

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Caroline Helena Claudino

Desenvolvimento de fotoeletrocatalisadores baseados em nanoestruturas híbridas de $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, nitreto de carbono grafítico e cubanos de cobalto

Santo André
2023

Caroline Helena Claudino

Desenvolvimento de fotoeletrocatalisadores baseados em nanoestruturas híbridas de $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, nitreto de carbono grafítico e cubanos de cobalto

Monografia de Trabalho de
Conclusão de Curso, apresentado ao
Bacharelado em Química da UFABC
para obtenção do título de Bacharel
em Química
Orientador: Prof^a. Dra. Juliana dos
Santos de Souza

ASSINATURA
DISCENTE

Caroline Helena Claudino

ASSINATURA
ORIENTADOR

Juliana Santos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha família, especialmente aos meus pais, minha irmã e meu cunhado que sempre me incentivaram durante todos os meus estudos, antes mesmo de chegar na faculdade, sem eles a caminhada teria sido muito mais difícil.

Agradeço também aos órgãos de fomento à pesquisa Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela minha bolsa de pesquisa, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que auxiliaram na execução deste trabalho de forma direta ou indireta. Também aos laboratórios da CEM (Centrais Experimentais Multiusuário) da UFABC e LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia) que auxiliaram em diversos resultados do meu projeto.

De forma especial gostaria de agradecer à minha orientadora Juliana dos Santos de Souza, que me acompanhou durante a pesquisa desde 2018 e me guiou nos primeiros passos quando eu nem sabia o que fazer na faculdade. Sua dedicação sempre me inspirou muito, além dos ensinamentos e orientações que fizeram muita diferença durante minha vida acadêmica e tenho certeza que ainda aprenderei muito.

Agradeço a UFABC por todos esses anos de graduação que me levou a professores que me ensinaram tanto, além de me proporcionar o laboratório L202 onde desenvolvi minha pesquisa. Agradeço imensamente ao meu grupo de pesquisa que me ajudou em muitos experimentos e resultados, além das conversas e risadas.

Agradeço por todos os amigos que fiz durante a graduação, em especial a Giu, Zé, David e Bia, que deixaram minha graduação muito mais leve, compartilharam nossas dificuldades e estudaram muito junto comigo, além de fazerem uma diferença enorme quando eu queria desistir de tudo. Agradeço aos meus amigos fora da faculdade e da igreja que sempre me fizeram sorrir e esquecer de todos os problemas quando eu mais precisava. Em especial ao meu melhor amigo, que aguentou e apoiou durante todas as minhas crises e dúvidas, você sabe o foi importante na minha vida e nesse trabalho.

Por fim, não é uma pessoa, mas queria agradecer aos meus livros com histórias que conseguiam me levar para mundos que eu podia descansar e deixar minha mente mais leve.

RESUMO

Vanadato de bismuto (BiVO_4) é considerado um dos materiais mais promissores para o desenvolvimento de fotoeletrocatalisadores sensíveis à luz visível. Contudo, este material exibe elevada taxa de recombinação e relativamente baixa estabilidade, o que limita sua aplicabilidade. Dopagem com tungstênio e formação de heterojunções com óxido de tungstênio (WO_3), constituem estratégias promissoras para aumentar a atividade fotocatalítica do BiVO_4 . Ainda assim, estes sistemas apresentam limitações e não alcançam todo seu potencial. A incorporação do polímero semiconductor orgânico nitreto de carbono grafítico (C_3N_4) ao BiVO_4 também é uma estratégia bem sucedida para aumentar a atividade do material, mas pode inibir sua capacidade de gerar espécies radiculares através de reações de oxidação. Este problema pode ser superado com uso de co-catalisadores formados por complexos de coordenação. Neste contexto, no presente projeto propomos a síntese hidrotérmica *one-pot* assistida por micro-ondas de um sistema formado por estruturas de $(\text{W})\text{BiVO}_4$ e WO_3 . Num segundo passo, a heterojunção é incorporada com C_3N_4 , através do método de polimerização direta. Finalmente, cubanos de cobalto foram quimicamente adsorvidos na superfície dos materiais. Os fotoeletrocatalisadores foram caracterizados e os resultados mostram que as estratégias de dopagem com tungstênio combinada a utilização de co-catalisadores aumentaram a eficiência. Por outro lado, a formação da heterojunção com C_3N_4 reduziu a eficiência, que pode estar relacionada com o método de síntese utilizado.

Palavras-chave: vanadato de bismuto; óxido de tungstênio; fotoeletrocatalise; síntese assistida por micro-ondas.

ABSTRACT

Bismuth vanadate (BiVO_4) is considered one of the most promising materials for the development of visible light sensitive photoelectrocatalyst. However, this material exhibits high recombination rate and relatively low stability, which limits its applicability. tungsten doping and heterojunction formation with tungsten oxide (WO_3) are promising strategies to increase the photocatalytic activity of BiVO_4 . Nevertheless, these systems have limitations and do not reach their full potential. The incorporation of the organic semiconductor polymer graphitic carbon nitride (C_3N_4) into BiVO_4 is also a successful strategy to increase the activity of the material, but may inhibit its ability to generate radical species through oxidation reactions. This problem can be overcome by using co-catalysts formed by coordination complexes. In this context, in the present project we propose the one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of a system formed by structures of (W) BiVO_4 and WO_3 . In a second step, the heterojunction was incorporated with C_3N_4 via the direct polymerization method. Finally, cobalt cubanes were chemically adsorbed on the surface of the materials. The photoelectrocatalyst were characterized and the results show that the tungsten doped material and the use of co-catalysts increased the efficiency. On the other hand, the formation of the heterojunction with C_3N_4 reduced the efficiency, which may be related to the synthesis method used.

Keywords: bismuth vanadate; tungsten oxide; photoelectrocatalyst; microwave assisted synthesis;

SUMÁRIO

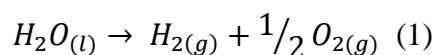
1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS.....	11
3. METODOLOGIA	12
3.1. Preparação dos catalisadores	12
3.1.1. Síntese dos semicondutores nanoestruturados	12
3.1.2. Polimerização do nitreto de carbono grafitico	13
3.1.3. Síntese dos cubanos de cobalto.....	13
3.2. Caracterização	14
3.2.1. Difração de raios-X (DRX).....	14
3.2.2. Espectroscopia Raman	14
3.2.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	14
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	14
3.2.5. Reflectância difusa na região do UV-Vis	14
3.2.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 15	
3.2.7. Potencial Zeta	15
3.2.8. Fotoeletroquímica	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	16
4.1. Difração de raios-X (DRX)	16
4.2. Espectroscopia Raman.....	18
4.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	19
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
4.5. Reflectância difusa na região do UV-Vis	23
4.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 26	
4.7. Potencial Zeta	27
4.8. Fotoeletroquímica.....	32
5. CONCLUSÃO	34
BIBLIOGRAFIA	35
APÊNDICE A	43
APÊNDICE B	44

1. INTRODUÇÃO

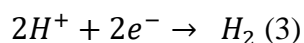
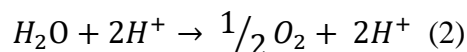
A otimização das propriedades de um material através do seu controle morfológico tem atraído muita atenção desde a descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima e colaboradores em 1991[1]. Desde então, o desenvolvimento de nanoestruturas similares com base em óxidos metálicos tem atraído interesse considerável [2]. Dentre os vários óxidos metálicos semicondutores, nanoestruturas de óxidos de titânio (TiO₂) são de grande interesse para aplicações como: fotocatalisadores, sensores, células solares e dispositivos fotovoltaicos [3]. Isso se deve às suas propriedades eletrônicas, optoeletrônicas e catalíticas, que estão intrinsecamente relacionadas à sua elevada energia de *band gap*, condutividade, mobilidade eletrônica, elevada área superficial e estabilidade química [3]. O aproveitamento da energia solar no processo fotocatalítico também é muito atraente, visto que é uma fonte de energia limpa, abundante e não gera produtos poluentes [3]. A radiação incidente do Sol na Terra é composta fundamentalmente de luz UV, visível e infravermelho, sendo que a componente visível constitui a porção majoritária [4]. A maior desvantagem da utilização do TiO₂ em processos fotocatalíticos é sua elevada energia de *band gap* (3,2 eV) tornando-o sensível somente à radiação UV [4].

Existem diversas aplicações para heterojunções de semicondutores, entre elas a fotodegradação de matéria orgânica e geração fotoeletroquímica de H₂. Para os óxidos metálicos a atividade fotocatalítica pode acontecer advindas de duas fontes principais: (i) geração de radicais hidroxila pela oxidação de íons OH utilizando os buracos fotogerados; (ii) geração de radicais superóxido pela redução do O₂ utilizando-se os elétrons promovidos à banda de condução. Os dois radicais podem reagir com poluentes orgânicos transformando-os em produtos menos agressivos [5]. Desse modo, a fotodegradação de compostos como corantes da industrial têxtil ou pesticidas despejados na água, representa uma aplicação muito interessante do ponto de vista ambiental.

Esses novos fotocatalisadores podem ainda ser empregados no desproporcionamento fotoeletrocatalítico da água, que ocorre de acordo com a Equação 1:



Neste processo os buracos oxidam a água formando O₂ (Equação 2), enquanto os elétrons fotogerados são responsáveis pela redução de íons H⁺ a H₂ (Equação 3).



Para que este processo ocorra, a energia da borda inferior da banda de condução deve ser mais negativa que o potencial de redução H^+ / H_2 (0V vs SHE) e da banda de valência deve ser mais positiva que o potencial de oxidação H_2O/O_2 (1,23 V vs SHE) [6]. Desse modo, torna-se ainda mais essencial desenvolver heterojunções que reúnam as características desejadas para desempenhar esse processo, visto que o H_2 é considerado o combustível do futuro, devido ao seu elevado conteúdo energético, e ao fato de formar produtos tóxicos ao meio ambiente [7].

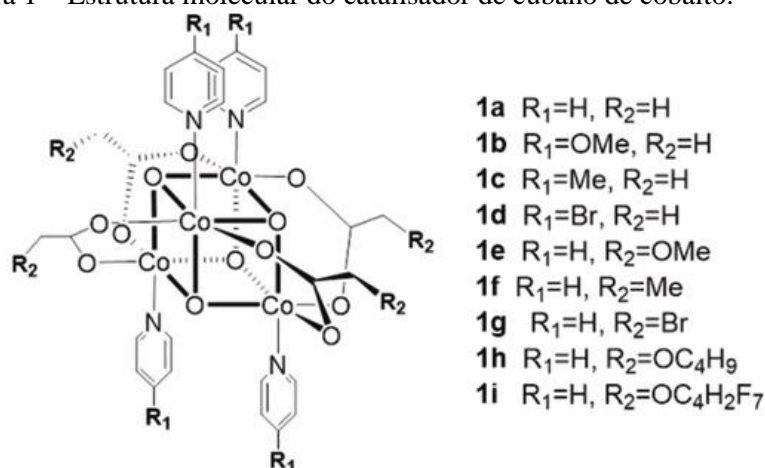
Dentre todos os sistemas investigados, nanoestruturas de vanadato de bismuto ($BiVO_4$), na fase monoclinica, constituem uma classe de materiais promissoras para esta aplicação, uma vez que o $BiVO_4$ é um catalisador relativamente novo, sensível à luz visível, possui baixa energia de *band gap* (2,4 eV), não é tóxico e apresenta alta estabilidade física e química [8-11]. Contudo, este material exibe severa recombinação de cargas fotogeradas, tem pobre capacidade de transporte de carga e uma cinética baixa de oxidação de água, restringindo sua aplicabilidade [12].

Estas adversidades têm sido superadas através de diversas estratégias, dentre as quais se destaca a dopagem com tungstênio [13-15] ou formação de um filme com um gradiente de tungstênio dopando o $BiVO_4$ [16, 17]. Com isso, um campo elétrico interno é introduzido pela dopagem, que compete de maneira favorável com o processo de recombinação, o que resulta em um considerável incremento das cargas fotogeradas [16, 17].

Outra estratégia consiste na formação de um composto híbrido envolvendo $BiVO_4$ e o polímero orgânico semicondutor nitrato de carbono gráfico (C_3N_4) [18-23]. C_3N_4 é um polímero semicondutor orgânico que tem sido investigado há mais de uma década [24, 25]. A estrutura do tipo grafite deste material é composta por anéis aromáticos triazínicos formando um polímero bidimensional que possui elevada estabilidade térmica e química [26]. A formação da heterojunção de C_3N_4 com semicondutores pode ser feita através da polimerização direta a partir da pirólise de ureia [27, 28]. Esta heterojunção dá origem a um alinhamento favorável das bandas de valência e condução das heterojunções resultantes, permitindo a injeção de elétrons diretamente a partir da BV do C_3N_4 para a BC do $BiVO_4$, ou da transferência entre as BC do polímero para o semicondutor [27, 28]. Deste modo, há um aumento da atividade fotocatalítica devido à maior quantidade de elétrons na BV do $BiVO_4$ [27, 28]. A posição das bandas de valência e condução do C_3N_4 pode ainda ser modulada através da dopagem com ácido durante o processo de polimerização [29].

Contudo, o C_3N_4 apresenta uma cinética desfavorável de oxidação de hidroxila, o que pode promover recombinação das cargas geradas, impedindo que o material híbrido atinja seu potencial catalítico completo. Uma alternativa para superar este problema consiste no uso de complexos metálicos como co-catalisadores [18, 30-32]. Neste projeto propomos o uso de uma série de complexos de cubanos de cobalto (Figura 1), cujas propriedades de transferência eletrônica serão moduladas através da utilização de diferentes ligantes piridínicos [33, 34]. Como os complexos de cubano são fáceis de derivar, ele é capaz de proporcionar uma maior otimização que contém uma série de substituintes em piridina (1b-1d) e substituintes em carboxilato (1e-1g) [33].

Figura 1 – Estrutura molecular do catalisador de cubano de cobalto.



Fonte: Wang, Y., et al [33].

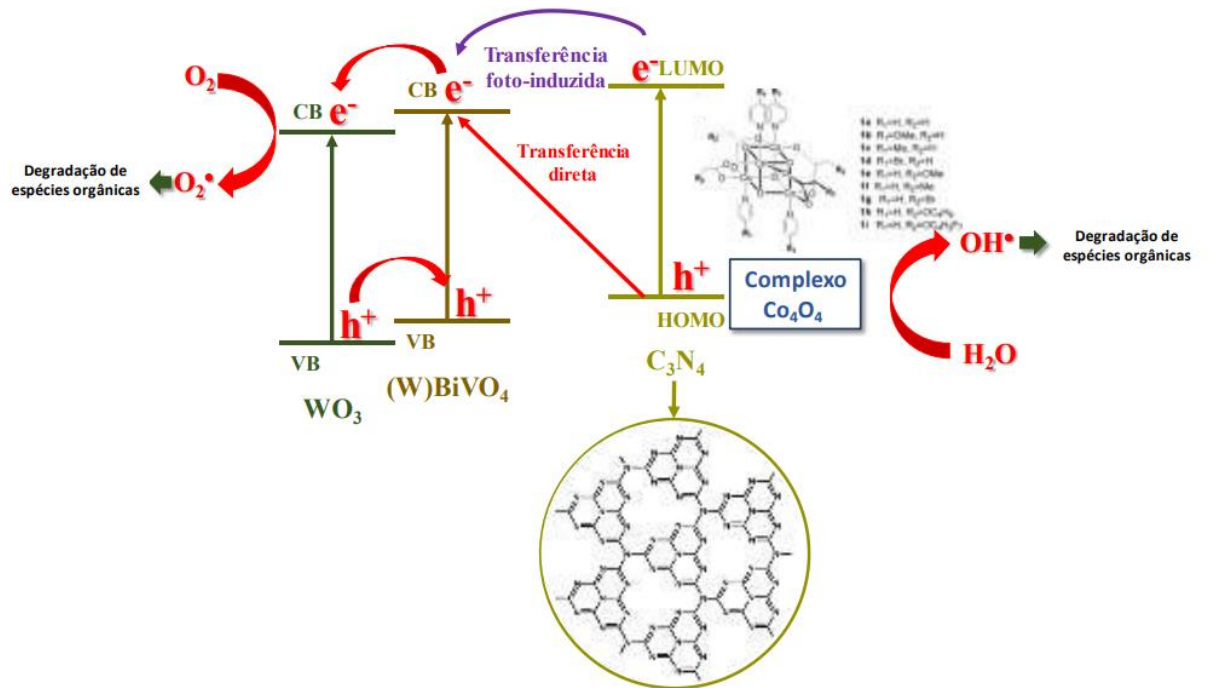
Outro material promissor é o trióxido de tungstênio (WO_3), que apresenta capacidade de absorção de radiação visível - atribuída à sua energia de *band gap* (2,7- 3,0 eV) - e excelentes propriedades de transporte de carga e estabilidade [35-37]. Contudo, é sugerido que a posição da banda de valência do WO_3 seja desfavorável para a produção de O_2 , o que limita sua eficiência catalítica [38]. Contudo, a heterojunção de WO_3 e $BiVO_4$ é um dos melhores pares de semicondutores para esta aplicação e já vem sendo intensamente investigada, contudo, as propriedades de transporte de carga associadas ao $BiVO_4$ destacadas anteriormente, limitam a eficiência deste sistema [39-44]. Sendo assim, a utilização de uma heterojunção formada entre $(W)BiVO_4$ e WO_3 é extremamente promissora e tem sido reportada para aplicação em fotocatalise utilizando luz solar simulada [14, 15, 45-48].

Para este projeto é visado a síntese *one-pot* assistida por micro-ondas para o catalisador baseado em $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, pois esta técnica permite atingir maiores taxas de aquecimento, velocidade de reação, rendimentos, seletividade do produto obtido, reprodutibilidade, possibilita ainda um excelente controle dos parâmetros reacionais e automatização [49-53]. Metodologias convencionais de aquecimento tem muitas limitações por causa do seu tempo de síntese ser lento e sua forte dependência com a condutividade térmica de cada material, de forma que a temperatura do recipiente é maior do que o dos reagentes contidos dentro do frasco reacional. No entanto, quando se verifica a irradiação por micro-ondas, ocorre um aquecimento interno eficiente, aumentando a temperatura de todo volume de maneira simultânea e uniforme [49-53]. O mecanismo de aquecimento se dá através da seletividade da interação dielétrica da radiação com as moléculas presentes no meio reacional. Dessa forma, a escolha do solvente é um parâmetro crítico em química de micro-ondas, pois solventes diferentes terão interações únicas com a radiação [49-53].

Além disso, temos como exemplo que o processo de crescimento de nanopartículas de metais e óxidos metálico em fase líquida se dá pela adsorção de diferentes espécies na superfície dos núcleos de crescimento formados nas etapas iniciais, além da agregação orientada de núcleos [54-57]. Sendo assim, as interações únicas das micro-ondas com as diferentes espécies do meio reacional afetam a capacidade de adsorção das superfícies no estado sólido, e a reatividade das espécies em solução com estas superfícies [54]. Este efeito é particularmente interessante quando se leva em consideração a formação de heterojunções, visto que permitirá a modulação das espécies químicas que formarão a interface do sistema; o que não é observado quando métodos convencionais de aquecimento são empregados.

Neste contexto, no presente projeto foi proposto a síntese de um sistema formado por estruturas de BiVO_4 (dopados ou não com tungstênio) e WO_3 por síntese *one-pot* assistida por micro-ondas, incorporadas por polimerização direta com nitreto de carbono grafítico e decoradas com cubanos de cobalto. A Figura 2 mostra a arquitetura resultante, que deve levar a um catalisador com propriedades únicas e elevada atividade fotocatalítica frente à radiação visível.

Figura 2 - Representação esquemática da arquitetura do fotocatalisador formado por estruturas de BiVO_4 (dopados ou não com tungstênio) e WO_3 , decoradas com nitreto de carbono gráfico e cubanos de cobalto.



Fonte: Adaptado a partir das referências [28, 34, 58].

2. OBJETIVOS

Produzir fotocatalisadores compostos por uma heterojunção de BiVO_4 (dopados ou não com tungstênio) e WO_3 , incorporados com nitreto de carbono gráfico e decorados com cubanos de cobalto.

Caracterizar os materiais obtidos de modo a conhecer suas propriedades morfológicas, estruturais e espectroscópicas.

Avaliar as atividades fotoeletroquímicas dos sistemas resultantes.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação dos catalisadores

3.1.1. Síntese dos semicondutores nanoestruturados

A síntese da heterojunção de $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ foi realizada de acordo com o procedimento previamente desenvolvido pela proponente no contexto do seu primeiro projeto de iniciação científica publicado na revista *Materials Research Bulletin* (Apêndice B) [58].

Inicialmente foi preparada uma solução precursora do WO_3 pela dissolução de 0,142 g de metatungstato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e 3,24 g de ácido oxálico em 9,6 g de etilenoglicol. A mistura resultante foi sonicada por 15 minutos. Em seguida, foi preparada uma solução precursora de BiVO_4 e $(\text{W})\text{BiVO}_4$. Foi preparada uma solução (Solução A) dissolvendo-se 0,79g de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 10 mL de etilenoglicol. Outra solução (Solução B) foi preparada dissolvendo-se 0,234g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) em 10 mL de etilenoglicol. As duas soluções foram agitadas separadamente por 20 minutos. Em seguida, a solução B foi adicionada gota a gota sobre a solução A, e então a mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos. Para o $(\text{W})\text{BiVO}_4$ foi adicionado 1% em massa de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. O pH aparente foi ajustado para 1,0 através da adição de solução aquosa de HNO_3 , e a mistura foi agitada por outros 15 minutos. Um material controle não-dopado foi preparado reproduzindo-se o mesmo procedimento sem adição de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

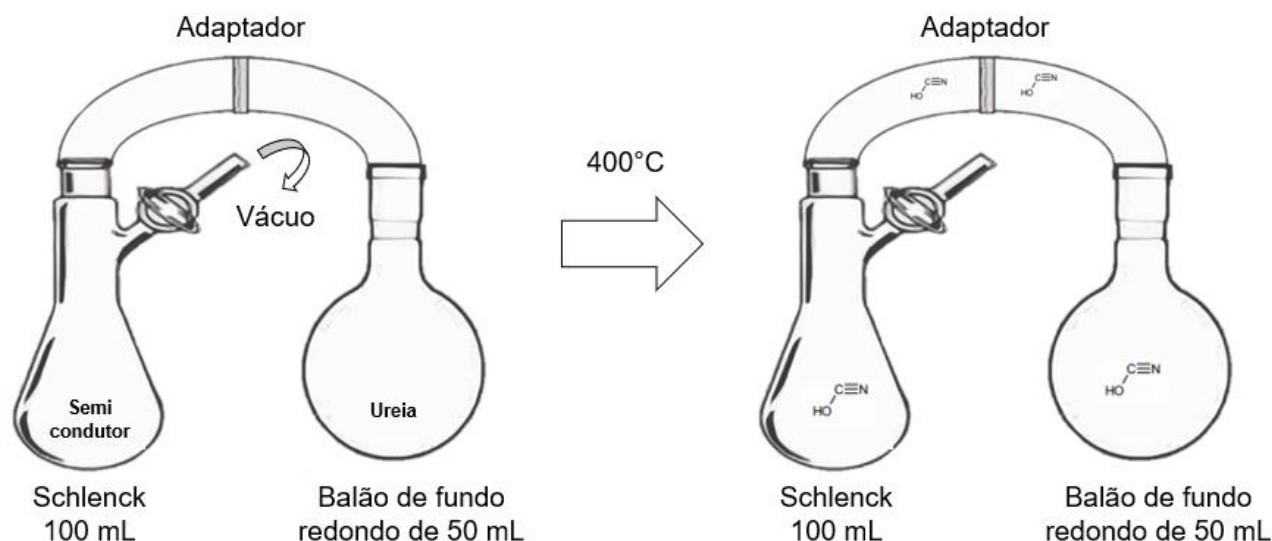
A solução precursora de WO_3 foi transferida para um *vial* de vidro que foi selado. O sistema foi posicionado dentro da cavidade de um reator de micro-ondas Discover (CEM) e mantido sob condição solvotérmica a 200°C por 12 minutos utilizando 300W de potência de irradiação. Então 0,432 mL da solução precursora de BiVO_4 ou $(\text{W})\text{BiVO}_4$ foi adicionado e o sistema foi mantido sob condições solvotérmicas assistidas por micro-ondas por outros 12 minutos a 200°C e 300 W de potência.

