

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Síntese caracterização de nanotubos de óxidos e  
oxinitretos de tântalo para geração de hidrogênio  
através fotólise da água**

**Mauricio de Oliveira Vaz**

**Dissertação de Mestrado**  
Porto Alegre, Janeiro de 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**Síntese caracterização de nanotubos de óxidos e  
oxinitretos de tântalo para geração de hidrogênio  
através fotólise da água**

**Mauricio de Oliveira Vaz**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Janeiro de 2016

*Os cientistas dizem que somos feitos de átomos, mas um passarinho  
me diz que somos feitos de histórias.*

***Eduardo Galeano***

*O destino quis que a gente se achasse, na mesma estrofe  
e na mesma classe, no mesmo verso e na  
mesma frase.*

***Paulo Leminski***

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer à minha mãe, Virginia Souza de Oliveira por todo incentivo e carinho em todos esses anos. Ao meu pai Claudio Alves Vaz por todo o apoio e por nunca me deixar desistir.

Aos amigos anteriores e aos que se juntaram a esta jornada no decorrer do tempo; Renato Lima Jesus, Leonardo Sodré (Manze), Marcos Vinicius, Andressa Steimbeck (Ferreira Oliveira) e família (Dona Leila, Seu Sergio e Gabriel), Dionísio Mattos e Aline Trindade, Pedro Valente, Julio Correa.

Obrigado também a família Coimbra pela ajuda no começo desta jornada.

Aos amigos que a UFRGS me deu, Douglas Quatiabara, Fernando Coelho e Caren Fontella, Felipe Carvalho, Josiane Souza, Jean Menzel, Jenifer Mattos e Lucas Piras, Jenifer Carrion, Tobias, Larissa Petruzzellis.

As novas amigas Angela Saikoski, Leyla Guimarr es e aos muito antigos amigos Fernando Dias e Thiago Ventura.

Aos antigos amigos do condomínio: Othelo Rosa (Douglas, Anderson, Raf(ph)ael(s), Rodrigo(s), Sheila, Diego, Kim, Kadu, Franciele, Willian, Piero e todos os atuais moradores que ainda sofrem com as campainhas.

Agora os colegas de trabalho:

Flávia Sonaglio e Wellington Gonçalves pela amizade e por toda ajuda com as rea o es de fotoc t lise e com cromatografia.

Ao amigo Guilherme Rosa pela amizade jogos de computador e por toda ajuda com anodiza o.

Ao amigo Emerson Kohlraush pela amizade, discussões e chimarrão.

Aos doutores Pedro Migowski e Dario Eberhardt pela amizade, ajuda com os projetos e discussões sobre os experimentos.

Ao doutor Jesus Alves pela amizade e discussões valiosas sobre os conteúdos propostos. Sem você esse trabalho não teria fim. Muito obrigado por tudo mesmo e que você continue sendo esse incrível pesquisador e pessoa de incrível caráter.

A pos-doutora Melissa Rodrigues por toda ajuda na disserta o e paciência com os diversos erros de português, realmente foste uma das pessoas decisivas para esse trabalho.

Aos doutorandos Tiago Cassol pela amizade e discussões sobre o que   ser um professor-pesquisador, Sherdil Kahn pelas discussões e ajuda no começo desta jornada, Guilherme Machado pela amizade, discussões e futuramente aulas de violão, Hemerson

Pablo pela amizade, festas, discussões sobre medidas ópticas e pontos quânticos, Maximiliano Zapata pela amizade e ajuda com difração de raio-x e ao Ataides Neto pela amizade e discussões sobre a vida acadêmica, obrigado por me proporcionar discussões sobre temas que jamais abordei no laboratório, te desejo toda a sorte do mundo.

My dear Indian friend Ravishankar and Manjunath, thank you for the collaboration and the friendship.

Aos mestres e mestrandos Guilherme Belmonte e Maria Cirne pela amizade, ao colega mestrando Rafael Granoski pela amizade e discussões, ao mestrando Anselmo pela amizade e parceria nos estudos. A mestre Gisele pela amizade, ao pós doutor Gabriel Abarca pela amizade e discussões, e a mestranda Bianca Proença pela amizade e discussões.

Aos bolsistas de iniciação científica Pedro Gustavo, Iasmin Biasi pela amizade, ao bolsista Marco Becker pela amizade e ajuda nos experimentos com cromatografia gasosa. A ex-bolsista Luana Muller pela amizade. Ao bolsista Matheus Fialho pela ajuda com o BET.

Ao técnico Silvio Kirsk por toda paciência o que eu aprendi com o senhor extrapola a vida em um laboratório, aos técnicos Paulinho e ao eterno Seu Gervaldo por toda ajuda e brincadeiras.

Ao Seu Othelo pela ajuda com o difratômetro de raio-x, ao Julio do laboratório LAMAT pela ajuda com o FTIR, ao Eduardo e demais funcionários do CME.

A doutoranda Fernanda pela amizade e medidas de cromatografia líquida.

A professora Roberta pela ajuda com o planejamento fatorial, ao professor Marcelo pela ajuda com a espectrometria difusa uv-vis. Ao professor Daniel Wiebell pelas discussões e pela ajuda com as idéias do mestrado.

Ao meu professor orientador Sergio Ribeiro Teixeira por toda ajuda e suporte, “se lembra professor quando você disse que não era pra me preocupar agora e só me preocupar depois”, pois é...

Agradeço também aos meus sogros Rose e Lírio Hochmuller, meu cunhado Wilian Hochmuller por acreditarem em mim e por ajudarem a tornar possível o fim dessa primeira caminhada.

Gostaria de agradecer do fundo do meu coração a uma pessoa especial, uma das pessoas mais incríveis que eu tive o prazer de conhecer, minha companheira Greice Iara Hochmuller, muito obrigado pelo apoio e solidariedade comigo, obrigado por me fazer companhia quando ninguém mais podia, por me consolar quando eu não acreditava

mais que era possível. Só posso te dizer que te amo Greice e tenho muito orgulho de ser teu companheiro, esse trabalho também é teu.

## SUMÁRIO

1 ARTIGOS PUBLICADOS E CONGRESSOS APRESENTADOS .....	9
1.1 ARTIGOS .....	9
1.2 CONGRESSOS APRESENTADOS .....	9
3 LISTA DE TABELAS .....	12
4 RESUMO .....	13
5 ABSTRACT .....	14
6 INTRODUÇÃO .....	15
7 OBJETIVOS .....	17
7.1 Objetivos específicos: .....	17
8 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	18
8.1 Energia solar .....	18
8.2 Produção de Hidrogênio .....	19
8.3 Separação da água “water Splitting” .....	21
8.3.1 Eletrólise .....	21
8.3.2 Fotoeletrólise .....	21
8.3.3 Fotocatálise da água .....	22
8.6 Agentes de Sacrifício .....	25
8.6.1 Etanol (Álcool Etílico) .....	26
8.7 Deposição de Nanopartícula Metálicas e Semicondutores .....	27
8.9 Óxido de tântalo .....	27
8.9.1 Aplicação do Óxido do Tântalo como Fotocatalisador .....	27
8.10 Anodização .....	28
8.11 NITRETAÇÃO .....	30
8.12 Nitreto de Tântalo .....	30
9.3 Nitretação dos nanotubos de óxidos de tântalo do tipo freestanding .....	33
9.4 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS .....	35
9.5 Técnicas de caracterização .....	37
9.5.1 Difração de Raios-x .....	37
9.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV .....	38
9.5.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS .....	39

9.5.4 Espectroscopia Difusa - Uv-vis .....	39
9.5.5 Teoria de Adsorção Multimolecular – BET .....	39
9.6 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR <i>WATER SPLITTING</i> .....	40
9.6.1Cromatografia gasosa - CG .....	41
10 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
10.1 anodização do Óxido de tântalo .....	42
10.2 efeito do tempo de tratamento térmico pós síntese das amostras de óxido de tântalo .....	44
10.3 Síntese do nitreto de tântalo.....	51
10.3 NITRETO DE TÂNTALO.....	55
10.3.1 Difração de raio-x das amostras destacadas. ....	56
10.3.2 Espectroscopia UV-visível. ....	61
10.3.3 Área superficial (BET) .....	64
10.4 NITRETO DE TÂNTALO APLICADOS A LUZ VISÍVEL. ....	65
10.4.1 Relação entre a produção de hidrogênio entre o nitreto e o oxido no visível .....	66
10.4.2 Deposição de platina nos nanotubos do ensaio 3 .....	67
11 CONCLUSÕES .....	69
12 PERSPECTIVAS FUTURAS .....	70
13 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

