

**Influência da temperatura na alteração estrutural e morfológica de cerâmica fotoativa a base de bismuto (Bi) para produção de hidrogênio**

**Influence of temperature on structural and morphological alteration of bismuth (Bi) photoactive ceramics for hydrogen production**

**Influencia de la temperatura en la alteración estructural y morfológica de la cerámica fotoactiva de bismuto (Bi) para la producción de hidrogeno**

Recebido: 06/11/2019 | Revisado: 07/11/2019 | Aceito: 08/11/2019 | Publicado: 08/11/2019

**Pedro Emílio Amador Salomão**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9451-3111>

Universidade Federal dos Vales do Mucuri e Jequitinhonha, Brasil

E-mail: [pedro.salomao@ufvjm.edu.br](mailto:pedro.salomao@ufvjm.edu.br)

**Márcio César Pereira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9143-782X>

Universidade Federal dos Vales do Mucuri e Jequitinhonha, Brasil

E-mail: [mcpqui@gmail.com](mailto:mcpqui@gmail.com)

**RESUMO**

Nesse trabalho é descrito a síntese do material  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  que como reportado em trabalho da literatura, apresenta fotoatividade, se comportando como um material do tipo p, tendo a capacidade de clivar a molécula da água e reduzir íons  $\text{H}^+$  em gás hidrogênio ( $\text{H}_{2(g)}$ ), considerado uma fonte de combustível renovável. A síntese deu pelo processo de spray pirólise, utilizando um airbrush, método que possibilita obter filmes finos e homogêneos e posteriormente feito um tratamento térmico, com diferentes etapas de aquecimento em uma amostra, e outro tratamento mais simples em uma segunda amostra. Após o processo de síntese e tratamento térmico, foi feita a caracterização estrutural, utilizando difração de raio x, revelando um sistema monofásico. Microscopia eletrônica de varredura, revelando a morfologia ocasionada pelos diferentes tratamentos térmicos. Voltametria Cíclica, para mostrar a resposta do material quando exposta a luz, e qual a densidade de corrente que cada tratamento térmico acabou por resultar. Cronoamperometria servindo de base para mostrar a estabilidade da placa quando submetido a testes de resistência no decorrer do tempo, e a quantificação de hidrogênio. Sendo assim o principal objetivo deste trabalho é mostrar as alterações estruturais provenientes do tratamento térmico.

**Palavras-chave:** Fotoquímica; Nanomaterial; Produção de Hidrogênio; Fotocatodo.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  material which, as reported in a literature work, presents photoactivity, behaving as a p-type material, having the ability to cleave the water molecule and reduce  $\text{H}^+$  ions in hydrogen gas ( $\text{H}_2$  (g))., considered a renewable fuel source. The synthesis was done by the pyrolysis spray process, using an airbrush, a method that makes it possible to obtain thin and homogeneous films and then heat treatment, with different heating steps in one sample, and another simpler treatment in a second sample. After the synthesis and heat treatment process, the structural characterization was made using x-ray diffraction, revealing a single phase system. Scanning electron microscopy revealing the morphology caused by the different heat treatments. Cyclic Voltammetry, to show the material response when exposed to light, and what current density each heat treatment resulted in. Chronoamperometry serving as the basis for showing plate stability when subjected to resistance tests over time, and hydrogen quantification. Thus, the main objective of this work is to show the structural changes resulting from the heat treatment.

**Keywords:** Photochemistry; Nanomaterial; Hydrogen Production; Photocathode.

## RESUMEN

Este trabajo describe la síntesis del material  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  que, como se informó en un trabajo de la literatura, presenta fotoactividad, se comporta como un material tipo p, tiene la capacidad de escindir la molécula de agua y reducir los iones  $\text{H}^+$  en el hidrógeno gaseoso ( $\text{H}_2$  (g))., considerada una fuente de combustible renovable. La síntesis se realizó mediante el proceso de pulverización de pirólisis, utilizando un aerógrafo, un método que permite obtener películas delgadas y homogéneas y luego un tratamiento térmico, con diferentes pasos de calentamiento en una muestra, y otro tratamiento más simple en una segunda muestra. Después del proceso de síntesis y tratamiento térmico, la caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X, revelando un sistema monofásico. Microscopía electrónica de barrido que revela la morfología causada por los diferentes tratamientos térmicos. Voltametría cíclica, para mostrar la respuesta del material cuando se expone a la luz, y la densidad de corriente que resultó en cada tratamiento térmico. La cronoamperometría sirve como base para mostrar la estabilidad de la placa cuando se somete a pruebas de resistencia a lo largo del tiempo y la cuantificación de hidrógeno. Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo es mostrar los cambios estructurales resultantes del tratamiento térmico.

**Palabras clave:** Fotoquímica; Nanomaterial; Producción de Hidrógeno; Fotocátodo.

## 1. Introdução

A crescente demanda e a preocupação ambiental, tem levado uma expansão no setor de energia proveniente de fontes renováveis. Essas fontes podem ser originárias de biomassa, geotérmicas, hidroelétricas, solar dentre outras com pouca difusão na sociedade como a marinha. Visto a limitação dessas reservas provenientes do petróleo, cada vez mais tem-se intensificado o estudo sobre fontes de energias renováveis, chamando atenção para a luz solar, água e biomassa.