O catalisador foi isolado por centrifugação e lavado com água e etanol. Depois de seco, o material foi calcinado a 500°C por 1 hora.

3.1.2. Polimerização do nitreto de carbono grafítico

A dopagem do catalisador $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ com nitreto de carbono grafítico (C_3N_4) foi realizada seguindo procedimento reportado pelo grupo [59], com modificações de interesse. No processo 0,1 g de uréia foi adicionado a um balão de fundo redondo de 100 mL e foi adicionado 0,05 g do catalisador a um Schlenk de 100 mL. Os dois sistemas foram conectados através de um adaptador. A Figura 3 mostra um esquema do aparato utilizado. O sistema final foi inserido dentro de uma mufla e aquecido a 400°C por 30 minutos utilizando rampa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$. Os materiais produzidos foram nomeados como $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$.

Figura 3 - Representação esquemática do aparato utilizado para a polimerização de nitreto de carbono grafítico.



Fonte: Própria do autor.

3.1.3. Síntese dos cubanos de cobalto

Os cubanos de cobalto foram sintetizados com base em procedimento descrito na literatura [33, 34], onde diversos ligantes piridínicos diferentes foram empregados visando modular as propriedades de transferência eletrônica. Foi preparada uma solução $10\ \mu\text{M}$ de cubanos de cobalto em diclorometano. Em seguida foi misturado 100 mg do catalisador em 1 mL da solução de cubano. A mistura foi mantida sob agitação por 24 horas. O sólido foi separado por centrifugação e seco em estufa por 24 horas. Com intuito de avaliar a influência da incorporação de cub-Co sob a atividade fotocatalítica os seguintes materiais foram

preparados e nomeados como: Co-WO₃/BiVO₄, Co-WO₃/(W)BiVO₄, Co-C₃N₄-WO₃/BiVO₄ e Co-C₃N₄-WO₃/(W)BiVO₄.

3.2. Caracterização

3.2.1. Difração de raios-X (DRX)

Difratogramas de raios-X foram coletados no difratômetro D8 Focus (Bruker) com uma fonte de radiação Cu K α operando a 40 kV e 40 mA. As amostras pulverizadas foram analisadas sem tratamento prévio.

3.2.2. Espectroscopia Raman

As estruturas cristalinas dos materiais foram avaliadas por espectroscopia Raman utilizando um espectrômetro Raman triplo T64000 (Horiba Jobin-Yvon) na configuração subtrativa com detector CCD 1024×256–OPEN-3LD/R com resposta quântica de aproximadamente 40%, quase linear entre 200 – 1200 nm e refrigerado termoeletricamente. Foi utilizado um laser Verdi G5 (Coherent Inc.) operando em 532 nm (verde) com potência máxima de 5W.

3.2.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Para avaliar a composição química do catalisador espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi coletado usando um XPS K-Alpha (Thermo Fisher Scientific). O equipamento utiliza emissão de Al K α , e foi aplicado um vácuo 10^{-8} mbar, compensação de carga foi utilizado durante a medida. O espectro foi obtido utilizando 200 e 50 eV de energia, com resolução de 1,0 e 0,1 eV, respectivamente. Foi utilizada uma abertura de radiação incidente de 400 μ m.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens de MEV das amostras foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura FESEM JMS-6701F, JEOL. Os sólidos pulverizados foram fixados ao porta amostras utilizando-se uma fita condutora de carbono, e então inseridas no equipamento para aquisição de imagens de elétrons secundários.

3.2.5. Reflectância difusa na região do UV-Vis

Espectros de reflectância difusa foram coletados utilizando-se um espectrômetro Cary 50Scan (Varian) acoplado a um acessório de fibra óptica (Pike).

3.2.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros vibracionais na região do infravermelho foram coletados utilizando-se o espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier 640-IR-FT Varia, Agilent operando com micro-ATR (cristal de Ge).

3.2.7. Potencial Zeta

Valores de potencial zeta foram medidos em um analisador de potencial zeta Zetasizer NanoZS (Malvern). Para a realização dos experimentos foram preparadas suspensões dos catalisadores em água ultrapura. 10 mg de cada catalisador foram misturados a 10 mL de água e as suspensões foram sonicadas por 10 minutos. Para determinar a dependência do potencial zeta com o pH, foram preparadas suspensões com pH variando de 3 a 10, ajudadas com soluções aquosas de HNO_3 e NH_4OH . Uma alíquota de 0,8 mL de cada suspensão foi transferida para uma cubeta DTS1070 e inserida no equipamento para análise.

3.2.8. Fotoeletroquímica

Medidas de voltametria linear na presença e ausência de luz foram realizadas com as amostras. Primeiramente as amostras foram imobilizadas em substratos condutores de FTO (óxido de estanho dopado com flúor $\sim 7\Omega \text{ cm}^{-2}$, Sigma). Estes substratos foram cortados nas dimensões 2,5 cm x 1,0 cm, e lavados. O procedimento de lavagem consiste em mergulhar o FTO em acetona, água e etanol, e sonicar por 15 minutos em cada solvente (cada etapa foi repetida três vezes). Então, foram preparadas suspensões das amostras em isopropanol (1 mg de sólido para 1 mL de solvente). 3 alíquotas de 20 μL das suspensões foram gotejadas sobre o substrato, deixando-se o solvente evaporar entre cada etapa. Os filmes preparados foram secos em condições atmosféricas por 24 h antes da análise. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um sistema de três eletrodos em célula dotada de uma janela de quartzo. Os filmes em FTO foram empregados como eletrodos de trabalho, eletrodo de calomelano foi utilizado como referência e um fio de Pt como contra-eletródo. Solução aquosa de Na_2SO_4 0,01 M foi utilizada como eletrólito. O sistema foi posicionado a uma distância fixa de um simulador solar com um filtro adequado para simular a luz solar com espectro A.M. 1,5 G com intensidade de 100 mW cm^{-2} , potência medida com um medidor de potência Newport modelo 842-PE acoplado a um detector de intensidade de luz 818-P-001-12.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

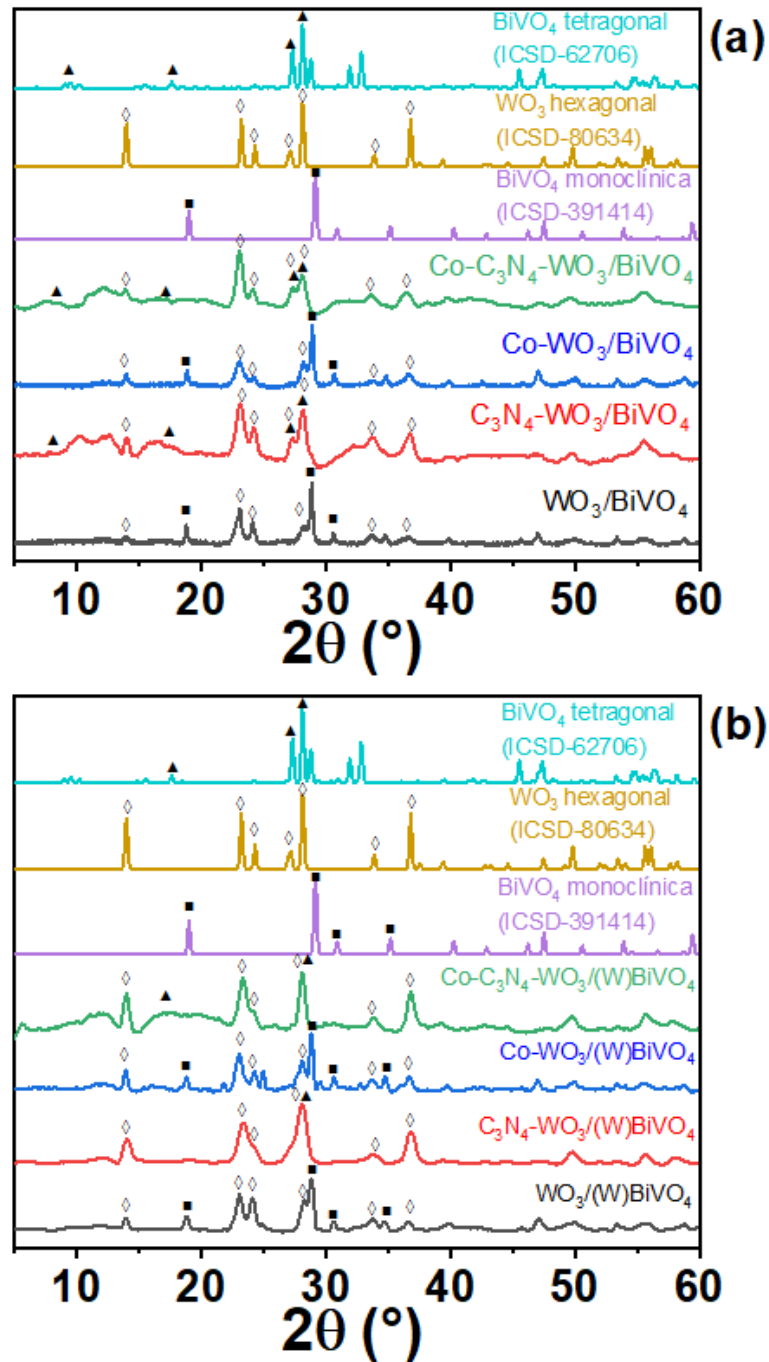
4.1. Difração de raios-X (DRX)

As estruturas cristalinas foram investigadas por difratometria de raios-X (Figura 4). Observa-se que os materiais formados por $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (Figura 4a) e $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ (Figura 4b) apresentam padrões de difração semelhantes que podem ser atribuídos ao BiVO_4 tetragonal (ICSD-62706). Ainda é possível observar nos difratogramas dos dois materiais a presença do óxido de tungstênio com estrutura hexagonal (ICSD-80634). A dopagem de tungstênio ao BiVO_4 afetou os difratogramas obtidos, de modo que houve um incremento na intensidade dos picos.

Com a incorporação de C_3N_4 , formando o $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$ (Figura 4a) e $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ (Figura 4b) observa-se que os picos associados ao WO_3 se mantêm nas mesmas posições, no entanto, ocorre uma transição de fase do BiVO_4 , que assume uma estrutura monoclinica (ICSD-391414). A presença do nitreto de carbono grafítico faz com que as amostras tenham um comportamento menos cristalino, em consequência desse fator foi observado uma deformação em seus picos, como pode ser visto na Figura 4. Além disso, os dados de DRX indicaram que houve uma mudança profunda da estrutura do BiVO_4 em função do processo de polimerização, embora esta observação não se apresente nos espectros de Raman. Acredita-se que esta mudança estrutural seja a responsável pela redução da atividade fotocatalítica do material.

Por fim, a incorporação dos cubanos de cobalto aos sistemas anteriormente descritos, não promoveu alterações estruturais, em relação aos materiais sem os complexos de cobalto. Este efeito era esperado, dado que o processo de incorporação dos cubanos de cobalto não envolve processos térmicos, que justificariam mudança de fase. Ainda, devido à baixa concentração de cubanos de cobalto nos compostos, não é possível observar picos no DRX associado ao complexo.

Figura 4 – Difratomogramas de raios-X dos catalisadores baseados em $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (a), em $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ (b) e difratogramas teóricos do BiVO_4 tetragonal e monoclínico, e WO_3 hexagonal.



Fonte: Própria do autor.

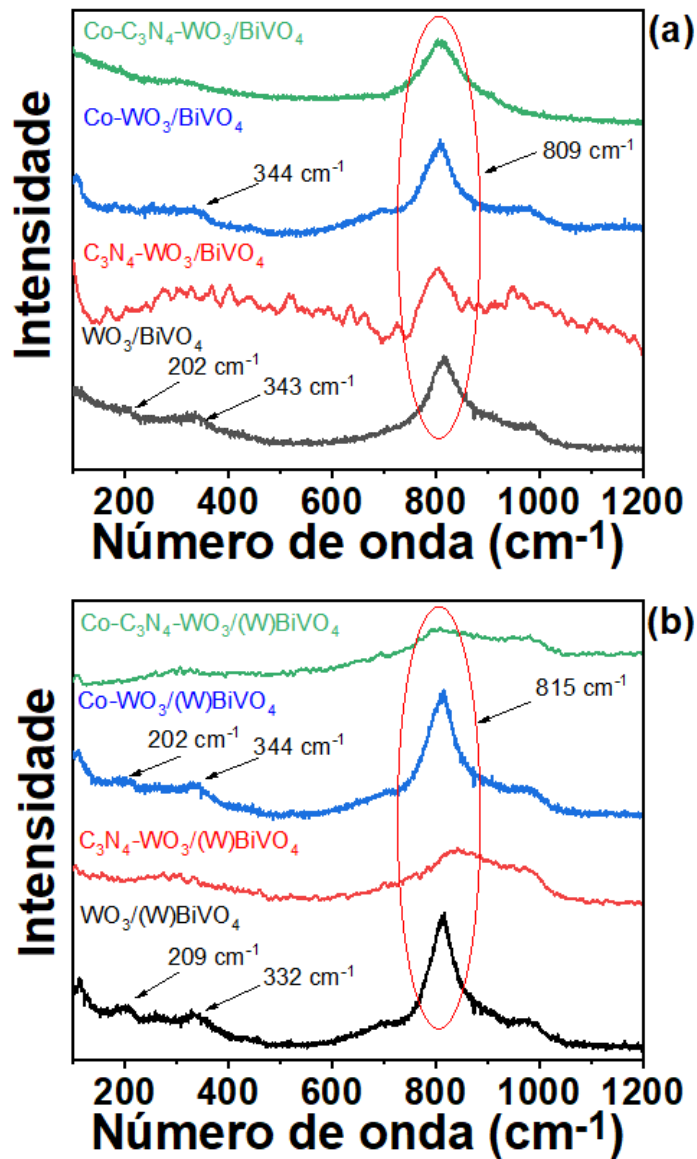
4.2. Espectroscopia Raman

Foi observado que a incorporação de nitreto de carbono grafitico faz com que os espectros de Raman coletados utilizando-se FT-Raman excitado a 1064 nm exibam forte fluorescência. Por esta razão, todos os espectros foram coletados utilizando-se excitação a 532 nm. Os espectros de Raman dos catalisadores $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$, $\text{Co-WO}_3/\text{BiVO}_4$, $\text{Co-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$, $\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ são mostrados nas Figura 5. Os espectros dos materiais $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$, $\text{Co-WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{Co-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ exibem bandas alargadas e de baixa intensidade relacionadas a deformação da ligação W-O-W entre $332\text{-}344\text{ cm}^{-1}$ [60-62]. A banda intensa observada em todos os espectros da Figura 5a e 5b entre $809\text{-}815\text{ cm}^{-1}$ é característico dos nanocristais do WO_3 na sua forma monoclinica e ortorrômbica [61-63]. Contribuindo para a intensidade e alargamento dos picos, a banda em 810 cm^{-1} é associada ao estiramento simétrico da ligação V-O, enquanto a banda em aproximadamente 330 cm^{-1} é associada as deformações simétrica e assimétrica de tetraedros de VO_4^{3-} [64, 65]. É possível ver a banda ente $202\text{-}210\text{ cm}^{-1}$, associada à rotação externa de tetraedros de VO_4 [64, 65]. Dessa forma pode-se confirmar a presença de WO_3 e BiVO_4 em todas as amostras.

Dentro da faixa do espectro estudado seria observado picos em 471 cm^{-1} , 754 cm^{-1} , 980 cm^{-1} e 1157 cm^{-1} originados dos modos de vibração CN dos heterociclos presentes no g- C_3N_4 [66]. Enquanto em 720 cm^{-1} causado pelos diferentes tipos de respiramento dos anéis dos modos da tri-s-triazina [66]. Porém esses picos não são observados nos espectros dos catalisadores com C_3N_4 , o que pode ter ocorrido é que a formação do polímero levou a uma forte fluorescência no espectro, suprimindo os picos esperados. Ainda assim, a incorporação de C_3N_4 aos materiais pode ser evidenciada pelo alargamento dos picos.

Os espectros dos materiais decorados com cubanos de cobalto deveriam apresentar um pico intenso em 499 cm^{-1} e dois picos de baixa intensidade em 575 e 634 cm^{-1} [67]. A ausência destes picos, no entanto, pode ser relacionada à baixa concentração desta espécie nos catalisadores.

Figura 5 - Espectros Raman dos catalisadores baseados em $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (a) e baseados em $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ (b).



Fonte: Própria do autor.

4.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A composição química pode ser confirmada usando a espectroscopia de XPS. Os espectros de varredura (Apêndice A) mostram que os picos do Bi, V, O e W estão presentes em todos os espectros, como era esperado tendo em vista o sistema proposto ((Co)-(C₃N₄)-WO₃/BiVO₄). Os picos de nitrogênio presentes nos espectros de alta resolução N 1s são provenientes do nitreto de carbono gráfico e apareceram apenas nos materiais C₃N₄-WO₃/BiVO₄ e Co-C₃N₄-WO₃/BiVO₄. Enquanto o Cobalto é identificado na estrutura de Co-

WO₃/BiVO₄, no Co-C₃N₄-WO₃/BiVO₄ seu pico não é muito claro. Sua ausência no espectro do (Apêndice A) acontece por problemas na resolução do pico, como reportado previamente na literatura [68, 69]. Logo em algumas estruturas ele não apareceu.

Os espectros de alta resolução de Bi 4f (Figura 6) apresentou 2 picos, o primeiro variou entre 157,93-160,15 eV e o segundo entre 163,16-165,46 eV. Esses picos são relacionados ao Bi 4f_{7/2} e 4f_{5/2} [70-72], respectivamente, o que indicou a presença do Bi³⁺ [71, 73, 74]. Esses picos também podem ser atribuídos ao Bi^{(3+)-δ} [75].

Nos espectros do vanádio V 2p, observaram-se dois picos sendo o primeiro entre 515,77 eV à 516,49 eV e o segundo, que é mais comum, entre 522,53 eV à 532,20 eV, provenientes do BiVO₄. Esses picos são relacionados ao V 2p_{3/2} que pertencem a transição do estado entre o V⁴⁺ e V⁵⁺ [76-78].

Quando se observa os espectros tungstênio W 4f são esperados picos em uma faixa ampla de energias, de 27,82 eV a 40,91 eV, sendo que os mais comuns ocorrem entre 34-36 eV. Os picos em torno de 37 eV é comumente relacionado ao W 4f_{5/2} do WO₃ [77, 79]. O pico em torno de 35 eV é característico do W 4f_{7/2} que inicialmente é o WO₃ e pode ser reduzido ao W⁰ que são referentes as energias mais baixas encontradas [77, 79].

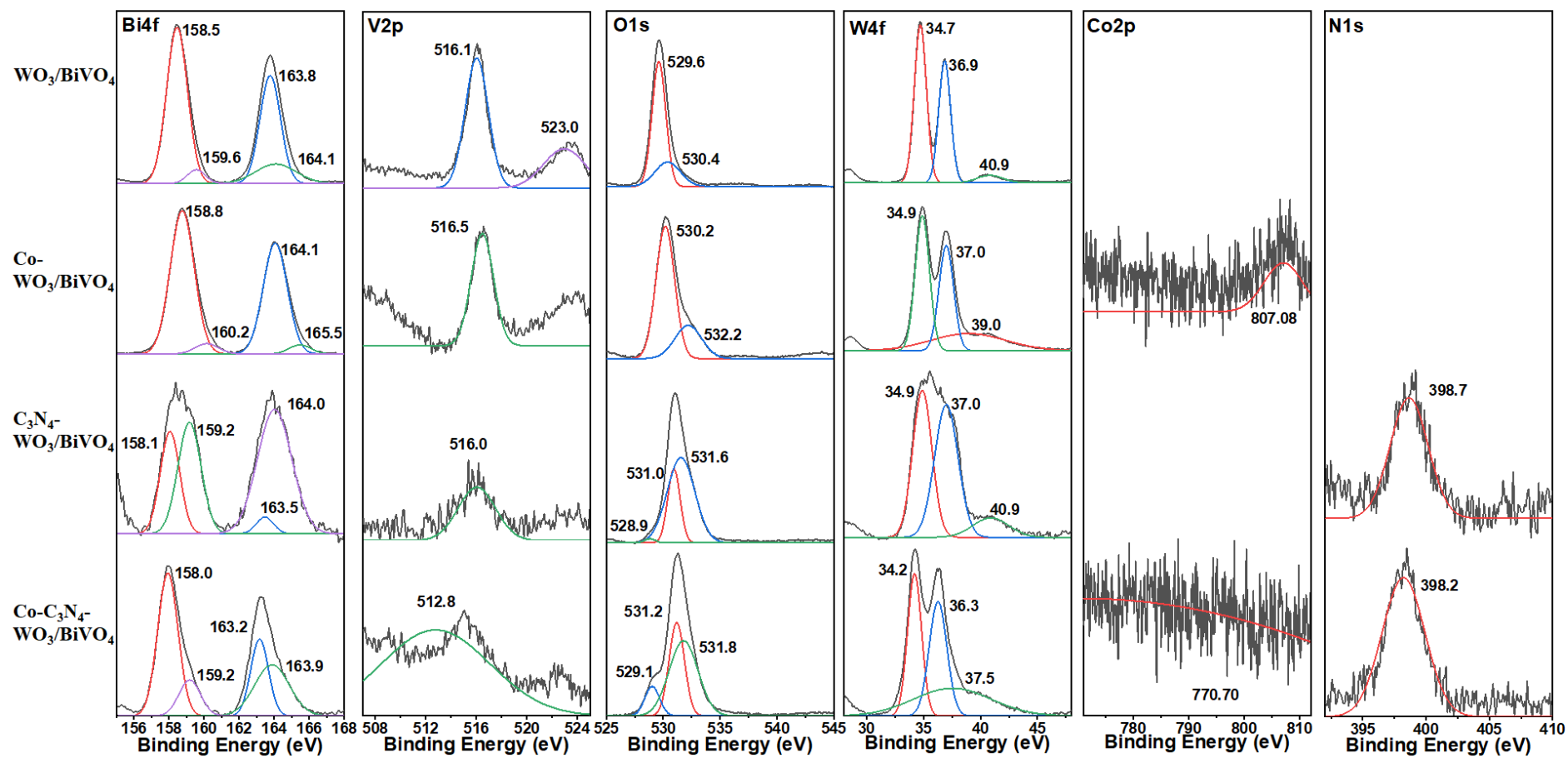
No espectro de oxigênio O 1s observa-se picos entre 528,85 à 535,01 eV. Os picos são associados ao oxigênio nos óxidos de BiVO₄ e do WO₃ e podem ser relacionados ao O⁻ e O₂²⁻ [80-82].

Verificando-se os espectros do cobalto Co 2p é possível identificar picos em 770,70 eV, 793,52 eV e 802,08 eV. De acordo com a literatura os picos do cobalto não são muito bem resolvidos [69], provavelmente por esta razão os picos tem baixa intensidade no espectro do Co-WO₃/BiVO₄ e é difícil identificar no espectro de Co-C₃N₄-WO₃/BiVO₄. Esses picos são relacionados aos picos assimétricos 2p do Co²⁺ e Co³⁺, sendo que na maior parte são encontrados os complexos de Co 2p_{5/2} como Co²⁺ [68, 69].

Nos espectros de alta resolução de nitrogênio N 1s, observa-se picos somente para as amostras contendo g-C₃N₄. São observados picos cuja energia varia de 398,22 eV à 398,80 eV provenientes do N 1s associados ao N³⁺ [80, 83, 84].

Não são discutidos os espectros de alta resolução do C 1s, visto que os espectros foram coletados posicionando-se as amostras sobre fita de carbono.

Figura 6 – Espectros de alta resolução de Bi4f, V2p, O1s, W4f Co2p e N1s dos catalisadores WO₃/BiVO₄, Co-WO₃/BiVO₄, C₃N₄-WO₃/BiVO₄, e Co-C₃N₄-WO₃/BiVO₄.



