



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Estudo da Redução Foto(eleto)catalítica de CO₂ em
Produtos de Valor Agregado
Utilizando Bi₂MoO₆ Modificado com La³⁺**

FRANCIELLE RODRIGUES GOMES STELO

Campo Grande – MS
Abril/2024

INSTITUTO DE FÍSICA- INFI
Cidade Universitária | Unidade 5 |
Fone 67 3345 7485
79070-900 | Campo Grande | MS



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Estudo da Redução Foto(eleto)catalítica de CO₂ em
Produtos de Valor Agregado
Utilizando Bi₂MoO₆ Modificado com La³⁺**

FRANCIELLE RODRIGUES GOMES STELO

Orientador: Prof. Dr. Heberton Wender

Tese apresentada à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS – Instituto de Física - INFI, para obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Campo Grande – MS
Abril/2024

INSTITUTO DE FÍSICA- INFI
Cidade Universitária | Unidade 5 |
Fone 67 3345 7485
79070-900 | Campo Grande | MS

*Dedico aos meus familiares e amigos
pelo suporte e apoio que sempre me
forneceram.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, especialmente aos meus pais, Erenilda e Adalberto, que sempre me motivaram a concluir cada passo de minha trajetória como cientista.

Ao meu marido e melhor amigo, Cesar, por ter me dado todo suporte emocional que precisei e ter me auxiliado e confortado em todos os momentos.

Aos meus professores que de alguma forma participaram do meu processo de formação e me inspiraram a crescer e alcançar as metas das quais hoje desfruto. Meu especial agradecimento ao meu orientador, Heberton, pelo suporte acadêmico e científico que proporcionou em mais esta etapa de minha formação.

Aos meus amigos e colegas do grupo de pesquisa, Nano&Photon, que me auxiliaram e ajudaram quando precisei, pelas conversas e aprendizados que pude obter com cada um.

Ao Instituto de Física (INFI) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), e ao CNPq, que me apoiou não só no desenvolvimento de minha pesquisa, como também, me proporcionou auxílio financeiro nesta etapa de minha formação.

A Deus, por ter me sustentado em toda a minha vida até aqui.

Meus sinceros agradecimentos a todos!

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.” (Theodore Roosevelt)

RESUMO

A contínua utilização de combustíveis fósseis levanta sérias preocupações devido às suas significativas emissões de CO₂, que têm impactos ambientais, sociais e econômicos globais. Em resposta, a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias renováveis, como células fotovoltaicas e células fotoeletroquímicas, são destacadas para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar impactos negativos, refletindo esforços em busca de soluções sustentáveis alinhadas com a preservação ambiental. Neste estudo, o semicondutor molibdato de bismuto (BMO) modificado com lantânio (La) foi sintetizado com diferentes proporções em massa de La:Bi, e estudado como fotocatalisador na redução fotocatalítica e fotoeletroquímica de CO₂. A análise da composição química confirmou uma relação experimental de La:Bi próxima da teórica desejada nos fotocatalisadores. A adição de La alterou a cristalinidade dos materiais, com uma diminuição no tamanho dos cristalitos associada à segregação iônica de La³⁺ nas interfaces dos grãos, conforme evidenciado por refinamento Rietveld, caracterização da área de superfície específica e cálculo da área das interfaces dos grãos. A segregação de La também influenciou a morfologia, resultando em uma redução no diâmetro e na espessura das nanoplacas de BMO com o aumento do teor de La. A técnica XPS confirmou alterações na estrutura eletrônica local da superfície dos átomos de Bi e Mo na rede de BMO. Isso foi evidenciado pelo deslocamento para energias de ligação mais elevadas nos picos de Mo 3d e Bi 4f nas amostras dopadas com La. Os gráficos de Tauc revelaram valores de *bandgap* semelhantes, com uma tendência de redução à medida que o teor de lantânio aumentava. Para a redução fotocatalítica de CO₂ em fase líquida, os resultados destacaram o desempenho do fotocatalisador 0,5La-BMO como o mais eficaz na produção de etanol (~3,5 μmol/g_{cat}) e metanol (~25 μmol/g_{cat}). Já em fase gasosa, a amostra de BMO não modificada demonstrou um desempenho superior em comparação com as demais, alcançando formação de mais de 7 μmol/g_{cat} de CO e 4 μmol/g_{cat} de CH₄ após 5 horas de irradiação. Adicionalmente, fotoeletrodos

de La-BMO foram sintetizados por meio da técnica de drop casting. O processo de inclusão de La induziu mudanças nas propriedades eletrônicas e fotoeletroquímicas dos materiais, resultando em uma significativa redução da resistência à transferência de carga na interface semiconductor/eletrólito, cujo menor valor foi observado na amostra de proporção em 1:1 em massa La:Bi. Além disso, a estrutura de bandas eletrônicas foi investigada e todas as amostras sintetizadas revelaram potencial para produção direta de metanol e etanol a partir de CO₂. Devido a melhor resposta na eficiência fotoeletroquímica, com aumento na densidade de corrente de 90% em relação a amostra pura, identificou-se a composição 1La-BMO como fotocátodo mais promissor. A amostra foi selecionada para o estudo de fotoestabilidade e mostrou flutuações na corrente ao longo de 5 horas de medida sob iluminação em potencial de -0,6 V vs Ag/AgCl, indicando a necessidade de melhorias no eletrodo para aplicações prolongadas. Esses resultados destacam o potencial significativo do material BMO modificado com La para aplicações fotoquímicas e fotoeletrocatalíticas para redução de CO₂.

ABSTRACT

The continuous use of fossil fuels raises serious concerns due to their significant CO₂ emissions, which have global environmental, social, and economic impacts. In response, research and development of renewable technologies such as photovoltaic cells and photoelectrochemical cells are highlighted to reduce dependence on fossil fuels and mitigate negative impacts, reflecting efforts towards sustainable solutions aligned with environmental preservation.