Duas fontes de energia, como água e luz solar, combinadas em um sistema, foi o pilar para a elaboração desse trabalho, que demonstra os efeitos do tratamento térmico, combinado com o método de síntese por spray pirólise, formando o material  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , um fotocátodo que sob excitação com luz, se comporta como um material do tipo p, produzindo gás hidrogênio em uma célula fotoeletroquímica (Zeyringer, 2018).

Células fotoeletroquímicas são capazes de converter energia luminosa em outras formas de energia, como gás hidrogênio ou eletricidade, operando em pressão e temperatura ambiente. Essas células tem o seu funcionamento fundamentado na interação da interface de um semicondutor com uma solução que tenha eletrólitos capaz de permitir a passagem de elétrons quando exposta a luz. A luz incidente, tem que ter energia maior que a energia conhecida como *bandgap*, sendo este a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução do material semicondutor (Wiselogel, 2018).

A excitação gerado pela incidência da luz, mais especificamente por fótons com energia igual ou maior que a energia de *band gap*, acaba gerando elétrons ( $e^-$ ), que migram para a banda de condução, consequentemente deixando buracos ( $h^+$ ) na banda de valência, que estes por sua vez acaba por promover a clivagem da água em  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , que por característica do material, denominado do tipo p, tem um potencial de redução que resulta na produção de gás hidrogênio (Yang, 2018).

Estudos recentes vêm mostrando um grande desenvolvimento de células fotoeletroquímicas de para separação de água (PEC), constituídos de semicondutores com características do tipo n e p, que operam usando a radiação da solar para produzir  $\text{H}_{2(g)}$  e  $\text{O}_{2(g)}$  através da clivagem molecular da água. Para que essa separação em  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , proveniente da água ocorra, é necessário que seja fornecida uma energia de entrada de 1,23 V a molécula da água. Para que termodinamicamente essa reação de separação de água, seja eficiente, é

preciso que os semicondutores que constituem os fotoeletrodos, apresentem um *band gap* abaixo de 2,5 eV, energia que se encontra em uma região onde se torna eficiente o uso da radiação solar. Existindo uma relação entre a organização morfológica e estrutural do material semicondutor com o *band gap*, acabando por influenciar na eficiência de conversão de energia de uma fotocélula (Wang, 2018).

O semicondutor estudado nesse trabalho, o  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  vem sendo estudado por ter capacidade de se comportar como um semicondutor do tipo p, e ter o potencial de clivar a molécula da água, produzindo gás hidrogênio quando exposta a luz solar. Neste trabalho é feito um estudo das alterações na produção de Hidrogênio quando o material é submetido a diferentes tratamentos térmicos, resultando em diferentes morfologias, o que acaba por impactar a produção de hidrogênio, quando exposta a luz solar (De Angelis, 2018).

Este trabalho tem como objetivo mostrar os efeitos ocasionados pelo tratamento térmico em cerâmicas avançadas a base de bismuto e cobre, com potencial aplicação na produção de fotocátodos para geração de combustíveis ecológicos como gás hidrogênio.

## 2. Materiais e Métodos

Este trabalho foi desenvolvido através de pesquisas experimentais, sendo que para preparo dos materiais (filmes com substrato de FTO), foram misturados os reagentes precursores, Nitrato de Bismuto ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) e Nitrato de Cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ). Estes reagentes são pesados nas razões molares calculadas de 0,5M, solubilizadas em uma solução de razão 80/20 V/V de ácido acético glacial P.A. ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e água destilada, mantendo agitação e aquecimento por  $67^\circ\text{C}$  durante 3 horas, tudo isso em atmosfera ambiente, obtendo ao final uma solução homogênea. A solução resultante, uma mistura molar de Cu/Bi, é resfriada lentamente até entrar em equilíbrio com a temperatura ambiente. Essa solução é precursora para preparo dos filmes.

Com a solução pronta é feita a deposição em filmes FTO (10 mm x 30 mm x 2 mm,  $16 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ), utilizando uma bomba de compressor, spray de tipo Airbrush com auxílio de uma chapa aquecedora. A solução de Cu/Bi é pulverizada durante 10 segundos, na qual o Airbrush se encontra a uma altura de 14 cm da placa de FTO que se encontra aquecida na chapa aquecedora a uma temperatura de  $130^\circ\text{C}$ . O mesmo procedimento é realizado por 25 ciclos, até obtenção da espessura desejada. Após o processo de deposição da solução de Cu/Bi sobre as placas de FTO, a mesma é resfriada em um dessecador com vácuo por 6 horas, para em

seguida serem feitos diferentes processos de aquecimento em forno comum, em 2 amostras até alcançar a temperatura final de 500°C.