Fonte: Própria do autor.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

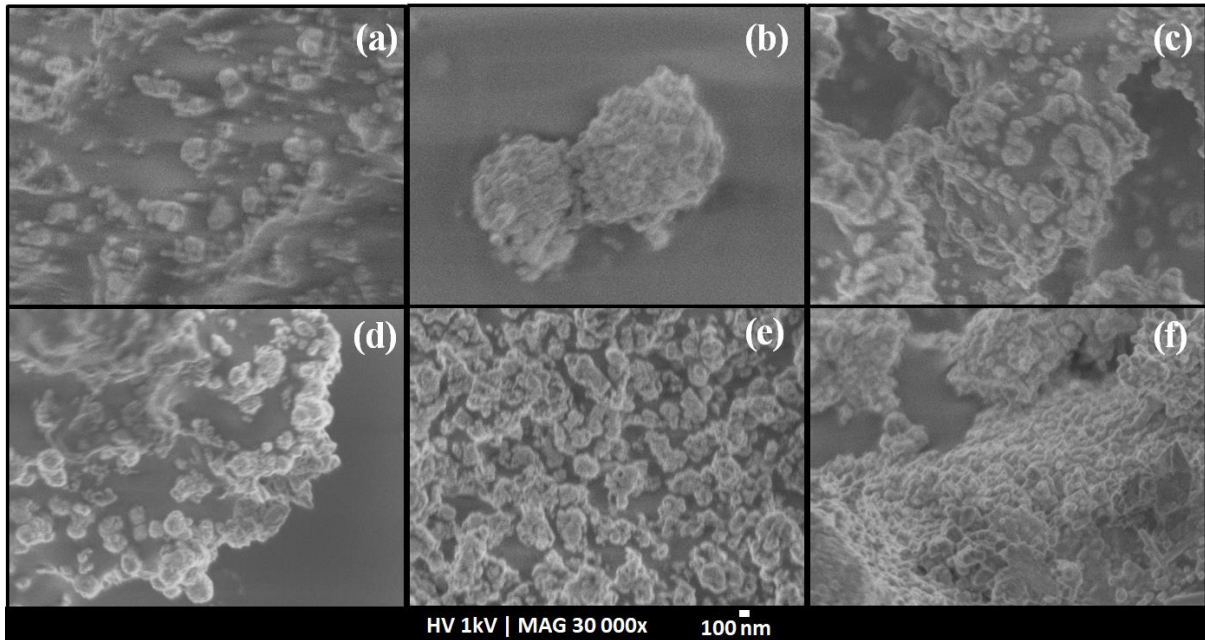
A síntese de nanoestruturas de $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ (com diferentes porcentagens de dopagem com tungstênio) foi reportado previamente pelo grupo [58]. Comparando-se as imagens de MEV dos materiais reportados no artigo com aquelas coletadas para os materiais estudados neste trabalho (Figura 7), é possível verificar que as morfologias são preservadas: morfologia esférica que parecem ser formadas por estruturas menores. Uma diferença notável das imagens é a qualidade, pois foram feitas em microscópios diferentes.

Na Figura 7 é possível verificar que a incorporação do C_3N_4 e cubanos de cobalto não promoveu mudanças drásticas na morfologia, apenas um aumento sutil ao redor das estruturas menores. No caso dos materiais dopados com tungstênio a maior diferença é o aumento da irregularidade das partículas.

Em um trabalho previamente publicado pelo grupo [85], foi utilizado o mesmo método de polimerização de nitreto de carbono grafítico, no caso, sobre nanopartículas de TiO_2 e nanotubos de titanato de sódio. Neste trabalho foi observado que a polimerização promoveu um aumento substancial do raio das nanopartículas de TiO_2 e não afetaram a morfologia dos nanotubos de titanato. A explicação sugerida, foi a forma de interação distinta entre o polímero e a superfície do semiconductor nos dois casos. O titanato de sódio representa uma estrutura lamelar, com muitos grupos $-\text{OH}$ superficiais que facilitam a ligação química com o polímero. Esta é uma possível explicação para a pequena alteração morfológica observada nos materiais reportados neste trabalho.

A falta de alteração morfológica com cubanos de cobalto é esperada, pois a decoração é feita por adsorção química apenas na superfície, sem ter um aquecimento que promova uma mudança. Este efeito também foi observado em trabalho prévio publicado pelo grupo, onde nanotubos de titanato de sódio foram decorados com ftalocianinas de cobre(II) [85].

Figura 7 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do (a) WO₃/BiVO₄, (b) C₃N₄-WO₃/BiVO₄, (c) Co-WO₃/BiVO₄, (d) Co-C₃N₄-WO₃/BiVO₄ (e) Co-WO₃/(W)BiVO₄ (f) Co-C₃N₄-WO₃/(W)BiVO₄.



Fonte: Autoria Própria

4.5. Reflectância difusa na região do UV-Vis

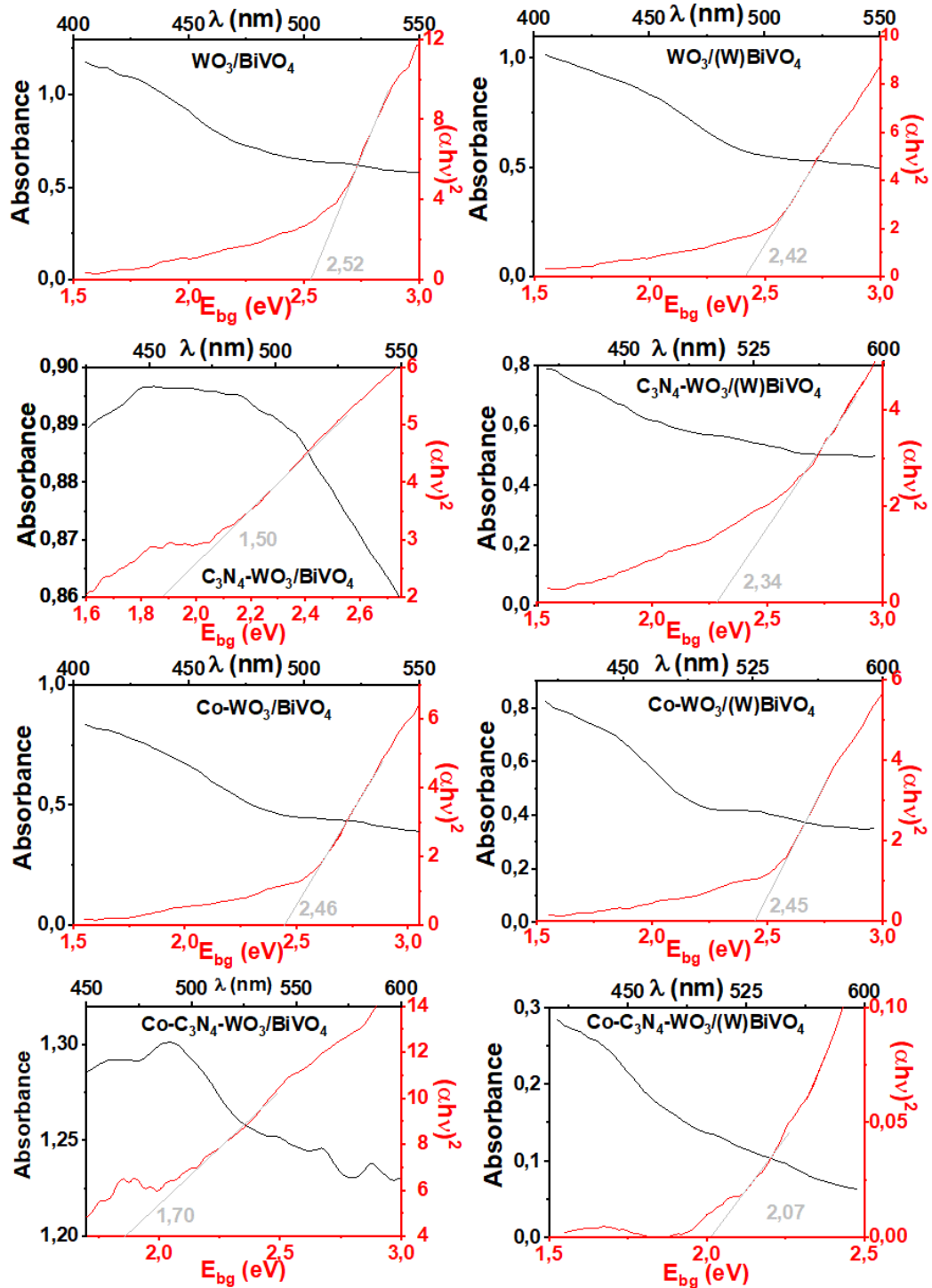
A energia de *band gap* dos materiais da série foi estimada a partir da análise do espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis. A Figura 8 mostra os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores e os gráficos de Tauc, obtidos a partir da Equação 4.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

onde α é o coeficiente de absorção óptica, $h\nu$ é a energia do fóton, E_g é a energia da transição e A é uma constante de proporcionalidade. A energia de *band gap* é obtida através da obtenção da reta que passa pela região de maior inclinação do gráfico [86].

Analisando os espectros (Figura 8) observa-se que a região de maior absorção dos materiais é entre 500 e 600 nm. Os valores de energia de *band gap* calculados a partir da Equação 1 são mostrados na Tabela 1. A incorporação de cubanos de cobalto ao WO₃/BiVO₄ reduz a energia de *band gap* de 2,52 eV para 2,46 eV. A dopagem com C₃N₄ promove uma redução ainda mais drástica (1,50 eV). Por fim, a incorporação de cubanos de cobalto e C₃N₄ reduz a energia de *band gap* a 1,70 eV.

Figura 8 – Espectros de absorvância (linhas pretas) e Tauc-Plots (linhas vermelhas) dos catalisadores baseados em baseados em $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e baseados em $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$.



Fonte: Própria do autor.

Na literatura foi encontrado que o WO_3 apresenta uma energia de *band gap* na faixa de 2,4-2,8 eV [62, 87, 88]. Enquanto para o BiVO_4 é encontrado uma energia de 2,4 eV [89, 90]. Enquanto que para o $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ verificou-se que a energia do intervalo de banda diminuiu de

2,80 para 2,47 eV com um aumento na proporção de $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ de 1:1 para 1:4 [91]. O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tem um intervalo de banda entre 2,7 -2,8 eV [89, 92]. Enquanto para os nanocristais de CoOOH é encontrado uma energia de *band gap* de 1,7 eV [93].

Então com os dados da literatura observou-se que para os materiais estudados nesse projeto, o melhor material foi apresentado pelo $\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$ com uma energia de 1,7 eV. Porém, verifica-se também que as dopagens diminuiram a energia do material utilizado como base.

Os dados reportados através deste estudo devem ser analisados com cuidado, visto que o BiVO_4 e WO_3 apresentam um mecanismo de injeção direta de elétrons, enquanto o C_3N_4 apresenta um mecanismo de injeção indireta [94]. Deste modo, os valores estimados para a energia de *band gap* dos materiais contendo C_4N_3 podem estar distantes da realidade.

Tabela 1 - Valores de energia de *band gap* calculados a partir do gráficos de Tauc-Plot.

Catalisador	Energia de <i>band gap</i> (eV)
$\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$	2,52
$\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$	1,50
$\text{Co-WO}_3/\text{BiVO}_4$	2,46
$\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$	1,70
$\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$	2,42
$\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$	2,34
$\text{Co-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$	2,45
$\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$	2,07

Fonte: Própria do autor.

4.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Em todos os espectros da Figura 9a e 9b pode ser observado uma larga banda entre 500 e 1000 cm^{-1} , que é atribuída a estiramento $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ do WO_3 [95]. De modo mais detalhado o estiramento assimétrico (ν_{as}) dentro do plano equatorial ocorre em 646 cm^{-1} , estiramento dos oxigênios de ponte da ligação $\nu(\text{W}-\text{O}_{\text{intra}}-\text{W})$ em 788 cm^{-1} e da ligação $\nu(\text{W}-\text{O}_{\text{inter}}-\text{W})$ em 866 cm^{-1} [95]. Picos de baixa intensidade em torno de 1012 e 1040 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento das ligações $\text{W}=\text{O}$ na superfície, sendo elas menos definidas [96, 97].

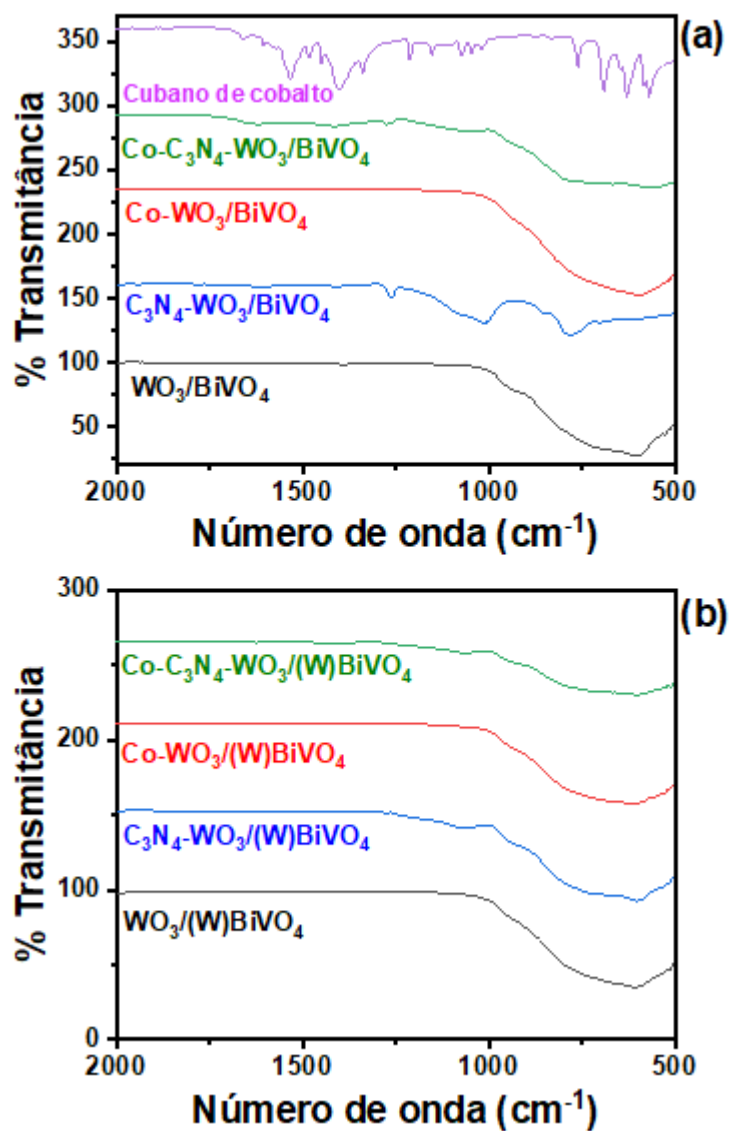
Contribuindo para o alargamento desta banda observada na Figura 9a e 9b, nesta mesma faixa existem picos de 700-900 cm^{-1} que são associadas ao BiVO_4 : estiramentos simétricos e assimétricos das ligações $\nu_1(\text{VO}_4)$ e $\nu_3(\text{VO}_4)$ do BiVO_4 [98, 99]. Em aproximadamente 640 cm^{-1} existe um pico característico da deformação da ligação $\text{Bi}-\text{O}$ [100].

A presença de C_3N_4 produz uma banda em 806 cm^{-1} que é associada à respiração do anel de tri-s-triazina [101-104]. Outros picos em torno de 1242 cm^{-1} , 1323 cm^{-1} , 1413 cm^{-1} , 1552 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} são associados a estiramentos das ligações $\text{C}-\text{N}$ dos heterocíclicos do nitreto de carbono [101-104]. Alguns desses picos podem ser observados em baixa intensidade nos espectros dos compostos $\text{C}_3\text{N}_4-\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{Co}-\text{C}_3\text{N}_4-\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ na Figura 9a. Os materiais dopados $\text{C}_3\text{N}_4-\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ e $\text{Co}-\text{C}_3\text{N}_4-\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ apresentaram apenas um pico com baixa intensidade em torno de 1200 cm^{-1} observados na Figura 9b.

No espectro de cubano de cobalto foi observado na Figura 9a um pico em 1455 cm^{-1} que é característico da ligação dupla $\text{Co}-\text{O}$ na forma cristalina de cubanos de cobalto [105]. A banda intensa em 1620 cm^{-1} pode ser atribuída a ligação assimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$, enquanto as bandas com pouco espaçamento em 1360 e 1317 cm^{-1} a banda simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$ simétrica [106]. O pico em 824 cm^{-1} é atribuído ao $\delta(\text{OCO})$, ligação que é característica de grupos de oxalato em ponte [106]. No entanto, estes picos não foram observados nos espectros dos catalisadores, provavelmente devido a pequena quantidade de cubanos de cobalto em sua composição.

Para a discussão dos resultados encontrados, foram apresentados os espectros em uma faixa de 500 a 2000 cm^{-1} para que fosse observado os picos esperados que foram suprimidos

Figura 9 - Espectros vibracionais na região do infravermelho dos catalisadores baseados em $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (a) e baseados em $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ (b).



Fonte: Própria do autor.

4.7. Potencial Zeta

Para a discussão sobre o potencial zeta foi necessário fazer uma análise dos materiais separados, pois a literatura não apresenta os valores de potenciais zeta da heterojunção produzida. Em um trabalho anterior foi feito uma análise dos valores do potencial zeta para o BiVO_4 e o $\text{C}_3\text{N}_4\text{-BiVO}_4$. Foi encontrado o valor de -19,4 mV para o BiVO_4 e -35,5 mV para o $\text{C}_3\text{N}_4\text{-BiVO}_4$, ambos em pH 6, portanto o próximo passo foi verificar os dados para o WO_3 .

De acordo com a literatura o potencial do WO_3 pode variar de -30 a -52,5 mV [107-116], dependendo do pH que está sendo utilizado, sendo que em uma grande faixa de pH ele permanece negativo. Isso acontece com os óxidos metálicos, pois a sua maioria tem sua superfície dominada por grupos de OH^- [111]. Esses grupos de superfície apresentam uma característica anfotéricas e podem ocasionar em uma carga positiva ou negativa dependendo da reação. Esta propriedade superficial depende do pH e de quão ácido o óxido se apresenta [111]. Foi verificado que para o óxido de tungstênio os grupos hidroxilas na superfície se dissociam mesmo que estejam em um pH baixo, dessa forma explicando os valores negativos para o potencial zeta [111]. Uma outra explicação para a variação de potencial é sua dependência com a estrutura cristalina, grau de hidratação da superfície, estequiometria do óxido e diferenças de dissociação ácida e básica dos grupos OH que estão na superfície [112]. Anik e colaboradores demonstraram a dependência do potencial com o grau de hidratação ao verificarem que o ponto de carga zero para o WO_3 é entre o pH 0,5 e 1,5, mas quando o WO_3 está em solução aquosa o pH de carga zero se aproxima de 2,5 [112]. Isso acontece porque as moléculas de água são substituídas por O_2 ou OH, tornando a superfície mais positiva, estando agora mais protonada [112].

Como pode ser visto na Tabela 2, o material $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ em pH 3 e 4 apresentou potenciais positivos, enquanto que para os demais pHs o potencial permaneceu negativo. Todos os experimentos de fotodegradação foram realizados em pH 6 e nesse pH o potencial é de -12,6 mV, sendo também o potencial mais negativo para a faixa de pH estudada. Na literatura não são encontrados valores de potencial zeta para esse material, apenas no artigo que foi publicado pelo grupo de pesquisa [58]. Dessa forma não existem outros valores para que possa ser feito a comparação, porém com os dados do WO_3 e BiVO_4 separados podem ser discutidos qual valor seria esperado, pois os materiais separados apresentam um potencial negativo em uma grande faixa de pH. Verificou-se que os valores de potencial zeta da heterojunção são menos negativos do que aqueles esperados para os componentes individuais. Outro ponto que pode auxiliar na explicação desses valores é a morfologia em que o material se encontra. Na literatura Filippo e colaboradores [114] sintetizaram o WO_3 que apresentava uma morfologia de folhas apresentou um potencial de -30,1 mV, no entanto Pudukudy e Jia [115] sintetizaram microesferas de WO_3 que apresentou um potencial de -39,3 mV na mesma faixa de pH, dessa forma pode-se perceber que houve uma mudança na morfologia do WO_3 para a sua heterojunção com o BiVO_4 , mudando seu potencial.

Quando se observa o material dopado com tungstênio verifica-se valores (Tabela 2) mais coerentes com a literatura quando o WO_3 e o BiVO_4 estão isolados. Em pH 3 tem-se um valor mais próximo do ponto isoeletrônico dos dois materiais e em toda a faixa de pH ele se apresenta negativo, tendo o valor mais negativo em pH 9 com um valor de -18,5 mV. Com esses dados pode-se considerar que a dopagem com tungstênio auxilia para que o material apresente um potencial mais semelhante aos reportados na literatura.

Os valores do potencial zeta do nitreto de carbono grafítico podem variar muito de acordo com o pH, sendo que quanto maior o pH mais negativo o ζ (Potencial Zeta) se torna. Na literatura foi encontrado o potencial zeta variando de 0,91 até -26,9 mV [117-123]. Essa variação é atribuída ao precursor utilizado para a produção do nitreto de carbono grafítico. Em um mesmo pH o g- C_3N_4 produzido a partir da melamina, tiourea e ureia apresentaram um potencial de -17,0 mV, -30,7 mV e -19,9 mV, respectivamente, apresentando um padrão de potenciais carregados positivamente para pH mais baixos do ponto isoeletrônico que é em torno de 5 e acima deste ponto os materiais seriam carregados negativamente [123]. Para a dopagem com o nitreto de carbono grafítico (C_3N_4) os únicos dados encontrados na literatura foram através de um artigo do WO_3 com o g- C_3N_4 e do nitreto de carbono grafítico puro [124]. O $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ com 30% de WO_3 apresenta um potencial zeta de -33,1 mV, enquanto o potencial zeta do WO_3 puro é -46,5 mV. Na faixa de pH estudado por Liu, mesmo os valores sendo negativos, é possível verificar que a dopagem com o g- C_3N_4 acarreta em uma grande mudança na superfície do material, porque há um aumento no valor do potencial zeta com a dopagem [124]. O artigo não discute o porquê esse aumento acontece, mas quando se verifica na Tabela 1 que os valores encontrados para o $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$ e o $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ não apresentam esse aumento esperado, apenas nos pHs 5, 9 e 10. Enquanto que comparando o $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ e o $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ apenas no pH 6 não ocorre o esperado. Para esses pHs que estão diminuindo ao invés de aumentar o potencial zeta, observa-se que eles estão contrariando os dados encontrados na literatura. Isso pode ter ocorrido devido ao método empregado na dopagem com o C_3N_4 . Liu e colaboradores realizaram uma síntese em fase líquida *in situ* [124]. Por outro lado, neste trabalho a dopagem foi realizada em síntese por pirólise. De acordo com a literatura, a metodologia de síntese tem forte influência sobre o potencial zeta [125-128]. Outra consideração pode ser levantada ao verificar que o trabalho do Liu e colaboradores [124] não estuda toda a faixa de pH. Então seria necessário que a mesma faixa de pH fosse estudada para verificar se o material de ambos teria o mesmo comportamento.

Os valores de potencial zeta na dopagem com os cubanos de cobalto não são muito discutidos na literatura, o único valor encontrado foi do cubano de cobalto puro que apresenta uma área negativa com potencial zeta de -49 mV [129]. Na Tabela 2 observou-se que em alguns pH obteve-se valores mais negativos do potencial zeta, sendo que o maior foi apresentado no pH 8 pelo Co-WO₃/BiVO₄.

Para a dopagem com o nitreto de carbono grafítico e o cubano de cobalto não são encontrados os valores aplicados com os dois materiais juntos. Contudo, o trabalho produzido por Yuanzia e colaboradores [130] apresentou um potencial zeta de 3,5 mV para nanoflocos de cubano de cobalto na superfície das nanofolhas de g-C₃N₄. Sendo que as nanofolhas de g-C₃N₄ têm potencial -4,3 mV e os nanoflocos de cubanos de cobalto 10,7 mV [130]. Eles não discutem o valor apresentado, mas as morfologias dos materiais podem influenciar no potencial zeta apresentado, pois eles evidenciam qual foi a morfologia obtida. Portanto, se torna importante verificar a morfologia que o material apresentou para entender melhor a sua relação com o potencial zeta. Para os materiais apresentados observa-se na Tabela 2 que todos apresentaram um potencial negativo na faixa de pH estudada, em alguns pH eles demonstraram o padrão de ser um intermediário entre os outros potenciais do C₃N₄ e do cub-Co puro.

Tabela 2 – Potencial zeta em função do pH dos materiais preparados.