In this study, lanthanum (La)-modified bismuth molybdate (BMO) semiconductor was synthesized with different mass ratios of La and studied as a photocatalyst in the photocatalytic and photoelectrochemical CO₂ reduction. Chemical composition analysis confirmed an experimental La ratio close to desired theoretical ratio in the photocatalysts. The addition of La altered the materials crystallinity, with a decrease in crystallite size associated with La³⁺ ionic segregation at grain interfaces, as evidenced by Rietveld refinement, specific surface area characterization, and grain interface area calculation. La segregation also influenced the morphology, resulting in diameter and thickness reduction of BMO nanoplates as La content increased. XPS technique confirmed changes in the local electronic structure of Bi surface and Mo atoms in the BMO lattice. This was evidenced by a shift to higher binding energies in the Mo 3d and Bi 4f peaks in La-doped samples. Tauc plots revealed similar bandgap values, with a trend of reduction as lanthanum content increased. For the liquid-phase photocatalytic reduction of CO₂, the results highlighted the 0.5La-BMO photocatalyst as the most effective in producing ethanol (~3.5 μmol/g_{cat}) and methanol (~25 μmol/g_{cat}). In the gas phase, the unmodified BMO sample showed superior performance compared to the others, achieving the formation of more than 7 μmol/g_{cat} of CO and 4 μmol/g_{cat} of CH₄ after 5 hours of irradiation. Additionally, La-BMO photoelectrodes were synthesized via the drop casting technique. The inclusion of La induced changes in the electronic and photoelectrochemical properties of the

materials, resulting in a significant reduction in charge transfer resistance at the semiconductor/electrolyte interface, with the lowest value observed in the sample with a 1:1 mass ratio of La. Furthermore, the electronic band structure was investigated, and all synthesized samples revealed potential for direct production of methanol and ethanol from CO₂. Due to the better photoelectrochemical efficiency, with a 90% increase in current density compared to the pure sample, the 1La-BMO composition was identified as the most promising photocathode. This sample was selected for photo-stability study and showed fluctuations in current over 5 hours of measurement under illumination at a potential of -0.6 V vs Ag/AgCl, indicating the need for electrode improvements for prolonged applications. These results highlight the significant potential of La-modified BMO material for photochemical and photoelectrocatalytic CO₂ reduction applications. Additionally, La-BMO photoelectrodes were synthesized using drop casting technique. The inclusion of La induced changes in the electronic and photoelectrochemical properties of the materials, resulting in a significant reduction in charge transfer resistance at the semiconductor/electrolyte interface, with the lowest value observed in the 1:1 La:Bi mass ratio sample. Furthermore, through XPS-collected valence band spectrum, electronic band structure could be investigated, and all synthesized samples showed potential for direct CO₂ conversion into methanol and ethanol.

Due to the better response in photoelectrochemical efficiency, with a 90% increase in current density compared to the pure sample, the 1La-BMO composition was identified as the most promising photocathode, which also achieved the best results in obtained photon-to-current conversion efficiency calculations. The sample was selected for the study of film photo-stability and showed fluctuations in current over 5 hours of measurement under illumination at a potential of -0.6 V vs Ag/AgCl, indicating the need for improvements in the electrode for prolonged applications. These results highlight the significant potential of La-modified BMO material for photochemical and photoelectrocatalytic applications for CO₂ reduction.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
BMO	Bi_2MoO_6
CE	Contra Eletrodo
DRX	Difração de Raios-X
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa (Do inglês: <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (Do inglês: <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
EIE	Espectro de Impedância Eletroquímica
E_f	Nível de Fermi
FWHM	Largura à Meia Altura (Do inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i>)
GBA	Area de Borda de Grão (Do inglês: <i>Grain Boundary Area</i>)
INFI	Instituto de Física – UFMS
INQUI	Instituto de Química – UFMS
ITO	Óxido de Estanho-índio (Do inglês: <i>Indium-Tin-Oxide</i>)
IPCC	Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas
K.M	Kubelk Munk
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NHE	Eletrodo Normal de Hidrogênio (Do inglês: <i>Normal Hydrogen Electrode</i>)
PFCs	Do inglês: <i>photofuel cells</i>
PEC	Célula Fotoeletroquímica (Do inglês: <i>Photoelectrochemical Cell</i>)
RHE	Eletrodo Padrão de Hidrogênio Reversível (Do inglês: <i>Reference Hydrogen Electrode</i>)
RE	Eletrodo de Referência (Do inglês: <i>Reference Electrode</i>)
RhB	Rodamina B (Do inglês: Rhodamine B)
SSA	Area de Superfície Específica (Do inglês: <i>Surface Specific Area</i>)
TIA	Area Total de Interface (Do inglês: <i>Total Interface Area</i>)
UFMS	Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
UV	Ultravioleta

WE	Eletrodo de Trabalho (Do inglês: <i>Working Electrode</i>)
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (Do inglês: <i>X-Ray Photoelectrons Spectroscopy</i>)
XRF	Fluorescência de Raios-X (Do inglês: <i>X-Ray Fluorescence</i>)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo ilustrativo do mecanismo de redução fotocatalítica de CO_2 num material semicondutor. Imagem adaptada de: (N. Khan et al., 2022). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 2: Potenciais vias mecanísticas de redução de CO_2 para C_2H_4 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, com base em simulações computacionais. Fonte: (Todorova et al., 2020). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 3: (a) Padrões de raios-X e curvas de refinamento Rietveld, (b) e visão ampliada da região do pico (131). (c) Imagem simulada da estrutura cristalina refinada do BMO. (d) Imagem simulada da estrutura cristalina refinada do La-BMO..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4: (a) Excesso de lantânio na superfície e na interface do grão de Bi_2MoO_6 e (b) Esquema demonstrativo da ocupação de La no material Bi_2MoO_6 **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5: (a) Espectro Raman para a amostra de BMO e BMO modificado com La e (b) ampliação sobreposta da região de 200 a 450 cm^{-1} **Erro! Indicador não definido.**

