power and Energy Engineering*, 2020, 8, 21-32. Scientific Research Publishing. Acesso em: 20 jun. 2025.
- ¹⁹ NANDJOU, F. I.; HAUSSENER, S. **Degradation in photoelectrochemical devices: review with an illustrative case study**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bristol, v. 50, n. 12, p. 124002, 2017. DOI: 10.1088/1361-6463/aa5b11. Acesso em: 20 jun. 2025.
- ²⁰ KITTEL, Charles. **Introdução à física do estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976.
- ²¹ CORREIA, E. de S.; DANTAS, J. de M.; ANDRADE, J. E. **Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um**

- olhar da teoria de bandas de energia.** *Scientia Plena*, v. 13, n. 1, 13 jan. 2017. DOI: 10.14808/sci.plena.2017.012716.
- ²² Doping (Additives). Sciencedirect. 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/doping-additives#:~:text=Zhang%20%2C%20Kazunori%20Hoshino-,Doping,assim%20a%20condutividade%20do%20materi al.>> Acesso em: 31 jul. 2025.
- ²³ WENDLING, Marcelo. **Semicondutores.** Universidade Estadual Paulista - Unesp. [s.l]. 2011. Disponível em: <<https://www.feg.unesp.br/Home/PaginasPessoais/ProfMarceloWendling/1---semicondutores.pdf>>. Acesso em: Jul/2024.
- ²⁴ NUNES, Paulo Henrique Horta et al. **Síntese hidrotérmica de óxidos semicondutores nanoestruturados: um mini-review.** *Open Science Research XII*. Uberlândia: Editora Científica Digital, 2023. p. 1076–1087. DOI: 10.37885/230713909.
- ²⁵ LU, Bojing. et al. **Amorphous oxide semiconductors: From fundamental properties to practical applications.** *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. V. 27. p. 1-30. Ago de 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2023.101092>. Acesso em: 30 ago. 2025.
- ²⁶ SILVA, Mariana R.F. et al. **Nanostructured transparent solutions for UV-shielding: recent developments and future challenges.** *Materials Today Physics*, v. 35, p. 101131, Mai 2023. DOI: 10.1016/j.mtphys.2023.101131. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542529323001670>. Acesso em: 11 jul. 2025.
- ²⁷ CHRONEOS, A. RUSHTON, M.J.D., GRIMES, R.W. **Fundamental Point Defect Properties in Ceramics.** *Comprehensive Nuclear Materials*. Vol. 1. p.47-64. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00002-1>. Acesso em: 31 jul. 2025.
- ²⁸ GUERRA, Wendell. ALVES, Fabrício.B. SILVA, Keila. C.C. **Elemento químico Bismuto.** *Química Nova na Escola*. São Paulo. Vol. 33, N° 3, p.193-194, Ago 2011. Disponível em: <https://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_3/193-EQ0810.pdf>. Acesso em: 02 set. 2025.
- ²⁹ UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Bismuto – Bi. [s.l.]: UFRGS, [s.d.]. 5 p. Compilado de informações. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/minmicro/>>. Acesso em: 2 set. 2025.
- ³⁰ FOWLER, Bruce A. SEXTON, Mary J. Bismuth. In: FOWLER, Bruce A. SEXTON, Mary J. **Handbook on the Toxicology of Metals.** 3ª Ed. 2007. p.433-43. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-369413-3.X5052-6>. Acesso em: 2 set. 2025.
- ³¹ MAT, Mahmut. **Cristais de bismuto: o metal arco-íris – onde a arte encontra a ciência.** *GeologyScience.com*, 24 abr. 2025. Disponível em: <<https://pt.geologyscience.com/blog-de-pedras-preciosas/Cristais-de-bismuto--o-metal-arco-%C3%ADris-onde-a-arte-encontra-a-ci%C3%Aancia/>>. Acesso em: 2 set. 2025.