## 1 ARTIGOS PUBLICADOS E CONTRIBUIÇÕES ENVIADAS A CONGRESSOS

### 1.1 ARTIGOS

**Synthesis of Novel  $Y_2O_3$  Incorporated  $TiO_2$  Nano-composite for Hydrogen Generation via Photocatalytic Water Splitting Reaction** Thammadihalli Nanjundaiah Ravishankar, Mauricio de Oliveira Vaz, Sherdil Khan, Thippeswamy Ramakrishnappa, Sergio Ribeiro Teixeira. Journal of Materials Chemistry A

**Nitrogen-doped  $TiO_2$  nanoparticles prepared using different nitrogen sources: Effect on polymorphic phase, oxygen site occupancy and dye sensitized solar cells efficiency** Emerson C. Kohlrausch, Maximiliano J. M. Zapata, Mauricio O. Vaz, Renato V. Gonçalves, Jairton Dupont, Sérgio R. Teixeira, Marcos J. Leite Santos. *RSC Adv.*, 2015,5, 101276-101286

**Enhanced photocatalytic hydrogen production from  $TiO_2/CuO$  nano-composites: A comparative study on hydrothermal synthesis with and without ionic liquid and thermal treatment optimization** Thammadihalli Nanjundaiah Ravishankar, Mauricio de Oliveira Vaz, Sherdil Khan, Thippeswamy Ramakrishnappa, Sergio Ribeiro Teixeira, Jairton Dupont.

### 1.2 CONTRIBUIÇÕES ENVIADAS A CONGRESSOS

**Random Laser Emission From  $TiO_2$  Nanotubes in Dye Solution** Hemerson P.S. Castro, Mauricio O. Vaz, Sérgio R. Teixeira, Ricardo R. B. Correia. **Random Laser Meeting**. Recife from 14 to 15 August 2014

**The effect of ammoniasalts on synthesis of  $TiO_2$  nanoparticles applied for photocatalytic water splitting** Emerson Cristofer Kohlrausch, Maximiliano Jesús Moreno Zapata, Mauricio Oliveira Vaz, Pedro G. Domingos, Jacqueline Ferreira, Sergio Ribeiro Teixeira And Marcos Jose Leite Santos. XIV Brazilian MRS Meeting, in Rio de Janeiro-RJ From September 27<sup>th</sup> to October 1<sup>st</sup> 2015

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:Mapa mundial da distribuição da energia solar incidente <sup>[3]</sup> .....	18
Figura 2:Principais técnicas utilizadas para a produção de hidrogênio <sup>[8]</sup> .....	19
Figura 3:Energia para a conversão da reação <sup>[20]</sup> .....	23
Figura 4: Energias do <i>band gap</i> e posições relativas das bandas de diferentes semicondutores, relacionado ao potencial de oxidação/redução da água <sup>[25]</sup> .....	24
Figura 5: Representação esquemática dos eventos mais importantes que envolvem as reações fotocatalíticas <sup>[27]</sup> .....	25
Figura 6:Modelo proposto para a fotooxidação do etanol. <sup>[25]</sup> .....	26
Figura 7:Representação da transferência de carga entre o fotocatalisador e o cocatalisador <sup>[26]</sup> .....	27
Figura 8:Formação do óxido durante o processo de anodização <sup>[25]</sup> .....	29
Figura 9: Crescimento do nanotubo sobre a camada de óxido <sup>[25]</sup> .....	29
Figura 10: Posição da banda de valência e banda de condução .....	31
Figura 11: célula eletrolítica utilizada no sistema de anodização <sup>[25]</sup> .....	32
Figura 12: Fonte de anodização .....	33
Figura 13: Forno de amônia utilizado durante o processo de nitretação .....	34
Figura 14: Sistema para a neutralização da amônia. ....	34
Figura 15: Reator fotocatalítico utilizado para a geração de hidrogênio.....	40
Figura 16: Curva (densidade de corrente/tempo) de anodização da amostra anodizada por 20 min.....	42
Figura 17: A) comprimento do nanotubo; B) extremidade fechada do nanotubo; C) extremidade aberta do nanotubo; D) taxa de crescimento do nanotubo.....	44
Figura 18: amostras anodizadas por A) 5 min; C) 10 min; E) 15 min e G) 20 min que passaram pelo tratamento térmico de 800°C/1 he B) 5 min; D) 10 min; F) 15 min e H) 20 min 800°C/3 h.....	45
Figura 19: DRX das amostras anodizadas por A) 5min, B) 10min, C) 15min, D) 20 min. ....	46
Figura 20: Tamanho de cristalito da amostras anodizadas por diferentes tempos em função do tempo de cristalização. ....	47
Figura 21:Inversão dos picos referentes aos planos cristalinos [1,0,0] e [1,11,0].....	48
Figura 22: Produção de hidrogênio para as amostras sintetizadas nos diferentes tempos de anodização e cristalização, A) 5 min, B) 10 min, C) 15 min e D) 20 min.....	48
Figura 23: Produção de hidrogênio das amostras mais efetivas.....	49

Figura 24: Representação do diagrama de contorno (superfície de resposta) das reações de fotocatalise da água utilizando Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nitretado. Variáveis de nitretação: tempo e temperatura e legenda de cores referente à produção de hidrogênio.....	52
Figura 25: Representação do diagrama de contorno (superfície de resposta) das reações de fotocatalise da água utilizando Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nitretado. Variáveis de nitretação: taxa de aumento da temperatura e temperatura de nitretação. ....	53
Figura 26: Representação do diagrama de contorno (superfície de resposta) das reações de fotocatalise da água utilizando Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nitretado. Variáveis de nitretação: taxa de aumento da temperatura e tempo de nitretação .....	54
Figura 27: Óxido de tântalo e nitretos obtidos, A) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> B) amostra com massa de 130mg nitretada a 900°C/2h (N1) C) ensaio 1, D) ensaio 3, E) ensaio 13.....	55
Figura 28: Imagens do nitreto sintetizados, A), B) e C) referente ao ensaio 1, D), E) e F) ensaio 3, G) e H) referente ao ensaio 14 , I), J) e K) referentes a amostra tratada a 1000°C.....	56
Figura 29: Difratoograma do nitreto sintetizado a 900°C por 2 horas (N1).....	57
Figura 30: difratoograma do nitreto sintetizado a 765°C por 1,25 horas, ensaio 1 .....	58
Figura 31: difratoograma do nitreto sintetizado a 850°C por 2 horas, ensaio 13 .....	59
Figura 32: difratoograma do nitreto sintetizado a 940°C por 1,25 horas, ensaio 3. ....	60
Figura 33: medida de band gap, kubelka-munk band gap para amostras A) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , B) Ensaio 1, C) Ensaio 3 e D) Ensaio 13	61
Figura 34: Medida de band gap, kubelka-munk band gap para amostras N1 .....	62
Figura 35: EDS do ensaio 3 (1) e EDS do Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (2).....	64
Figura 36: medida de transmitância do filtro de borosilicato e acrílico .....	66

### 3 LISTA DE TABELAS

Tabela I: valores das correntes .....	43
Tabela III: área superficial das amostras mais efetivas. ....	50
Tabela IV: Matriz de ensaios com a descrição dos 18 experimentos realizados e seus respectivos resultados de produção de hidrogênio (mol/h) encontrados.....	51
Tabela V:Dimensões dos nanotubos nitretados a diferentes da temperaturas.....	55
Tabela VI:Características das amostras de óxido e oxi-nitreto de tântalo.....	63
Tabela VII: área superficial das amostras nitretadas estudadas por BET.....	65
Tabela VIII: Comparação da produção hidrogênio com e sem filtro de acrilico da amostra do ensaio 3 .....	67
Tabela IX: Comparação da produção de hidrogênio com o tempo de deposição de platina .....	67

#### 4 RESUMO

Os nanotubos de óxido de tântalo ( $Ta_2O_5$ ) foram sintetizados pelo método de anodização, utilizando eletrólitos ácidos contendo íons fluoretos ( $F^-$ ). Durante o processo de anodização, foi adotado os tempos de anodização de 5 min, 10 min 15 min e 20 min com taxa de aumento de tensão de 10V/s, temperatura do eletrólito de 40°C e tensão final de 50V e foi variado o tempo de cristalização para o  $Ta_2O_5$  a temperatura final de 800°C pelo tempo de 1, 2 e 3 horas, em todas as amostras a taxa de crescimento da temperatura foi constante de 5 °C/min durante a cristalização.

Esta dissertação de mestrado demonstra a síntese e caracterização do to oxido e oxinitreto de tantaló com as técnicas: microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-x, espectroscopia difusa uv-vis, BET, e aplicação do fotocatalisador para a sintetização de hidrogênio.