Figura 6: (a) Espectros de UV-Vis DRS e (b) representação do gráfico de Tauc para a transição indireta do BMO e do BMO modificado com Lantânio..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 7: (a) Imagens representativas de MEV do BMO e das amostras de BMO modificadas com Lantânio (b) 0.5La-BMO, (c) 1La-BMO e (d) 1.5La-BMO (d).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 8: Amostra LMO controle sem adição do precursor de bismuto (contendo apenas sais de lantânio e molibdênio). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 9: Espectros de XPS das amostras de BMO: levantamento (a), Mo 3d (b) e Bi 4f (c). Espectros de La 3d do BMO modificado com Lantânio: 0.5La-BMO (d), 1La-BMO (e) e 1.5La-BMO (f). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 10: Espectros XPS de alta resolução da camada Bi 4f das amostras de BMO, 0.5La-BMO, 1La-BMO e 1.5La-BMO. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 11: Espectros XPS de alta resolução da camada Mo 3d das amostras de BMO, 0.5La-BMO, 1La-BMO e 1.5La-BMO. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 12: Espectros de alta resolução de XPS da região O1s para o BMO (a) e as amostras de BMO modificadas com Lantânio (b-d). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 13: Gases obtidos da conversão fotocatalítica de CO₂ usando amostras de BMO pura e BMO modificada com La. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 14: Produtos líquidos de etanol (a) e metanol (b) resultantes da conversão fotocatalítica do CO₂ utilizando amostras de BMO puro e BMO modificadas com Lantânio (La). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 15: Esquema representativo do funcionamento de uma PEC utilizando água como combustível..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 16: Representação de uma PEC na configuração de três eletrodos: Eletrodo de referência (RE); eletrodo de trabalho (WE) e; contra eletrodo (CE)..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 17: Análise de Mott-Schottky (a) e espectro XPS da banda de valência (b) para o fotoeletrodo sintetizado de BMO e modificações com La. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 18: Esquema representativo da posição das bandas de valência e de condução para a amostra BMO e suas modificações com La. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 19: Espectros de impedância eletroquímica dos fotoeletrodos BMO, 0.5La-BMO, 1La-BMO e 1.5La-BMO em condições de escuro (a) e iluminação (b).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 20: Curva de densidade de corrente versus potencial aplicado utilizando amostras de BMO e suas modificações com lantânio como fotoeletrodo (a). Região de onset destacada de 0,2 a 0,4 V vs. Ag/AgCl (b). O eletrólito utilizado foi K₂CO₃ [0,5 M] com 30 min de borbulhamento de CO₂, pH = 11. As análises foram coletadas sob iluminação (linha contínua) e escuro (linha tracejada). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 21: Gráfico de experimento controle com eletrólito de K_2CO_3 [0,5 M] borbulhado com argônio (pH 11) ou CO_2 (pH 7,8) coletadas sob iluminação (linha contínua) e escuro (linha tracejada). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 22: Teste de estabilidade para a amostra 1La-BMO em diferentes potenciais por 1 hora (a); e em -0,6 V vs. Ag/AgCl por 5 horas (b). Os testes foram conduzidos de forma estacionária. **Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Redução de CO₂ para diferentes produtos e os potenciais de redução correspondentes (V em relação ao RHE). **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 2: Nomenclaturas e respectivos valores em massa dos precursores utilizados para síntese das amostras de BMO dopadas com La..... **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 3: Composição química obtida por meio de fluorescência de raios-X (XRF) em pó de BMO e pós de BMO modificados com La (proporções molares). As principais impurezas foram Na₂O, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 4: Parâmetros obtidos por meio do refinamento Rietveld de amostras de BMO e de amostras modificadas com Lantânio. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 5: Área de superfície específica (SSA), densidade picnométrica, área total de interface (TIA) calculada por $TIA = 7,1 / (densidade * tamanho\ do\ cristalito)$ para grãos com forma tetrakaidekahedral, área de borda de grão (GBA) calculada por $GBA = (TIA - SSA)/2$.. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6: Parâmetros ajustados dos picos de alta resolução de XPS na região O 1s de amostras de BMO e amostras modificadas com Lantânio (La)..... **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 7: Comparativo dos resultados obtidos para os diferentes produtos gerados a partir da redução fotocatalítica do CO₂ em fase líquida e gasosa..... **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 8: Comparação das taxas de evolução dos produtos a partir da redução de CO₂ usando fotocatalisadores com a base de BMO sob diferentes condições de iluminação..... **Erro! Indicador não definido.**

Sumário

RESUMO	9
ABSTRACT	11
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	13
LISTA DE FIGURAS	15
Motivação	21
I. Capítulo 1: Estudo do semicondutor La-Bi₂MoO₆ aplicado na redução fotocatalítica do CO₂	Erro! Indicador não definido.
I.1. Introdução	Erro! Indicador não definido.
I.1.1. Princípios básicos da redução fotocatalítica de CO₂	Erro! Indicador não definido.
I.1.2. Semicondutor Bi₂MoO₆	Erro! Indicador não definido.
I.2. Objetivo	Erro! Indicador não definido.
I.3. Metodologia	Erro! Indicador não definido.
I.3.1. Síntese das nanoestruturas de La-Bi₂MoO₆	Erro! Indicador não definido.
I.3.2. Experimentos de Redução fotocatalítica de CO₂	Erro! Indicador não definido.
I.4. Técnicas de caracterização	Erro! Indicador não definido.
I.4.1. Difração de Raios-X	Erro! Indicador não definido.

- I.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura Erro! Indicador não definido.
- I.4.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa Erro! Indicador não definido.
- I.4.4. Espectroscopia Raman Erro! Indicador não definido.
- I.4.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X Erro! Indicador não definido.
- I.4.6. Técnica de Lixiviação Seletiva Erro! Indicador não definido.
- I.4.7. Picnometria a Hélio Erro! Indicador não definido.
- I.4.8. Área de superfície específica através do método de BET (Brunauer, Emmet e Teller)..... Erro! Indicador não definido.
- I.4.9. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Erro! Indicador não definido.
- I.5. Resultados e Discussão Erro! Indicador não definido.
- I.5.1. Caracterizações do Semicondutor Bi_2MoO_6 puro e dopado com La..... Erro! Indicador não definido.
- I.5.2. Redução fotocatalítica de CO_2 em fase aquosa: quantificação dos produtos gasosos..... Erro! Indicador não definido.
- I.5.3. Redução fotocatalítica de CO_2 em fase aquosa: quantificação dos produtos líquidos..... Erro! Indicador não definido.
- I.6. Conclusões Erro! Indicador não definido.
- II. Capítulo 2: Estudo do semicondutor La- Bi_2MoO_6 aplicado em redução fotoeletroquímica do CO_2 Erro! Indicador não definido.
- II.1. Introdução Erro! Indicador não definido.