- ³² OLIVEIRA, Maxwell F. **Metodologia Científica: um manual para a realização de pesquisas em administração.** Catalão: UFG, 2011. 72 p. Disponível em:

<https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/567/o/Manual_de_metodologia_cientifica_-_Prof_Maxwell.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2025.

- ³³ DE ANDRADE, Maria M. **Introdução a metodologia do trabalho científico**. 10^a Edição. São Paulo. Editora Atlas S.A. 2010. Disponível em: <<https://dokumen.pub/qdownload/introducao-a-metodologia-do-trabalho-cientifico-elaboraao-de-trabalhos-na-graduacao-9788522458561-9788522478392.html>> . Acesso em: 29 jul. 2025.
- ³⁴ OLIVEIRA, Felipe. B.C. **Mortimer J. Adler e o método da leitura analítica**. kinesis. v12n33.p65-83, Dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.36311/1984-8900.2020.v12n33.p65-83>. Acesso em: 29 jul. 2025
- ³⁵ MAJUMDER, S. *et al.* Deposition of zinc cobaltite nanoparticles onto bismuth vanadate for enhanced photoelectrochemical water splitting. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 599, p. 453-466, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.116>. Acesso em: 1 Ago. 2025.
- ³⁶ VINOTH, S.; ONG, W.-J.; PANDIKUMAR, A. **Sulfur-doped graphitic carbon nitride incorporated bismuth oxychloride/Cobalt based type-II heterojunction as a highly stable material for photoelectrochemical water splitting**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 591, p. 85–95, 2021. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.01.104
- ³⁷ SHARMA, S.; KUMAR, D.; KHARE, N. **Three-dimensional hierarchical PANI/Bi₂S₃ nanoflowers heterojunction for enhanced photoelectrochemical water splitting**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 865, p. 158779, 2021. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158779.
- ³⁸ SUBRAMANYAM, P.; MEENA, B.; SURYAKALA, D.; SUBRAHMANYAM, C. **TiO₂ photoanodes sensitized with Bi₂Se₃ nanoflowers for visible–near-infrared photoelectrochemical water splitting**. *ACS Applied Nano Materials*, v. 4, n. 1, p. 739–745, 2021. DOI: 10.1021/acsnm.0c03041
- ³⁹ VINOTH, S.; PANDIKUMAR, A. **Ni integrated S-gC₃N₄/BiOBr based Type-II heterojunction as a durable catalyst for photoelectrochemical water splitting**. *Renewable Energy*, v. 173, p. 507–519, 2021. DOI: 10.1016/j.renene.2021.03.121
- ⁴⁰ XU, H. et al. **Amorphous iron (III)-borate decorated electrochemically treated-BiVO₄ photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting**. *Chemical Engineering Journal*, v. 411, p. 128480, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128480
- ⁴¹ ZHANG, Xiaomeng et al. **Engineering Single-Atomic Ni-N4-O Sites on Semiconductor Photoanodes for High-Performance Photoelectrochemical Water Splitting**. *Journal of the American Chemical Society*, v.1 43, p. 20657-20669, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.1c07391>
- ⁴² CAI, Mengke. et al. **Decoration of BiVO₄ Photoanodes with Near-Infrared Quantum Dots for Boosted Photoelectrochemical Water Oxidation**. *ACS Applied Materials & Interfaces*, [S. l.], v. 13, n. 42, p. 50046-50056, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c15973>

- ⁴³ WANG, Liuliu; et al. **Defective Metal-Organic Framework Assisted with Nitrogen Doping Enhances the Photoelectrochemical Performance of BiVO₄**. ACS Applied Energy Materials, [S. l.], v. 4, n. 12, p. 13199-13207, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02808>.
- ⁴⁴ JAYARAMAN, Jayanthan P.; et al. **BiVO₄/Cs₂PtI₆ Vacancy-Ordered Halide Perovskite Heterojunction for Panchromatic Light Harvesting and Enhanced Charge Separation in Photoelectrochemical Water Oxidation**. ACS Applied Materials & Interfaces, [S. l.], v. 13, n. 14, p. 16267-16278, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02808>.