Tendo como material precursor nanotubos de  $Ta_2O_5$  com as características que maximizam a produção de hidrogênio realizou-se o processo de nitretação dos nanotubos com o objetivo de redução do seu *band gap*. O procedimento foi realizado pelo método de fluxo de amônia. Para o estudo da geração do nitreto, se realizou o estudo com o processo estatístico delineamento de corpo central rotacional (DCCR), para o procedimento foi variado a temperatura de nitretação, o tempo de nitretação e a taxa de incremento da temperatura. Foi mantida constante durante o estudo a massa do catalisador e também o fluxo de amônia. Os nanotubos de oxinitretos foram caracterizados por difração de raio-x, microscopia eletrônica de varredura, BET, espectroscopia difusa UV-vis, espectroscopia de energia dispersiva. A análise estatística dos dados do planejamento fatorial sugeriram as possibilidades de sínteses mais eficientes dos onixitretos, sendo a maior características a exposição a temperatura mais alta por um tempo menor.

## 5 ABSTRACT

The nanotubes tantalum oxide ( $Ta_2O_5$ ) were synthesized by the anodization method using acidic electrolyte containing fluoride ions ( $F^-$ ). During the anodizing process it was adopted the anodization time 5 min 10 min 15 min and 20 min with the rate of increase of 10V/s, electrolyte temperature 40 ° C and the final voltage of 50V and it was time varied crystallization  $Ta_2O_5$  to a final temperature of 800 ° C by the time 1, 2 to 3 hours, in all samples the temperature constant growth rate was 5 ° C / min for crystallization.

This dissertation demonstrates the synthesis and characterization to oxide and tantalum oxynitride with the techniques: scanning electron microscopy, X-ray diffraction, UV-vis diffuse spectroscopy, BET, and application of photocatalyst for synthesizing hydrogen.

The material precursor was  $Ta_2O_5$  nanotubes with features that maximize hydrogen production took place the nitriding process of the nanotubes with results in a decreasing the band gap width. The procedure was performed by ammonia flow method. To study the nitride generation, the study was conducted with statistical procedure rotational central body design (CCRD), so the procedure was varied nitriding temperature, the nitridation time and the temperature increase rate. It was kept constant during the study the mass of the catalyst and also the flow of ammonia. The oxynitrides nanotubes were characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy, BET, UV-vis diffuse spectroscopy, energy dispersive spectroscopy. Statistical analysis of the experimental design data suggest the possibility for more efficient syntheses of oxynitrides, with most features exposure to higher temperature for a shorter time.

## 6 INTRODUÇÃO

A busca por um desenvolvimento sustentável continua, a procura para substituir combustíveis fósseis por alternativas ambientalmente mais amigáveis ainda está em aberto. Entre elas estão a energia solar, energia eólica, biomassa e mais recentemente a energia das marés. A energia solar, uma das mais promissoras e abundantes, já é utilizada em nível comercial. Mesmo que seja uma energia limpa há a perda do caráter ambiental quando se pretende armazenar essa energia para um momento futuro. A energia solar atualmente pode ser armazenada em baterias, cujos componentes contaminam o meio ambiente, pois são compostos de ácidos e metais pesados. Outra alternativa ao uso de baterias seria por armazenamento de produtos de reações, como o gás hidrogênio. O hidrogênio pode ser usado como fonte de energia limpa e renovável, uma vez que sua queima libera uma quantidade alta de energia, aproximadamente 3 vezes maior que a gasolina, e não são emitidos gases a base de carbono durante a sua queima<sup>[1]</sup>.

Há possibilidade de se produzir energia por meio de reações catalíticas. Podem ser destacados dois processos catalíticos que utilizam luz como fonte energética, fotocatalise e fotoeletrocatalise. Nessas duas reações, é preciso que os fotocatalisadores demonstrem algumas características específicas, como posição energética ideal do *band gap*, boa estabilidade química e alta área superficial. Tais catalisadores podem ser usados para a quebra da molécula da água. Da molécula de água pode-se extrair o hidrogênio.

A fotoeletrocatalise utiliza tanto a energia solar como também uma fonte de energia externa, a fonte deve fornecer uma energia menor que 1,23 eV para que o sistema consiga quebrar a molécula de água e possa gerar hidrogênio. O processo fotocatalítico por sua vez não utiliza um potencial elétrico, sendo necessária somente a energia fornecida do fóton de luz para a reação ocorrer.

Os fotocatalisadores mais estudados atualmente são semicondutores inorgânicos. O óxido de titânio, por exemplo, apresenta a característica de ser ativado somente pela luz que está na região da luz ultravioleta. O óxido de tântalo assim como o óxido de titânio também apresenta esta característica, portanto, é preciso modificar o material fazendo com que ele absorva luz de comprimento de onda maior, como a luz violeta e azul. Uma possibilidade seria realizar a substituição do oxigênio pelo nitrogênio, chegando a outros compostos como o nitreto de tântalo e o oxinitreto de tântalo, que possuem coloração vermelho rubro e vermelho alaranjado respectivamente. Os estudos

dos fotocatalisadores a base de tântalo começaram recentemente, por volta dos anos 90<sup>[2]</sup>. Devido a interação do tântalo com o nitrogênio, este material apresenta uma redução no *band gap* em comparação ao óxido de tântalo sendo possível ativá-lo com luz de comprimento de onda maior. Ainda assim outras táticas podem ser aplicadas para aumentar a eficiência da reação, como o uso de substâncias que auxiliam a reação, como o etanol que pode auxiliar evitando a recombinação de cargas. Outra possibilidade seria a deposição de metais nobres, como ouro e platina, separando fisicamente as cargas para a reação.

Os catalisadores nanoestruturados podem ser sintetizados com as mais variadas estruturas, nanopartículas, nanoflores, nanorods e nanotubos. O grupo L3Fnano desenvolveu a técnica para sintetizar nanotubos de óxido de tântalo aderidos e livres de substrato. Esses nanotubos podem ser usados como precursores dos nitretos de tântalo. Existem diversas vantagens ao se utilizar nanotubos, tais como estrutura matriz, como alta área superficial e um menor espalhamento de luz quando comparado a partículas.

## 7 OBJETIVOS

Realizar a fotogeração de hidrogênio com fotocatalisador utilizando luz visível.

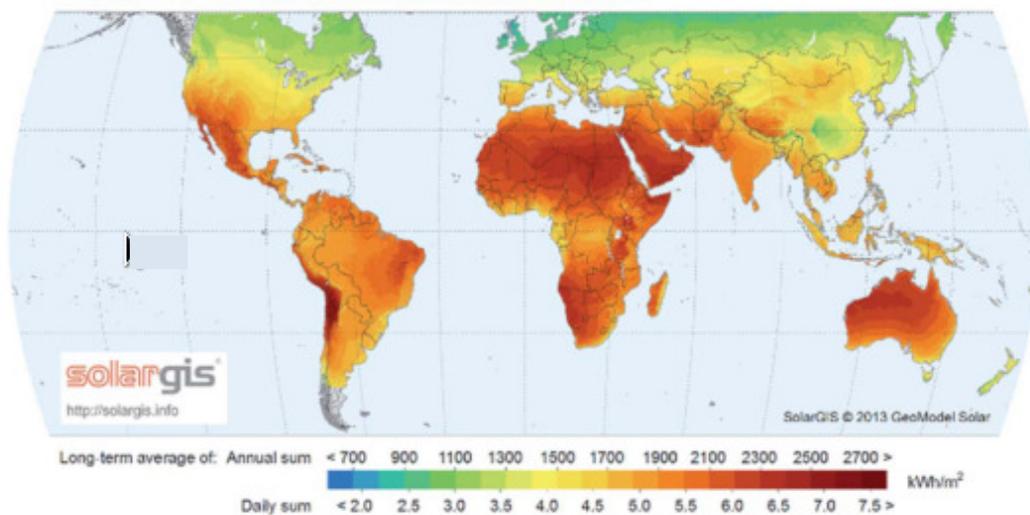
### 7.1 Objetivos específicos:

- Este trabalho tem como objetivo sintetizar nanotubos de óxido de tântalo com diferentes comprimentos e caracterizá-los como fotocatalisadores para produção de H<sub>2</sub> no processo de *water splitting*.
- O fotocatalisadore mais eficiente foram nitretados com o intuito de estender a absorção de luz para região visível.
- Três ensaios de nanotubos nitretados foram escolhidos para a caracterização, o com maior produção de hidrogênio, o com menor produção e um com valor intermediário.