II.1.1. Células Fotoeletroquímicas.....	Erro! Indicador não definido.
II.1.2. Semicondutores aplicáveis a PECs.....	Erro! Indicador não definido.
II.2. Objetivos.....	Erro! Indicador não definido.
II.3. Metodologia.....	Erro! Indicador não definido.
II.3.1. Preparação dos filmes de La-Bi₂MoO₆.....	Erro! Indicador não definido.
II.3.2. Investigação fotoeletroquímica.....	Erro! Indicador não definido.
II.4. Caracterizações.....	Erro! Indicador não definido.
II.4.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	Erro! Indicador não definido.
II.4.2. Análise Mott-Schottky.....	Erro! Indicador não definido.
II.5. Resultados e Discussão.....	Erro! Indicador não definido.
II.6. Conclusões.....	Erro! Indicador não definido.
Referências Bibliográficas.....	22

Referências Bibliográficas

- Abe, R. (2010). Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 179–209. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.003>
- Adil, S. F., Latif, S., Waqar, M., Imran, M., Noreen, S., Khan, M., Shaik, M. R., & Hatshan, M. R. (2021). Dielectric studies of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{graphene oxide}$ and La -doped $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{graphene oxide}$ nanocomposites. *Metals*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/met11040559>
- Albero, J., Peng, Y., & García, H. (2020). Photocatalytic CO_2 Reduction to C_2^+ Products. *ACS Catalysis*, 10(10), 5734–5749. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00478>
- Althor, G., Watson, J. E. M., & Fuller, R. A. (2016). Global mismatch between greenhouse gas emissions and the burden of climate change. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep20281>

- Antoniadou, M., & Lianos, P. (2010). Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1–2), 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.037>
- Bai, J., Li, Y., Liu, J., & Liu, L. (2017). 3D Bi₂MoO₆ hollow mesoporous nanostructures with high photodegradation for tetracycline. *Microporous and Mesoporous Materials*, 240, 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.008>
- Boro, M. O. À. B. D. E. (n.d.). *Caracterização das propriedades físico-químicas de vidros mistos oxi-halogenetos à base de boro. 67.*
- Castro, R. H. R., & Gouvêa, D. (2016). Sintering and Nanostability: The Thermodynamic Perspective. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(4), 1105–1121. <https://doi.org/10.1111/jace.14176>
- Castro, R. H. R., Hidalgo, P., Muccillo, R., & Gouvêa, D. (2003). Microstructure and structure of NiO–SnO₂ and Fe₂O₃–SnO₂ systems. *Applied Surface Science*, 214(1–4), 172–177. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00274-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00274-5)
- Chaiwichian, S., Inceesungvorn, B., Wetchakun, K., Phanichphant, S., Kangwansupamonkon, W., & Wetchakun, N. (2014). Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of Bi₂WO₆/BiVO₄ heterojunction photocatalysts. *Materials Research Bulletin*, 54, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.03.012>
- Chanapa Kongmark, Rachel Coulter, Sylvain Cristol, A. R. (n.d.). *2012_Crystal Growth & Design_A Comprehensive Scenario of the Crystal Growth of γ -Bi₂MoO₆ Catalyst during Hydrothermal Synthesis.pdf.*
- Chang, X., Huang, J., Cheng, C., Sui, Q., Sha, W., Ji, G., Deng, S., & Yu, G. (2010). BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO₃ as the Bi source: Characterization and catalytic performance. *Catalysis Communications*, 11(5), 460–464. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.11.023>

- Cheng, H., Huang, B., & Dai, Y. (2014). Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nanoscale*, 6(4), 2009–2026. <https://doi.org/10.1039/c3nr05529a>
- Cheng, L., Liu, L., Wang, D., Yang, F., & Ye, J. (2019). Synthesis of bismuth molybdate photocatalysts for CO₂ photo-reduction. *Journal of CO₂ Utilization*, 29(January), 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.013>
- Chen, Q., Fan, G., Fu, H., Li, Z., & Zou, Z. (2018). Tandem photoelectrochemical cells for solar water splitting. *Advances in Physics: X*, 3(1), 863–884. <https://doi.org/10.1080/23746149.2018.1487267>
- Chen, S., Huang, D., Xu, P., Xue, W., Lei, L., Cheng, M., Wang, R., Liu, X., & Deng, R. (2020). Semiconductor-based photocatalysts for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting: Will we stop with photocorrosion? In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 8, Issue 5, pp. 2286–2322). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c9ta12799b>
- Concepcion, J. J., House, R. L., Papanikolas, J. M., & Meyer, T. J. (2012). Chemical approaches to artificial photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(39), 15560–15564. <https://doi.org/10.1073/pnas.1212254109>
- Cooper, J. K., Gul, S., Toma, F. M., Chen, L., Glans, P. A., Guo, J., Ager, J. W., Yano, J., & Sharp, I. D. (2014). Electronic structure of monoclinic BiVO₄. *Chemistry of Materials*, 26(18), 5365–5373. <https://doi.org/10.1021/cm5025074>
- Cui, D., Hao, W., & Chen, J. (2021). The Synergistic Effect of Heteroatom Doping and Vacancy on The Reduction of CO₂ by Photocatalysts. In *ChemNanoMat* (Vol. 7, Issue 8, pp. 894–901). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/cnma.202100148>
- da Silva, A. L., Bettini, J., Bernardes, A. A., Castro, R. H. R., & Gouvêa, D. (2023). Improving TiO₂ Anatase Nanostability Via Interface Segregation: The Role of the Ionic Radius. *The*

Journal of Physical Chemistry C, 127(3), 1536–1547.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04271>

Di, J., Zhao, X., Lian, C., Ji, M., Xia, J., Xiong, J., Zhou, W., Cao, X., She, Y., Liu, H., Ping, K., Pennycook, S. J., Li, H., & Liu, Z. (2019). Nano Energy Atomically-thin Bi₂MoO₆ nanosheets with vacancy pairs for improved photocatalytic CO₂ reduction. *Nano Energy*, 61(February), 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.029>