Amostra (1) – Partindo da temperatura ambiente, a amostra teve 3 etapas de aquecimento, como mostrado a seguir:

1° Etapa: Inicialmente foi aquecida até 200°C a uma taxa de 4°C por minuto, permanecendo nessa temperatura por 2 horas.

2° Etapa: Após o final das 2 horas a 200°C, a mesma teve novamente um aquecimento. Dessa vez foi aquecida até 400°C com uma taxa de 3°C por minuto, permanecendo por 2 horas.

3° Etapa: Finalizado as 2 horas que amostra se encontrava a 400°C, foi-se feito uma programação com uma taxa de 2°C por minuto até alcançar os 500°C, ficando por 3 horas nessa temperatura. Finalizando esse processo, a amostra foi deixada no forno para ir resfriando lentamente, totalizando o tempo 32 horas.

Amostra (2) - Aquecimento partindo da temperatura ambiente, com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto até 500°C, permanecendo por 2 horas, sendo resfriada lentamente por 10 horas.

Após o processo de aquecimento das placas, foi feita a caracterização morfológica e estrutural, fotoquímicas e medição da quantidade de gás hidrogênio.

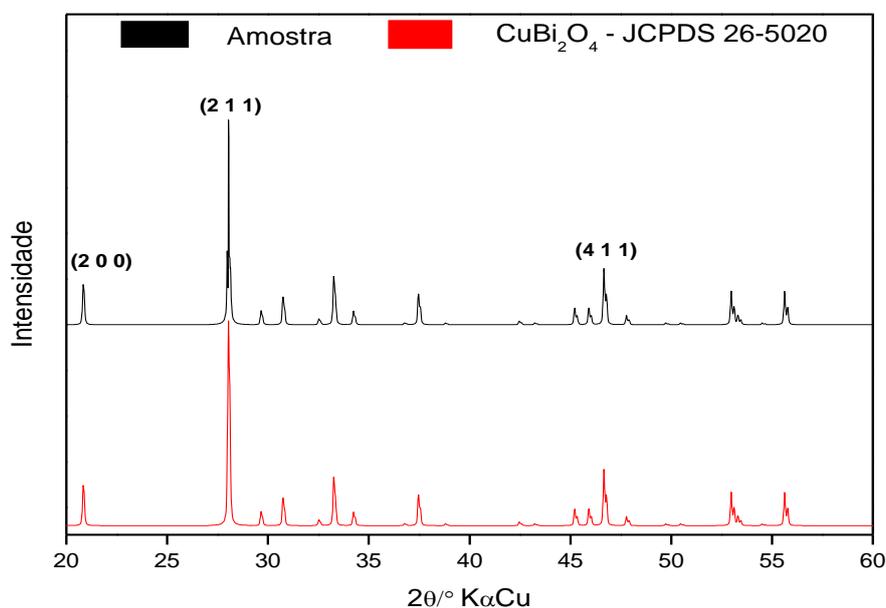
### **3. Resultados e Discussões**

#### **3.1 Difração de Raio X**

O processo de tratamento térmico proposto, tinha como interesse principal a formação de um sistema monofásico de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , na qual estudos mostram uma fotoatividade e comportamento como fotocátodo. Como proposto na metodologia, as amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Na amostra (1) como ilustrado na figura 1, pode ser visto que a manutenção de uma rampa de aquecimento programada, possibilitou a formação da fase cristalina do  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 26-5020, mostrando o principais picos de difração da fase cristalina, chamando atenção para os picos característicos que apresentam índice de Miller (2 0 0) próximo de 20°, (2 1 1) próximo de 28° e (4 1 1) próximo de 47°. Os picos mantiveram o padrão de difração, sem nenhum deslocamento característico da formação de outras fases cristalinas ou entrada de algum elemento no retículo cristalino. Com base em relatos de artigos da área, pode inferir que a

placa que teve a formação da fase cristalina como ilustrado na difração de raio x, da Figura 1, terá uma produção de gás hidrogênio ( $H_{2(g)}$ ) (Dorsey, 2018; Tian, 2018).

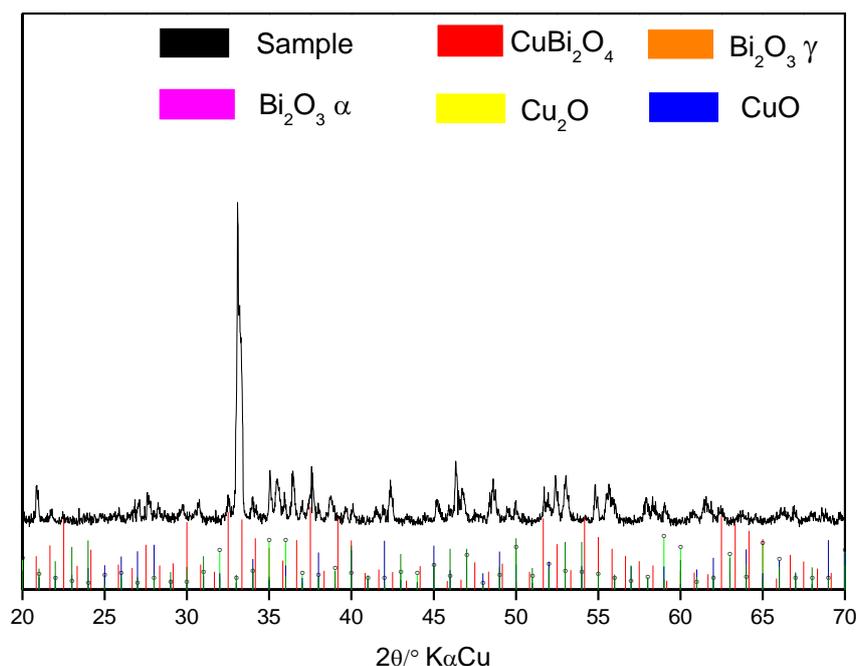
**Figura 1:** Difração de raio x (DRX) da amostra que passou pelo tratamento térmico em rampas de aquecimento, sendo aquecida até  $500^{\circ}C$ .