## 8 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 8.1 Energia solar

A radiação fornecida pelo Sol, que atinge a Terra em uma hora possui um valor médio de  $(4,3 \times 10^{20} \text{J})$ . Essa elevada quantidade de energia é maior do que a energia elétrica consumida pela humanidade em um ano  $(4,1 \times 10^{20} \text{J})$ <sup>[3]</sup>. A Terra é atingida com uma potência média de aproximadamente  $700 \text{ Wm}^{-2}$  na zona do equador<sup>[2]</sup>. O Brasil é um dos países que possui maior incidência de radiação solar no mundo, embora exista investimento na produção de energia solar no Brasil espera-se que os incentivos do governo brasileiro em fontes alternativas de energia aumentem. Esta perspectiva é diferente em países que não possuem tanta incidência solar e altos investimentos em energia solar, como Alemanha<sup>[4]</sup> que já apresenta incentivos do seu estado como alto grau de desenvolvimento tecnológico na área.



**Figura 1: Mapa mundial da distribuição da energia solar incidente**<sup>[3]</sup>

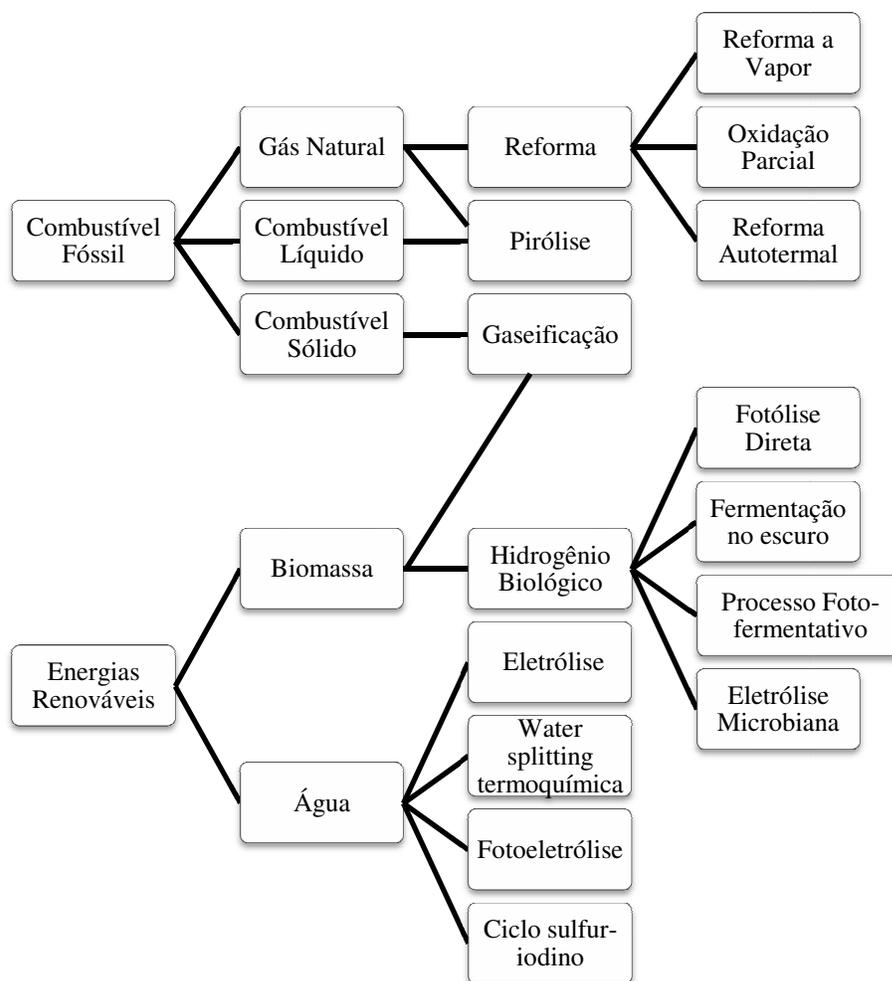
A luz solar pode ser convertida diretamente em energia solar por meio de células fotovoltaicas.

As células fotovoltaicas são uma das fontes de energia renováveis mais promissoras. Além disso, é a forma mais utilizada para a conversão direta de radiação eletromagnética em energia elétrica. Sua principal vantagem é que no processo de geração não há emissão de gases poluentes. A grande limitação é a imprevisibilidade climática, que torna a captação de energia muito variável. A possibilidade de resolver esse problema seria armazenar a energia solar em baterias elétricas ou em produtos de reações sintetizadas por meio de reações fotocatalíticas, como o hidrogênio. Outro

inconveniente é o elevado custo da produção dos semicondutores utilizados na fabricação dos painéis fotovoltaicos<sup>[5]</sup>. A geração de hidrogênio pela reação de *water splitting*, que aplicado em células eletroquímicas, quebra a molécula de água em oxigênio e hidrogênio, utilizando o hidrogênio em células a combustível para a conversão direta de energia química para energia elétrica<sup>[5]</sup>.

## 8.2 Produção de Hidrogênio

Atualmente 96% do hidrogênio produzido no mundo é derivado de combustíveis fósseis, sendo que, 48% é produzido pela reforma do gás natural, 30% a partir dos hidrocarbonetos e 18% originado do carvão mineral. Somente 4% é gerado de forma não poluente, porém, com alto custo de geração. As principais técnicas para a produção de hidrogênio estão representadas na figura 2, a seguir:



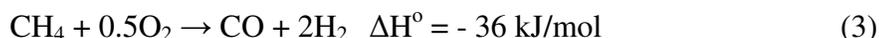
**Figura 2: Principais técnicas utilizadas para a produção de hidrogênio<sup>[8]</sup>**

Atualmente, a reforma do metano é a tecnologia mais utilizada na produção de hidrogênio, devido a elevada quantidade deste elemento encontrada na molécula do metano (CH<sub>4</sub>). Hoje, 48% do hidrogênio produzido é obtido por esse método. Durante o processo ocorrem duas reações descritas nas equações 1 e 2.



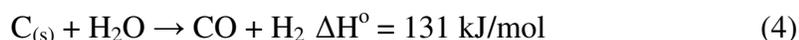
A primeira reação (equação 1) acontece com o uso de catalisadores e temperatura elevada (700°C e 925°C) produzindo assim, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Em seguida, o hidrogênio reage com o vapor da água, aumentando assim, a quantidade de hidrogênio (equação 2). No final do processo, os gases são separados e purificados<sup>[9]</sup>.

O hidrogênio também pode ser produzido através do método de oxidação parcial de hidrocarbonetos por meio de catalisadores em altas temperaturas, conforme apresentado na equação 3<sup>[8]</sup>.



Para realizar essa reação é necessário alto grau de pureza do oxigênio. O processo é exotérmico, e a eficiência fica em torno dos 66% a 76%.

O hidrogênio também pode ser produzido por meio de combustíveis sólidos, por exemplo, carvão e bio-massa. A etapa inicial consiste na reação do carvão com oxigênio e vapor d'água à altas temperaturas e pressões para formar gás de síntese, como apresentado na Equação 4.



O hidrogênio produzido é separado do sistema e o CO<sub>2</sub> pode ser absorvido por métodos como absorção química e física utilizando membrana de separação de gases, mineralização e biomineralização<sup>[8]</sup>.

A biofotólise é um processo em que microalgas verdes (*anacystis nidulans*) capturam luz e a energia recuperada é usada para juntar duas moléculas de água para a geração de um redutor de baixo potencial, que pode ser usado para reduzir uma enzima, a hidrogenase, que produz hidrogênio. As microalgas verdes utilizam energia luminosa para gerar elétrons que são transferidos para a molécula de ferredoxina. A enzima hidrogenase combina os prótons (H<sup>+</sup>) do meio com elétrons doados pela ferredoxina reduzida, para liberar H<sub>2</sub>. Além disso, a atividade enzimática da hidrogenase, principal

enzima para a produção de hidrogênio, é extremamente sensível ao oxigênio, sendo necessárias condições especiais para o sistema<sup>[10]</sup>.

### **8.3 Separação da água “water Splitting”**

As principais formas de produção de hidrogênio a partir da quebra da molécula da água são a eletrólise, a fotoeletrólise e a fotólise (fotocatálise).

#### **8.3.1 Eletrólise**

É o processo mais utilizado na indústria para produção de H<sub>2</sub> sem geração de resíduos a base de carbono, onde o hidrogênio é produzido pela eletrólise da água em uma célula eletroquímica quando se aplica um potencial elétrico externo. No entanto, esse procedimento envolve apenas a conversão de energia elétrica em energia química, obtendo combustível a partir de recursos não renováveis<sup>[11]</sup>.

#### **8.3.2 Fotoeletrólise**

A produção de hidrogênio em uma célula fotoeletroquímica (fotoeletrólise) a partir da luz iniciou-se em 1972 com o trabalho realizado por Fujishima e Honda usando óxido de titânio como eletrodo. Entretanto, a investigação nesta área teve origem em 1839 quando Edmond Becquerel realizou o primeiro experimento fotoeletroquímico, demonstrando a produção de tensão e corrente elétrica pela iluminação de uma interface eletrodo/eletrolito constituída por um eletrodo de cloreto de prata. Desde esta descoberta, conhecida como "efeito de Becquerel", pesquisadores demonstraram interesse em converter energia solar em energia elétrica ou obter combustíveis químicos como hidrogênio<sup>[12]</sup>.