Doerffler, W., & Hauffe, K. (1964). Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, 3(2), 171–178. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90124-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90124-1)

Du, H., Liu, Y. N., Shen, C. C., & Xu, A. W. (2017). Nanoheterostructured photocatalysts for improving photocatalytic hydrogen production. In *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* (Vol. 38, Issue 8, pp. 1295–1306). Science Press. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62866-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62866-3)

Eskander, S. M. S. U., & Fankhauser, S. (2020). Reduction in greenhouse gas emissions from national climate legislation. *Nature Climate Change*, 10(8), 750–756. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0831-z>

Feng, Q., Zhou, J., & Zhang, Y. (2019). Coupling Bi₂MoO₆ with persulfate for photocatalytic oxidation of tetracycline hydrochloride under visible light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(21), 19108–19118. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02266-0>

Ferraz, Junior. “Série Energia”: Mais de 80% da matriz energética vem de recursos fósseis. *Jornal da US*. 08 set. 2022. Disponível em: <https://jornal.usp.br/campus-ribeirao-preto/serie-energia-mais-de-80-da-matriz-energetica-vem-de-recursos-fosseis/>. Acesso em: 07 mar. 2024.

- Fu, J., Jiang, K., Qiu, X., Yu, J., & Liu, M. (2020). Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions. In *Materials Today* (Vol. 32, pp. 222–243). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.009>
- Gandelman, H., da Silva, A. L., Caliman, L. B., & Gouvêa, D. (2018). Surface and grain boundary excess of ZnO-doped TiO₂ anatase nanopowders. *Ceramics International*, 44(10), 11390–11396. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.190>
- Hasan, M. M. F., Rossi, L. M., Debecker, D. P., Leonard, K. C., Li, Z., Makhubela, B. C. E., Zhao, C., & Kleij, A. (2021). Can CO₂ and Renewable Carbon Be Primary Resources for Sustainable Fuels and Chemicals? In *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* (Vol. 9, Issue 37, pp. 12427–12430). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06008>
- Hennessey, S., & Farràs, P. (2018). Production of solar chemicals: Gaining selectivity with hybrid molecule/semiconductor assemblies. *Chemical Communications*, 54(50), 6662–6680. <https://doi.org/10.1039/c8cc02487a>
- Hou, L., Hua, H., Gan, L., & Yuan, C. (2015). Template-free solvothermal fabrication of hollow Bi₂MoO₆ microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 159, 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.073>
- Huang, X., Gu, W., Ma, Y., Liu, D., Ding, N., Zhou, L., Lei, J., Wang, L., & Zhang, J. (2020). Recent advances of doped graphite carbon nitride for photocatalytic reduction of CO₂: a review. In *Research on Chemical Intermediates* (Vol. 46, Issue 12, pp. 5133–5164). Springer Science and Business Media B.V. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04278-6>
- Huang, Y., Li, K., Li, S., Lin, Y., Liu, H., & Tong, Y. (2018). Ultrathin Bi₂MoO₆ Nanosheets for Photocatalysis: Performance Enhancement by Atomic Interfacial Engineering. *ChemistrySelect*, 3(26), 7423–7428. <https://doi.org/10.1002/slct.201800908>

- Iizuka, K., Wato, T., Miseki, Y., Saito, K., & Kudo, A. (2011). Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Ag cocatalyst-loaded $\text{ALa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) using water as a reducing reagent. *Journal of the American Chemical Society*, *133*(51), 20863–20868. <https://doi.org/10.1021/ja207586e>
- Imani, M., Farajnezhad, M., & Tadjarodi, A. (2017). 3D hierarchical flower-like nanostructure of Bi_2MoO_6 : Mechanochemical synthesis, the effect of synthesis parameters and photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, *87*, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.11.021>
- Indrakanti, V. P., Kubicki, J. D., & Schobert, H. H. (2009). Photoinduced activation of CO_2 on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 2, Issue 7, pp. 745–758). <https://doi.org/10.1039/b822176f>
- Ivanovich, C. C., Sun, T., Gordon, D. R., & Ocko, I. B. (2023). Future warming from global food consumption. *Nature Climate Change*, *13*(3), 297–302. <https://doi.org/10.1038/s41558-023-01605-8>
- Jiang, D., Wang, W., Gao, E., Sun, S., & Zhang, L. (2014). Highly selective defect-mediated photochemical CO_2 conversion over fluorite ceria under ambient conditions. *Chemical Communications*, *50*(16), 2005–2007. <https://doi.org/10.1039/c3cc47806h>
- Jinhai, L., Han, M., Guo, Y., Wang, F., Meng, L., Mao, D., Ding, S., & Sun, C. (2016). Hydrothermal synthesis of novel flower-like $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with superior photocatalytic activity toward tetracycline removal. *Applied Catalysis A: General*, *524*, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.025>
- Kalamaras, E., & Lianos, P. (2015). Current Doubling effect revisited: Current multiplication in a PhotoFuelCell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *751*(August), 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.05.029>

- Kang, D., Kim, T. W., Kubota, S. R., Cardiel, A. C., Cha, H. G., & Choi, K. S. (2015). Electrochemical Synthesis of Photoelectrodes and Catalysts for Use in Solar Water Splitting. In *Chemical Reviews* (Vol. 115, Issue 23, pp. 12839–12887). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00498>
- Khan, A. A., & Tahir, M. (2019). Recent advancements in engineering approach towards design of photo-reactors for selective photocatalytic CO₂ reduction to renewable fuels. In *Journal of CO₂ Utilization* (Vol. 29, pp. 205–239). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.008>
- Khan, N., Stelo, F., Santos, G. H. C., Rossi, L. M., Gonçalves, R. V., & Wender, H. (2022). Recent advances on Z-scheme engineered BiVO₄-based semiconductor photocatalysts for CO₂ reduction: A review. *Applied Surface Science Advances*, 11(August), 100289. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100289>
- Kovačič, Ž., Likozar, B., & Huš, M. (2020). Photocatalytic CO₂ reduction: A review of ab initio mechanism, kinetics, and multiscale modeling simulations. *ACS Catalysis*, 10(24), 14984–15007. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02557>
- Kudo, A., Omori, K., & Kato, H. (1999). A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 121(49), 11459–11467. <https://doi.org/10.1021/ja992541y>
- Kumaravel, V., Bartlett, J., & Pillai, S. C. (2020). Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide (CO₂) into Fuels and Value-Added Products. In *ACS Energy Letters* (pp. 486–519). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b02585>
- Kumar, B., Llorente, M., Froehlich, J., Dang, T., Sathrum, A., & Kubiak, C. P. (2012a). Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂. In *Annual Review of Physical*