Fonte: O Autor (2019).

Como ilustrado na Figura 1, pode ser observado que o aquecimento programado da amostra (1), favoreceu a formação da fase cristalina  $CuBi_2O_4$ . A amostras (2) passou por um processo de aquecimento mais simples tendo uma única rampa de aumento da temperatura, sendo ausente as paradas programadas. A difração de raio x ilustrada na figura 2, mostra que houve a formação de um sistema polifásico, na qual pode ser elucidado a formação de diferentes fases cristalinas, sendo uma delas o  $CuBi_2O_4$ , espécie fotoativa com propriedades de interesse para produção de fotocátodo, com aplicação em geração de combustível como gás hidrogênio ( $H_{2(g)}$ ). Houve também a formação das fases alfa e gama do óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ), óxido de cobre II ( $CuO$ ), óxido de cobre I ( $Cu_2O$ ). (Pereira, 2018; Salomão, 2018)

**Figura 2:** Difração de raio x (DRX) da amostra que não passou por uma rampa de aquecimento definida e por etapas sendo aquecida até  $500^{\circ}C$ .



Fonte: O Autor (2019).

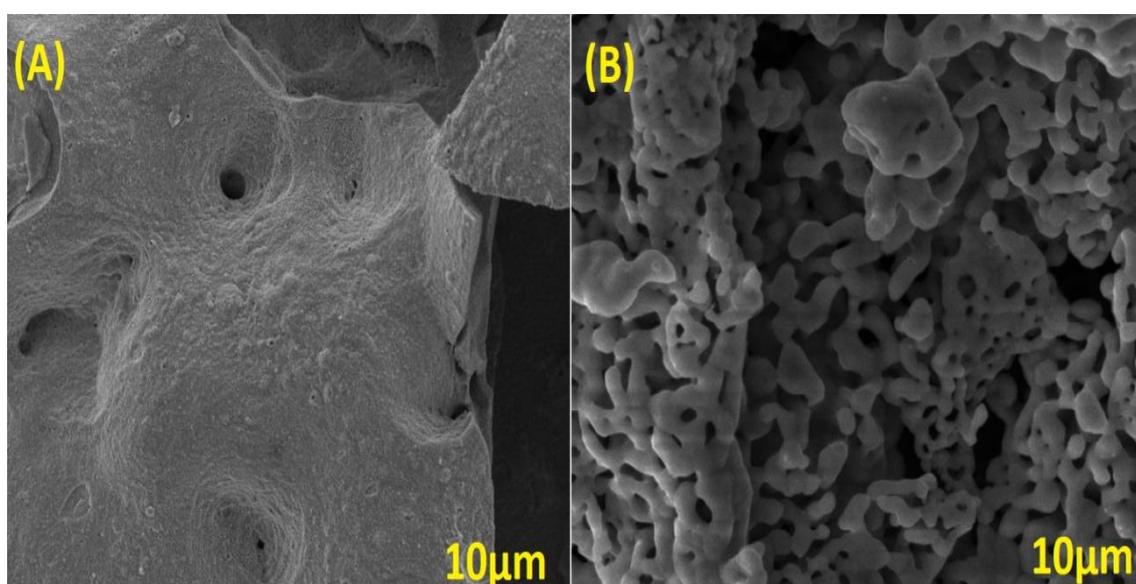
Pode ser visto pela difração de raio x, que houve diferença estrutural nas amostras com diferentes tratamentos térmicos. Por se tratar de uma espécie que apresenta uma fotoatividade como reportado em outros artigos, a formação de várias fases, como visto na amostra (2), de certa forma irá prejudicar a produção de hidrogênio, visto a ineficiência de transferência de elétrons do material CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pela presença de outros materiais (Saravanan, 2018, Salomão 2019).

