

## Resumo

Abordar o aquecimento global requer ações coletivas, como a adoção de estilos de vida mais sustentáveis, transição para energia renovável e apoio a políticas climáticas internacionais. No campo da energia renovável, a utilização de interfaces semicondutores-líquidos para produzir energia verde por meio da fotossíntese artificial tem um potencial promissor.  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  ( $E_g \sim 2.1 \text{ eV}$ ) é um dos excelentes candidatos para a separação fotoquímica da água. No entanto, até o momento, ele sofre de rápida recombinação e-/h+, aprisionamento de furos e geração de defeitos baseados em nitretação de alta temperatura. A dopagem de  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  e o carregamento de cocatalisadores adequados são as principais estratégias para melhorar suas propriedades eletrônicas e ópticas para melhorar o desempenho fotoquímico. Com o objetivo de abordar essas questões, aqui estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  puro e dopado com Mo, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) e abordagens experimentais. Os cálculos DFT foram baseados na aproximação de gradiente generalizado (GGA) e para obter resultados mais realistas GGA+U também foi utilizado. A energia de banda proibida eletrônica calculada por GGA+U foi desviada para o vermelho de 1,98 para 1,16 eV para  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  dopado com Mo. A natureza do bandgap foi alterada do semicondutor bandgap indireto para direto, o que pode ajudar a aumentar o coeficiente de absorção de luz e melhorar a mobilidade dos portadores de carga. A banda de valência (VB) do  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  puro e dopado com Mo era composta principalmente por orbitais N2p, enquanto a banda de condução (CB) era composta pelos orbitais Ta4d e Mo3d para o  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  dopado com Mo em comparação com o Ta4d do puro. Devido à menor diferença de eletronegatividade entre Mo (2,16) e N (3,04) em comparação com Ta (1,5) e N (3,04), o comprimento da ligação diminuiu de 1,97 Å para 1,86 Å para  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  dopado com Mo e a densidade de estados foi aumentada no CB  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  dopado com Mo manteve a condutividade do tipo n de  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ . Utilizando pseudopotencial de conservação de norma (Fritz Haber Institute), as propriedades ópticas foram estudadas. O bandgap óptico também foi deslocado para o vermelho de 1,96 para 1,20 eV para  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  dopado com Mo, o que é consistente com o cálculo eletrônico de energia do bandgap. De acordo com o desvio para o vermelho na energia do bandgap, a constante dielétrica também foi aumentada de 6 para 8,31 por dopagem com Mo. O índice de reflexão aumentou de 2,51 para 2,89 e a refletividade diminuiu de 35% para 29%, o que sugere uma diminuição na perda de energia de

elétrons e melhora na interação luz-matéria para Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> dopado com Mo. Isso também pode ser atribuído à mudança da natureza do bandgap de indireto para direto. Para dopar experimentalmente o Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, primeiramente neste trabalho foram sintetizados nanotubos (NTs) de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por técnica de anodização. Após a anodização, os NTs Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfos foram transformados em Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> por nitretação a 900°C por 3h. Para a dopagem de Mo, antes da nitretação, diferentes quantidades de Mo (Mo/Ta (mol/mol) 0,1, 0,3 e 0,5) foram adicionadas em Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por processo hidrotérmico. A estrutura cristalina foi estudada por difração de raios X e espectroscopia Raman. O tamanho do cristalito foi aumentado de 12,5 para ~15 nm por dopagem com Mo. Na Espectroscopia Raman, o meio máximo da largura total do modo Ag localizado em 271 cm<sup>-1</sup> foi diminuído e a posição do pico mostrou um desvio para o vermelho distinto, indicativo de doping de Mo bem-sucedido em Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou que após a nitretação o comprimento dos NTs diminuiu de 2,1 µm para 1,5 µm atribuído à diferença de densidade entre Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. O diâmetro externo medido do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodizado da imagem TEM foi de 116 ± 5 nm, enquanto o do Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> foi de 65 nm ± 5 nm. Os resultados da Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX) confirmaram a existência de Mo em todas as amostras dopadas, o que também foi complementado pela espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). O teste fotoeletroquímico de oxidação da água demonstrou que a dopagem com Mo aumenta significativamente o desempenho de oxidação da água do Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Inicialmente, a densidade de corrente calculada para Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> era de 0,78 mA/cm<sup>2</sup> a 1,23 V<sub>RHE</sub>, mas com a introdução da dopagem com Mo e sem modificação do cocatalisador, esse valor subiu para 2 mA/cm<sup>2</sup>. MTN-0.1, entre as várias amostras dopadas com Mo, apresentou a maior densidade de corrente, atingindo um máximo de 3 mA/cm<sup>2</sup> a 1,54 V<sub>RHE</sub>. Este estudo ressalta que a dopagem com Mo não apenas aumenta o desempenho de oxidação da água do Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, mas também induz uma mudança catódica no potencial de início para valores mais baixos. Além disso, quando a superfície foi melhorada com Co(OH)<sub>x</sub> como co-catalisador, o fotoanodo mais eficaz alcançou resultados notáveis. Ele produziu uma densidade de corrente de pico de 6,1 mA/cm<sup>2</sup> a 1,54 V<sub>RHE</sub>, mantendo o potencial de início mais baixo em apenas 0,57 V<sub>RHE</sub>.

Este projeto também foi estendido para estudar outros materiais. Pela primeira vez, relatamos a incorporação uniforme de vanádio (V) em TiO<sub>2</sub> por anodização de etapa única adicionando o precursor V no eletrólito e também realizamos cálculos DFT para estudar TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O primeiro passo na anodização é a oxidação do Ti que ocorre momentaneamente; assim, a dominância de

oxidação/dissolução da anodização em estágios posteriores impediu a dopagem estrutural em V. Descobrimos que a anodização de etapa única é ineficaz para dopagem estrutural, no entanto, resulta na formação de heteroestrutura de óxidos. Os cálculos DFT mostram que o  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  forma a heteroestrutura do tipo II, onde a transferência de carga ocorreu do  $\text{TiO}_2$  para o  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Na configuração fotoeletroquímica, a transferência de elétrons de  $\text{V}_2\text{O}_5$  para a interface de heteroestrutura foi suprimida devido à altura da barreira que diminuiu a fotocorrente para  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  ( $52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) em comparação com  $\text{TiO}_2$  puro ( $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) a  $\sim 1,0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ . Em contraste,  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  apresentou uma melhor atividade de fotodegradação do azul de metileno.

Além de estudar  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  e  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ , também predicamos uma nova monocamada de CrSSe 2D estruturada em cristal hexagonal por DFT. A estabilidade dinâmica e termodinâmica de Janus CrSSe foi confirmada pela estrutura da banda de fônons e cálculos de energia de formação. O CrSSe puro (meio metálico) é um semicondutor de bandgap direto não magnético ( $E_g \sim 0,93 \text{ eV}$ ). A deformação biaxial compressiva não induziu nenhum momento magnético no CrSSe, enquanto a deformação de tração o tornou magnético com a magnetização líquida de  $2\mu\text{B}$ . A temperatura de Curie calculada com a simulação quântica de Monte Carlo foi de  $553,96 \text{ K}$ . As propriedades eletrônicas previstas mostraram um grande potencial para aplicação do Janus CrSSe em fotocatalise, célula solar, supercapacitor e dispositivos spintrônicos.