- ⁴⁵ GUTIERRES, L. I. et al. **Photocurrent improvement from magnetron DC sputtered and thermally treated ruthenium-based catalyst decoration onto BiVO₄ photoanodes**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, [S. l.], v. 494-495, p. 10-15, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.03.002>.
- ⁴⁶ NASIR, Sharifah Nurain Syed. et al. **Direct extrapolation techniques on the energy band diagram of BiVO₄ thin films**. Physica B: Physics of Condensed Matter, [S. l.], v. 604, p. 412719, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412719>.
- ⁴⁷ VARUNKUMAR, K.; SELLAPPAN, Raja. **Role of carbon protective layer on the photoelectrochemical performance of drop-casted CuBi₂O₄ photocathodes for water splitting**. Diamond & Related Materials, [S. l.], v. 130, p. 109547, 2022.
- ⁴⁸ KALANUR, Shankara S.; SEO, Hyungtak. **Work function tuned, surface Cs intercalated BiVO₄ for enhanced photoelectrochemical water splitting reactions**. Journal of Energy Chemistry, [S. l.], v. 68, p. 612-623, 2022.
- ⁴⁹ DRIENCOURT, Luc et al. **High Refractive Index Dielectric Nanoparticles for Optically-Enhanced Activity of Water-Splitting Photoanodes**. ChemPhotoChem, [S. l.], v. 5, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/cptc.202100248>.
- ⁵⁰ RATNAYAKE, Samantha Prabath et al. **Nanostructured Electrodes Based on Two-Dimensional SnO₂ for Photoelectrochemical Water Splitting**. ACS Applied Energy Materials, [S. l.], v. 5, p. 10359–10365, 2022.
- ⁵¹ FENG, Chuanzhen et al. **Bilateral gradient defect engineering integrated atomic in-layer homojunctions for efficient photoelectrochemical water splitting**. Applied Surface Science, [S. l.], v. 605, p. 154810, 2022.
- ⁵² BERA, Susmita *et al.* **Band Edge Engineering of BiOX/CuFe₂O₄ Heterostructures for Efficient Water Splitting**. ACS Applied Energy Materials, [S. l.], v. 5, p. 3821–3833, 2022.
- ⁵³ SADHASIVAM, S. et al. **Bi₂S₃ entrenched BiVO₄/WO₃ multidimensional triadic photoanode for enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution applications**. International Journal of Hydrogen Energy, [S. l.], v. 47, p. 14528-14541, 2022.
- ⁵⁴ CHEN, Chao et al. **A homogeneous copper bismuth sulfide photocathode prepared by spray pyrolysis deposition for efficient photoelectrochemical hydrogen generation**.

- Materials Letters, [S. l.], v. 325, p. 132801, 2022.
- ⁵⁵ WANG, Wei et al. **Rapid Microwave Irradiation Synthesis and Photoelectrochemical Performance of Cu_3BiS_3 Nanoparticles**. *Electronic Materials Letters*, [S. l.], v. 18, p. 578–582, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13391-022-00369-1>.
- ⁵⁶ ZHANG, Ziyang; ZHU, Bin; GUAN, Xiangjiu. **Operational Spectroelectrochemical Investigation on the Interfacial Charge Dynamics of Copper Bismuth Oxide Based Photocathode**. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, [S. l.], v. 13, p. 2356–2364, 2022.
- ⁵⁷ SEENIVASAN, Selvaraj; MOON, Hee; KIM, Do-Heyoung. **Multilayer strategy for photoelectrochemical hydrogen generation: new electrode architecture that alleviates multiple bottlenecks**. *Nano-Micro Letters*, [S. l.], v. 14, art. 78, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00822-8>.
- ⁵⁸ SHADDAD, Maged N. et al. **Improved solar water splitting performance of BiVO_4 photoanode by the synergistic effect of Zr-Mo co-doping and FeOOH Co-catalyst layer**. *Materials Letters*, [S. l.], v. 325, art. 132799, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132799>.