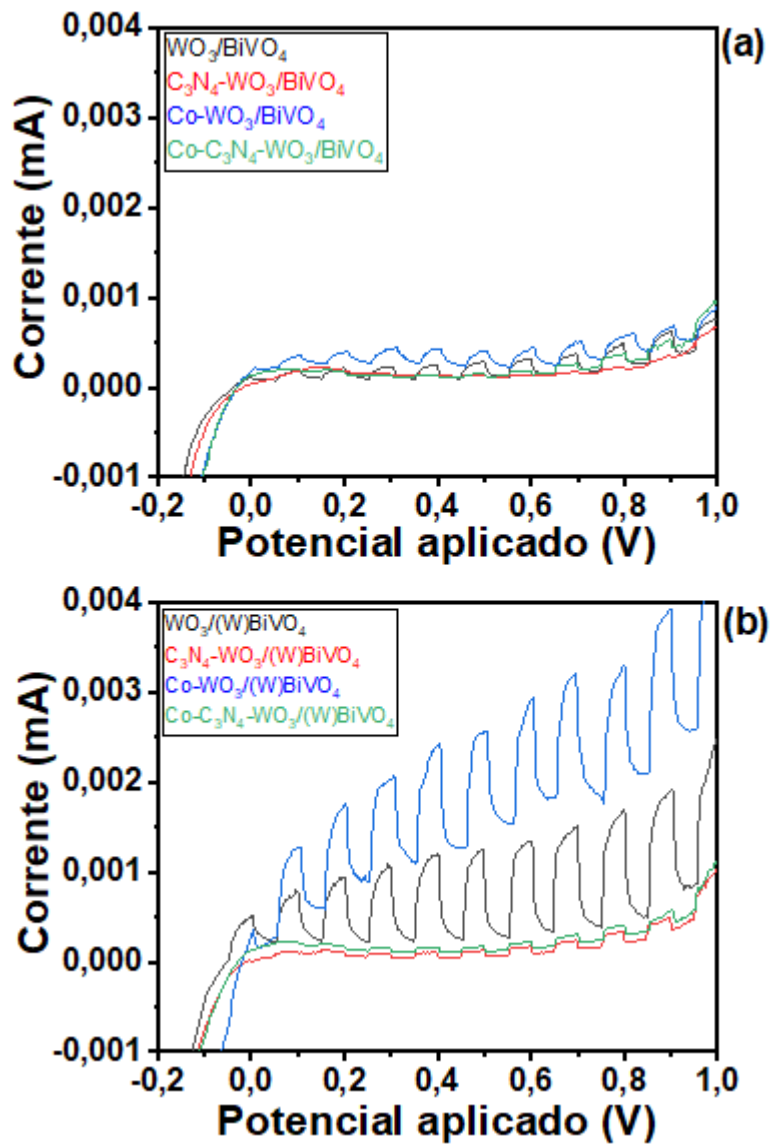
MATERIAL	WO ₃ / BiVO ₄	WO ₃ / (W)BiVO ₄	C ₃ N ₄ - WO ₃ / BiVO ₄	C ₃ N ₄ -WO ₃ / (W)BiVO ₄	Co-WO ₃ / BiVO ₄	Co-WO ₃ / (W)BiVO ₄	C ₃ N ₄ -Co-WO ₃ / BiVO ₄	C ₃ N ₄ -Co-WO ₃ / (W)BiVO ₄
pH	Potencial Zeta (mV)							
3	10 ± 2	-1 ± 0,1	0,12 ± 0,03	0,39 ± 0,02	0 ± 1	-3,8 ± 0,2	-8 ± 1	-5,6 ± 0,2
4	4 ± 3	-4,8 ± 0,1	-1,5 ± 0,3	-0,26 ± 0,01	-8 ± 1	-0,46 ± 0,01	-5,28 ± 0,04	-0,28 ± 0,07
5	-4,5 ± 0,4	-12,4 ± 0,6	-7,7 ± 0,6	-5 ± 1	-6 ± 1	-10,1 ± 0,3	-12,4 ± 0,4	-20,1 ± 0,9
6	-12,6 ± 0,4	-7,4 ± 0,5	-5,1 ± 0,6	-9,8 ± 0,2	-2,54 ± 0,04	-21 ± 1	-8,2 ± 0,6	-11,5 ± 0,3
7	-6 ± 1	-9,5 ± 0,6	-5,2 ± 0,9	-7,26 ± 0,08	-4,6 ± 0,3	-23 ± 1	-6,4 ± 0,4	-14 ± 1
8	-6,8 ± 0,6	-12,60 ± 0,07	-6,2 ± 0,6	-10,8 ± 0,6	-33 ± 1	-11 ± 1	-11,2 ± 0,4	-14 ± 2
9	-7,5 ± 0,6	-18,5 ± 0,8	-7,95 ± 0,08	-9,6 ± 0,6	-4,9 ± 0,2	-10 ± 1	-11,9 ± 0,1	-4,1 ± 0,2
10	-5,8 ± 0,2	-15,6 ± 0,3	-10 ± 1	-8,6 ± 0,4	-7,1 ± 0,4	-10,6 ± 0,6	-9,39 ± 0,06	-7 ± 1

Fonte: Própria do autor.

4.8. Fotoeletroquímica

A Figura 10 mostra a atividade fotoeletrocatalítica dos sistemas preparados. A Figura 10a mostra que a utilização do co-catalisador aumentou a corrente fotogerada. Isso ocorre devido ao fato de o co-catalisador “capturar” os buracos fotogerados, aumentando a separação de cargas. Por outro lado, a formação das heterojunções com C_3N_4 reduziu a capacidade de geração de fotocorrente. Esse fato foi atribuído à transição de fase que ocorre quando se realiza a etapa de polimerização *in situ* do C_3N_4 , resultando em uma fase menos fotoativa. Quanto o $BiVO_4$ foi dopado com tungstênio a atividade aumentou, como pode ser observado na Figura 10b. A dopagem também favorece o transporte e transferência de carga, O catalisador $Co-WO_3/(W)BiVO_4$ foi aquele que apresentou a maior eficiência. No entanto, a incorporação de C_3N_4 reduziu a eficiência em todos os casos. Novamente, essa redução pode estar associada à transição de fase do $BiVO_4$ em virtude da calcinação necessária para a polimerização do C_3N_4 .

Figura 10 - Medidas de eletroquímica utilizando-se filmes dos catalisadores baseados em $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (a) e baseados em $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ (b) como eletrodos de trabalho. Eletrodo de referência: calomelano; contraeletrodo: fio de Pt; eletrólito: solução aquosa de Na_2SO_4 0,01M.



Fonte: Própria do autor.

5. CONCLUSÃO

Fotoeletrocatalisadores baseados em estruturas de $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ foram produzidos com sucesso por meio da síntese *one-pot* assistida por micro-ondas. Em etapas subsequentes os materiais foram modificados com C_3N_4 e decorados com cubanos de cobalto.

As estruturas cristalinas e composição química dos materiais sintetizados ($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, $\text{WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$, $\text{Co-WO}_3/\text{BiVO}_4$, $\text{Co-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$, $\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$) foram confirmadas por difração de raios-X, espectroscopia Raman e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. Por meio dessas caracterizações foi possível verificar que a polimerização do C_3N_4 modifica de forma considerável a estrutura dos materiais.

Ainda foi possível concluir que a polimerização com C_3N_4 e a decoração com cubanos de cobalto reduziram energias de *band gap*, sendo que o material $\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$ foi o que apresentou o menor valor (1,7 eV). Porém, é necessário ter cuidado com esse resultado, pois os sistemas resultantes são uma mistura de componentes que promovem injeção direta e indireta de elétrons. Logo, o meio de se calcular a energia de *band gap* precisa ser repensado.

Ensaio fotoeletroquímico mostraram resultados promissores com os materiais com cubano de cobalto $\text{Co-WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{Co-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$ ao apresentar um incremento da atividade fotocatalítica quando comparada com os outros materiais. No entanto, contrariando as expectativas, a dopagem com C_3N_4 reduziu drasticamente a atividade fotoeletroquímica dos materiais $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$, $\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/(\text{W})\text{BiVO}_4$. Esta discrepância pode ser atribuída ao método empregado de síntese da C_3N_4 , que promoveu uma transição de fase do BiVO_4 .

Diante disso, tem como perspectiva que está em progresso um estudo de uma síntese alternativa de nitreto de carbono grafítico assistida por micro-ondas, pois rotas hidrotérmicas assistidas por micro-ondas não foram reportadas na literatura.

BIBLIOGRAFIA

1. IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n.6348, p. 56-58, 1991.
2. XIA, Younan. *et al.* One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. **Advanced Materials**, v. 15, n.5, p. 353-389, 2003.
3. GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n.6861, p. 338-344, 2001.
4. BAVYKIN, Dimitry.V.; WALSH, Frank.C. Titanate and titania nanotubes: synthesis. **Royal Society of Chemistry**, 2009.
5. GAYA, Umar. I.; ABDULLAH, Abdul. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.
6. MAEDA, Kazuhiko.; DOMEN, Kazunari. Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 18, p. 2655-2661, 2010.
7. JAIN, Indraprabha P. Hydrogen the fuel for 21st century. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 17, p. 7368-7378, 2009.
8. JIAN, Jie. *et al.* Recent advances in rational engineering of multinary semiconductors for photoelectrochemical hydrogen generation. **Nano Energy**, v. 51, p. 457-480, 2018.
9. WANG, Wanjun. *et al.* Visible-light-driven photocatalytic inactivation of E. coli K-12 by bismuth vanadate nanotubes: bactericidal performance and mechanism. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 8, p. 4599-4606, 2012.
10. TAN, Guoqiang. *et al.* Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of BiVO₄ powders prepared via the microwave hydrothermal method. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 11, p. 5186-5193, 2013.
11. REN, Lu. *et al.* Template-free synthesis of BiVO₄ nanostructures: I. Nanotubes with hexagonal cross sections by oriented attachment and their photocatalytic property for water splitting under visible light. **Nanotechnology**, v. 20, n. 11, p. 115603, 2009.
12. ZIWRITSCH, Manuel. *et al.* Direct time-resolved observation of carrier trapping and polaron conductivity in BiVO₄. **ACS Energy Letters**, v. 1, n. 5, p. 888-894, 2016.
13. WAN, X. *et al.* Enhanced photoelectrochemical water oxidation of bismuth vanadate via a combined strategy of W doping and surface RGO modification. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 46, p. 31803-31810, 2016.
14. YOON, Ki. R. *et al.* Synthesis of Ni-based co-catalyst functionalized W: BiVO₄ nanofibers for solar water oxidation. **Green Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 944-950, 2016.
15. SHAN, Lianwei.; LIU, Hongguang.; WANG, Guilin. Preparation of tungsten-doped BiVO₄ and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, p. 1-11, 2015.
16. HAN, Lihao. *et al.* Efficient water-splitting device based on a bismuth vanadate photoanode and thin-film silicon solar cells. **ChemSusChem**, v. 7, n. 10, p. 2832-2838, 2014.
17. ABDI, Fatwa. F. *et al.* Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 2195, 2013.
18. LUAN, Peng. *et al.* Bismuth Vanadate with Electrostatically Anchored 3D Carbon Nitride Nano-networks as Efficient Photoanodes for Water Oxidation. **ChemSusChem**, v. 11, n. 15, p. 2510-2516, 2018.

19. MURUGAN, Chinnan. *et al.* Enhanced Charge Transfer Process of Bismuth Vanadate Interleaved Graphitic Carbon Nitride Nanohybrids in Mediator-Free Direct Z Scheme Photoelectrocatalytic Water Splitting. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 16, p. 4653-4663, 2019.
20. SON, Eun J. *et al.* Carbon Nanotube–Graphitic Carbon Nitride Hybrid Films for Flavoenzyme-Catalyzed Photoelectrochemical Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 24, p. 1705232, 2018.
21. AHMED, Toheed. *et al.* Z-scheme 2D-m-BiVO₄ networks decorated by a g-CN nanosheet heterostructured photocatalyst with an excellent response to visible light. **RSC Advances**, v. 10, n. 6, p. 3192-3202, 2020.
22. CHEN, Peng. *et al.* Preparation of helical BiVO₄/Ag/C₃N₄ for selective oxidation of C–H bond under visible light irradiation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 40, n. 7, p. 1095-1102, 2019.
23. TU, Xinman. *et al.* Heterojunction semiconductor g-C₃N₄/BiVO₄ with an enhanced photocatalytic activity based on the effective chemical bonding. **Materials Technology**, v. 34, n. 14, p. 827-837, 2019.
24. LIEBIG, J. About some nitrogen compounds. **Ann. Pharm**, v. 10, n. 10, p. 10.1002, 1834.
25. FRANKLIN, E. C. The ammono carbonic acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 44, n. 3, p. 486-509, 1922.
26. WANG, Yong; WANG, Xinchun; ANTONIETTI, Markus. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 1, p. 68-89, 2012.
27. BLEDOWSKI, Michal. *et al.* Visible-Light Photooxidation of Water to Oxygen at Hybrid TiO₂–Polyheptazine Photoanodes with Photodeposited Co-Pi (CoOx) Cocatalyst. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 12, p. 3018-3024, 2012.
28. BLEDOWSKI, Michal. *et al.* Visible-light photocurrent response of TiO₂–polyheptazine hybrids: Evidence for interfacial charge-transfer absorption. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 48, p. 21511-21519, 2011.
29. LIMA, Maria J. *et al.* Graphitic carbon nitride modified by thermal, chemical and mechanical processes as metal-free photocatalyst for the selective synthesis of benzaldehyde from benzyl alcohol. **Journal of Catalysis**, v. 353, p. 44-53, 2017.
30. FANG, Wencheng. *et al.* Sandwich-type cobalt-polyoxometalate as an effective hole extraction layer for enhancing BiVO₄-based photoelectrochemical oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 797, p. 140-147, 2019.
31. VO, Truong-Giang; LIU, Hsin-Man; CHIANG, Chia-Ying. Highly conformal deposition of ultrathin cobalt acetate on a bismuth vanadate nanostructure for solar water splitting. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 17, p. 4588-4597, 2019.
32. YU, Xiang; ORDOMSKY, Vitaly V.; KHODAKOV, Andrei Y. Selective deposition of cobalt and copper oxides on BiVO₄ facets for enhancement of CO₂ photocatalytic reduction to hydrocarbons. **ChemCatChem**, v. 12, n. 3, p. 740-749, 2020.
33. WANG, Yong. *et al.* Highly efficient photoelectrochemical water splitting with an immobilized molecular Co₄O₄ cubane catalyst. **Angewandte Chemie**, v. 129, n. 24, p. 7015-7019, 2017.
34. BERARDI, Serena. *et al.* Photocatalytic water oxidation: tuning light-induced electron transfer by molecular Co₄O₄ cores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 27, p. 11104-11107, 2012.
35. KIM, Jung K. *et al.* Inverse opal tungsten trioxide films with mesoporous skeletons: synthesis and photoelectrochemical responses. **Chemical Communications**, v. 48, n. 98, p. 11939-11941, 2012.

36. ZHU, Tao; CHONG, Meng Nan; CHAN, Eng Seng. Nanostructured tungsten trioxide thin films synthesized for photoelectrocatalytic water oxidation: a review. **ChemSusChem**, v. 7, n. 11, p. 2974-2997, 2014.
37. WALLER, Mollie R. *et al.* Single-crystal tungsten oxide nanosheets: photochemical water oxidation in the quantum confinement regime. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 4, p. 698-704, 2012.
38. REINHARD, Sandra; RECHBERGER, Felix; NIEDERBERGER, Markus. Commercially available WO₃ nanopowders for photoelectrochemical water splitting: photocurrent versus oxygen evolution. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 9, p. 935-940, 2016.
39. MALI, Mukund G. *et al.* Electrospayed heterojunction WO₃/BiVO₄ films with nanotextured pillar structure for enhanced photoelectrochemical water splitting. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 15, p. 151603, 2015.
40. IBRAHIM, Akram AM. *et al.* Facile synthesis of tungsten oxide–bismuth vanadate nanoflakes as photoanode material for solar water splitting. **International journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 5, p. 3423-3430, 2017.
41. SAITO, Rie; MISEKI, Yugo; SAYAMA, Kazuhiro. Photoanode characteristics of multi-layer composite BiVO₄ thin film in a concentrated carbonate electrolyte solution for water splitting. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 258, p. 51-60, 2013.
42. SEO, Jong H. *et al.* Analysis of charge separation processes in WO₃-BiVO₄ composite for efficient photoelectrochemical water oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 789, p. 17-23, 2017.
43. FUJIMOTO, Issei. *et al.* WO₃/BiVO₄ composite photoelectrode prepared by improved auto-combustion method for highly efficient water splitting. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 6, p. 2454-2461, 2014.
44. SHI, Xinjian. *et al.* Efficient photoelectrochemical hydrogen production from bismuth vanadate-decorated tungsten trioxide helix nanostructures. **Nature communications**, v. 5, n. 1, p. 4775, 2014.
45. PRASAD, Umesh; PRAKASH, Jyoti; KANNAN, Arunachala M. Effects of yttrium, ytterbium with tungsten co-doping on the light absorption and charge transport properties of bismuth vanadate photoanodes to achieve superior photoelectrochemical water splitting. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 3, p. 1496-1506, 2020.
46. PRASAD, Umesh. *et al.* Enhancing interfacial charge transfer in a WO₃/BiVO₄ photoanode heterojunction through gallium and tungsten co-doping and a sulfur modified Bi₂O₃ interfacial layer. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 29, p. 16137-16149, 2021.
47. ANDRADE, Tatiana S. *et al.* W: BiVO₄-WO₃-V₂O₅ heterostructures increase light absorption and charge transport in photoanodes for water splitting. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, p. 107278, 2022.
48. RODRIGUES, Barbara S. *et al.* Influence of the Solvent Used for Microwave-Assisted Synthesis of W– BiVO₄ on Properties and Photoelectroactivity of W– BiVO₄/WO₃. **ChemElectroChem**, v. 9, n. 16, p. e202200098, 2022.
49. BILECKA, Idalia; NIEDERBERGER, Markus. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358-1374, 2010.
50. HAYES, Brittany L. Microwave synthesis: chemistry at the speed of light. **Cem Corporation**, 2002.
51. NÜCHTER, M. *et al.* Microwave assisted synthesis—a critical technology overview. **Green chemistry**, v. 6, n. 3, p. 128-141, 2004.
52. TSUJI, Masaharu *et al.* Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution. **Chemistry—A European Journal**, v. 11, n. 2, p. 440-452, 2005.
53. ZHU, Ying-Jie; CHEN, Feng. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical reviews**, v. 114, n. 12, p. 6462-6555, 2014.

54. TOMPSETT, Geoffrey A.; CONNER, William Curtis; YNGVESSON, K. Sigfrid. Microwave synthesis of nanoporous materials. **Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry**, v. 7, n. 2, p. 296-319, 2006.
55. ZHANG, Qiao; LIU, Shu-Juan; YU, Shu-Hong. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 191-207, 2009.
56. CÖLFEN, Helmut; ANTONIETTI, Markus. Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 35, p. 5576-5591, 2005.
57. NIEDERBERGER, Markus; CÖLFEN, Helmut. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. **Physical chemistry chemical physics**, v. 8, n. 28, p. 3271-3287, 2006.
58. CLAUDINO, Caroline H. *et al.* Facile one-pot microwave-assisted synthesis of tungsten-doped BiVO₄/WO₃ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 125, p. 110783, 2020.
59. RODRIGUES, Barbara S. *et al.* Direct polymerization of polyheptazine in the interlamellar spaces of titanate nanotubes enhances visible-light response. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 10, p. 363-376, 2020.
60. KNOKS, A. *et al.* WO as Additive for Efficient Photocatalyst Binary System TiO₂/WO₃. **Latvian Journal of Physics and Technical Sciences**, v. 58, n. 6, p. 24-34, 2021.
61. NUNES, Daniela. *et al.* Ultrafast microwave synthesis of WO₃ nanostructured films for solar photocatalysis. **Physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters**, v. 15, n. 9, p. 2100196, 2021.
62. SZILÁGYI, Imre M. *et al.* WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. **Journal of catalysis**, v. 294, p. 119-127, 2012.
63. KUSTOVA, G. N. *et al.* Vibrational spectra of WO₃· nH₂O and WO₃ polymorphs. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 235-240, 2011.
64. VENKATESAN, R. *et al.* Nanostructured bismuth vanadate (BiVO₄) thin films for efficient visible light photocatalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 325-333, 2018.
65. ZHANG, Aiping *et al.* Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, n. 1-2, p. 28-32, 2009.
66. DONG, Hao *et al.* Synthesis of g-C₃N₄ by different precursors under burning explosion effect and its photocatalytic degradation for tylosin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 230, p. 65-76, 2018.
67. LEE, Kian Keat *et al.* CoOOH nanosheet electrodes: simple fabrication for sensitive electrochemical sensing of hydrogen peroxide and hydrazine. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 39, n. 1, p. 255-260, 2013.
68. BONNELLE, J. P.; GRIMBLLOT, J.; D'HUYSSER, A. Influence de la polarisation des liaisons sur les spectres esca des oxydes de cobalt. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 7, n. 2, p. 151-162, 1975.
69. STRYDOM, C. A.; STRYDOM, H. J. X-ray photoelectron spectroscopy studies of some cobalt (II) nitrate complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 159, n. 2, p. 191-195, 1989.
70. DEBIES, Thomas P.; RABALAIS, J. Wayne. X-ray photoelectron spectra and electronic structure of Bi₂X₃ (X= O, S, Se, Te). **Chemical Physics**, v. 20, n. 2, p. 277-283, 1977.
71. SHUKLA, A. K. *et al.* Effect of counter cations on electrocatalytic activity of oxide pyrochlores towards oxygen reduction/evolution in alkaline medium: an electrochemical and spectroscopic study. **Journal of power sources**, v. 35, n. 2, p. 163-173, 1991.

72. ZALDO, C. *et al.* X-Ray photoelectron spectroscopy and optical studies of Bi₁₂ (Ga_xBi_{1-x}) O_{20-δ} and Bi₁₂ (Zn_xBi_{1-x}) O_{20-δ} single crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, n. 11, p. 1667-1672, 1996.
73. MATSUURA, I.; WOLFS, M. W. J. X-ray photoelectron spectroscopy study of some bismuth molybdates and multicomponent molybdates. **Journal of Catalysis**, v. 37, n. 1, p. 174-178, 1975.
74. MORGAN, Wayne E.; STEC, Wojciech J.; VAN WAZER, John R. Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 953-955, 1973.
75. ZHONG ZHAO, Liang; BIAO ZHANG, Jin. Bi and O valences in Ba-K-Bi-O, Ba-KM-Bi-O (M= Rb, La, Eu, In, Tl and Pb) and the related compounds. **Solid state communications**, v. 90, n. 11, p. 709-712, 1994.
76. KASPERKIEWICZ, J.; KOVACICH, J. A.; LICHTMAN, D. XPS studies of vanadium and vanadium oxides. **Journal of electron spectroscopy and related phenomena**, v. 32, n. 2, p. 123-132, 1983.
77. COLTON, Richard J.; GUZMAN, Alberto M.; RABALAIS, J. Wayne. Electrochromism in some thin-film transition-metal oxides characterized by x-ray electron spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 1, p. 409-416, 1978.
78. KHAWAJA, E. E. *et al.* XPS, auger, electrical and optical studies of vanadium phosphate glasses doped with nickel oxide. **Journal of non-crystalline solids**, v. 110, n. 1, p. 33-43, 1989.
79. XIE, F. Y. *et al.* XPS studies on surface reduction of tungsten oxide nanowire film by Ar⁺ bombardment. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 185, n. 3-4, p. 112-118, 2012.
80. SARMA, D. D.; RAO, C. N. R. XPES studies of oxides of second-and third-row transition metals including rare earths. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 20, n. 1, p. 25-45, 1980.
81. VEAL, B. W. *et al.* X-ray photoelectron-spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk, and Cf. **Physical Review B**, v. 15, n. 6, p. 2929, 1977.
82. SCHULZE, P. D. *et al.* Adsorption of water on rhenium studied by XPS. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 1, n. 1, p. 97-99, 1983.
83. GOTO, Takashi; HIRAI, Toshio. ESCA study of amorphous CVD Si₃N₄-BN composites. **Journal of materials science letters**, v. 7, p. 548-550, 1988.
84. PEDEN, Charles HF. *et al.* Thermally grown Si₃N₄ thin films on Si (100): Surface and interfacial composition. **Physical Review B**, v. 47, n. 23, p. 15622, 1993.
85. SOUZA, Juliana S. *et al.* Dye degradation mechanisms using nitrogen doped and copper (II) phthalocyanine tetracarboxylate sensitized titanate and TiO₂ nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 21, p. 11561-11571, 2016.
86. STOLTZFUS, Matthew W. *et al.* Structure and bonding in SnWO₄, PbWO₄, and BiVO₄: lone pairs vs inert pairs. **Inorganic chemistry**, v. 46, n. 10, p. 3839-3850, 2007.
87. KIRAN, Habiba. *et al.* Synergistic effect between WO₃/activated carbon and BiVO₄ nanoparticles for improved photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 29, p. 869-875, 2019.
88. ZHANG, Jing; LIU, Zhihua; LIU, Zhifeng. Novel WO₃/Sb₂S₃ heterojunction photocatalyst based on WO₃ of different morphologies for enhanced efficiency in photoelectrochemical water splitting. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 15, p. 9684-9691, 2016.
89. MOHAMED, Nurul Aida. *et al.* Boosting photocatalytic activities of BiVO₄ by creation of g-C₃N₄/ZnO@ BiVO₄ Heterojunction. **Materials Research Bulletin**, v. 125, p. 110779, 2020.