- Chemistry* (Vol. 63, pp. 541–569). Annual Reviews Inc. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143759>
- Kumar, B., Llorente, M., Froehlich, J., Dang, T., Sathrum, A., & Kubiak, C. P. (2012b). Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂. In *Annual Review of Physical Chemistry* (Vol. 63, pp. 541–569). Annual Reviews Inc. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143759>
- Kumar, S. G., & Devi, L. G. (2011). Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. In *Journal of Physical Chemistry A* (Vol. 115, Issue 46, pp. 13211–13241). <https://doi.org/10.1021/jp204364a>
- Leonardo, A., & Da, M. (2005). “ Eletroquímica do Estado Sólido : fundamentos sobre materiais semicondutores .” *Laboratório de Química Ambiental*.
- Lewis, N. S., & Nocera, D. G. (2006). *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0603395103
- Lianos, P. (2017). Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 235–254. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.067>
- Liao, C. H., Huang, C. W., & Wu, J. C. S. (2012). Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting. *Catalysts*, 2(4), 490–516. <https://doi.org/10.3390/catal2040490>
- Li, H., Shang, J., Ai, Z., & Zhang, L. (2015). Efficient visible light nitrogen fixation with BiOBr nanosheets of oxygen vacancies on the exposed {001} Facets. *Journal of the American Chemical Society*, 137(19), 6393–6399. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03105>

- Li, J., & Wu, N. (2015). Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review. *Catalysis Science and Technology*, 5(3), 1360–1384. <https://doi.org/10.1039/c4cy00974f>
- Li, L., Yan, J., Wang, T., Zhao, Z. J., Zhang, J., Gong, J., & Guan, N. (2015). Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *Nature Communications*, 6. <https://doi.org/10.1038/ncomms6881>
- Lingampalli, S. R., Ayyub, M. M., & Rao, C. N. R. (2017a). Recent Progress in the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Omega*, 2(6), 2740–2748. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00721>
- Lingampalli, S. R., Ayyub, M. M., & Rao, C. N. R. (2017b). Recent Progress in the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Omega*, 2(6), 2740–2748. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00721>
- Liu, G., Li, F., Zhu, Y., Li, J., & Sun, L. (2020). Cobalt doped BiVO₄ with rich oxygen vacancies for efficient photoelectrochemical water oxidation. *RSC Advances*, 10(48), 28523–28526. <https://doi.org/10.1039/d0ra01961e>
- Liu, Y., Yang, Z. H., Song, P. P., Xu, R., & Wang, H. (2018). Facile synthesis of Bi₂MoO₆/ZnSnO₃ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, 430, 561–570. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.231>
- Li, X., Wen, J., Low, J., Fang, Y., & Yu, J. (2014). Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel. *Science China Materials*, 57(1), 70–100. <https://doi.org/10.1007/s40843-014-0003-1>
- Li, X., Yu, J., Jaroniec, M., & Chen, X. (2019). Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels. In *Chemical Reviews* (Vol. 119, Issue 6, pp. 3962–4179). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400>

- Martinez Suarez, C., Hernández, S., & Russo, N. (2015). BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review. *Applied Catalysis A: General*, 504, 158–170. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.044>
- Meryem, S. S., Nasreen, S., Siddique, M., & Khan, R. (2018). An overview of the reaction conditions for an efficient photoconversion of CO₂. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(3), 409–425. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0016>
- Muche, D. N. F., da Silva, A. L., Nakajima, K., Gouvêa, D., & Castro, R. H. R. (2020). Simultaneous segregation of lanthanum to surfaces and grain boundaries in MgAl₂O₄ nanocrystals. *Applied Surface Science*, 529, 147145. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147145>
- Natarajan, T. S., Thampi, K. R., & Tayade, R. J. (2018). Visible light driven redox-mediator-free dual semiconductor photocatalytic systems for pollutant degradation and the ambiguity in applying Z-scheme concept. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 227, pp. 296–311). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.015>
- Nishikawa, M., Hiura, S., Mitani, Y., & Nosaka, Y. (2013). Enhanced photocatalytic activity of BiVO₄ by co-grafting of metal ions and combining with CuBi₂O₄. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 262(JUNE 2013), 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.04.018>
- Nitopi, S., Bertheussen, E., Scott, S. B., Liu, X., Engstfeld, A. K., Horch, S., Seger, B., Stephens, I. E. L., Chan, K., Hahn, C., Nørskov, J. K., Jaramillo, T. F., & Chorkendorff, I. (2019). Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. In *Chemical Reviews* (Vol. 119, Issue 12, pp. 7610–7672). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>

- Nurlaela, E., Ziani, A., & Takanabe, K. (2016). Tantalum nitride for photocatalytic water splitting: concept and applications. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 5(4), 18. <https://doi.org/10.1007/s40243-016-0083-z>
- Oliveira, A. T., Rodriguez, M., Andrade, T. S., de Souza, H. E. A., Ardisson, J. D., Oliveira, H. S., Oliveira, L. C. A., Lorençon, E., Silva, A. C., Nascimento, L. L., Patrocínio, A. O. T., & Pereira, M. C. (2018). High Water Oxidation Performance of W-Doped BiVO₄ Photoanodes Coupled to V₂O₅ Rods as a Photoabsorber and Hole Carrier. *Solar RRL*, 2(8), 1–8. <https://doi.org/10.1002/solr.201800089>
- Parkinson, B. (2016). Advantages of Solar Hydrogen Compared to Direct Carbon Dioxide Reduction for Solar Fuel Production. In *ACS Energy Letters* (Vol. 1, Issue 5, pp. 1057–1059). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00377>
- Peng, Y., Zhang, Y., Tian, F., Zhang, J., & Yu, J. (2017). Structure Tuning of Bi₂MoO₆ and Their Enhanced Visible Light Photocatalytic Performances. In *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* (Vol. 42, Issue 5, pp. 347–372). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1200009>
- Phuruangrat, A., Jitrou, P., Dumrongrojthanath, P., Ekthammathat, N., Kuntalue, B., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2013a). Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₂MoO₆ nanoplates and their photocatalytic activities. *Journal of Nanomaterials*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/789705>
- Phuruangrat, A., Jitrou, P., Dumrongrojthanath, P., Ekthammathat, N., Kuntalue, B., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2013b). Hydrothermal Synthesis and Characterization of Bi₂MoO₆ Nanoplates and Their Photocatalytic Activities. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2013/789705>