A fotoeletrólise é um processo que realiza a quebra da molécula da água por meio de um potencial externo aplicado, um semicondutor como eletrodo e um metal, por exemplo, platina como contra eletrodo. A energia necessária para realizar a quebra da molécula da água é de 1,23 eV. Quando se utiliza um semicondutor (eletrodo) e luz solar como propulsor para a reação, a energia fornecida pela fonte externa, para a quebra da molécula da água, é menor que na eletrolise da água. Na fotoeletrólise, o foto-elétron formado se desloca até o contra eletrodo quando se aplica um potencial através de um circuito externo, ocorrendo a redução do H<sup>+</sup> produzindo H<sub>2</sub>. A lacuna formada na banda de valência oxida a água para produzir O<sub>2</sub> sobre a superfície do semicondutor<sup>[13]</sup>.

A produção de H<sub>2</sub> pela fotoeletrolise da água necessita de melhorias em eficiência, segurança, durabilidade, operabilidade e portabilidade energética, e acima de tudo, redução nos custos operacionais. Estas necessidades podem criar oportunidades de pesquisa e desenvolvimento levando a avanços tecnológicos<sup>[14]</sup>.

### 8.3.3 Fotocatálise da água

A fotólise ou fotocatalise, largamente estudada nos processos de descontaminação ambiental por se tratar de um processo oxidativo avançado (POA), vem despontando como uma nova alternativa para produção de hidrogênio. O processo utiliza luz para quebrar as moléculas da água em seus constituintes, hidrogênio e oxigênio, na presença de um semicondutor (fotocatalisador).

O princípio da fotocatalise envolve a ativação de um semicondutor por luz. A absorção de fótons com energia superior ou igual a energia de *band gap* ( $E_g$ ) resulta na promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de lacunas ( $h^+$ ) na banda de valência. O par elétron/buraco fotogerado promovem as reações de oxi-redução da água<sup>[15][16]</sup>.

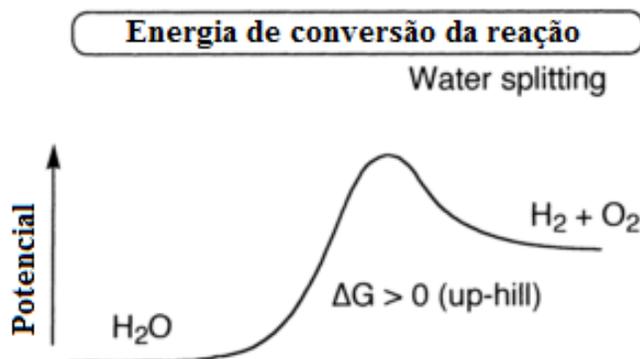
Os fotocatalisadores são catalisadores (semicondutores) que possuem uma estrutura eletrônica caracterizada por bandas de valência (BV) preenchidas por elétrons, e bandas de condução (BC) vazias, sendo a região entre elas conhecida como *band gap*. Os fotocatalisadores são ativados pela absorção de luz (solar ou artificial). A absorção e emissão da luz ocorrem por transferência de energia, como fótons ou fônons<sup>[17],[18]</sup>.

Os fótons com energia inferior a necessária para que o elétron atravessasse a banda proibida não são absorvidos, já os fótons com energia suficiente são absorvidos, fornecendo ao elétron exatamente energia necessária para cruzar o *bandgap*, transformando excesso de energia em vibração. A transmissão ou refletância dos fótons, sem absorção energética, pelo semicondutor e a transformação em calor de parte da energia dos fótons representam perdas de eficiência, que ocorrem na conversão da energia da radiação solar.

Quando a radiação eletromagnética é absorvida pelo semicondutor o elétron é excitado e chega a um estado mais alto de energia. A energia total da molécula ( $E_t$ ) (Equação 5) é composta pela energia eletrônica ( $E_e$ ) de transição (GAP) e a energia devido ao movimento nuclear (vibracional( $E_v$ ) e rotacional( $E_r$ ))<sup>[19]</sup>.

$$E_t = E_e + E_r + E_v \quad (5)$$

Com o uso dos fotocatalisadores certos é possível quebrar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio utilizando apenas a energia fornecida pelo Sol. Esta reação é do tipo *up-hill*<sup>[20],[21],[22],[23]</sup>, sendo necessário vencer a energia de ativação.

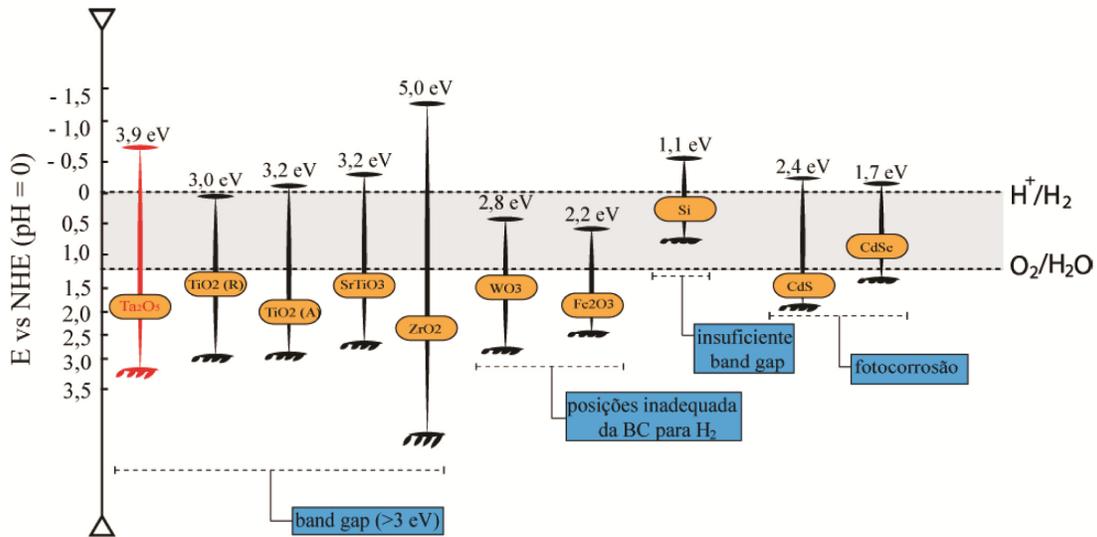


**Figura 3: Energia para a conversão da reação**<sup>[20]</sup>

Nem todos os fotocatalisadores são aptos para a produção de hidrogênio pela reação de *water splitting*. Tais fotocatalisadores precisam possuir algumas características que possibilitem a reação, essas características são<sup>[13],[22],[24]</sup>:

- i. O fotocatalisador deve apresentar boa estabilidade química em meio aquoso.
- ii. O semicondutor deve ter um *gap* maior ou igual a 1,23 eV, (energia necessária para que ocorra a quebra da molécula de água). Essa energia pode ser obtida pela absorção de um fóton com comprimento de onda de aproximadamente 1010 nm. Esse fóton possui uma energia menor que a energia dos fótons do espectro visível da radiação solar. Assim sendo, é possível produzir hidrogênio utilizando a radiação solar.
- iii. Não basta apenas o semicondutor (fotocatalisador) cumprir os dois requisitos acima, é preciso também, que o semicondutor tenha sua banda de valência e banda de condução, com energias que possibilitem a reação de “*water splitting*” (entre a banda de redução e condução da água). A banda de valência deve ser mais positiva que a oxidação do oxigênio e a banda condução devem ser mais negativas que a redução do hidrogênio.

A Figura 4, a seguir apresenta um gráfico esquemático das posições das bandas de valência e condução de diferentes semicondutores em relação às energias de redução e oxidação da água.