### 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A difração de raio x ilustrada nas figuras 1 e 2, mostra que na questão estrutural, houve uma diferença significativa para as amostras com diferentes tratamentos térmicos. Na questão morfológica, como ilustrado na figura 3, pode ser visto que houve uma diferença significativa. A figura 3 (A) ilustra a amostra que passou pelo tratamento térmico programado, apresentou uma formação mais homogênea e uniformidade, com a presença de poucos defeitos, indicando que houve a sinterização e que a mesma se processou de forma efetiva, unindo todos grãos formando uma única fase. Dado esse confirmado pela difração de raio x ilustrado na figura 1, mostrando que o sistema apresentou uma fase monocristalina (Salomão, 2019).

A figura 3 (B) ilustra a amostra que não passou pelo tratamento térmico programado. Na figura é possível verificar a presença de várias formas pseudo unidas, na qual algumas apresentaram a formação de pescoço, unindo inicialmente alguns grãos, mas outras encontram-se separadas e isoladas, indicando que a processo de sinterização, na parte de crescimento cristalino não houve de forma a ocasionar a formação de um sistema monofásico, dado esse que pode ser confirmado pela difração de raio x da figura 2.

**Figura 3:** Microscopia eletrônica de varredura da amostra que passou pelo processo da rampa de aquecimento até 500°C (a) e a amostras que não passou pelo processo de aquecimento até 500°C (b).



Fonte: O Autor (2019).

Tanto a difração de raio x quanto a microscopia eletrônica de varredura ilustrada na figura 2, mostra que o aquecimento com uma programação nas rampas de aquecimento impactou diretamente na formação de um sistema monofásico do material  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .

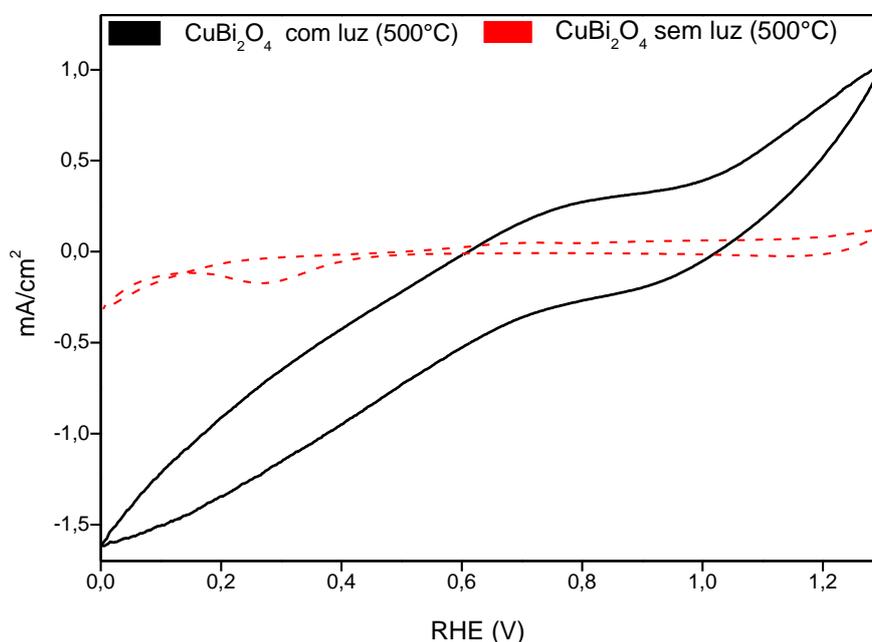
### 3.3 Voltametria Cíclica

Estudos reportam o  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  como um material com propriedades para aplicação em fotocátodos, por apresentar um potencial de reduzir espécies oxidadas com uma densidade de corrente com valores negativos. Neste trabalho, foi sintetizado e tratado com diferentes tratamentos térmicos o material  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  na qual pode ser visto que houve diferenças

morfológicas e estruturais como ilustrado pela difração de raio x e microscopia eletrônica de varredura. Nos testes fotoeletroquímicos, também houve diferenças nos valores encontrados.

A figura 4 ilustra a voltametria cíclica da amostra (1) na qual houve um tratamento térmico programado. Pode ser visto que o material apresentou uma resposta quando exposta a luz. Quando em situação de ausência de luz o material apresentou uma densidade de corrente próximo de zero, ao passo que quando exposta a luz, teve sua densidade de corrente alterada para valores próximos de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  e o de maior interesse, que foi  $1,52\text{mA}/\text{cm}^2$ . O segundo valor mostrado anteriormente, tem grande interesse, pois como reportado em estudos da área, tem o potencial de reduzir espécies oxidadas, em meio aquoso isso colabora para a produção de gás hidrogênio ( $\text{H}_{2(\text{g})}$ ), sendo esse o grande interesse do presente estudo. Na voltametria cíclica ilustrada na figura 4, pode ser visto que a ausência de alterações durante a elipse formada na análise, indica que não está ocorrendo nenhum processo de oxidação e redução, o que pode impactar na estabilidade do material e influenciar nos processos de oxidação e redução de interesse no material  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  (Xu, 2018).