- Plaça, L. F., Vital, P. L. S., Gomes, L. E., Roveda, A. C., Cardoso, D. R., Martins, C. A., & Wender, H. (2022). Black TiO₂ Photoanodes for Direct Methanol Photo Fuel Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, July. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c04802>
- Qiao, X. Q., Zhang, Z. W., Li, Q. H., Hou, D., Zhang, Q., Zhang, J., Li, D. S., Feng, P., & Bu, X. (2018). In situ synthesis of n-n Bi₂MoO₆ & Bi₂S₃ heterojunctions for highly efficient photocatalytic removal of Cr(vi). *Journal of Materials Chemistry A*, 6(45), 22580–22589. <https://doi.org/10.1039/c8ta08294d>
- Rehman, Z. U., Bilal, M., Hou, J., Butt, F. K., Ahmad, J., Ali, S., & Hussain, A. (2022). Photocatalytic CO₂ Reduction Using TiO₂-Based Photocatalysts and TiO₂ Z-Scheme Heterojunction Composites: A Review. In *Molecules* (Vol. 27, Issue 7). MDPI. <https://doi.org/10.3390/molecules27072069>
- Serhan, M., Sprowls, M., Jackemeyer, D., Long, M., Perez, I. D., Maret, W., Tao, N., & Forzani, E. (2019a). Total iron measurement in human serum with a smartphone. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings, 2019-November*. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
- Serhan, M., Sprowls, M., Jackemeyer, D., Long, M., Perez, I. D., Maret, W., Tao, N., & Forzani, E. (2019b). Total iron measurement in human serum with a smartphone. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings, 2019-Novem*. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
- Shi, C., Dong, X., Hao, Y., Wang, X., Ma, H., & Zhang, X. (2017). The controllable fabrication of a novel hierarchical nanosheet-assembled Bi₂MoO₆ hollow micronbox with ultra-high surface area for excellent solar to chemical energy conversion. *RSC Advances*, 7(79), 50040–50043. <https://doi.org/10.1039/c7ra10060d>
- Shimodaira, Y., Kato, H., Kobayashi, H., & Kudo, A. (2006a). Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(36), 17790–17797. <https://doi.org/10.1021/jp0622482>

- Shimodaira, Y., Kato, H., Kobayashi, H., & Kudo, A. (2006b). Photophysical Properties and Photocatalytic Activities of Bismuth Molybdates under Visible Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(36), 17790–17797. <https://doi.org/10.1021/jp0622482>
- Shi, X., Cai, L., Ma, M., Zheng, X., & Park, J. H. (2015). General Characterization Methods for Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting. *ChemSusChem*, *8*(19), 3192–3203. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500075>
- Shockley, W. (1949). The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors. *Bell System Technical Journal*, *28*(3), 435–489. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1949.tb03645.x>
- Spanier, J. E., Robinson, R. D., Zhang, F., Chan, S. W., & Herman, I. P. (2001). Size-dependent properties of (formula presented) nanoparticles as studied by Raman scattering. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *64*(24), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.245407>
- Stelo, F., Kublik, N., Ullah, S., & Wender, H. (2020). Recent advances in Bi₂MoO₆ based Z-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*, *829*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154591>
- Stoughton, S., Showak, M., Mao, Q., Koirala, P., Hillsberry, D. A., Sallis, S., Kourkoutis, L. F., Nguyen, K., Piper, L. F. J., Tenne, D. A., Podraza, N. J., Muller, D. A., Adamo, C., & Schlom, D. G. (2013). Adsorption-controlled growth of BiVO₄ by molecular-beam epitaxy. *APL Materials*, *1*(4). <https://doi.org/10.1063/1.4824041>
- Sudhakar Reddy, C. H., Sreenu, K., Reddy, J. R., Ravi, G., Guje, R., Malathi, M., & Vithal, M. (2016). Photocatalytic degradation of methylene blue and methyl violet using cation doped

- (Sn²⁺ and Ag⁺) barium tellurite phosphate, Ba₂TeO(PO₄)₂. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, 55A(1), 9–15.
- Tan, H. L., Amal, R., & Ng, Y. H. (2017). Alternative strategies in improving the photocatalytic and photoelectrochemical activities of visible light-driven BiVO₄: A review. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 5, Issue 32, pp. 16498–16521). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7ta04441k>
- Tu, W., Zhou, Y., & Zou, Z. (2014). Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. In *Advanced Materials* (Vol. 26, Issue 27, pp. 4607–4626). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201400087>
- Ullah, S., Fayeza, Khan, A. A., Jan, A., Aain, S. Q., Neto, E. P. F., Serge-Correales, Y. E., Parveen, R., Wender, H., Rodrigues-Filho, U. P., & Ribeiro, S. J. L. (2020). Enhanced photoactivity of BiVO₄/Ag/Ag₂O Z-scheme photocatalyst for efficient environmental remediation under natural sunlight and low-cost LED illumination. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 600. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124946>
- Walsh, A., Yan, Y., Huda, M. N., Al-Jassim, M. M., & Wei, S. H. (2009). Band edge electronic structure of BiVO₄: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. *Chemistry of Materials*, 21(3), 547–551. <https://doi.org/10.1021/cm802894z>
- Wang, D., Shen, H., Guo, L., Wang, C., Fu, F., & Liang, Y. (2016). La and F co-doped Bi₂MoO₆ architectures with enhanced photocatalytic performance: Via synergistic effect. *RSC Advances*, 6(75), 71052–71060. <https://doi.org/10.1039/c6ra12898j>
- Wang, J. C., Zhang, L., Fang, W. X., Ren, J., Li, Y. Y., Yao, H. C., Wang, J. S., & Li, Z. J. (2015). Enhanced photoreduction CO₂ activity over direct Z-Scheme α-Fe₂O₃/Cu₂O