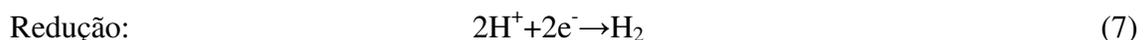
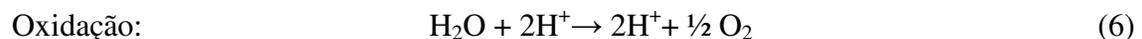


**Figura 4: Energias do *band gap* e posições relativas das bandas de diferentes semicondutores, relacionado ao potencial de oxidação/redução da água<sup>[25]</sup>.**

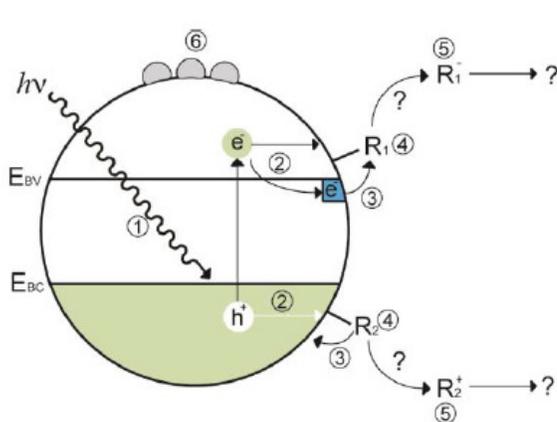
Dentre os catalisadores apresentados acima, existe o silício com um gap inferior a 1,23 eV (menor que o mínimo necessário para reduzir e oxidar a molécula da água), e portanto, não apresenta nenhuma atividade fotocatalítica. O óxido de ferro e o óxido de tungstênio possuem um gap bom para a fotocatalise da água, porém, estão mal localizados em relação às energias de oxidação/redução da água.

Já o sulfeto de cádmio e o seleneto de cádmio possuem um gap bem localizado e maior que 1,23 eV, entretanto, estes compostos sofrem foto-oxidação degradando-se durante a reação<sup>[25]</sup>. O óxido de titânio, tântalo e zircônio, são candidatos a reação fotocatalítica, porque cumprem todos o requisitos anteriores. Todavia possuem um gap de energia grande onde a reação somente será possível com absorção de fótons de energia na região do ultravioleta.

A reação de fotólise da água pode ser descrita conforme as etapas a seguir; quando o semiconductor absorve luz. O exciton (par elétron/buraco) deve ter um tempo de vida suficiente para que o elétron e o buraco cheguem a superfície para, respectivamente, reduzir e oxidar a água, como apresentado nas equações 6 e 7<sup>[24],[26],[27],[28]</sup>.



As etapas mais importantes que envolvem a reação de fotólise da água está representada pela figura 5.



- | Aspectos Importantes |   |
|----------------------|---|
| 1.                   | Excitação (tempo do evento; entre fs e ps)                    |
| 2.                   | Transporte e aprisionamento de cargas                         |
| 3.                   | Transferência de cargas (tempo do evento; entre $\mu$ s e ms) |
| 4.                   | Adsorção molecular  |
| 5.                   | Mecanismos de reação  |
| 6.                   | Promotores  |

**Figura 5: Representação esquemática dos eventos mais importantes que envolvem as reações fotocatalíticas**<sup>[27]</sup>

A recombinação de cargas é uma das principais formas de perda de elétron, são fenômenos extremamente rápidos. A ordem do tempo que o elétron demora para se recombinar é entre ns e  $\mu$ s. O tempo de migração do elétron até a superfície do fotocatalisador é da ordem de  $\mu$ s a ms. Portanto o tempo de recombinação é mais rápido que o tempo de transferência das cargas até a superfície do semicondutor. Consequentemente é necessário alterar algumas características do sistema com o objetivo de aumentar o número de cargas disponíveis para a reação como, por exemplo, utilização de agentes de sacrifício e também a deposição de metais.

### 8.6 Agentes de Sacrifício

As reações fotocatalíticas são extremamente velozes, da ordem de nanosegundos<sup>[19],[29][30]</sup>. Dessa maneira ocorre a diminuição da fotogeração de hidrogênio<sup>[17],[31],[32],[33]</sup>. Quando se adiciona algum composto doador de elétrons, também conhecida como agentes de sacrifício, é possível aumentar o tempo de vida do elétron fotogerado, eliminando a lacuna, fazendo com que não ocorra a recombinação do par elétron/lacuna. Dessa maneira, é possível aumentar o número de foto elétrons disponíveis consequentemente aumentando a produção de hidrogênio.

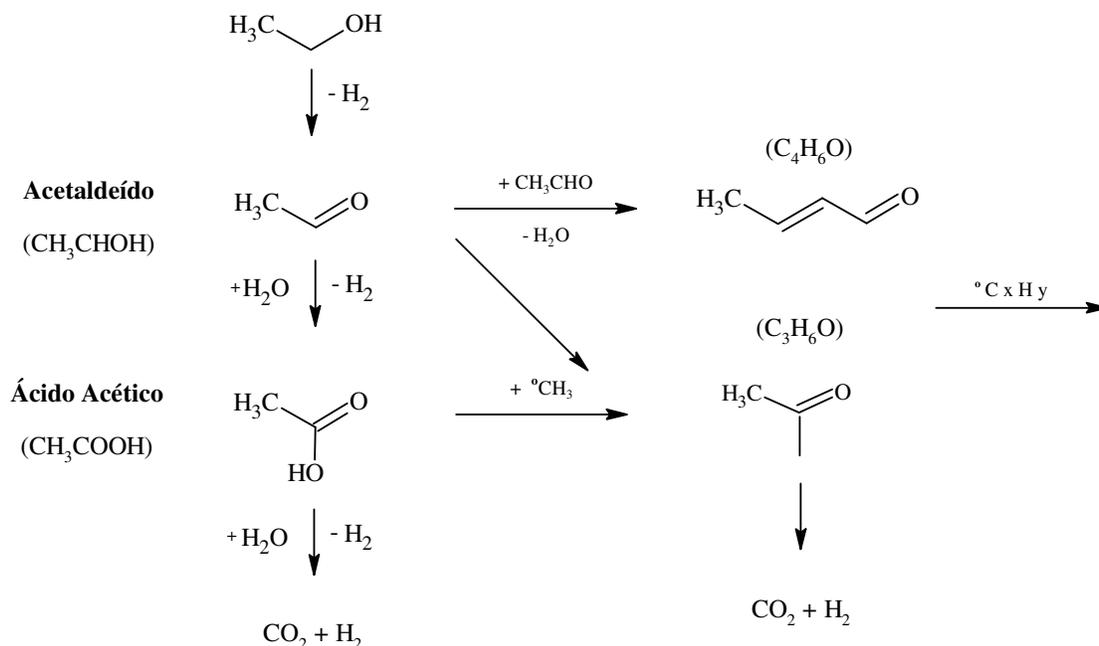
Dentre os agentes de sacrifício mais utilizados como doadores de elétrons para a fotogeração do hidrogênio nas reações de fotocatalise da água estão: etanol, metanol, glicerol entre outros.

Um dos agentes de sacrificio mais utilizados é o etanol (largamente produzido no Brasil) devido a sua atoxicidade, armazenagem e nanuseio com segurança. Quando

se utiliza o etanol, ou qualquer outro agente de sacrifício como doador de elétrons, o mesmo sofre oxidação podendo formar outros subprodutos<sup>[25],[34]</sup>.

### 8.6.1 Etanol (Álcool Etilico)

O uso do Álcool etílico (etanol) como agente de sacrifício nas reações de fotocatalise da água para produção de hidrogênio tem sido estudado. A proposta para a oxidação do etanol<sup>[25],[34]</sup> é apresentada na Figura 6, a seguir.

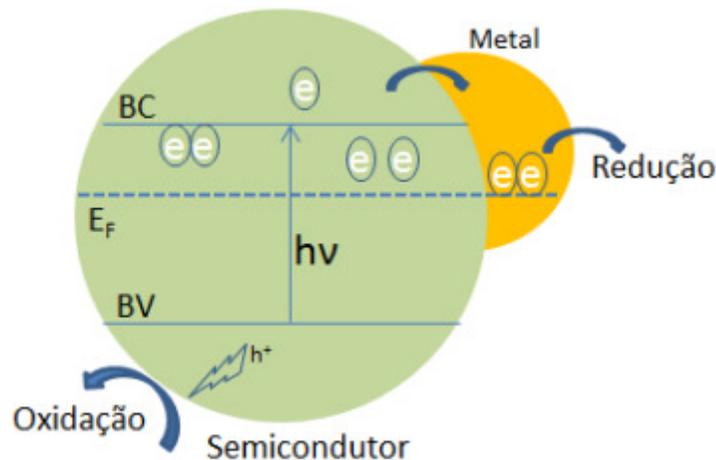


**Figura 6: Modelo proposto para a fotooxidação do etanol.**<sup>[25]</sup>

De acordo com o modelo proposto, há uma desidrogenação do etanol, seguido da formação do acetaldeído. Essa desidrogenação é causada pela doação de elétrons para a banda de valência do semiconductor. O acetaldeído, também pode ser fotoreformado para  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ <sup>[25]</sup>. O modelo proposto, também sugere a formação de ácido acético no sistema. Se for o caso, ocasionaria uma diminuição do pH da solução com o tempo de reação<sup>[34], [36],[37]</sup>. A posição das bandas de condução e de valência dependem do pH da solução, quanto menor o pH, mais positivos são os níveis de energia das bandas<sup>[38]</sup>.