**Figura 4:** Voltametria cíclica da amostra que passou pelo processo de aquecimento programado.

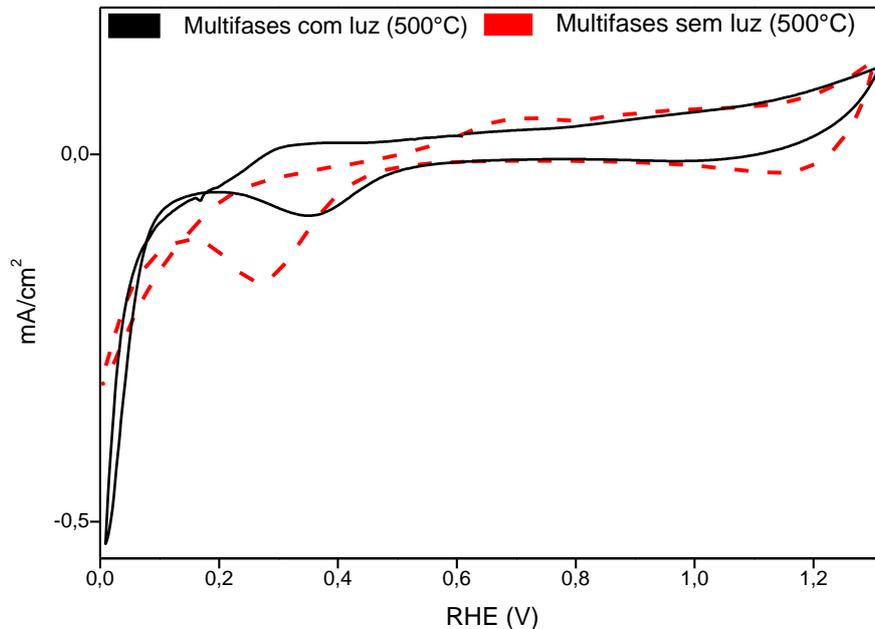


Fonte: O Autor (2019).

A amostra (1) ilustrada na figura 4 apresentou valores significativos de densidade de corrente quando exposto a luz, ao passo que a amostra (2), como mostrado na figura 5, não apresentou valores significativos de densidade de corrente, tendo na ausência de luz valores

próximos de  $0 \text{ mA/cm}^2$  ao passo que quando exposto à luz a densidade de corrente apresentou valores próximo de  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ , indicando uma baixa fotoatividade quando comparado com a amostra (1) ilustrado na Figura 5.

**Figura 5:** Voltametria cíclica da amostra que não passou pelo processo de aquecimento programado.



Fonte: O Autor (2019)

Também pode ser visto na figura 5 que na voltametria cíclica imperfeições na elipse, indicando processos de oxidação e principalmente redução durante o processo de análise. Isso pode ser atribuído a quantidade de fases formadas, na qual algumas das fases formadas, na presença de potencial aplicado, passa por processo de redução como o óxido de cobre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e o óxido de cobre II ( $\text{CuO}$ ).

### 3.4 Cronoamperometria

Para ter aplicação na produção de gás hidrogênio ( $\text{H}_{2(\text{g})}$ ) o material precisa apresentar estabilidade quando submetido a um potencial na qual o material apresente densidade de corrente ( $\text{mA/cm}^2$ ). Na análise de estabilidade de cronoamperometria realizada por 2000 (s) ilustrado na figura 6 (A) pode ser visto que a densidade de corrente se manteve negativa em um valor médio de  $-1,6 \text{ mA/cm}^2$ , valor próximo do apresentado na voltametria cíclica da figura 4. Durante toda a análise pode ser visto que o material apresenta o mesmo

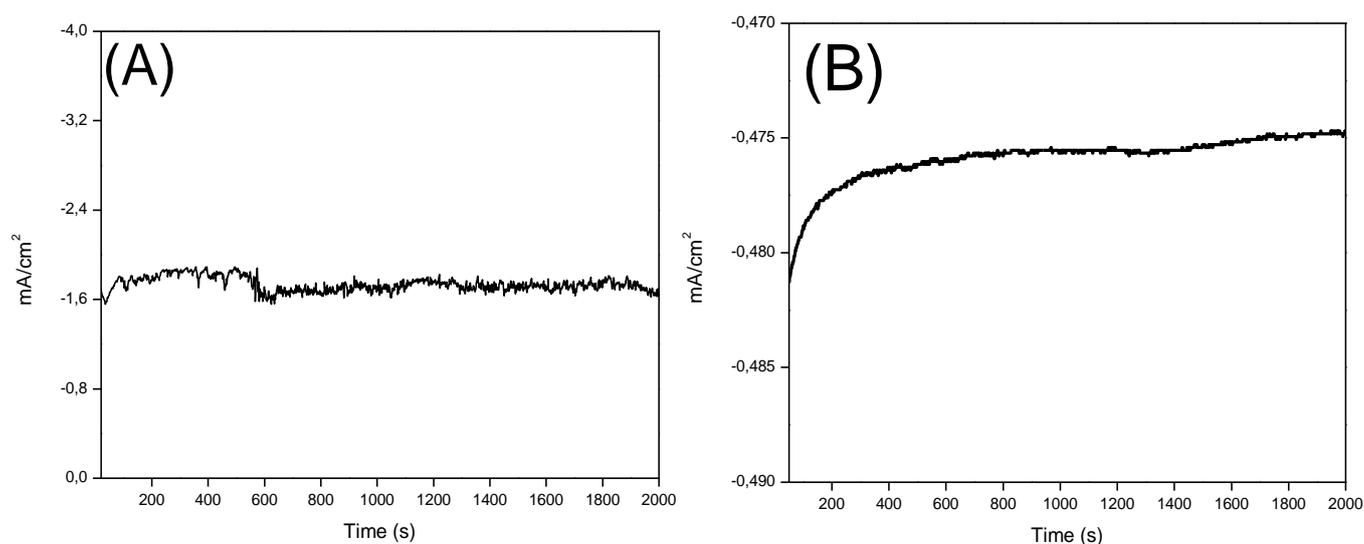
comportamento de um fotocátodo com uma grande estabilidade durante os 2000 (s) da análise.