- ⁵⁹ GOMES, Luiz E. et al. **Increasing the photocatalytic activity of BiVO_4 by naked $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanoparticle cocatalysts**. *Photochem*, [S. l.], v. 2, n. 4, p. 866-879, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/photochem2040055>.
- ⁶⁰ QU, Li et al. **Point-defect engineering of nanoporous CuBi_2O_4 photocathode via rapid thermal processing for enhanced photoelectrochemical activity**. *Journal of Energy Chemistry*, [S. l.], v. 71, p. 201-209, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.03.013>.
- ⁶¹ WANG, Lin et al. **BiVO_4 photoanode modification by synergic dual-conjugated organic materials**. *Journal of Alloys and Compounds*, [S. l.], v. 918, art. 165605, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165605>.
- ⁶² SHI, Jia; ZHANG, Wenyu; GU, Qiang. **Ab initio calculation of surface-controlled photocatalysis in multiple-phase BiVO_4** . *The Journal of Physical Chemistry C*, [S. l.], v. 126, n. 23, p. 9541-9550, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01936>.
- ⁶³ SHARMA, Vidhika et al. **Novel bismuth sulfide-indium (hydroxy) sulfide [$\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-In}(\text{OH})_x\text{Sy}$] nanoarchitecture for efficient photoelectrochemical water splitting**. *Journal of Power Sources*, [S. l.], v. 571, art. 233084, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233084>.
- ⁶⁴ HU, Chunlian et al. **Coupling Ni_3POM with FeOOH on BiVO_4 photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, [S. l.], v. 11, n. 20, p. 7367-7377, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00114>.
- ⁶⁵ ZARGAZI, Mahboobeh; ENTEZARI, Mohammad H. **Surface engineering of Bi_2MoO_6 as an efficient photoanode in tandem water splitting system by pulsed sonoelectrodeposition**. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, [S. l.], v.

- 441, art. 114692, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114692>.
- ⁶⁶ WEN, Peng et al. **Anchored Ni nanocrystals boosting BiVO₄ photoanode for highly efficient water oxidation via in-situ generation of Ni@NiOOH co-catalyst.** Chemical Engineering Journal, [S. l.], v. 454, art. 139983, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139983>.
- ⁶⁷ TIAN, Kaige et al. **Anchored lithium-rich manganese nanoparticles boosting Nd-BiVO₄ photoanode for efficient solar-driven water splitting.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, [S. l.], v. 662, art. 130976, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.130976>.
- ⁶⁸ YANG, Yan et al. **NiFe-bimetal-organic framework grafting oxygen-vacancy-rich BiVO₄ photoanode for highly efficient solar-driven water splitting.** Journal of Colloid and Interface Science, [S. l.], v. 629, p. 487-495, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.182>.
- ⁶⁹ ALHARTHI, Abdulrahman I. et al. **Cooperative catalytic behavior of Bi₂S₃ and ZrO₂ nanoparticles on Bi₂O₃ photoanodes for promoted stability and solar driven photoelectrochemical hydrogen production.** Journal of Alloys and Compounds, [S. l.], v. 967, art. 171733, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171733>.
- ⁷⁰ NOMELLINI, Chiara et al. **Improved photoelectrochemical performance of WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanodes via WO₃ nanostructuring.** ACS Applied Materials & Interfaces, [S. l.], v. 15, p. 52436-52447, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c10869>.
- ⁷¹ WU, Xiaofeng et al. **Influence of Mo doping on interfacial charge carrier dynamics in photoelectrochemical water oxidation on BiVO₄.** Sustainable Energy & Fuels, [S. l.], v. 7, p. 2923-2933, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1039/d3se00061c>.
- ⁷² SUN, Jie et al. **Selective site doping impact on the phase transition in bismuth vanadate.** Materials Letters, [S. l.], v. 330, art. 133358, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133358>.
- ⁷³ SADHASIVAM, S. et al. **Highly efficient In₂S₃ nanosphere decorated WO₃/Bi₂WO₆ dual heterostructure nanoflake arrays for enhanced low bias watersplitting under visible light irradiation.** Surfaces and Interfaces, [S. l.], v. 39, art. 102892, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102892>.