## 8.7 Deposição de Nanopartícula Metálicas e Semicondutores.

A produção de hidrogênio pode ser incrementada com a deposição de nanopartículas metálicas (co-catalisadores) na superfície do fotocatalisador. A nanopartícula metálica depositada sobre a superfície do semicondutor “aprisiona” elétron, separando as cargas fisicamente do semicondutor. O método permite portanto aumentar o tempo de vida do elétron, dificultando a recombinação do par excíton<sup>[32]</sup>,<sup>[39]</sup>,<sup>[40]</sup>. A Figura 7 ilustra o aprisionamento do elétron na nano-partícula.



**Figura 7: Representação da transferência de carga entre o fotocatalisador e o cocatalisador<sup>[26]</sup>.**

## 8.9 Óxido de tântalo

O óxido de tântalo (pentóxido de tântalo  $Ta_2O_5$ ) é um semicondutor de band gap 4,2 eV, sua estrutura cristalina é ortorrômbica sendo um óxido estável<sup>[41]</sup>,<sup>[42]</sup>,<sup>[43]</sup>, sofre ataque químico somente pelos ácidos fluorídrico e clorídrico<sup>[44]</sup>.

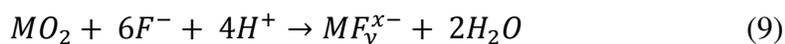
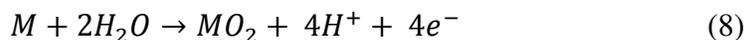
### 8.9.1 Aplicação do Óxido do Tântalo como Fotocatalisador

O óxido de tântalo teve as suas propriedades explorada na fotocatalise nos anos 90. Devido ao seu amplo band gap, esse composto só pode ser ativado por meio de radiação ultravioleta. Com sua banda de valência é mais positivo que a oxidação do oxigênio ( $O_{2p}$ ) e a banda de condução mais negativa que a redução do hidrogênio ( $Ta_{5d}$ ), este semicondutor possui a largura e posição da banda aptas a produção de hidrogênio por meio da quebra da molécula de água. Além disso foi demonstrado que utilizando-se sódio, modificou a estrutura cristalina de ortorrômbica para peroviskita<sup>[17]</sup>,<sup>[41]</sup>,<sup>[45]</sup>.

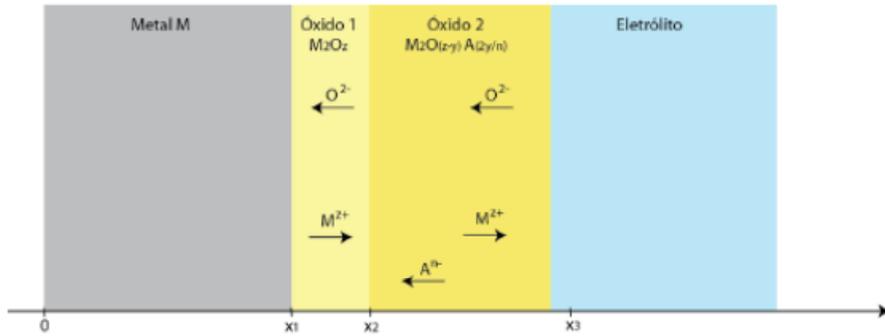
## 8.10 Anodização

Consiste em um processo eletroquímico que utiliza uma solução como eletrólito. Durante o processo ocorre o crescimento de um óxido, conhecido por óxido barreira<sup>[25]</sup>, que protege a superfície do metal. Com a utilização de um campo elétrico, os íons são direcionados, formando poros na superfície do metal anodizado. Esse processo é utilizado para uma ampla gama de metais, como por exemplo, zircônio, titânio, alumínio e o tântalo<sup>[46]</sup>.

Posteriormente obteve-se nanoestruturas de óxido de tântalo similares utilizando eletrólitos a base de ácidos inorgânicos. Outro estudo observou a dependência da temperatura com relação a aderência das nanoestruturas<sup>[47]</sup>. Tal conhecimento possibilitou a obtenção de nanoestruturas aderidas ao substrato ou livre do substrato, conhecido como estruturas “*freestanding*”. Tais estruturas apresentam uma maior área superficial, característica importante para a reação de *water splitting*<sup>[17],[48],[49],[50]</sup>. O óxido tântalo anodizado a partir de ácidos inorgânicos formam um filme de óxido conforme a reação descrita nas equações 8 e 9, a seguir:

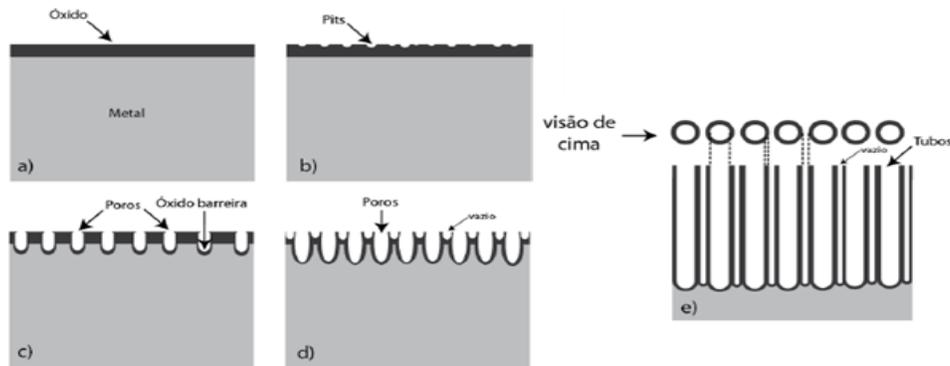


De acordo com as equações 8 e 9 é possível observar a formação de dois tipos de óxidos sobre a superfície do metal. O óxido dito puro que é a primeira camada de óxido formada sobre do metal, o qual permanece intacto durante o processo e o óxido chamado de “contaminado” que é a camada de óxido que permanece em contato com o eletrólito. Esse óxido contaminado é o composto que possui as propriedades diferenciadas, como alto índice de refração e constante dielétrica<sup>[25]</sup>. Na figura 8, verifica-se o esquema de migração de íons e conseqüentemente a formação do óxido durante o processo de anodização.



**Figura 8: Formação do óxido durante o processo de anodização**<sup>[25]</sup>

De acordo com a figura 9, observa-se que primeiramente ocorre o surgimento do óxido sobre a superfície do metal. Sob a influência do campo elétrico os íons de fluor ( $F^-$ ) atacam o metal até a formação de “pits”, que são pequenos “poros” na face do metal<sup>[25],[42],[51],[52]</sup>. Com o passar do tempo os poros aumentam formando tubos, conforme o esquema representado na figura 9.



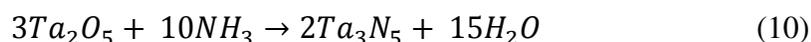
**Figura 9: Crescimento dos nanotubos sobre a camada de óxido**<sup>[25]</sup>

A competição entre a dissolução e a formação do óxido é verificada por meio da análise da curva de densidade de corrente<sup>[25]</sup>. Ao se aplicar a diferença de potencial, no instante zero, a superfície metálica apresenta uma alta condutividade o que é observado por um súbito aumento na densidade de corrente, assim a camada de oxido rapidamente cresce sobre a superfície reduzindo assim o valor da densidade, que podemos associar ao crescimento do óxido demonstrada na figura 9a, ao atingir um valor mais baixo de densidade de corrente, que está associado a óxido de maior espessura, a densidade de corrente começa a subir indicando o processo de ataque a superfície formando as estruturas indicadas nas figuras 9b, 9c e 9d. Logo apos a curva apresenta um comportamento constante, em que há um equilíbrio entre formação e dissociação, essa configuração demonstra a estrutura obtida na figura 9e.

## 8.11 NITRETAÇÃO

O óxido de tântalo é ativado por meio de luz ultravioleta, que representa uma parcela muito pequena da radiação solar na superfície da Terra. Uma das iniciativas para alterar o band gap, ou seja, fazer com que o fotocatalisador seja ativado com luz visível é a nitretação. Como resultado consegue-se um band gap mais estreito sendo possível ativar o semicondutor com uma energia menor<sup>[2][49][53][54][55]</sup>.