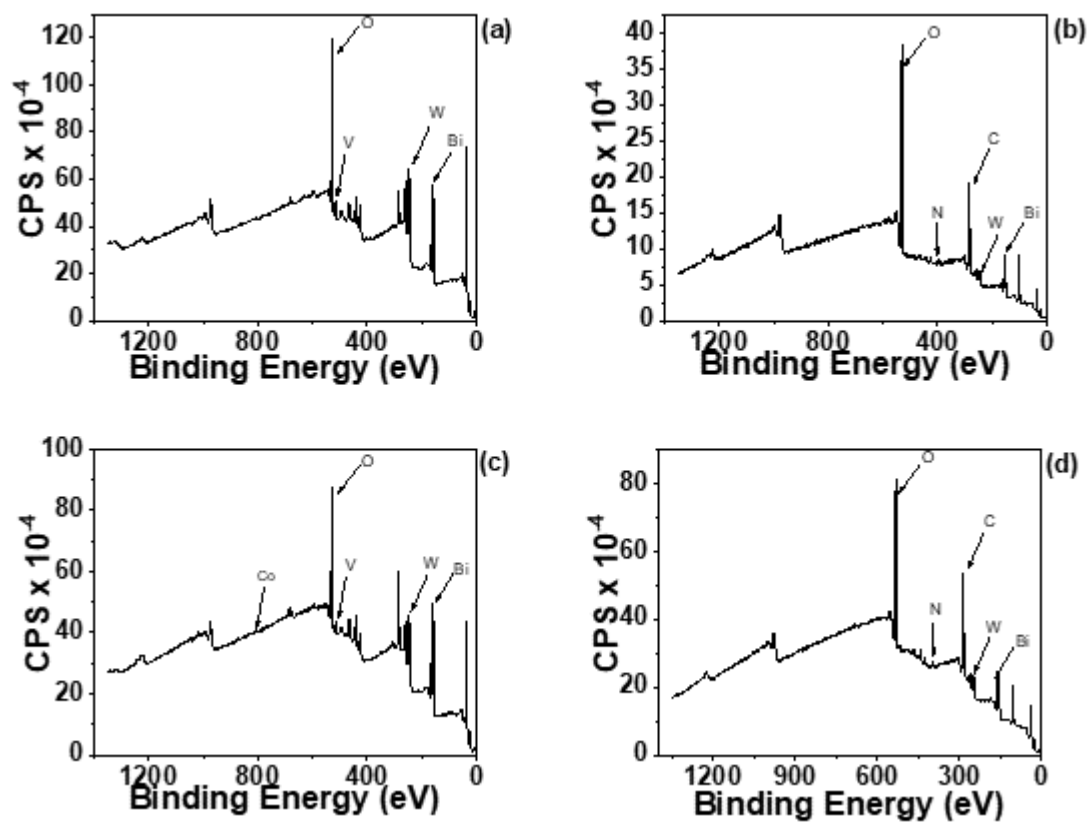
90. ISLAM, AKM Farid Ul. *et al.* Mechanical and thermodynamical stability of BiVO₄ polymorphs using first-principles study. **Chinese Physics B**, v. 26, n. 3, p. 036301, 2017.
91. ARUNIMA, S. R. *et al.* Tuning of surface characteristics of composite (WO₃/BiVO₄) zinc phosphate coatings for industrial applications. **Applied Surface Science**, v. 543, p. 148822, 2021.
92. DUAN, Shi-Fang. *et al.* Phosphorus-doped Isotype g-C₃N₄/g-C₃N₄: An Efficient Charge Transfer System for Photoelectrochemical Water Oxidation. **ChemCatChem**, v. 11, n. 2, p. 729-736, 2019.
93. ALVARADO, Samuel R. *et al.* Photochemical versus thermal synthesis of cobalt oxyhydroxide nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 18, p. 10382-10389, 2012.
94. MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. **The journal of physical chemistry letters**, v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018.
95. PRABHU, S. *et al.* Green synthesis of rGO-WO₃ composite and its efficient photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 50, p. 29791-29796, 2017.
96. BOYADJIEV, Stefan I. *et al.* Characterization of PLD grown WO₃ thin films for gas sensing. **Applied Surface Science**, v. 417, p. 218-223, 2017.
97. AZMAT, Sohail. *et al.* Solar light triggered photocatalytic performance of WO₃ nanostructures; waste water treatment. **Materials Research Express**, v. 5, n. 11, p. 115025, 2018.
98. LIU, JingBing. *et al.* Hydrothermal preparation of BiVO₄ powders. **Materials Science and Engineering: B**, v. 104, n. 1-2, p. 36-39, 2003.
99. ZWANE, Qedile I.; MOENO, Sharon; DLAMINI, Langelihle N. A multiphase BiVO₄ with the potential of being an environmental photocatalyst. **Applied Nanoscience**, v. 9, p. 539-555, 2019.
100. MOHAMED, Hamza Elsayed Ahmed *et al.* Phytosynthesis of BiVO₄ nanorods using *Hyphaene thebaica* for diverse biomedical applications. **AMB Express**, v. 9, p. 1-14, 2019.
101. YUAN, Xin. *et al.* Design of core-shelled g-C₃N₄@ ZIF-8 photocatalyst with enhanced tetracycline adsorption for boosting photocatalytic degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 416, p. 129148, 2021.
102. SAKA, Cafer. Facile fabrication of P-doped g-C₃N₄ particles with nitrogen vacancies for efficient dehydrogenation of sodium borohydride methanolysis. **Fuel**, v. 313, p. 122688, 2022.
103. WANG, Qiang. *et al.* Multifunctional 2D porous g-C₃N₄ nanosheets hybridized with 3D hierarchical TiO₂ microflowers for selective dye adsorption, antibiotic degradation and CO₂ reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 396, p. 125347, 2020.
104. PIRSAHEB, Meghdad. *et al.* Enhanced degradation of diazinon with a WO₃-Fe₃O₄/g-C₃N₄-persulfate system under visible light: Pathway, intermediates toxicity and mechanism. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 162, p. 1107-1123, 2022.
105. YAVUZ, Abdulcabbar. *et al.* Electrochemical synthesis of CoOOH-Co(OH)₂ composite electrode on graphite current collector for supercapacitor applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 18413-18423, 2019.
106. LUISETTO, Igor; PEPE, Franco; BEMPORAD, Edoardo. Preparation and characterization of nano cobalt oxide. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, p. 59-67, 2008.
107. KIM, Jungwon; LEE, Chul Wee; CHOI, Wonyong. Platinized WO₃ as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 17, p. 6849-6854, 2010.

108. SHEN, Meikun. *et al.* Nanoscale colocalization of fluorogenic probes reveals the role of oxygen vacancies in the photocatalytic activity of tungsten oxide nanowires. **Acs Catalysis**, v. 10, n. 3, p. 2088-2099, 2020.
109. ALEKSANDROV, A. V.; GAVRILOVA, N. N.; NAZAROV, V. V. Synthesis of hydrated tungsten (VI) oxide sols by peptization. **Colloid Journal**, v. 79, p. 173-180, 2017.
110. TSENG, Kuo-Hsiung. *et al.* Fabricating Tungsten and Tungsten-Trioxide Nanocomposite Colloid in Deionized Water by Electric Spark Discharge Method. **Journal of Cluster Science**, v. 30, p. 477-482, 2019.
111. ANDERSSON, Karin M.; BERGSTRÖM, Lennart. DLVO interactions of tungsten oxide and cobalt oxide surfaces measured with the colloidal probe technique. **Journal of colloid and interface science**, v. 246, n. 2, p. 309-315, 2002.
112. ANIK, Mustafa; CANSIZOGLU, Tuba. Dissolution kinetics of WO₃ in acidic solutions. **Journal of applied electrochemistry**, v. 36, p. 603-608, 2006.
113. WANG, Feng; LI, Chuanhao; JIMMY, C. Yu. Hexagonal tungsten trioxide nanorods as a rapid adsorbent for methylene blue. **Separation and purification technology**, v. 91, p. 103-107, 2012.
114. FILIPPO, Emanuela. *et al.* Synthesis and characterization of large WO₃ sheets synthesized by resistive heating method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 165, p. 134-141, 2015.
115. PUDUKUDY, Manoj; JIA, Qingming. Facile chemical synthesis of nanosheets self-assembled hierarchical H₂WO₄ microspheres and their morphology-controlled thermal decomposition into WO₃ microspheres. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 22, p. 13914-13937, 2019.
116. SIROTKIN, N. A. *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of WO₃ nanoparticles prepared by underwater impulse discharge. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 40, p. 571-587, 2020.
117. TIAN, Shichao; ZHANG, Xihui; ZHANG, Zhenghua. Capacitive deionization with MoS₂/g-C₃N₄ electrodes. **Desalination**, v. 479, p. 114348, 2020.
118. WU, Li-Cheng. *et al.* TiO₂/g-C₃N₄ heterojunctions: In situ fabrication mechanism and enhanced photocatalytic activity. **Frontiers of Materials Science**, v. 10, p. 310-319, 2016.
119. GUO, Wei. *et al.* 2D/2D Z-scheme Bi₂WO₆/Porous-g-C₃N₄ with synergy of adsorption and visible-light-driven photodegradation. **Applied Surface Science**, v. 447, p. 125-134, 2018.
120. YANG, Lirong. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ 2D nanosheets through thermal exfoliation using dicyandiamide as precursor. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, p. 20613-20619, 2018.
121. WAN, Xia *et al.* Facile synthesis of protonated g-C₃N₄ and acid-activated montmorillonite composite with efficient adsorption capacity for PO₄³⁻ and Pb (II). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 152, p. 95-105, 2019.
122. ABAZARI, Reza; MAHJOUR, Ali Reza; SALEHI, Ghazal. Preparation of amine functionalized g-C₃N₄@ H/SMOF NCs with visible light photocatalytic characteristic for 4-nitrophenol degradation from aqueous solution. **Journal of hazardous materials**, v. 365, p. 921-931, 2019.
123. ZHU, Bicheng. *et al.* Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, v. 344, p. 188-195, 2015.
124. LIU, Xin. *et al.* Synergy of adsorption and visible-light photocatalytic degradation of methylene blue by a bifunctional Z-scheme heterojunction of WO₃/g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 359-371, 2017.
125. ZHAO, Guosheng. *et al.* Effects of pH on the microstructure and surface charge of BiVO₄ prepared via hydrothermal method: formation mechanism and photocatalytic performance. **Research on Chemical Intermediates**, v. 46, p. 1487-1506, 2020.

126. HOFMANN, Max. *et al.* Nonaqueous Synthesis of a Bismuth Vanadate Photocatalyst By Using Microwave Heating: Photooxidation versus Photosensitized Decomposition in Visible-Light-Driven Photocatalysis. **ChemCatChem**, v. 7, n. 8, p. 1357-1365, 2015.
127. OBREGÓN, Sergio; COLÓN, Gerardo. On the different photocatalytic performance of BiVO₄ catalysts for methylene blue and rhodamine B degradation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 376, p. 40-47, 2013.
128. STROBEL, Reto; METZ, Hans Joachim; PRATSINIS, Sotiris E. Brilliant yellow, transparent pure, and SiO₂-coated BiVO₄ nanoparticles made in flames. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 20, p. 6346-6351, 2008.
129. KIM, Tae Woo. *et al.* Soft-chemical exfoliation route to layered cobalt oxide monolayers and its application for film deposition and nanoparticle synthesis. **Chemistry–A European Journal**, v. 15, n. 41, p. 10752-10761, 2009.
130. LV, Yuanxia. *et al.* In-situ growth of cobalt oxyhydroxide on graphitic-phase C₃N₄ nanosheets for fluorescence turn-on detection and imaging of ascorbic acid in living cells. **Microchimica Acta**, v. 186, p. 1-9, 2019.

APÊNDICE A

Espectros de varredura de XPS dos catalisadores (a) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (b) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$, (c) $\text{Co-WO}_3/\text{BiVO}_4$ e (d) $\text{Co-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3/\text{BiVO}_4$.



Fonte: Própria do autor.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Research Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matresbu

Facile one-pot microwave-assisted synthesis of tungsten-doped BiVO₄/WO₃ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity

Caroline H. Claudino^a, Maria Kuznetsova^a, Bárbara S. Rodrigues^a, Changqiang Chen^b, Zhiyu Wang^b, Mauro Sardela^b, Juliana S. Souza^{a,*}

^a Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, 09210-580, Santo André, SP, Brazil

^b Materials Research Laboratory, University of Illinois at Urbana Champaign, 104 S. Goodwin Ave., 61801, Urbana, Illinois, United States

ARTICLE INFO

Keywords:

Bismuth vanadate
Tungsten oxide
Photocatalysis
Microwave synthesis
Semiconductor heterojunction

ABSTRACT

Bismuth vanadate (BiVO₄) is considered one of the most successful candidates to be used as photoanode for solar-to-hydrogen conversion. However, its relatively high recombination rates and considered low long-term stability limits its applicability. Doping BiVO₄ with tungsten and developing heterojunctions with inorganic perovskites has emerged as strategies to overcome these issues. However, the development of these materials requires plenty of time and energy. Here, we reported the development of a new synthetic method to prepare heterojunctions of tungsten-doped bismuth vanadate (using 1, 3 and 5 % in mass of W) and tungsten oxide. The heterojunctions were prepared in a one-pot microwave-assisted method that takes only 24 min. Photocatalytic efficiency was determined through quantification of the amount of hydroxyl radical, generated by the catalysts when they are irradiated with simulated sunlight, and through photoelectrochemical experiments. The heterojunctions showed enhanced photocatalytic activity, which was ascribed to the adequate alignment of the band edges potentials of the semiconductors. Also, the tungsten doping decreases the recombination rates. Both effects increase the photogenerated charges lifetime.

1. Introduction

Bismuth vanadate (BiVO₄) is considered one of the most successful candidates to be used as photoanode for solar-to-hydrogen conversion, [1] due to its visible-light sensibility, low band-gap energy (~2.4 eV), low toxicity and high chemical and physical stability. [2–5] However, it intrinsically suffers from poor charge transport and poor activity for the oxygen evolution reaction, relatively high recombination rates and considered low long-term stability [1,6]. These disadvantages have been overcome through several strategies, among which the tungsten doping is highlighted [7–20]. W-doping causes a modification of either the bulk and surface properties of the BiVO₄ suppressing the electron trapping process, reducing the recombination rates. [13] Another important strategy consists in the creation of heterojunctions between BiVO₄ and tungsten oxide (WO₃). [21–29] WO₃ is very promising due to its visible-light sensibility, low band-gap energy (2.7–3.0 eV), excellent charge transfer properties and stability. [30–33] Indeed, the heterojunction between WO₃ and BiVO₄ is one of the best pairs, since the band alignment of them is very favorable; however, as stated before, the limitations of bare BiVO₄ reduces the applicability of this junction.

In this context, the heterojunction formed by tungsten-doped bismuth vanadate (W-BiVO₄) and WO₃ is extremely attractive. [14]

Morphology also plays a crucial role in the photocatalytic and photoelectrocatalytic activity of BiVO₄ [34–36], which exhibits rich polymorphism [4,34–38]. Thus, the precise control of morphology and crystalline structure is essential for further development of this kind of catalyst. However, the established protocols of synthesis usually take hours and are very energy consuming, mainly due to the use of conventional heating sources such as oil bath, hot plate and laboratory oven. These sources are slow and inefficient due to the dependence on convection currents or thermic conductivity of several materials, and substances throughout the heat must flow throughout. In this context, the use of microwave irradiation is very attractive since it interacts directly with the solvent molecules producing internal and homogeneous heating. This strategy allows reaching higher heating rates, increasing the reaction velocity, improving the product yields, selectivity and reproducibility [39–43]. The use of this heating strategy for BiVO₄ [44–57] and WO₃ [58–63] synthesis has been increasing recently. However, it is not of our awareness the use of this strategy to produce the heterojunction of W-BiVO₄/WO₃.

* Corresponding author.

E-mail address: juliana.souza@ufabc.edu.br (J.S. Souza).

<https://doi.org/10.1016/j.matresbull.2020.110783>

Received 5 September 2019; Received in revised form 14 January 2020; Accepted 14 January 2020

Available online 18 January 2020

0025-5408/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

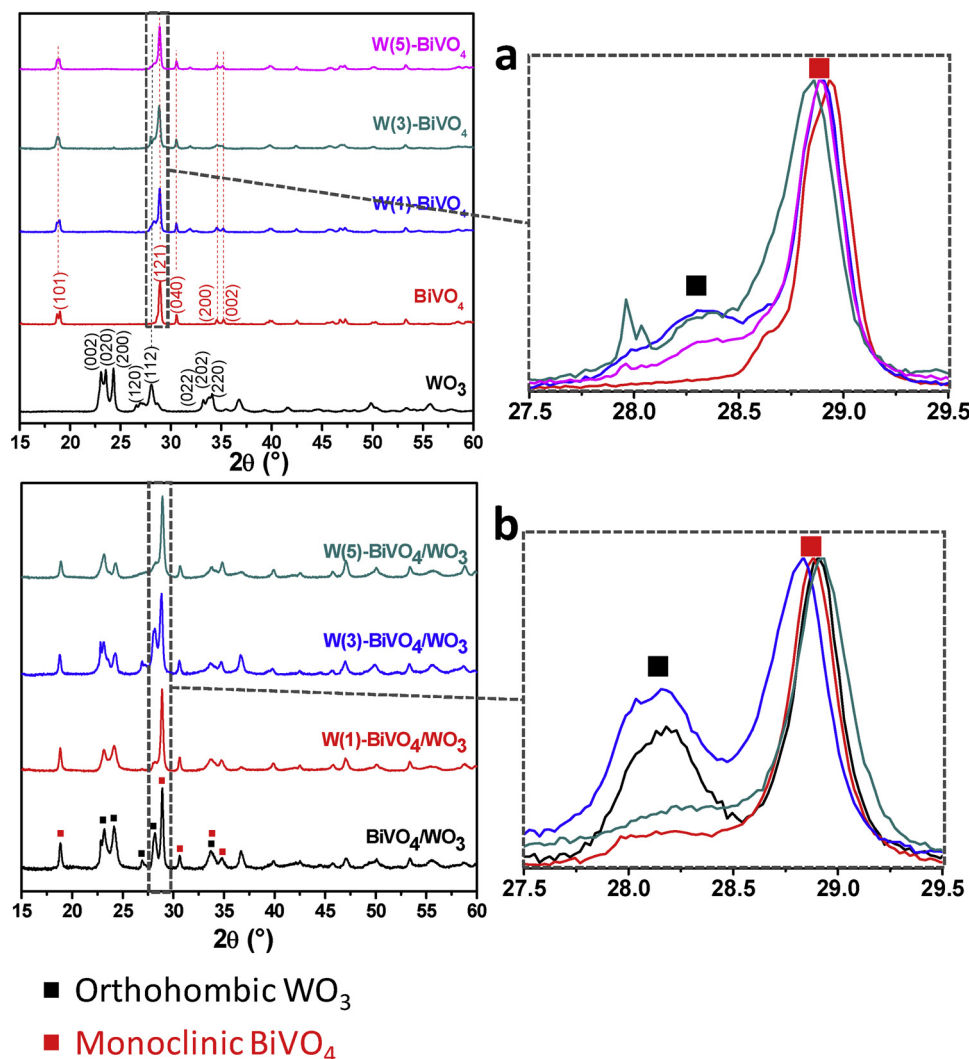


Fig. 1. XRD-Diffractograms of WO_3 , BiVO_4 , $\text{W}(X)\text{-BiVO}_4$ and $\text{W}(X)\text{-BiVO}_4/\text{WO}_3$ heterojunctions, where X: 1, 3 and 5 % of tungsten.

Here we report, for the first time the use of a microwave-assisted method to produce $\text{W-BiVO}_4/\text{WO}_3$ heterojunctions, using a one-pot approach that takes only 24 min, in which W-doping was added at 1, 3 and 5% in mass. The photocatalytic effect was investigated through quantification of the amount of hydroxyl radical, generated by the catalysts when they are irradiated with simulated sunlight, and through photoelectrochemical experiments.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

All chemicals were of analytical grade and used as received. Ammonium metatungstate hydrate $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ethylene glycol, bismuth(III) nitrate pentahydrate $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ammonium metavanadate (NH_4VO_3) were received from Sigma-Aldrich. Oxalic acid $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ was received from Synth. Coumarin (COU) was received from Synth, and 7-hydroxycoumarin (OH-COU) was received from Fluka.

2.2. Synthesis of the photocatalysts

2.2.1. Synthesis of tungsten oxide (WO_3)

The precursor solution was prepared by dissolving 0.142 g of $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and 3.24 g of oxalic acid in 9.6 g of ethylene

glycol. The resulting mixture was sonicated for 15 min before being transferred to a 10 mL glass vial and sealed (this vial can hold until 515 PSIG). The system was placed inside the cavity of a microwave reactor Discover (CEM) and kept under solvothermal conditions at 200 °C for 12 min, using 300 W of irradiation. After synthesis, a green solid was obtained, which was separated by centrifugation and calcined at 500 °C for 1 h to obtain WO_3 .

2.2.2. Synthesis of bismuth vanadate (BiVO_4)

Solution A was prepared by dissolving 0.79 g of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 10 mL of ethylene glycol. Solution B was prepared by dissolving 0.234 g of NH_4VO_3 in 10 mL of ethylene glycol. Both solutions were stirred for 20 min. Afterward solution B was added dropwise to solution A, and the resultant mixture was stirred for another 30 min. The apparent pH was adjusted to 1 using HNO_3 aqueous solution, and the mixture was stirred for 15 min. The resultant material was transferred to a 10 mL glass vial and sealed, then it was placed inside the cavity of the microwave reactor Discover (CEM) and kept under solvothermal conditions at 200 °C for 12 min, using 300 W of irradiation. After synthesis, a yellow solid of BiVO_4 was obtained, which was separated by centrifugation and calcined at 500 °C for 1 h.