- ⁷⁴ ARUNACHALAM, Maheswari et al. **Durable bias-free solar Water-Splitting cell composed of n⁺p-Si/Nb₂O₅/NiPt photocathode and W:BiVO₄/NiCo(O-OH)₂ photoanode.** Chemical Engineering Journal, [S. l.], v. 474, art. 145262, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145262>.
- ⁷⁵ JIANG, Haoyang; XIAO, Yongcheng; ZHONG, Miao. **Scalable synthesis of BiVO₄ thin films via anodic plating and thermal calcination.** Discover Nano, [S. l.], v. 18, art. 6, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-023-03774-z>.
- ⁷⁶ WANG, Jiachen et al. **Ni doped amorphous FeOOH layer as ultrafast hole transfer**

- channel for enhanced PEC performance of BiVO₄.** Journal of Colloid and Interface Science, [S. l.], v. 644, p. 509-518, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.162>.
- ⁷⁷ ELSENBERG, A. et al. **Tuning Aerosol Deposition of BiVO₄ Films for Effective Sunlight Harvesting.** J Therm Spray Tech, v. 32, p. 352-362, 2023. DOI: 10.1007/s11666-023-01550-0.
- ⁷⁸ GUAN, Z. et al. **Pivotal synergistic role of surface trapping states regulation of bismuth vanadate photoanodes and hydrazine oxidation in water splitting.** Separation and Purification Technology, v. 330, e125185, 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125185.
- ⁷⁹ WANG, Y. et al. **Modulating built-in electric field via Bi-VO₄-Fe interfacial bridges to enhance charge separation for efficient photoelectrochemical water splitting.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 672, p. 12-20, 2024. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.05.218.
- ⁸⁰ RANA, M. M. et al. **Tunable Absorption and Emission in Mixed Halide Bismuth Oxyhalides for Photoelectrochemical Water Splitting.** ACS Applied Nano Materials, v. 7, n. 7, p. 6005-6019, 2024. DOI: 10.1021/acsanm.3c05925
- ⁸¹ BADURI, S. et al. **Modifications of bismuth molybdates through selective additions of Zn²⁺: an efficient photocatalyst for solar-driven water splitting applications.** Journal of Solid State Electrochemistry, v. 28, p. 3841-3855, 2024. DOI: 10.1007/s10008-024-05986-4.
- ⁸² MENG, Y.; WU, Y.; LIU, Z. **Creating electron traps in BiOBr nanosheet arrays by bulk-phase F doping to restrain carrier recombination for efficient photoelectrochemical water splitting system.** Applied Surface Science, v. 677, e161062, 2024. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.161062.
- ⁸³ LIN, J. et al. **Cobalt-doped carbon nanodots as an interfacial modifier for efficient solar-driven water splitting.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 343, e123544, 2024. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123544.
- ⁸⁴ SADHASIVAM, S. et al. **Design of type II quaternary double-decker heterostructure Cu-WO₃-BiVO₄-Bi₂S₃-NiOOH photoanode for stable and efficient photoelectrochemical water splitting.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 165, e105786, 2024. DOI: 10.1016/j.jtice.2024.105786
- ⁸⁵ GHOSH, S. et al. **Selective additions of dopants, Co-catalyst and surfactant on the hydrothermally synthesized BiVO₄ semiconductors for outstanding photoelectrochemical water oxidation behavior.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 192, e112112, 2024. DOI: 10.1016/j.jpcs.2024.112112
- ⁸⁶ TAN, K. H. et al. **Field-effect modulated water-splitting by photoinduced charge carriers on BiFeO₃ film.** Journal of the American Ceramic Society, v. 108, e20182, 2025. DOI: 10.1111/jace.20182
- ⁸⁷ ZHANG, C. et al. **Microwave-Assisted Synthesis of Bismuth Chromate Crystals for Photogenerated Charge Separation.** Acta Physico-Chimica Sinica, v. 40, n. 1, e2303034, 2024. DOI: 10.3866/PKU.WHXB202303034.