- heterostructures under visible light irradiation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(16), 8631–8639. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00822>
- Wang, Q., Sun, K., Lu, Q., Wei, M., Yao, L., & Guo, E. (2018). Synthesis of novel elm branch-like hierarchical γ -Bi₂MoO₆ nanostructures with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *Dyes and Pigments*, 155, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.048>
- Wang, S., Wang, X., Liu, B., Guo, Z., Ostrikov, K., Wang, L., & Huang, W. (2021). Vacancy defect engineering of BiVO₄ photoanodes for photoelectrochemical water splitting. In *Nanoscale* (Vol. 13, Issue 43, pp. 17989–18009). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1nr05691c>
- Wang, X., Wang, F., Sang, Y., & Liu, H. (2017). Full-spectrum solar-light-activated photocatalysts for light–chemical energy conversion. *Advanced Energy Materials*, 7(23). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700473>
- Wang, Y., Zhang, Y., Chen, Y., Li, Z., & Zou, Z. (2021). Lanthanum bismuth oxide photocatalysts for CO₂ reduction to CO with high selectivity. *Sustainable Energy and Fuels*, 5(10), 2688–2694. <https://doi.org/10.1039/d1se00245g>
- White, J. L., Baruch, M. F., Pander, J. E., Hu, Y., Fortmeyer, I. C., Park, J. E., Zhang, T., Liao, K., Gu, J., Yan, Y., Shaw, T. W., Abelev, E., & Bocarsly, A. B. (2015). Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes. In *Chemical Reviews* (Vol. 115, Issue 23, pp. 12888–12935). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00370>
- Xie, K., Umezawa, N., Zhang, N., Reunchan, P., Zhang, Y., & Ye, J. (2011). Self-doped SrTiO_{3- δ} photocatalyst with enhanced activity for artificial photosynthesis under visible light. *Energy and Environmental Science*, 4(10), 4211–4219. <https://doi.org/10.1039/c1ee01594j>

- Xie, S., Ma, W., Wu, X., Zhang, H., Zhang, Q., Wang, Y., & Wang, Y. (2021). Photocatalytic and electrocatalytic transformations of C1 molecules involving C-C coupling. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 14, Issue 1, pp. 37–89). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0ee01860k>
- Xie, S., Zhang, Q., Liu, G., & Wang, Y. (2016). Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chemical Communications*, 52(1), 35–59. <https://doi.org/10.1039/c5cc07613g>
- Yang, N., Zhai, J., Wang, D., Chen, Y., & Jiang, L. (2010). Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 4(2), 887–894. <https://doi.org/10.1021/nn901660v>
- Yang, Z., Shen, M., Dai, K., Zhang, X., & Chen, H. (2018). Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ nanosheets and their facet-dependent visible-light-driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 430, 505–514. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.072>
- Yu, Y. G., Chen, G., Hao, L. X., Zhou, Y. S., Wang, Y., Pei, J., Sun, J. X., & Han, Z. H. (2013). Doping La into the depletion layer of the Cd_{0.6}Zn_{0.4}S photocatalyst for efficient H₂ evolution. *Chemical Communications*, 49(86), 10142–10144. <https://doi.org/10.1039/c3cc45568h>
- Zhai, X., Gao, J., Xue, R., Xu, X., Wang, L., Tian, Q., & Liu, Y. (2018). Facile synthesis of Bi₂MoO₆/reduced graphene oxide composites as anode materials towards enhanced lithium storage performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 518, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.012>
- Zhang, N., Long, R., Gao, C., & Xiong, Y. (2018). Recent progress on advanced design for photoelectrochemical reduction of CO₂ to fuels. In *Science China Materials* (Vol. 61, Issue 6, pp. 771–805). Science China Press. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9151-y>

- Zhang, P., Yi, Y., Yu, C., Li, W., Liao, P., Tian, R., Zhou, M., Zhou, Y., Li, B., Fan, M., & Dong, L. (2018). High photocatalytic activity of lanthanum doped Bi₂MoO₆ nanosheets with exposed (0 0 1) facets. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10), 8617–8629. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8876-8>
- Zhang, X., Ai, Z., Jia, F., & Zhang, L. (2008). Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(3), 747–753. <https://doi.org/10.1021/jp077471t>
- Zhang, X., Liu, X., Zeng, Y., Tong, Y., & Lu, X. (2020). Oxygen Defects in Promoting the Electrochemical Performance of Metal Oxides for Supercapacitors: Recent Advances and Challenges. In *Small Methods* (Vol. 4, Issue 6). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/smt.201900823>
- Zhao, J., Plagge, R., Ramos, N. M. M., Simões, M. L., & Grunewald, J. (2015). Concept for development of stochastic databases for building performance simulation - A material database pilot project. *Building and Environment*, 84, 189–203. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.10.030>
- Zhao, Z., Li, Z., & Zou, Z. (2011). Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO₄. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(10), 4746–4753. <https://doi.org/10.1039/c0cp01871f>
- Zhou, L., Wang, W., & Zhang, L. (2007). Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi₂MO₆ (M = W, Mo) photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 268(1–2), 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.12.026>
- Zhu, B., Fan, L., Mushtaq, N., Raza, R., Sajid, M., Wu, Y., Lin, W., Kim, J. S., Lund, P. D., & Yun, S. (2021). Semiconductor Electrochemistry for Clean Energy Conversion and Storage. In *Electrochemical Energy Reviews* (Vol. 4, Issue 4). Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/s41918-021-00112-8>

Zhu, X., Zhang, P., Li, B., Hu, Q., Su, W., Dong, L., & Wang, F. (2017a). Preparation, characterization and photocatalytic properties of La/WO₃ composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(16), 12158–12167. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7030-3>

Zhu, X., Zhang, P., Li, B., Hu, Q., Su, W., Dong, L., & Wang, F. (2017b). Preparation, characterization and photocatalytic properties of La/WO₃ composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(16), 12158–12167. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7030-3>