2.2.3. Synthesis of tungsten-doped bismuth vanadate ($\text{W}(X)\text{-BiVO}_4$)

Tungsten-doped bismuth vanadate was synthesized using a procedure similar to that described in item 2.2.2. The modification consists of

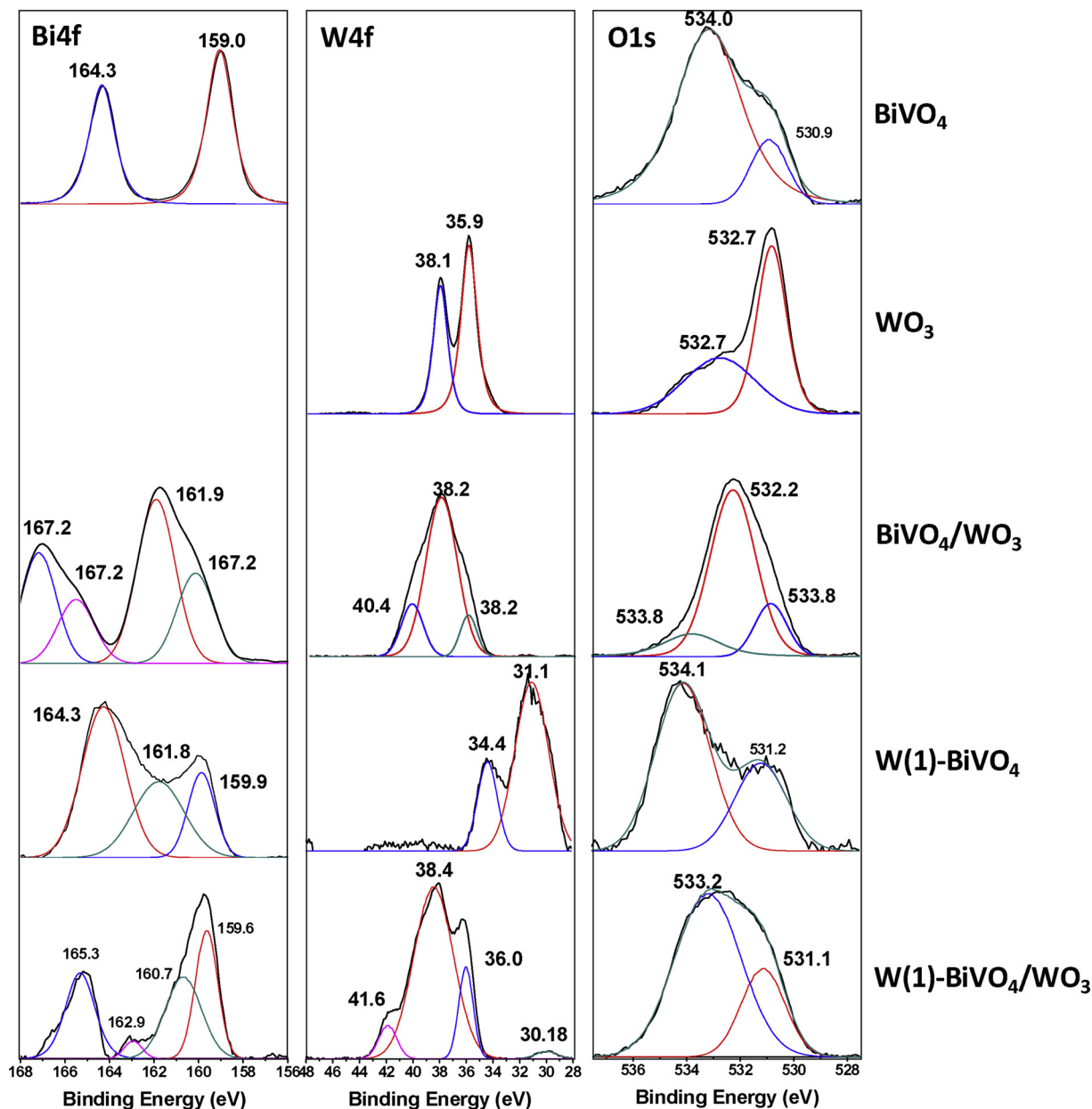


Fig. 2. High resolution Bi4f, W4f, and O1s XPS spectra of BiVO₄, WO₃, W(1)-BiVO₄, and W(1)-BiVO₄/WO₃.

Table 1

Zeta potentials of WO₃, BiVO₄, W(X)-BiVO₄ and W(X)-BiVO₄/WO₃ heterojunctions (where X: 1, 3 and 5 % of tungsten) in aqueous solutions at pH 4, 7 and 10.

CATALYST	Zeta potential (mV)		
	pH 4	pH 7	pH 10
WO ₃	-23.4	-15.2	-15.7
BiVO ₄	-35.3	-33.4	-36.2
W(1)-BiVO ₄	-35.9	-36.5	-39.5
W(3)-BiVO ₄	-22.9	-33.7	-33.0
W(5)-BiVO ₄	-22.9	-33.6	-37.8
BiVO ₄ /WO ₃	-33.2	-30.0	-25.1
W(1)-BiVO ₄ /WO ₃	-26.8	-28.9	-17.0
W(3)-BiVO ₄ /WO ₃	-26.8	-31.9	-28.1
W(5)-BiVO ₄ /WO ₃	-28.9	-28.9	-25.0

adding 1, 3 and 5 % in wt of (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O to the resultant mixture of solutions A and B after 30 min of stirring. Then, the apparent pH was adjusted to 1 using HNO₃ aqueous solution, and the mixture was stirred for 15 min. The material was transferred to a 10 mL glass vial and sealed, then it was placed inside the cavity of the microwave reactor Discover (CEM) and kept under solvothermal conditions at 200 °C for 12 min, using 300 W of irradiation. After synthesis a yellow solid of W(X)-BiVO₄ was obtained (where X = 1, 3 and 5, accordingly to the weight percentage of added tungsten), which was separated by centrifugation and calcined at 500 °C for 1 h.

2.2.4. Synthesis of (W)-BiVO₄/WO₃ heterojunctions

BiVO₄/WO₃ and W(X)-BiVO₄/WO₃ heterojunctions were obtained by mixing the WO₃ and (W)-BiVO₄ precursor solutions. First, the WO₃ precursor solution (described in 2.2.1) was irradiated under solvothermal conditions at 200 °C for 12 min, using 300 W of microwave irradiation. Then 0.432 mL of the BiVO₄ precursor (described in 2.2.2) and W(X)-BiVO₄ (described in 2.2.3) was added and the system was

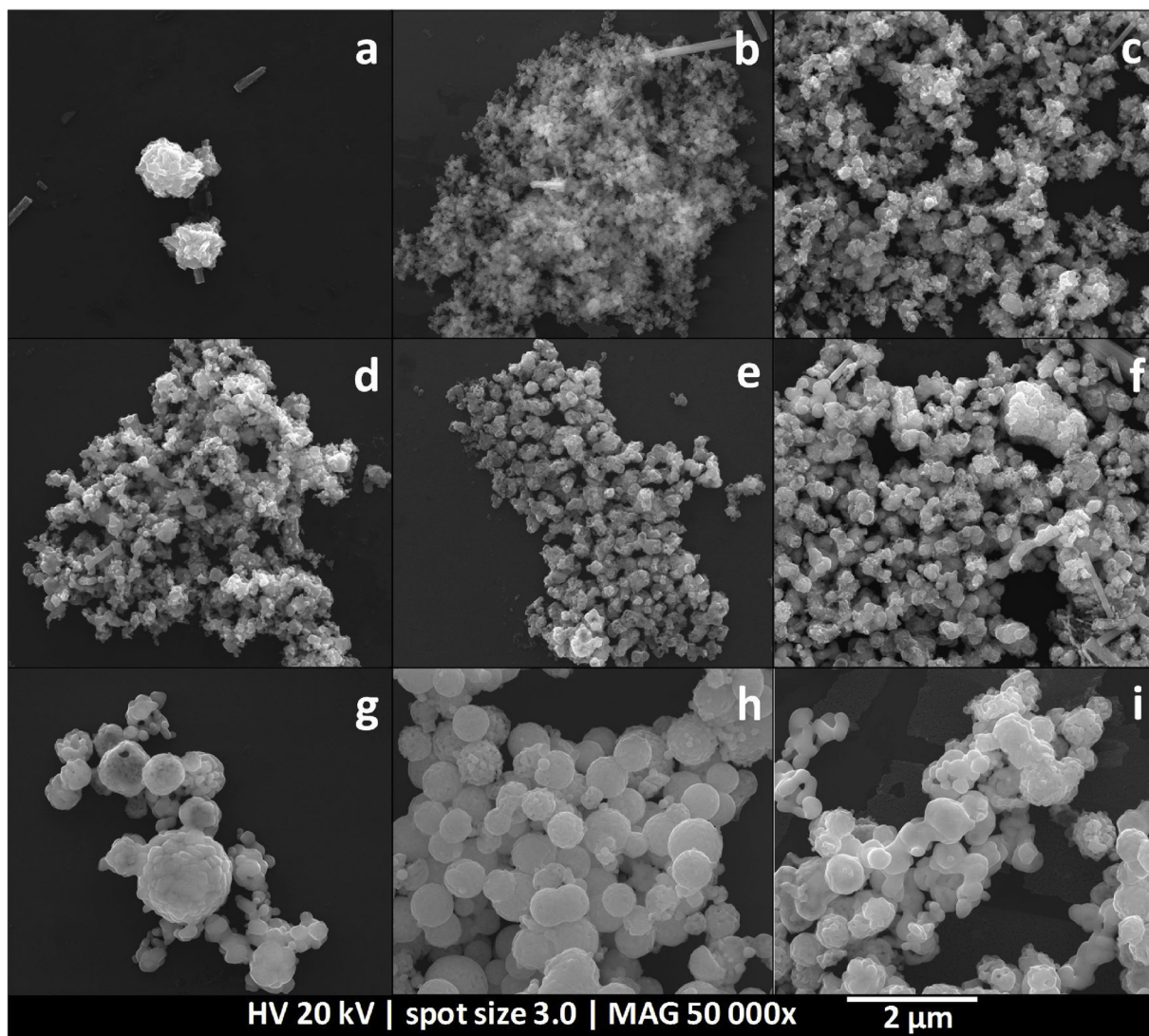


Fig. 3. SEM images of WO_3 (a), BiVO_4 (b), W(1)-BiVO_4 (c), W(3)-BiVO_4 (d), W(5)-BiVO_4 (e), $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ (f), $\text{W(1)-BiVO}_4/\text{WO}_3$ (g), $\text{W(3)-BiVO}_4/\text{WO}_3$ (h) and $\text{W(5)-BiVO}_4/\text{WO}_3$ (i).

kept under solvothermal conditions for another 12 min at 200 °C, using 300 W of microwave irradiation. The resultant solid was separated by centrifugation and calcined at 500 °C for 1 h.

2.3. Characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using a D8 (FOCUS) X-ray diffractometer equipped with a $\text{Cu K}\alpha$ radiation source operating at 40 kV and 40 mA. The XRD profiles were collected between 2θ : 10° and 60°. X-ray photoelectron spectroscopy was performed using a K-Alpha XPS, Thermo Fisher Scientific in order to quantify the proportion and the oxidation state of samples compounds. It used an $\text{Al K}\alpha$ emission, the applied vacuum was < 10–8 mbar, and charge compensation was used during the measurement. The spectra were obtained using 1400 and 50 eV energy, with resolutions of 1.0 and 0.1 eV, respectively. The spot size of the incident radiation was 400 μm in diameter, and 20 scans were used to collect the data with high statistics. Diffuse reflectance spectra were measured on a Cary 50Scan (Varian) spectrometer using a reflectance accessory coupled optical fiber (Pike). Zeta potentials were measured using aqueous suspensions that were prepared by mixing 10 mg of solid and 10 ml of Milli-Q water and buffer solution (pH 4, 7 and 10), followed by 10 min of sonication. 0.8 ml of the resulting suspension was then transferred to a DTS1070 zeta

potential vessel (Malvern). Scanning electron microscopy (SEM) images of the catalysts were collected on the SEM-FEG scanning electron microscope HR Inspect F50 (FEI). The samples were prepared by placing the pulverized materials onto carbon tape. The microscope is located at the Laboratory of Electron Microscopy of the Nanotechnology National Laboratory, Campinas, Brazil. Transmission electron microscopy (TEM) characterization of the synthesized materials was performed on a JEOL 2100 TEM operated at 200KV and a ThermoScientific Themis Z S/TEM (Scanning/Transmission Electron Microscope) operated at 300 KV. The Themis Z was also used for STEM-HAADF high angle annular dark field) imaging and EDS (energy dispersive spectroscopy) elemental mapping. The Themis Z microscope is equipped with a probe monochromator, a probe spherical aberration corrector and a high-efficiency Super-X EDS system with four EDS detectors. These features make it ideal for high spatial resolution structural and elemental analysis up to atomic scale. The TEMs used are located at the Materials Research Laboratory of the University of Illinois at Urbana-Champaign.

2.4. Photocatalytic activity

To better understand the photocatalytic efficiency of the hetero-junctions, the hydroxyl radical species was measured using coumarin (COU) as a molecular trap. [64] Additionally, photoelectrochemical

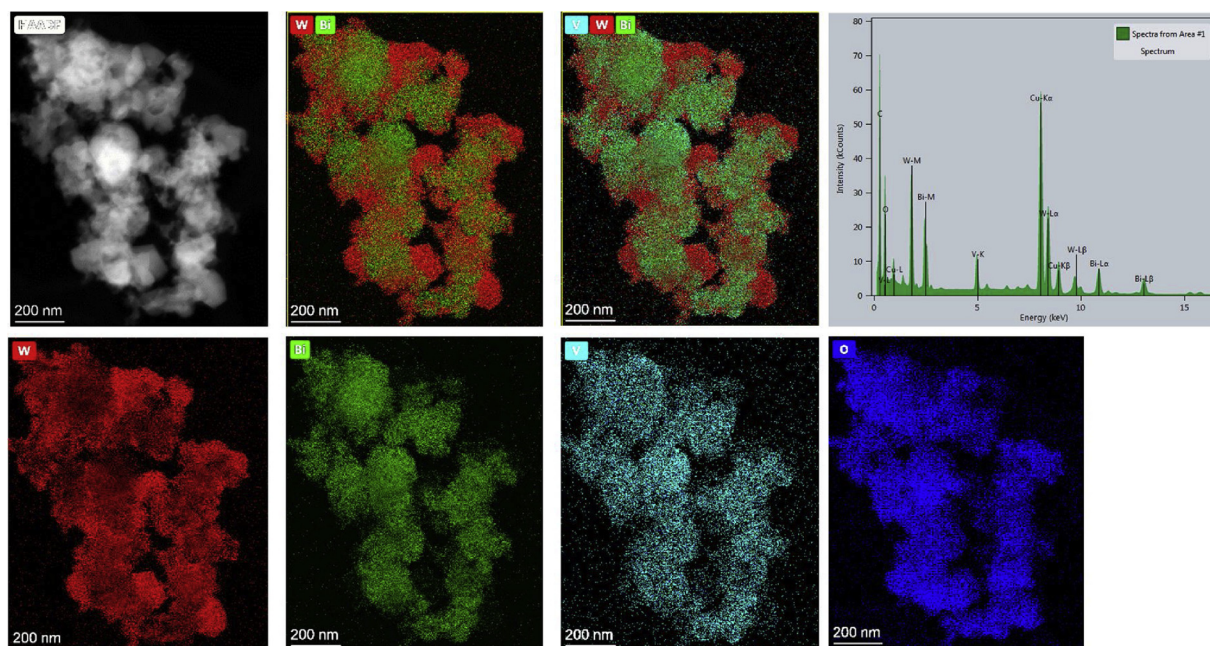


Fig. 4. STEM-HAADF image and EDS atomic percentage elemental maps of W(1)-BiVO₄/WO₃.

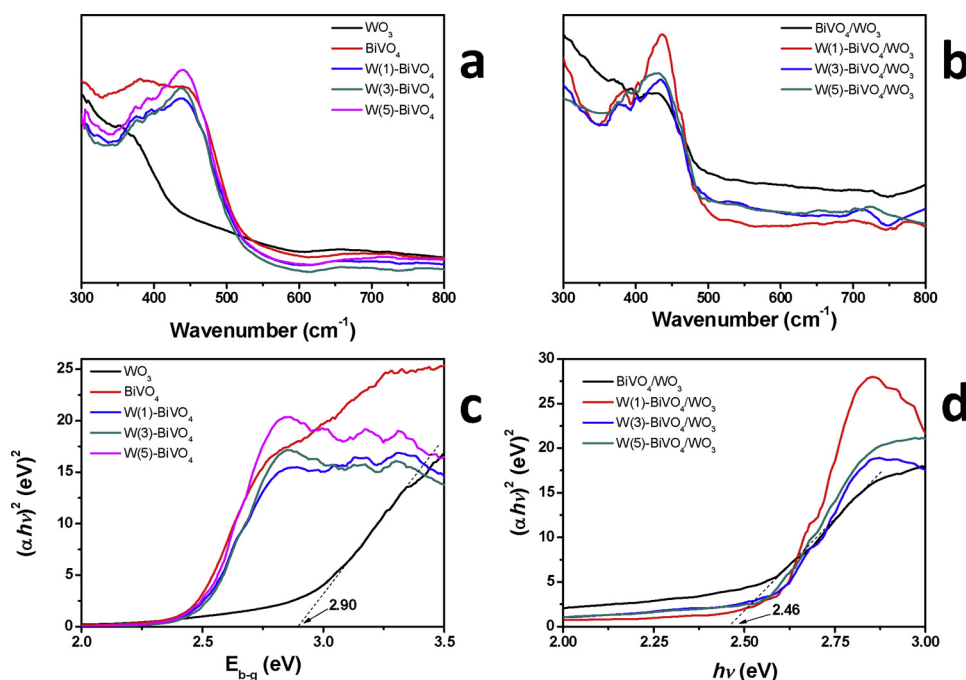


Fig. 5. Diffuse reflectance spectra (a) and (b) and Tauc plots (c) and (d) of WO₃, BiVO₄, W(X)-BiVO₄ and W(X)-BiVO₄/WO₃ heterojunctions, where X: 1, 3 and 5 % of tungsten.

experiments were also performed.

2.4.1. Hydroxyl radical quantification

Coumarin interacts with hydroxyl species, forming 7-hydroxycoumarin (OH-COU) that has a fluorescent response, Figure S1. To rule out the adsorption effect, 3 mg of the catalysts were stirred with 3 mL of aqueous solutions of coumarin 10^{-3} mol L⁻¹ (pH 4, 7, and 10 adjusted with buffer) during 12 h in the dark. After that, the mixture was transferred to a cuvette that was placed at a fixed distance to the solar simulation apparatus. Each 15 min samples were collected and the emission spectra of the supernatant were measured using a spectrofluorometer Cary Eclipse (Varian). The excitation wavelength was

settled to 332 nm and the emission spectra were collected from 360 to 800 nm (excitation slit: 10 nm; emission slit: 10 nm; scan rate: 600 nm/min). The intensity increasing of the peak at 456 nm in the emission spectra was monitored since it is related to the OH-COU formation. [64] To quantitatively determine the concentration of photogenerated OH-COU, calibration curves were obtained by plotting the absorbances measured at 456 nm of standard solutions prepared using commercial OH-COU in a 10^{-3} M COU aqueous solutions (in pH 4, 7 and 10), as a function of the concentration of OH-COU.

2.4.2. Photoelectrochemical measurements

To study the photoelectron-activity of the catalysts, they were first

Table 2

Band-gap energies and flat band potentials measured in aqueous solutions, at different pHs, of WO₃, BiVO₄, W(X)-BiVO₄ and W(X)-BiVO₄/WO₃ heterojunctions, where X: 1, 3 and 5 % of tungsten.

CATALYST	E _{b-g} (eV)	V _{fb} (V) vs RHE		
		pH 4	pH 7	pH 10
WO ₃	2.90	+0.24	+0.27	+0.34
BiVO ₄	2.46	+0.04	+0.29	+0.39
W(1)-BiVO ₄	2.47	-0.10	+0.14	+0.23
W(3)-BiVO ₄	2.49	-0.02	+0.21	+0.20
W(5)-BiVO ₄	2.49	+0.12	+0.28	+0.36
BiVO ₄ /WO ₃	2.46	+0.06	+0.11	+0.20
		+0.52	+0.60	+0.62
W(1)-BiVO ₄ /WO ₃	2.58	+0.24	+0.13	+0.23
		+0.64	+0.70	+0.77
W(3)-BiVO ₄ /WO ₃	2.55	-0.08	+0.16	+0.23
		+0.51	+0.54	+0.66
W(5)-BiVO ₄ /WO ₃	2.52	-0.08	+0.26	+0.31
		+0.52	+0.54	+0.63

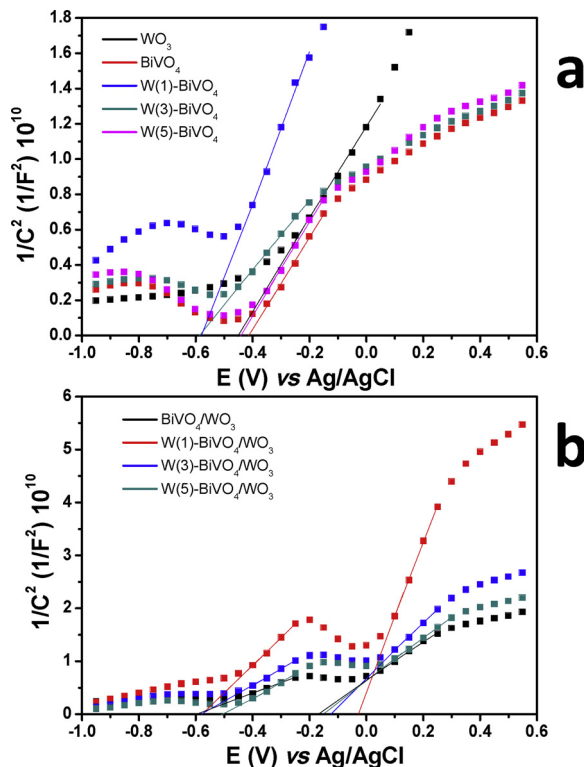


Fig. 6. Mott-Schottky plots of WO₃, BiVO₄, W(X)-BiVO₄ (a) and W(X)-BiVO₄/WO₃ heterojunctions (b), where X: 1, 3 and 5 % of tungsten, measured in an aqueous solution of Na₂SO₄ 0.5 M pH 10.

integrated into a photoelectrode. First, 1.5 mg of the nanoparticles were suspended in 1.5 mL of Milli-Q water and sonicated for 3 h. The resultant suspensions were drop-cast as 3 layers of 20 μ L onto a fluorine tin oxide (FTO) glass (7 Ω /sq). The electrical connection was made to the FTO slide by using carbon tape (Ted Pella). The photoelectrochemical measurements were carried out in a custom-made 25 mL Teflon cell with a quartz window, and the potential of the photoelectrodes was controlled using a potentiostat/galvanostat (μ Autolab III) in a three-electrode setup. The reference electrode was an Ag/AgCl (3 M KCl), and the counter electrode was a 1 mm diameter Pt wire. All measurements were performed in aqueous solution with the addition of 0.5 M of Na₂SO₄ and buffer pH 4, 7 and 10. Mott-Schottky plots were obtained with an AC amplitude of 10 mV and frequency of 1 kHz in the dark. Linear sweep voltammetry was performed under chopped light

illumination of solar simulation apparatus with a suitable filter to simulate sunlight with A.M. 1.5 G spectrum with the intensity of 100 mW. cm⁻² power measured with a Newport model 842-PE power meter coupled to a light intensity detector 818-P-001-12. The measurements were performed in pH = 10. For converting the obtained potential (vs Ag/AgCl) to RHE (Reference Hydrogen Electrode at pH = 0), Eq. 1 was used:

$$E_{RHE} = E_{AgCl} + 0.059 pH + E_{AgCl}^0 \quad (1)$$

where, $E_{AgCl}^0 = 0.209$ V.

3. Results and discussion

The crystalline structures of the WO₃, BiVO₄, W(X)-BiVO₄, and the heterojunctions were first evaluated using XRD-diffractometry (Fig. 1). The XRD diffractogram of pure WO₃ (Fig. 1a) shows the peaks ascribed to the orthorhombic perovskite-like structure (ICSD-836); [65] and the pattern observed for pure BiVO₄ (Fig. 1a) is ascribed to monoclinic phase (ICSD-62706). [66] The tungsten-doped materials show the same pattern as pure BiVO₄ with only an additional peak at approximately 28° that can be ascribed to the (112) peak of WO₃, as can be seen on the expanded region of the XRD diffractogram at Fig. 1a. Also, the inset shows a small shift of the (121) peak of BiVO₄ to small angles, for the doped samples. These observations may be ascribed to distortions on the crystalline structure due to the presence of tungsten on the matrix. The heterojunctions BiVO₄/WO₃, and W(X)-BiVO₄/WO₃ (where X: 1, 3 and 5 % of tungsten) exhibit a pattern that is very similar to the sum of pure WO₃ and BiVO₄ or (W)-BiVO₄ diffractograms (Fig. 1b). Analyzing the expanded region around 28° the shift of the (121) peak of BiVO₄ is only noticed for the W(3)-BiVO₄/WO₃ which also exhibits the more intense (112) peak of WO₃. All these observations are related to the different oxidation states of the tungsten (on the WO₃ and as dopant) in the heterojunctions, as can be seen on the XPS spectra (Fig. 2).