- ⁸⁸ WU, X. et al. **Promoting effect of interfacial hole accumulation on photoelectrochemical water oxidation in BiVO₄ and Mo-doped BiVO₄.** *Advanced Powder Materials*, v. 3, e100234, 2024. DOI: 10.1016/j.apmate.2024.100234
- ⁸⁹ SHANG, J. et al. **Sensitize BiVO₄ with rhodamine B using BiOCl as a bridge to yield more photoelectrons for photoelectrochemical application.** *Applied Physics A*, v. 130, n. 311, 2024. DOI: 10.1007/s00339-024-07471-1.
- ⁹⁰ ROCABRUNO-VALDÉS, C. I. et al. **Exploring the electronic structure of BiVO₄ thin films using energy-resolved electrochemical impedance spectroscopy.** *Materials Letters*, v. 357, e135741, 2024. DOI: 10.1016/j.matlet.2023.135741.
- ⁹¹ WANG, Z. et al. **Surface modification by ligand growth strategy for dense copper bismuth film as photocathode to enhance hydrogen production activity.** *Frontiers in Energy*, v. 18, n. 1, p. 89-100, 2024. DOI: 10.1007/s11708-023-0893-5.
- ⁹² FERREIRA, C. G. et al. **Bias-Free Solar-to-Hydrogen Conversion in a BiVO₄/PM6:Y6 Compact Tandem with Optically Balanced Light Absorption.** *Energy & Environmental Materials*, v. 7, e12679, 2024. DOI: 10.1002/eem2.12679.
- ⁹³ LIU, D. et al. **Construction of Ru/BWO photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting via ohmic contact.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 1010, e178201, 2025. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.178201.
- ⁹⁴ KYAW, A. M. M. et al. **Fabrication and characterization of heterostructure WO₃/BiVO₄/TiO₂ photocatalyst for efficient performance of photoelectrochemical water splitting.** *Current Applied Physics*, v. 72, p. 87-92, 2025. DOI: 10.1016/j.cap.2025.02.004
- ⁹⁵ WAN, X. et al. **Controllable fabrication of Cu: BiVO₄ nanostructures via a two-step electrodeposition strategy for efficient photoelectrochemical water splitting.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 1010, e177903, 2025. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.177903
- ⁹⁶ GHOSH, S. et al. **Optimization of growth condition of n-type Bi₂O₃ semiconductors for improved photoelectrochemical applications.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 29, p. 117-128, 2025. DOI: 10.1007/s10008-024-06152-6.
- ⁹⁷ ZHANG, K. et al. **Structurally ordered FeCo@FeCoOx@NC dual-shell nanoparticles synthesized under micro-oxygen conditions: An efficient cocatalyst for BiVO₄ photoelectrochemical water oxidation.** *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, v. 363, e124779, 2025. DOI: 10.1016/j.apcatb.2024.124779.
- ⁹⁸ LEE, K. W. et al. **Oxygen network formation for efficient charge transport and durable BiVO₄ photoanodes with ultra-thin TiO₂ layer in solar water splitting.** *Applied Surface Science Advances*, v. 27, e100737, 2025. DOI: 10.1016/j.apsadv.2025.100737.
- ⁹⁹ YU, L. et al. **Layered BiVO₄ photoanodes modified by microwave hydrothermal ZnCo₂O₄ to alleviate sluggish water oxidation kinetics for water splitting.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 127, p. 793-800, 2025. DOI:

10.1016/j.ijhydene.2025.04.183.

- ¹⁰⁰ ARANDA-AGUIRRE, A. et al. **Engineered controlled on the synthesis of bismuth-molybdenum oxide semiconductors tailors photoelectrocatalytic activity.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 980, e118956, 2025. DOI: 10.1016/j.jelechem.2025.118956
- ¹⁰¹ HE, X. et al. **Conductive polymer modified β -FeOOH loaded onto BiVO₄ for enhanced photocorrosion inhibition and photoelectrochemical performance.** J Mater Sci, v. 60, p. 5351-5364, 2025. DOI: 10.1007/s10853-025-10766-0.