O comportamento do material como fotocátodo, mostra que a pode ser aplicado na produção de gás hidrogênio ( $H_{2(g)}$ ). Na figura 6 (B) pode ser visto que um sistema fechado, houve a produção crescente de gás hidrogênio, chegando ao final do 2000 (s) a um valor de  $3,86 \mu\text{mol/L}$  (Oh, 2018). Na figura 6 ilustrada a seguir é possível verificar as diferenças nas correntes geradas, quando os materiais com diferentes tratamentos térmicos, ficam expostos a luz solar.

**Figura 6:** Cronoamperometria, da amostra monofásica (A) e multifásico (B).

Fonte: O Autor (2019)

Pode ser visto que o material monofásico como ilustrado na figura 6 (A) apresenta uma densidade de corrente com valores mais elevados, quando comparado ao multifásico,



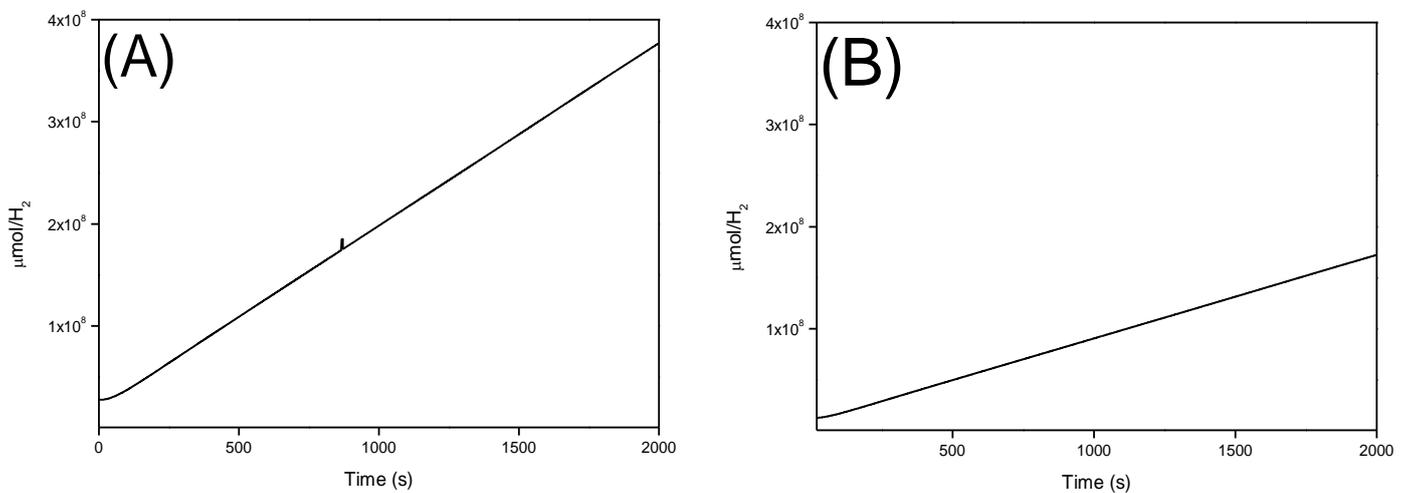
indicando pouca eficiência no transporte de cargas pelo material.

### 3.5 Produção de Gás

A produção de gás foi quantificada em cada uma das amostras que passaram pelos tratamentos térmicos, podendo ser visto diferentes resultados como ilustrados na figura 7. Sendo figura 7 (A) amostra monofásica e figura 7 (B) amostra com formação de mais de uma fase cristalina.

**Figura 7:** Análise de quantificação de gás das amostras monofásica (A) e multifásico (B).  
Fonte: O Autor (2019).

A produção de gás hidrogênio foi mais intensa nas amostras que apresentou o sistema monofásico, conforme pode ser visto na figura 7 (A), indicando que o tratamento térmico se



mostrou eficiente no processo de obtenção do material com maior eficiência de produção.

### Considerações Finais

O processo de tratamento quando feito de forma correta, contribui para a formação da fase cristalina do material desejado. No desenvolvimento deste artigo, foi feito um estudo minucioso dos efeitos da temperatura na estrutura, morfologia e atividades sobre as propriedades fotoeletroquímicas.