Chemical composition was confirmed using XPS spectroscopy. The survey spectra of the obtained materials are showed in the supplementary file (Figure S2). High-resolution Bi 4f XPS spectra from BiVO₄ (Fig. 2) show two peaks around 159.0 eV and 164.3 eV ascribed to Bi 4f_{7/2} and 4f_{5/2}, respectively, which indicate the presence of Bi³⁺ [67,68]. Also, high-resolution O 1s XPS spectra show two bands around 531.0 eV and 534.0 eV that are related to the oxygen coordinated in the lattice (O_{latt}²⁻) and adsorbed oxygen species such as O⁻ and O₂²⁻ (O_{ads}), respectively. [67,68] High-resolution W 4f spectra from the WO₃ (Fig. 2) show the doublet contribution W 4f_{7/2} at 35.9 eV and W 4f_{5/2} at 38.1, which are ascribed to the oxidation state W⁶⁺ [69-71]. XPS from WO₃ also shows peaks at 530.8 and 532.7 eV in the O 1s region. [71]

The heterojunction formed by these two materials affects the energy bonding and oxidation states of the species. Bi 4f, W 4f, and O 1s XPS spectra from BiVO₄/WO₃ seem to be a composition of the features observed in the XPS spectra from individual semiconductors. The two characteristic peaks of Bi 4f_{7/2} and 4f_{5/2} are split into another two, where the peaks ascribed to Bi 4f_{7/2} appear at 160.1 and 161.9 eV, and those ascribed to the Bi 4f_{5/2} are at 165.5 and 167.2 eV. The O 1s spectra show three peaks at 530.8, 532.2, and 533.8 eV, which are similar to those observed in spectra from bare BiVO₄ and WO₃, evidencing the presence of Bi-O and W-O bonding. Finally, the W 4f binding energy peaks for WO₃ appear at 36.1 eV (W 4f_{7/2}) and 38.2 eV (W 4f_{5/2}), which is slightly shifted to higher energies than bare WO₃ [69-71]. The additional peak at 40.4 eV is ascribed to the W 4f_{5/2} for W⁶⁺ (WO₄²⁻). [72] All these results suggest that the BiVO₄/WO₃ heterojunction is composed of regions enriched in BiVO₄, another containing larger amounts of WO₃, and a transition region between the two structures, that give rise to additional bonds observed in the high-resolution Bi 4f, W 4f, and O 1s XPS spectra. The intensity of the peaks indicates that there is a large portion of the interface region, corroborating the hypothesis of a core-shell structure.

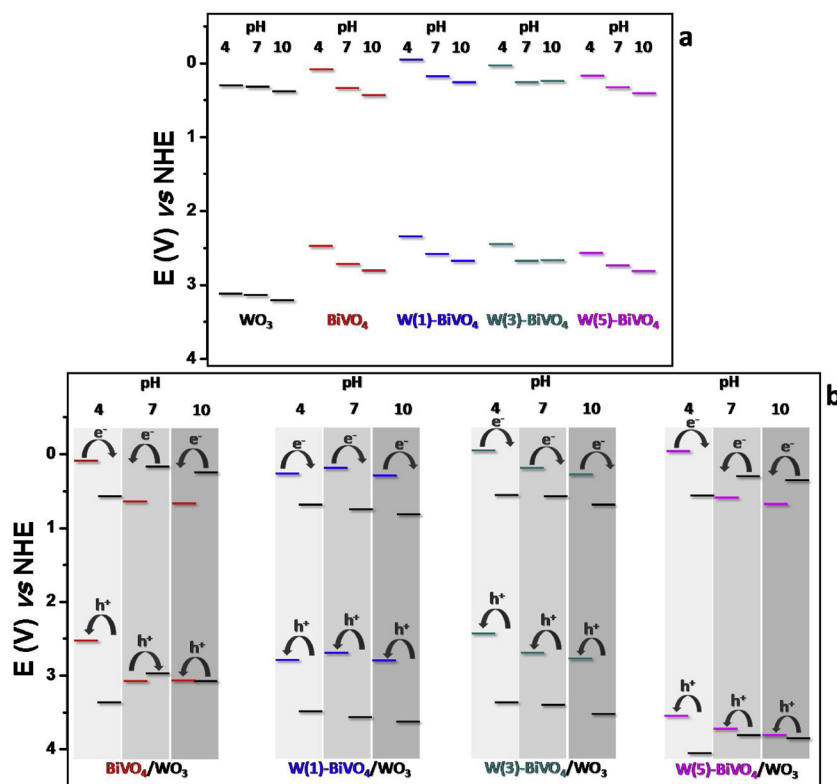


Fig. 7. Estimated valence and conduction bands potentials of WO_3 , BiVO_4 , W(X)-BiVO_4 (a) and $\text{W(X)-BiVO}_4/\text{WO}_3$ heterojunctions (b), where X: 1, 3 and 5 % of tungsten.

O1s spectra from W(1)-BiVO_4 show peaks at 531.2 and 534.1 eV, very similar to the results observed for the bare BiVO_4 . Bi4f spectra show peaks at 159.9, 161.8, and 164.3 eV, which is a mixture of the signals observed for the bare BiVO_4 and $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$. The W4f XPS spectra, on the other hand, show binding energies very different than those observed for bare WO_3 . The peaks at 31.1 and 34.4 eV are ascribed to the $\text{W}4f_{7/2}$ and $\text{W}4f_{5/2}$ of W^0 , respectively. [69–72] These results suggest that bismuth species are placed in a different chemical environment due to the presence of W^0 as a dopant. The high-resolution Bi4f, W4f, and O1s XPS spectra of the $\text{W(1)-BiVO}_4/\text{WO}_3$ show feature similar to those observed for the $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$. The W4f spectra also present additional peaks ascribed to $\text{W}4f_{7/2}$ and $\text{W}4f_{5/2}$ of W^0 , observed in the spectra from bare W(1)-BiVO_4 . These results show that the local environment around bismuth is affected by the BiVO_4 structure, the tungsten-dopant, and the interface of the heterojunction with WO_3 . Additionally, W is the W^{6+} state at the WO_3 and at the interfacial region with the BiVO_4 ; and in the W^0 form when doping the BiVO_4 . Similar results were obtained from the analysis of high-resolution spectra of W(3)-BiVO_4 , W(5)-BiVO_4 , $\text{W(3)-BiVO}_4/\text{WO}_3$, and $\text{W(5)-BiVO}_4/\text{WO}_3$ (SI file). Thus, we can conclude that the bismuth niobates are actually doped in the $\text{W(X)-BiVO}_4/\text{WO}_3$ heterojunctions; and that there is a chemical bond between the BiVO_4 and WO_3 at the interface of the heterojunction.

Table 1 summarizes the zeta potentials of the catalysts as a function of pH. The surface charges of a semiconductor normally occur due to the surface hydration and dissociation of surface hydroxyl groups, where the negative charges originate from the acidic dissociation of hydroxyl groups, and the positive charges arise from the addition of a proton to the neutral surface hydroxyl group. [73] The negative values observed for the BiVO_4 materials are in accordance with previously reported results, where the tendency is lowering the zeta potential with the increasing of the pH. [74–76] The zeta potential of WO_3 is less negative than BiVO_4 . Moreover, the zeta potential exhibits higher values as the pH increase, which can be ascribed to dehydration at the

surface, which may give rise to double-bonded oxygen at the surface. The zeta potential values of heterojunctions are between the BiVO_4 and WO_3 values.

Scanning electron microscopy (Fig. 3) shows that pure WO_3 exhibits a plates-like structure (Fig. 3a), whereas pure BiVO_4 is spherical (Fig. 3b). The W(X)-BiVO_4 is composed of bigger and irregular spherical-like structures (Figs. 3c to e). The heterojunctions exhibit bigger and spherical-shaped structures that seem to be formed by smaller ones (Figs. 3f to i).

The EDS mapping of $\text{W(X)-BiVO}_4/\text{WO}_3$ heterojunctions (Fig. 4 and SI file) show a clear nanocomposite structure of WO_3 and W(X)-BiVO_4 with distinct separation between W and Bi elements. The separation of W and Bi or V is more pronounced when the dopant of W in BiVO_4 is low ($X = 1, 3$). With $X = 5$ the W and Bi are more intermixed with more diffuse boundaries which are consistent with the higher concentration of W dopant in BiVO_4 . In all the samples, Bi and V elements almost overlapped each other perfectly. These results indicate that the heterojunctions do not exhibit a core composed exclusively of WO_3 and a shell of W(X)-BiVO_4 , as in a typical core-shell structure; instead, it exhibits tungsten species overall the whole structure and coverage of W(X)-BiVO_4 in some regions. The different amounts of W(X)-BiVO_4 covering the WO_3 nanostructures are probably the reason for the different intensities on the W signals on the XRD and XPS spectra of the heterojunctions. Also, the WO_3 crystals generally have a well-defined shape with clear facets and appear to be very solid, while the W(X)-BiVO_4 did not show such clear facets and appears to be loose and surrounding the WO_3 crystals as can be seen from Fig. 4 (and Figures S5, S6 in the supplement). The nanocomposite exhibits very good crystallinity. This can be seen from the HRTEM images (Figure S7 in the supplement) which clearly show the atomic structure and nanometer scale facets of the smaller particles. of $\text{W(1)-BiVO}_4/\text{WO}_3$.

The optical absorbance of a semiconductor plays a significant role in the electronic structure as well as determining the photocatalytic activity. The optical absorbance of resultant catalysts powders was

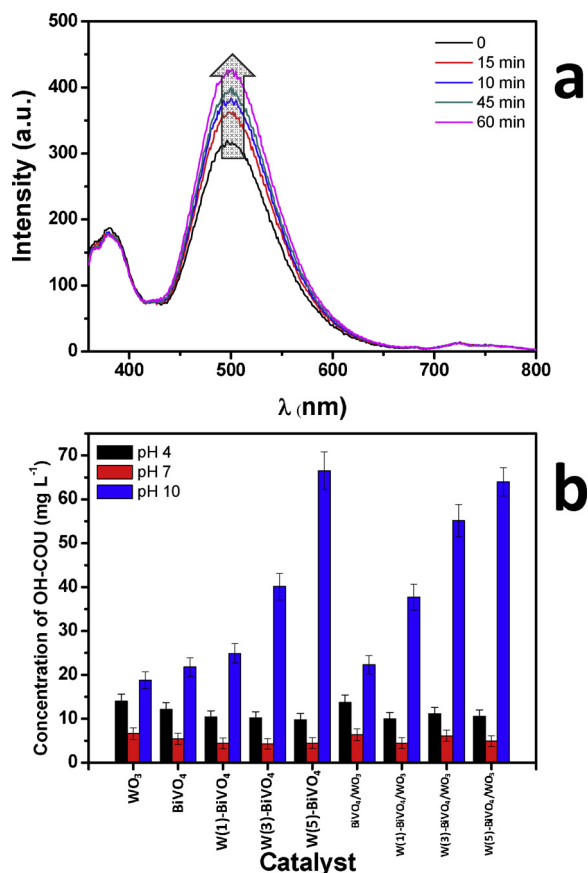


Fig. 8. Fluorescent spectra of OH-COU produced by the reaction of photo-generated OH⁻ radical with COU using BiVO₄ as the photocatalyst, in pH 10, as a function of simulated sunlight irradiation time. (b) Concentration of OH⁻ formed after 1 h of simulated sunlight irradiation using WO₃, BiVO₄, W(X)-BiVO₄ and W(X)-BiVO₄/WO₃ heterojunctions (X: 1, 3 and 5 % of tungsten) as catalysts. Measurements performed in pH 4, 7 and 10.

estimated from optical diffused reflectance spectra. Fig. 5a and b show all the obtained spectra. These spectra are commonly used to determine band-gap energies of the semiconductors by Tauc equation, which is given by Eq. 2:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

where α is the measured optical absorption coefficient, $h\nu$ is the photon energy, E_g is the transition energy, and A is a proportionality constant. Values of n equal 2 indicate the direct bandgap transition. [77,78] Figs. 5c and 5d show the Tauc plots obtained using Eq. 2. The bandgap energy value was obtained by tracing a tendency line using the maximum inclination region of the graph. The bandgap energies of all samples are summarized in Table 2. The results showed that the bandgap energies weren't reduced by the doping-process; however, by analyzing the electronic spectra of the catalysts, it is possible to notice an increase on the catalysts' absorptivity between 400 and 500 nm.

To determine the relative band positions of each material, we measured their flat band potentials using Mott-Schottky relation [79] (Eq. 3):

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_d} \right) \left[\frac{V_a - V_{fb} - kT}{e} \right] \quad (3)$$

where C is the space charge layers capacitance, e is the electron charge, ϵ is the dielectric constant, ϵ_0 is the permittivity of vacuum, N_d is the electron donor density, V_a is the applied potential, and V_{fb} is the flat band potential. The flat band potential (V_{fb}) was determined by taking the x intercept of a linear fit to the Mott-Schottky plot, $1/C^2$, as a

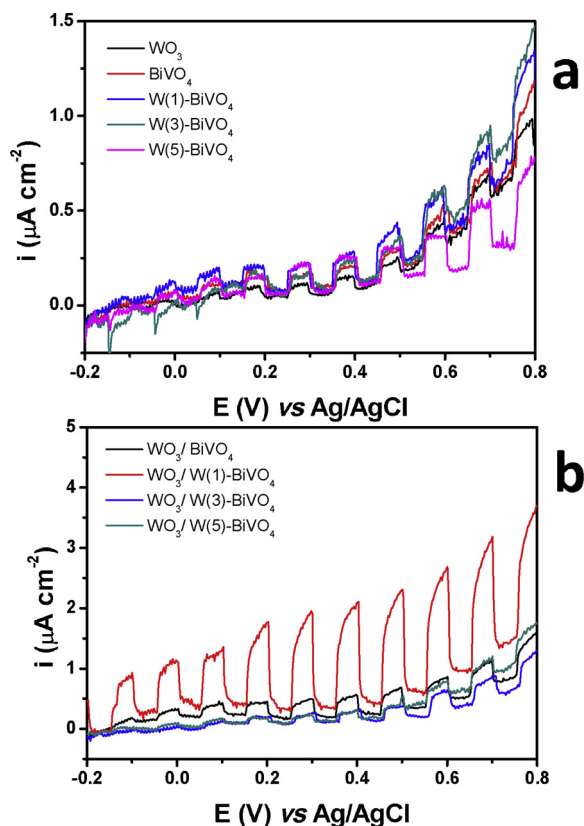


Fig. 9. Chopped-light linear sweep voltammograms using WO₃, BiVO₄, W(X)-BiVO₄ (a) and W(X)-BiVO₄/WO₃ heterojunctions (b), where X: 1, 3 and 5 % of tungsten, as catalysts. Measurements performed in pH = 10 using an aqueous solution of 0.5 M of Na₂SO₄ as electrolyte.

Table 3

Photocurrents densities and current difference obtained in the dark and under irradiations of simulated solar light measured 0.5 M Na₂SO₄ at pH = 10.

CATALYST	i ($\mu\text{A cm}^{-2}$) at 0.75 V vs Ag/AgCl	Δi ($\mu\text{A cm}^{-2}$) at 0.75 V vs Ag/AgCl
WO ₃	0.88	0.18
BiVO ₄	0.98	0.23
W(1)-BiVO ₄	1.11	0.31
W(3)-BiVO ₄	1.21	0.26
W(5)-BiVO ₄	0.65	0.35
BiVO ₄ /WO ₃	1.05	0.29
W(1)-BiVO ₄ /WO ₃	1.44	0.32
W(3)-BiVO ₄ /WO ₃	2.52	0.99
W(5)-BiVO ₄ /WO ₃	1.26	0.38

function of applied potential (V_a). Figs. 6a and 4b show the Mott-Schottky plots for the individual semiconductors and heterojunctions, respectively, measured in pH 10 (plots measured in pH 4 and 7 are showed in the supplementary file, Figures S8 and S9). Table 2 summarizes the V_{fb} for each sample; the obtained values are in accordance with the previously reported in the literature. [78,80–82] Oxides, in general, react with H⁺ or OH⁻ ions in solution, which changes its charge surface as described previously for the zeta potentials description. Consequently, the band edges at the interface shift with the pH of the solution, [83] as can be seen for the V_{fb} showed in Table 2.

Assuming that the gap between flat band potential and the bottom edge of the conduction band is negligible for n-type semiconductors, [79] the conduction band position of the bare catalysts could be estimated; and the valence band was determined from the optical band-gap [83], Fig. 7a. The Mott-Schottky plots of the heterojunctions (Fig. 6b) clearly show two linear regions, that we assumed being ascribed to each

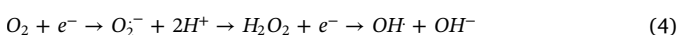
one of the individual semiconductors. Also, from Table 2 we noticed that the heterojunction formation caused a shift in the V_{fb} positions. Assuming that the V_{fb} follows the same trend as those observed for the individual semiconductors, we could estimate the bands position of the heterojunctions too, Fig. 7b.

We observed that the potentials of valence and conduction bands of WO_3 didn't show significant changes in function of the pH (Fig. 7a). For the $BiVO_4$ and $W(X)-BiVO_4$, on the other hand, both potentials shift to more positive values with the increasing of pH (Fig. 7a). It is also possible to notice that $W(1)-BiVO_4$ exhibits bands potentials less positive than non-doped $BiVO_4$, but these values become more positive as the number of tungsten increases (Fig. 7a). Also, the valence and conduction band potential of $BiVO_4$ and $W(X)-BiVO_4$ are less positive than WO_3 in almost all pH values.

Considering the valence and conduction bands potentials is very important for the photocatalytic process. [84–89] In this process when the semiconductor is irradiated with light, electrons are promoted to the valence band leaving holes at the conduction band, [84–89] these photogenerated electrons and holes will be responsible for generating the radical species that degrade the organic species.

To better understand the role of the amount of tungsten doping and the pH in which the catalytic process occurs, the photogenerated hydroxyl radical was quantified. The amount of hydroxyl radical was monitored using coumarin as a fluorescent probe. The photoproducted OH^\bullet radical reacts with coumarin forming hydroxycoumarin (Figure S1), which exhibits a fluorescent band, as it is shown in Fig. 8a using $BiVO_4$ as catalyst measured in pH 10. The intensity of this band can be used to determine the concentration of OH^\bullet radical accordingly to the calibration curve exhibited on Figure S5. Fig. 8b shows the concentration of OH^\bullet formed after 1 h of simulated sunlight irradiation using all catalysts studied in this work, in pH 4, 7 and 10.

For the WO_3 , $BiVO_4$ and $W(X)-BiVO_4$ the amount of hydroxyl radical formed in pH 4 is very similar, Fig. 8b. In acid media, oxygen molecules can get an electron producing superoxide radicals. Superoxide radicals can react with two H^+ ions and get two electrons to generate hydrogen peroxide. Hydrogen peroxide could be changed into hydroxyl radicals. [90]



Thus, we conclude that the differences in the potential of the valence band of the WO_3 , $BiVO_4$, and $W(X)-BiVO_4$ does not affect their ability to donate electrons either to the adsorbed O_2 species or generated H_2O_2 .

For the experiment performed in pH 7, the amount of hydroxyl radical generated when WO_3 , $BiVO_4$, and $W(X)-BiVO_4$ were used as photocatalysts were also very similar. However, these amounts are smaller than those obtained in pH4. In this case, the radical is formed by oxidation of OH^- ions using the photogenerated holes. [84–89] The amount of OH^- ions in neutral media is too low, is provided only by the water equilibrium, which could explain the low amount of radical obtained.

The amount of the OH^\bullet radical generated in pH 10 is much higher, and increases as the amount of doping tungsten on the catalyst increases, following the sequence: $WO_3 < BiVO_4 < W(1)-BiVO_4 < W(3)-BiVO_4 < W(5)-BiVO_4$. This result can be ascribed first, due to the large amount of OH^- ions available. Second, due to the valence band potentials of the catalysts, that is too positive for the WO_3 , which may complicate the electron transfer from the OH^- species. Third, due to the increasing amount of tungsten doping generating an internal electrical field, it competes with the recombination process resulting in an increase of the photogenerated charges lifetime. [7–9]

For the heterojunctions $BiVO_4/WO_3$ and $W(X)-BiVO_3/WO_3$, Fig. 8b, it is possible to notice that the amount of OH^\bullet determined in pH 4 and 7 are very similar to those obtained for pure WO_3 , $BiVO_4$ or $W(X)-BiVO_4$, which means that any improvement of the photocatalytic activity was achieved by using a heterojunction in acid or neutral media. On the

other hand, when the experiments were performed in pH 10, a significant increase on the photocatalytic effect was observed for the heterojunctions $W(1)-BiVO_4/WO_3$ and $W(3)-BiVO_4/WO_3$ in comparison to $W(1)-BiVO_4$ and $W(3)-BiVO_4$.

We ascribe these results to the relative positions of the valence and conduction band of the two semiconductors forming the heterojunction. When a heterojunction between two semiconductors is formed, usually, the photo-generated charges migrate to the band with more suitable energy. This synergic effect caused by the heterojunction promotes an increase in the photogenerated charge separation and, consequently, a decrease in the recombination rates. [91]

In pH 4 we found that the band alignment suggests that the photogenerated electrons will flow from the $BiVO_4$ or $W(X)-BiVO_4$ to the WO_3 , Fig. 7b. These electrons will be responsible for the generation of hydroxyl radical in acid media (Eq. 4). Also, we believe that the WO_3 will be at the core of the nanostructure. Thus, we conclude that although the heterojunction decreases the recombination rates, the electrons required to form the hydroxyl radical will be concentrated at the core of the nanostructure, lowering its availability at the surface. As a result, there is no significant increase in the amount of OH^\bullet radical.

In pH 7, the hydroxyl radical will be formed by oxidation of OH^- ions by the photogenerated holes at the valence band of the semiconductor. The potential of these bands in the heterojunction is very similar to that observed for pure $BiVO_4$ or $W(X)-BiVO_4$, meaning that it will not play significant influence over the oxidation capacity. Since the availability of these ions is very low in neutral media, the synergic effect caused by the heterojunction promotes only a small increase on the amount of OH^\bullet generated radical.

Finally, in pH 10 we observe an important increase on the amount of OH^\bullet radical generated by the heterojunctions $W(1)-BiVO_3/WO_3$ and $W(3)-BiVO_3/WO_3$, when compared to $W(1)-BiVO_3$ and $W(3)-BiVO_3$. We ascribe this observation to the fact that the bands alignment for these two heterojunctions suggests that the photogenerated electrons will be concentrated at the WO_3 conduction band, whereas the holes will flow to the valence band of the $W(1)-BiVO_4$ or $W(3)-BiVO_4$ (Fig. 7b), increasing the charge separation and decreasing the recombination rates. This effect added to the large amount of OH^- ions available in basic media, increase the amount of hydroxyl radical formation. The band alignment of $BiVO_4/WO_3$ and $W(5)-BiVO_4/WO_3$ suggests that the electrons and holes will flow to the conduction and valence bands, respectively, of the $BiVO_4$ and $W(5)-BiVO_4$, which may increase the recombination rates. As consequence, the photocatalytic activity of $BiVO_4/WO_3$ is very similar to the bare $BiVO_4$, and the activity of $W(5)-BiVO_4/WO_3$ is lower than $W(5)-BiVO_4$.

Chopped-light linear sweep voltammetry was used to measure the photocurrent density generated during water oxidation as simulated solar light was irradiated on the front (semiconductor) side of the film immersed in 0.5 M Na_2SO_4 (at pH = 10), Figs. 9a and b. The photocurrents increase with increasing applied anodic potential, which is typical for n-type semiconductors. The voltammograms show that all the semiconductors (Fig. 7a) and heterojunctions (Fig. 9b) exhibit light response, Table 3 shows the currents measured at 0,75 V. The results show that the WO_3 exhibits lower activity than $BiVO_4$, which could be ascribed to its higher bandgap energy. The tungsten-doped $BiVO_4$ samples show higher currents than the non-doped ones, probably due to the lowering of recombination rates observed. The only exception is the catalyst $W(5)-BiVO_4$ that shows the lower photocurrent, however, the difference between the currents in the dark and with lights on (Table 3), shows that its photo-response is similar to the other doped samples. The currents observed for all heterojunctions are higher than those obtained for the individual semiconductors, also there is the difference between the currents measured in the dark and under illumination. As was observed for the hydroxyl radical experiments, the heterojunctions $W(1)-BiVO_4/WO_3$ and $W(3)-BiVO_4/WO_3$ show the higher responses. The current is lower for the $BiVO_4/WO_3$ and $W(5)-BiVO_4/WO_3$, probably due to the band alignment, accordingly to the previous discussion.