- ¹⁰² CONG, W. B. et al. **Preparation and Photoelectric Detection Properties of (Co3O4/G)@BiVO4 Composite Film.** Acta Photonica Sinica, v. 54, n. 6, 0616003, 2025. Disponível em: <https://www.opticsjournal.net/Articles/OJf503697d7aa6dc80/FullText>. Acesso em: 13 Set. 2025.
- ¹⁰³ KLEMIC, Kate; DAY, Jason. **Future Directions Workshop: Topological Sciences – Workshop report (for public distribution).** Arlington, VA: Basic Research Office, Office of the Under Secretary of Defense (R&E), 2020.
- ¹⁰⁴ ALMEIDA, Karine Alves de. **Nanoestruturas de BiVO₄ obtidas via método hidrotérmico de micro-ondas e avaliação da sua atividade fotocatalítica.** 2022. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.
- ¹⁰⁵ XING, Xiaowei. Et al. **Preparation of high damage threshold device based on Bi₂Se₃ film and its application in fiber lasers.** ACS Photonics, Washington, DC, v. 10, p. 2264–2271, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.2c01375>.
- ¹⁰⁶ NARAYAN, R.J. BOEHM, R.D. SUMANT, A.V. **Introduction to medical applications of diamond particles and surfaces.** In Narayan, R (Ed.): Diamond-Based Materials for Biomedical Applications. 1. ed. Editora Woodhead. 2013. p. 3-24. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857093516.1.3>. Acesso em: 24 out. 2025.
- ¹⁰⁷ KUMAR, Mohit *et al.* **Tendências recentes na fotólise da água: o papel dos cocatalisadores.** NPG Asia Materials, [S. l.], v. 14, art. 88, mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41427-022-00436-x>. Acesso em: 10 dez. 2025.
- ¹⁰⁸ EFFICIENCY and stability best practices proposed for solar water splitting to make hydrogen. Golden, CO: NREL, 2022. Disponível em: <https://www.nrel.gov/news/detail/press/2022/efficiency-and-stability-best-practices-proposed-for-solar-water-splitting-to-make-hydrogen>. Acesso em: 8 nov. 2025
- ¹⁰⁹ LIBÓRIO, Maxwell Santana *et al.* A Review of Cu₃BiS₃ Thin Films: A Sustainable and Cost-Effective Photovoltaic Material. **Crystals**, Basel, v. 14, n. 6, art. 524, maio 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/cryst14060524>. Acesso em: 10 dez. 2025.
- ¹¹⁰ AGBEWORVI, George et al. **Stereochemical expression of Bi 6s² lone pairs mediates fluoride-ion (De)insertion in tunnel-structured Bi₂PdO₄ and Bi_{1.6}Pb_{0.4}PtO₄.** Chemical Science, Cambridge, [v. 16], n. 12, [p. 4930-4939], 2025. Disponível em:

<https://doi.org/10.1039/D4SC08111K>. Acesso em: 11 dez. 2025

- ¹¹¹ BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Plano Nacional de Hidrogênio 2022-2025**. Brasília, DF: MME, 2022. Disponível em: <https://www.instagram.com/oficialoplano/>. Acesso em: 1 nov. 2025.
- ¹¹² BRASIL. Ministério da Educação. **Base Nacional Comum Curricular**. Brasília, DF: MEC, 2018.
- ¹¹³ CEARÁ. Secretaria da Educação. **Documento Curricular Referencial do Ceará: Ensino Médio**. Fortaleza: SEDUC, 2021.
- ¹¹⁴ FREIRE, Paulo. **Pedagogia do oprimido**. 32. ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, [2002?]. Disponível em: http://www.lettras.ufmg.br/espanhol/pdf/pedagogia_do_oprimido.pdf. Acesso em: 1 nov. 2025.