Pode ser confirmado que quando feito um tratamento térmico, como foi observado na amostra (1) é possível obter uma estrutura monocristalina como ilustrado na difração de raio x, além de conseguir obter uma sinterização mais eficiente, formando grãos maiores como mostrado na microscopia eletrônica de varredura.

Nas análises fotoeletroquímicas é visível os efeitos do tratamento térmico, mostrando na cronoamperometria uma estabilidade do material quando estudado por um longo período, ao passo que essa atividade resultou na produção de gás hidrogênio.

Com todos esses dados reportados nesse artigo, pode ser visto que quando feito um tratamento térmico efetivo, é possível obter uma melhora estrutural do material favorecendo suas propriedades como a produção de gás hidrogênio.

Fica como sugestão de trabalhos futuros melhoras no tratamento térmico e dopagem do material afim de potencializar mais ainda a produção de gás hidrogênio.

## REFERÊNCIAS

Zeyringer, M., Fais, B., Keppo, I., & Price, J. (2018). The potential of marine energy technologies in the UK—Evaluation from a systems perspective. *Renewable Energy*, 115(1): 1281-1293.

Wiseloge, A., Tyson, S., & Johnson, D. (2018). *Biomass feedstock resources and composition*. In Handbook on Bioethanol (pp. 105-118). Routledge.

Yang, Y., Zhao, R., Zhang, T., Zhao, K., Xiao, P., Ma, Y., ... & Chen, Y. (2018). Graphene-Based Standalone Solar Energy Converter for Water Desalination and Purification. *ACS nano*, 12(1): 829-835.

Wang, Y., Li, F., Xue, T., Liu, C., Yuan, D., Qi, F., & Xu, B. (2018). Heterogeneous activation of peroxydisulfate by hierarchical CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to generate reactive oxygen species for refractory organic compounds degradation: morphology and surface chemistry derived reaction and its mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(5): 4419-4434.

De Angelis, F., & Petrozza, A. (2018). Clues from defect photochemistry. *Nature materials*, 17(5), 383.

Dorsey, T. B., Grath, A., Wang, A., Xu, C., Hong, Y., & Dai, G. (2018). Evaluation of photochemistry reaction kinetics to pattern bioactive proteins on hydrogels for biological applications. *Bioactive materials*, 3(1), 64-73.

Tian, L., Németh, B., Berggren, G., & Tian, H. (2018). Hydrogen evolution by a photoelectrochemical cell based on a Cu<sub>2</sub>O-ZnO-[FeFe] hydrogenase electrode. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.

Pereira, R. F., Barrias, C. C., Bártolo, P. J., & Granja, P. L. (2018). Cell-instructive pectin hydrogels crosslinked via thiol-norbornene photo-click chemistry for skin tissue engineering. *Acta biomaterialia*, 66(1): 282-293.

Salomão, P. E. A. (2018). Influência da Cristalinidade no Band Gap de Cerâmicas Avançadas a Base de Titanatos. *REVISTA ELETRÔNICA DE MATERIAIS E PROCESSOS (UFCG)*, 12(1): 199-204.

Saravanan, R., Aviles, J., Gracia, F., Mosquera, E., & Gupta, V. K. (2018). Crystallinity and lowering band gap induced visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/CS (Chitosan) nanocomposites. *International journal of biological macromolecules*, 109(1): 1239-1245.

Salomão, P. E., Gomes, D. S., Ferreira, E. J., Moura, F., Nascimento, L. L., Patrocínio, A. O., & Pereira, M. C. (2019). Photoelectrochemical hydrogen production from water splitting using heterostructured nanowire arrays of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiAl oxides as a photocathode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*.

Xu, N., Li, F., Gao, L., Hu, H., Hu, Y., Long, X., ... & Jin, J. (2018). Polythiophene coated CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> networks: A porous inorganic-organic hybrid heterostructure for enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(4), 2064-2072.

Oh, Y., Yang, W., Tan, J., Lee, H., Park, J., & Moon, J. (2019). *Boosting Visible Light Harvesting in p-Type Ternary Oxides for Solar- to- Hydrogen Conversion Using Inverse Opal Structure*. *Advanced Functional Materials*, 1900194.

Salomão, P. E. A., de Souza Barbosa, L. R., Andrade, T. S., da Cruz Ferreira, E. J., & Pereira, M. C. (2019). ZnBi<sub>38</sub>O<sub>60</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocathode for hydrogen production from water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*.

Salomão, P. E. A. (2019). *MATERIAIS INORGÂNICOS FOTOATIVOS A BASE DE BISMUTO (Bi): Revisão acerca de seus métodos de síntese por via química e técnicas de melhoramento de suas propriedades: Revisão dos Processos Químicos de Obtenção e Caracterização*. Simplíssimo Livros Ltda.

**Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito**

Pedro Emílio Amador Salomão – 50%

Márcio César Pereira – 50%