4. Conclusions

Here we described the preparation of heterojunctions composed by bismuth vanadate (and tungsten-doped bismuth vanadate) and tungsten oxide. These materials were synthesized by a one-pot microwave-assisted methodology, which was developed by our group, where the WO_3 nanoparticles were first prepared followed by the deposition of BiVO_4 and $\text{W}(X)\text{-BiVO}_4$ (where $X = 1, 3$ and 5% in mass of tungsten).

XRD and XPS analysis revealed that the heterojunctions are composed of a mixture of bismuth vanadate, orthorhombic tungsten oxide and a transition region at the heterojunction of the two phases.

The doping process did not promote a decrease of the band-gap energy of the $\text{W}(X)\text{-BiVO}_4$ in comparison to the BiVO_4 , however, the presence of tungsten increased the electronic absorptivity of the resultant $\text{W}(X)\text{-BiVO}_4$ in the visible region. The photocatalytic activity was evaluated through the determination of the number of hydroxyl radicals formed when the catalyst is irradiated with simulated solar light. It was found that the higher photocatalytic efficiency is obtained using the heterojunctions and making the measurements in $\text{pH} = 10$ (in which the amount of OH^- is higher). These ions are oxidized by the photogenerated holes at the valence band of the semiconductors, generating the hydroxyl radicals. Chopped-light linear sweep voltammetry was also used to evaluate the photo-response of the catalysts; being observed a higher activity for the heterojunctions, compared to the bare semiconductors. Among prepared heterojunctions, the $\text{W}(1)\text{-BiVO}_4/\text{WO}_3$ and $\text{W}(3)\text{-BiVO}_4/\text{WO}_3$ showed the higher responses, which was ascribed, first, to the synergic effect caused by the heterojunction: which promoted the photogenerated charges separation, due to the adequate positions of the band edges of each semiconductor that makes up the heterojunction. Second, due to the increase of the amount of tungsten doping, that generates an internal electric field that competes with the recombination process. Both effects increase the photogenerated charges lifetimes. In this sense, it was expected that the heterojunction formed by $\text{W}(5)\text{-BiVO}_4/\text{WO}_3$ should exhibit higher photocatalytic activity, however, the band edges potentials of the semiconductors are not favorable for improving the charges separation.

Author statement

J. S. S. designed and supervised the research. C. H. C. performed the synthesis, the photocatalytic and photoelectrocatalytic experiments of WO_3 , $\text{W}(X)\text{-BiVO}_4$ and $\text{W}(X)\text{-BiVO}_4/\text{WO}_3$ and analyzed the data. B. S. R. and M. K. performed the characterization of the catalysts and analyzed the data. C. C., Z. W. and M. S. performed the transmission electron microscopies studies of the heterojunctions. JSS written the manuscript based on inputs from all authors.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

This work was supported by FAPESP (grants 2017/11395-7 and 2017/26633-0) and by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Codes 001 and CAPES-Print 88,881.310334/2018-01. The authors also acknowledge Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). We are thankful to LNNano-CNPq for the use of SEM facilities, and to the Multi users platform (CEM) at UFABC for instrumental facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the

online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110783>.

References

- [1] J. Jian, G. Jiang, R. van de Krol, B. Wei, H. Wang, Recent advances in rational engineering of multinary semiconductors for photoelectrochemical hydrogen generation, *Nano Energy* 51 (2018) 457–480.
- [2] W. Wang, Y. Yu, T. An, G. Li, H.Y. Yip, J.C. Yu, P.K. Wong, Visible-Light-Driven Photocatalytic Inactivation of *E. coli* K-12 by Bismuth Vanadate Nanotubes: Bactericidal Performance and Mechanism, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 4599–4606.
- [3] G. Tan, L. Zhang, H. Ren, S. Wei, J. Huang, A. Xia, Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of BiVO_4 powders prepared via the microwave hydrothermal method, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 5186–5193.
- [4] L. Ren, L. Jin, J.-B. Wang, F. Yang, M.-Q. Qiu, Y. Yu, Template-free synthesis of BiVO_4 nanostructures: I. Nanotubes with hexagonal cross sections by oriented attachment and their photocatalytic property for water splitting under visible light, *Nanotechnology* 20 (2009).
- [5] T. Ahmed, H.L. Zhang, Y.Y. Gao, H.B. Xu, Y. Zhang, Surfactant-free synthesis of m-BiVO_4 nanoribbons and enhanced visible-light photocatalytic properties, *Mater. Res. Bull.* 99 (2018) 298–305.
- [6] M. Ziwrtsch, S. Müller, H. Hempel, T. Unold, F.F. Abdi, R. van de Krol, D. Friedrich, R. Eichberger, Direct time-resolved observation of carrier trapping and polaron conductivity in BiVO_4 , *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 888–894.
- [7] X. Wan, F. Niu, J. Su, L. Guo, Enhanced photoelectrochemical water oxidation of bismuth vanadate via a combined strategy of W doping and surface RGO modification, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 18 (2016) 31803–31810.
- [8] K.R. Yoon, J.W. Ko, D.-Y. Youn, C.B. Park, I.-D. Kim, Synthesis of Ni-based co-catalyst functionalized W:BiVO_4 nanofibers for solar water oxidation, *Green Chem.* 18 (2016) 944–950.
- [9] L. Shan, H. Liu, G. Wang, Preparation of tungsten-doped BiVO_4 and enhanced photocatalytic activity, *J. Nanoparticle Res.* 17 (2015) 181.
- [10] K. Liu, H.M. Zhou, P. Wang, J. Fang, H.M. Li, M.Q. Cao, X.H. Gao, X.Q. Qiu, M. Liu, Bismuth vanadate single crystal particles modified with tungsten for efficient photoelectrochemical water oxidation, *Catal. Today* 335 (2019) 511–519.
- [11] J.S. Ma, L.Y. Lin, Y.S. Chen, Facile solid-state synthesis for producing molybdenum and tungsten co-doped monoclinic BiVO_4 as the photocatalyst for photoelectrochemical water oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 7905–7914.
- [12] U. Prasad, J. Prakash, B. Azeredo, A. Kannan, Stoichiometric and non-stoichiometric tungsten doping effect in bismuth vanadate based photoactive material for photoelectrochemical water splitting, *Electrochim. Acta* 299 (2019) 262–272.
- [13] Q. Shi, S. Murcia-Lopez, P.Y. Tang, C. Flox, J.R. Morante, Z.Y. Bian, H. Wang, T. Andreu, Role of tungsten doping on the Surface States in BiVO_4 photoanodes for water oxidation: tuning the Electron trapping process, *ACS Catal.* 8 (2018) 3331–3342.
- [14] J. Choi, P. Sudhagar, J.H. Kim, J. Kwon, J. Kim, C. Terashima, A. Fujishima, T. Song, U. Paik, $\text{WO}_3/\text{W:BiVO}_4/\text{BiVO}_4$ graded photoabsorber electrode for enhanced photoelectrocatalytic solar light driven water oxidation, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 19 (2017) 4648–4655.
- [15] V. Jovic, A.J.E. Rettie, V.R. Singh, J.S. Zhou, B. Lamoureux, C.B. Mullins, H. Bluhm, J. Laverock, K.E. Smith, A soft X-ray spectroscopic perspective of electron localization and transport in tungsten doped bismuth vanadate single crystals, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 18 (2016) 31958–31965.
- [16] X.K. Wan, F.J. Niu, J.Z. Su, L.J. Guo, Enhanced photoelectrochemical water oxidation of bismuth vanadate via a combined strategy of W doping and surface RGO modification, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 18 (2016) 31803–31810.
- [17] K.R. Yoon, J.W. Ko, D.Y. Youn, C.B. Park, I.D. Kim, Synthesis of Ni-based co-catalyst functionalized W:BiVO_4 nanofibers for solar water oxidation, *Green Chem.* 18 (2016) 944–950.
- [18] B.Q. Zhang, J.Y. Shi, C.M. Ding, R.F. Chong, B. Zhang, Z.L. Wang, A.L. Li, Z.X. Liang, S.J. Liao, C. Li, Conversion of biomass derivatives to electricity in photo fuel cells using undoped and tungsten-doped bismuth vanadate photoanodes, *Chemoschem* 8 (2015) 4049–4055.
- [19] K. Holland, M.R. Dutter, D.J. Lawrence, B.A. Reisner, T.C. DeVore, Photoelectrochemical performance of W-doped BiVO_4 thin films deposited by spray pyrolysis, *J. Photonics Energy* 4 (2014).
- [20] L.W. Shan, H.G. Liu, G.L. Wang, Preparation of tungsten-doped BiVO_4 and enhanced photocatalytic activity, *J. Nanoparticle Res.* 17 (2015).
- [21] M.G. Mali, H. Yoon, M.-w. Kim, M.T. Swihart, S.S. Al-Deyab, S.S. Yoon, Electrospun heterojunction $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ films with nanotextured pillar structure for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 151603.
- [22] A.A.M. Ibrahim, I. Khan, N. Iqbal, A. Qurashi, Facile synthesis of tungsten oxide – bismuth vanadate nanoflakes as photoanode material for solar water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 3423–3430.
- [23] R. Saito, Y. Miseki, K. Sayama, Photoanode characteristics of multi-layer composite BiVO_4 thin film in a concentrated carbonate electrolyte solution for water splitting, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 258 (2013) 51–60.
- [24] J.H. Seo, G. Park, K.H. Oh, S.H. Kang, H.C. Lee, S.K. Cho, K.M. Nam, Analysis of charge separation processes in $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4$ composite for efficient photoelectrochemical water oxidation, *J. Electroanal. Chem.* 789 (2017) 17–23.
- [25] I. Fujimoto, N. Wang, R. Saito, Y. Miseki, T. Gunji, K. Sayama, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$

- composite photoelectrode prepared by improved auto-combustion method for highly efficient water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 2454–2461.
- [26] X. Shi, I.Y. Choi, K. Zhang, J. Kwon, D.Y. Kim, J.K. Lee, S.H. Oh, J.K. Kim, J.H. Park, Efficient photoelectrochemical hydrogen production from bismuth vanadate-decorated tungsten trioxide helix nanostructures, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4775.
- [27] B.R. Lee, M.G. Lee, H. Park, T.H. Lee, S.A. Lee, S.S.M. Bhat, C. Kim, S. Lee, H.W. Jang, All-solution-Processed WO₃/BiVO₄ core-shell nanorod arrays for highly stable photoanodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 20004–20012.
- [28] A.M. Rassoolkhani, W. Cheng, J. Lee, A. McKee, J. Koonce, J. Coffel, A.H. Ghanim, G.A. Aurand, C.S. Kim, W.I. Park, H. Jung, S. Mubeen, Nanostructured bismuth vanadate/tungsten oxide photoanode for chlorine production with hydrogen generation at the dark cathode, *Commun. Chem.* 2 (2019).
- [29] C. Wiriyaichalerd, M. Horprathum, P. Eiamchai, C. Ponchio, Improved the charge transfer for highly efficient photoelectrochemical water oxidation: the case of WO₃ and BiVO₄, *Materials Today-Proceedings* 5 (2018) 13874–13878.
- [30] J.K. Kim, J.H. Moon, T.-W. Lee, J.H. Park, Inverse opal tungsten trioxide films with mesoporous skeletons: synthesis and photoelectrochemical responses, *Chem. Commun.* 48 (2012) 11939–11941.
- [31] T. Zhu, M.N. Chong, E.S. Chan, Nanostructured tungsten trioxide thin films synthesized for photoelectrocatalytic water oxidation: a review, *ChemSusChem* 7 (2014) 2974–2997.
- [32] M.R. Waller, T.K. Townsend, J. Zhao, E.M. Sabio, R.L. Chamousis, N.D. Browning, F.E. Osterloh, Single-crystal tungsten oxide nanosheets: photochemical water oxidation in the quantum confinement regime, *Chem. Mater.* 24 (2012) 698–704.
- [33] M.L. Kang, J.M. Liang, F.F. Wang, X.B. Chen, Y. Lu, J. Zhang, Structural design of hexagonal/monoclinic WO₃ phase junction for photocatalytic degradation, *Mater. Res. Bull.* 121 (2020).
- [34] H. Li, G. Liu, X. Duan, Monoclinic BiVO₄ with regular morphologies: hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 9–13.
- [35] Y. Zhao, R. Li, L. Mu, C. Li, Significance of crystal morphology controlling in semiconductor-based photocatalysis: a case study on BiVO₄ photocatalyst, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 2923–2928.
- [36] B.-X. Lei, L.-L. Zeng, P. Zhang, Z.-F. Sun, W. Sun, X.-X. Zhang, Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of visible-light induced BiVO₄ with different morphologies, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 946–951.
- [37] J.Q. Yu, A. Kudo, Hydrothermal synthesis of nanofibrous bismuth vanadate, *Chem. Lett.* 34 (2005) 850–851.
- [38] H. Li, G. Liu, S. Chen, Q. Liu, W. Lu, Synthesis and characterization of monoclinic BiVO₄ nanorods and nanoplates via microemulsion-mediated hydrothermal method, *Phys. E-Low-Dimensional Syst. Nanostruct.* 43 (2011) 1323–1328.
- [39] I. Bilecka, M. Niederberger, Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, *Nanoscale* 2 (2010) 1358–1374.
- [40] L. Brittain, P.D. Hayes, *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, 2002.
- [41] M. Nuchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, Microwave assisted synthesis - a critical technology overview, *Green Chem.* 6 (2004) 128–141.
- [42] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 440–452.
- [43] Y.-J. Zhu, F. Chen, Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase, *Chem. Rev.* 114 (2014) 6462–6555.
- [44] C. Regmi, Y.K. Kshetri, D. Dhakal, J.K. Sohng, F. Rosei, S.W. Lee, Insight into phosphate doped BiVO₄ heterostructure for multifunctional photocatalytic performances: a combined experimental and DFT study, *Appl. Surf. Sci.* 466 (2019) 787–800.
- [45] E.D. Severo, G.L. Dotto, A. Martinez-de la Cruz, E.L. Cuellar, E.L. Foletto, Enhanced photocatalytic activity of BiVO₄ powders synthesized in presence of EDTA for the decolorization of rhodamine B from aqueous solution, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 34123–34130.
- [46] W. Meng, L.R. Bai, T.H. Li, W. Cao, Comparison of synthetic routes for large-scale synthesis of spherical BiVO₄ with photocatalytic and superhydrophobic properties, *Chem. Lett.* 47 (2018) 148–151.
- [47] C. Regmi, G. Gyawali, T.H. Kim, B. Joshi, S.K. Ray, Y.H. Jo, S.W. Lee, Microwave-assisted and EDTA mediated hydrothermal synthesis of a BiVO₄ semiconductor and its photocatalytic activity, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 11180–11185.
- [48] T. Kunimoto, Y. Fujita, H. Okura, Continuous liquid phase synthesis of europium and bismuth Co-doped yttrium vanadate nanophosphor using microwave heating, *leice Trans. Electron. E99C* (2016) 1249–1254.
- [49] P. Intaphong, A. Phuruangrat, P. Pookmanee, Synthesis and characterization of BiVO₄ photocatalyst by microwave method, *Integr. Ferroelectr.* 175 (2016) 51–58.
- [50] K. Pingmuang, A. Nattestad, W. Kangwansupamonkon, G.G. Wallace, S. Phanichphant, J. Chen, Phase-controlled microwave synthesis of pure monoclinic BiVO₄ nanoparticles for photocatalytic dye degradation, *Appl. Mater. Today* 1 (2015) 67–73.
- [51] J.Q. Li, M.M. Cui, Z.X. Liu, J. Du, Z.F. Zhu, BiVO₄ hollow spheres with hierarchical microstructures and enhanced photocatalytic performance under visible-light illumination, *Phys. Status Solidi a-Appl. Mater. Sci.* 210 (2013) 1881–1887.
- [52] G.Q. Tan, L.L. Zhang, H.J. Ren, S.S. Wei, J. Huang, A. Xia, Effects of pH on the Hierarchical Structures and Photocatalytic Performance of BiVO₄ Powders Prepared via the Microwave Hydrothermal Method, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 5186–5193.
- [53] P. Pookmanee, P. Longchin, W. Kangwansupamonkon, R. Puntharod, S. Phanichphant, Microwave-assisted synthesis bismuth vanadate (BiVO₄) powder, *Ferroelectrics* 455 (2013) 35–42.
- [54] Y.F. Zhang, G.F. Li, X.H. Yang, H. Yang, Z. Lu, R. Chen, Monoclinic BiVO₄ micro/nanostructures: microwave and ultrasonic wave combined synthesis and their visible-light photocatalytic activities, *J. Alloys. Compd.* 551 (2013) 544–550.
- [55] M. Hofmann, M. Rainer, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, Nonaqueous synthesis of a bismuth vanadate photocatalyst by using microwave heating: photooxidation processes photosensitized decomposition in visible-light-Driven photocatalysis, *Chemcatchem* 7 (2015) 1357–1365.
- [56] Z.F. Zhu, L. Zhang, J.Q. Li, J. Du, Y.B. Zhang, J.Q. Zhou, Synthesis and photocatalytic behavior of BiVO₄ with decahedral structure, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7461–7465.
- [57] J.S. Souza, F.T.H. Hirata, P. Corio, Microwave-assisted synthesis of bismuth vanadate nanoflowers decorated with gold nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, *J. Nanoparticle Res.* 21 (2019) 35.
- [58] V. Hariharan, B. Gnanavel, V. Aroulmoji, K. Prabhakaran, Role of chromium in tungsten oxide (WO₃) by microwave irradiation technique for sensor applications, *Indian J. Phys.* 93 (2019) 459–465.
- [59] P. Palanisamy, K. Thangavel, S. Murugesan, S. Marappan, M. Chavali, P.F. Siril, D.V. Perumal, Investigating the synergistic effect of hybridized WO₃-ZnS nanocomposite prepared by microwave-assisted wet chemical method for supercapacitor application, *J. Electroanal. Chem.* 833 (2019) 93–104.
- [60] A. Durairaj, D.L. Jennifer, T. Sakthivel, A. Obadiah, S. Vasanthkumar, Development of tungsten disulfide ZnO nanohybrid photocatalyst for organic pollutants removal, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 19413–19424.
- [61] K. Movlaee, P. Periasamy, T. Krishnakumar, M.R. Ganjali, S.G. Leonardi, G. Neri, M. Chavali, P.F. Siril, V.P. Devarajan, Microwave-assisted synthesis and characterization of WO_x nanostructures for gas sensor application, *J. Alloys. Compd.* 762 (2018) 745–753.
- [62] P. Nagaraju, A. Alsalmeh, A.M. Alkathiri, R. Jayavel, Rapid synthesis of WO₃/graphene nanocomposite via in-situ microwave method with improved electrochemical properties, *J. Phys. Chem. Solids* 120 (2018) 250–260.
- [63] P. Periasamy, T. Krishnakumar, M. Sathish, V.P. Devarajan, P.F. Siril, M. Chavali, Investigation of electrochemical properties of microwave irradiated tungsten oxide (WO₃) nanorod structures for supercapacitor electrode in KOH electrolyte, *Mater. Res. Express* 5 (2018).
- [64] Q. Xiang, J. Yu, P.K. Wong, Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts, *J. Colloid Interface Sci.* 357 (2011) 163–167.
- [65] E. Salje, The orthorhombic phase of WO₃, *Acta Crystallographica Section B* 33 (1977) 574–577.
- [66] J.W.E. Mariathasan, R.M. Hazen, L.W. Finger, Crystal structure of the high-pressure form of BiVO₄, *Phase Transit. A Multinatl. J.* 6 (1986) 165–173.
- [67] T.W. Kim, Y. Ping, G.A. Galli, K.-S. Choi, Simultaneous enhancements in photon absorption and charge transport of bismuth vanadate photoanodes for solar water splitting, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8769.
- [68] H. Jiang, H. Dai, X. Meng, L. Zhang, J. Deng, Y. Liu, C.T. Au, Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for Methyl Orange degradation, *J. Environ. Sci.* 24 (2012) 449–457.
- [69] M. Peignon, C. Cardinaud, G. Turban, A kinetic study of reactive ion etching of tungsten in SF₆/O₂ RF plasmas, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 505–512.
- [70] A. Katrib, F. Hemming, P. Wehrer, L. Hilaire, G. Maire, The multi-surface structure and catalytic properties of partially reduced WO₃, WO₂ and WC + O₂ or W + O₂ as characterized by XPS, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 76 (1995) 195–200.
- [71] F.Y. Xie, L. Gong, X. Liu, Y.T. Tao, W.H. Zhang, S.H. Chen, H. Meng, J. Chen, XPS studies on surface reduction of tungsten oxide nanowire film by Ar⁺ bombardment, *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena* 185 (2012) 112–118.
- [72] G. Halada, C. Clayton, Comparison of Mo–N and W–N synergism during passivation of stainless steel through x-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical analysis, *Journal of Vacuum Science & Technology A: vacuum, J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 2342–2347.
- [73] P. Jayaweera, S. Hettiarachchi, H. Ocken, Determination of the high temperature zeta potential and pH of zero charge of some transition metal oxides, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 85 (1994) 19–27.
- [74] P. Luan, Y. Zhang, X. Zhang, Z. Li, R. Prathapan, U. Bach, J. Zhang, Bismuth vanadate with electrostatically anchored 3D carbon nitride nano-networks as efficient photoanodes for water oxidation, *ChemSusChem* 11 (2018) 2510–2516.
- [75] A.H. Abdullah, H.J.M. Moey, N.A. Yusof, Response surface methodology analysis of the photocatalytic removal of Methylene Blue using bismuth vanadate prepared via polyol route, *J. Environ. Sci.* 24 (2012) 1694–1701.
- [76] A. Tayyebi, T. Soltani, B.-K. Lee, Effect of pH on photocatalytic and photoelectrochemical (PEC) properties of monoclinic bismuth vanadate, *J. Colloid Interface Sci.* 534 (2019) 37–46.
- [77] M.W. Stoltzfus, P.M. Woodward, R. Seshadri, J.-H. Klepeis, B. Bursten, Structure and Bonding in SnWO₄, PbWO₄, and BiVO₄: Lone Pairs vs Inert Pairs, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 3839–3850.
- [78] S.J. Hong, S. Lee, J.S. Jang, J.S. Lee, Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1781–1787.
- [79] F. Cardon, W.P. Gomes, On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot, *J. Phys. D Appl. Phys.* 11 (1978) L63–L67.
- [80] M. Li, L. Zhao, L. Guo, Preparation and photoelectrochemical study of BiVO₄ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7127–7133.
- [81] W. Luo, Z. Yang, Z. Li, J. Zhang, J. Liu, Z. Zhao, Z. Wang, S. Yan, T. Yu, Z. Zou, Solar hydrogen generation from seawater with a modified BiVO₄ photoanode, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4046–4051.
- [82] S. Ho-Kimura, S.J.A. Moniz, A.D. Handoko, J. Tang, Enhanced

- photoelectrochemical water splitting by nanostructured BiVO₄-TiO₂ composite electrodes, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 3948–3953.
- [83] D.E. Scaife, Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy, *Sol. Energy* 25 (1980) 41–54.
- [84] W.Z. Fang, M.Y. Xing, J.L. Zhang, Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: a review, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* 32 (2017) 21–39.
- [85] M.Z. Ge, C.Y. Cao, J.Y. Huang, S.H. Li, S.N. Zhang, S. Deng, Q.S. Li, K.Q. Zhang, Y.K. Lai, Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review, *Nanotechnol. Rev.* 5 (2016) 75–112.
- [86] D.V. Bavykin, F.C. Walsh, *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*, Royal Society of Chemistry, London, 2010.
- [87] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
- [88] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Appl. Catal. B* 49 (2004) 1–14.
- [89] M. Gratzel, Photoelectrochemical cells, *Nature* 414 (2001) 338–344.
- [90] M. Hayyan, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, Superoxide ion: generation and chemical implications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3029–3085.
- [91] J.S. Souza, W.M. Carvalho, F.L. Souza, C. Ponce-de-Leon, D.V. Bavykin, W.A. Alves, Multihierarchical electrodes based on titanate nanotubes and zinc oxide nanorods for photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 944–952.