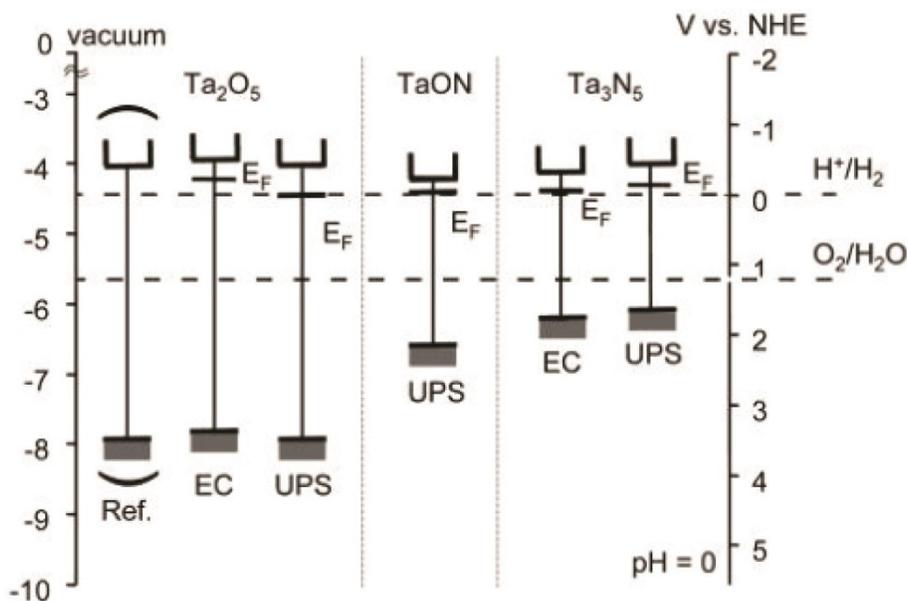
O processo de nitretação consiste em substituir o oxigênio dos compostos por nitrogênio. Este processo já foi relatado com os óxidos de titânio, zircônio e tântalo<sup>[18],[56],[57],[58]</sup>. A nitretação pode ser feita por meio de uma nitretadora, que utiliza uma fonte externa de tensão capaz de produzir plasma de nitrogênio. Geralmente é realizado um tratamento com hidrogênio para a remoção do oxigênio, e em seguida é feita a dopagem com nitrogênio por meio de plasma. Outro processo bastante promissor utiliza um forno com atmosfera rica em gás de amônia (NH<sub>3</sub>)<sup>[55][59][60][61]</sup>. A reação de substituição do oxigênio pelo nitrogênio é apresentada na equação 10<sup>[49]</sup>.



## 8.12 Nitreto de Tântalo

O nitreto de tântalo, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, é um composto que pode ser obtido do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por meio de técnicas que consigam substituir o oxigênio do composto pelo nitrogênio. Conforme relatado a técnica de aquecimento em atmosfera rica em amônia pode ser utilizada para a síntese desse composto.

Durante a síntese do Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> pode-se formar um composto intermediário que assim como o nitreto e óxido também apresenta atividade fotocatalítica, o TaON, que possui uma coloração alaranjada e possui um band gap de aproximadamente de 2,4 eV. Já o Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> possui coloração vermelho rubro e band gap inferior, de aproximadamente 2,1 eV. Ambos os compostos apresentam a banda de valência e a banda de condução com condições para a reação de *water splitting*, conforme demonstrado na imagem onde os band gap foram medidos por espectroscopia de fotoeltron no ultravioleta (UPS) e também por análise eletroquímica<sup>[62]</sup>.



**Figura 10: Posição da banda de valência e banda de condução**

A figura 10 demonstra as posições dos compostos de  $Ta_2O_5$ ,  $TaON$  e  $Ta_3N_5$ . Devido a proximidade da banda de valência do  $Ta_3N_5$  da banda de redução da água é necessário um tratamento para baixar a banda de condução, sendo assim, uma das propostas seria dopar o semiconductor com metais alcalinos, alterando assim a sua estrutura cristalina, facilitando o transporte do elétron até a superfície do catalisador<sup>[63]</sup>. Embora o material precursor,  $Ta_2O_5$ , apresente um band gap direto, os dois compostos  $TaON$  e  $Ta_3N_5$  apresentam band gap indireto conforme apresentado em estudos teóricos de DFT<sup>[41],[44]</sup>. Estas bandas são compostas majoritariamente por estados  $N_{2p}$  e  $Ta_{5d}$ .

O  $Ta_3N_5$  tendo como precursor o  $Ta_2O_5$  amorfo pode assumir como estrutura cristalina a fase ortorrômbica<sup>[49],[64]</sup>, octaedral<sup>[65]</sup> e também monoclinico<sup>[66]</sup>.

O nitrato de tântalo tem sido usado em alguns sistemas fotocatalítico, tanto para a produção de hidrogênio como também para a produção de oxigênio, utilizando agente de sacrifício correto e algumas modificações como dopagem ou deposição de metais. A produção de hidrogênio por meio de reação fotocatalítica, apresenta em geral um rendimento inferior quando comparado com a produção de oxigênio.

## 9 METODOLOGIA

Este capítulo dedica-se à descrição detalhada dos materiais e reagentes utilizados, além dos procedimentos realizados, a fim de permitir uma compreensão do trabalho realizado.

### 9.1 ANODIZAÇÃO DO TÂNTALO

A solução eletrolítica é composta por um volume total de 156,8 mL (150 mL de  $H_2SO_4$ , 1,8 mL de HF e 5mL de  $H_2O$ ). Após a mistura dos reagentes, a solução eletrolítica é levada a agitação magnética por um período de 20 minutos a temperatura ambiente. Após o período a solução é imersa em um banho de ultrassom (para manter a homogeneidade da solução) com temperatura ajustada em 40°C por 40 minutos.

Após o preparo da solução eletrolítica, realizou-se a anodização utilizando uma célula eletroquímica de teflon, confeccionada no instituto de física da UFRGS (figura 11). O sistema é composto por dois eletrodos representados na figura 11 como **A** e **B**, onde **A** é o ânodo (tântalo metálico) e **B** é o cátodo (cobre metálico).



Figura 11: célula eletrolítica utilizada no sistema de anodização<sup>[25]</sup>

Após a imersão dos eletrodos na solução eletrolítica, foi aplicada uma diferença de potencial de 50V<sup>[25],[52]</sup> pelos tempos de 5min, 10min, 15min e 20min. Dessa maneira, surge na superfície uma camada de óxido que é atacada por íons direcionados pelo campo elétrico formando pequenos poros. A fonte utilizada usa corrente contínua e é controlada via software. Essa fonte possui tensão ajustável até o limite de 50V.

A figura 12 apresenta a fonte de anodização utilizada neste trabalho. Esta fonte foi desenvolvida pelo departamento de microeletrônica da UFRGS.



**Figura 12: Fonte de anodização**

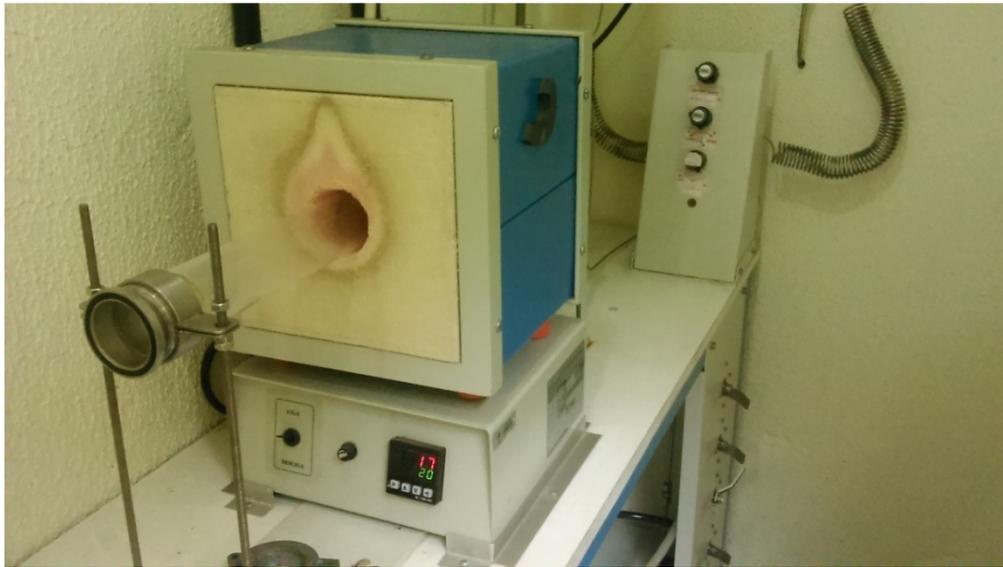
Após o processo de anodização do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> os nanotubos foram lavados por imersão em acetona e secos em atmosfera ambiente. Por fim variou-se o tempo de cristalização por 1, 2 e 3 horas na temperatura de 800°C.

### **9.3 Nitretação dos nanotubos de óxidos de tântalo do tipo *freestanding***

O grupo L3Fnano desenvolveu um sistema composto de um forno do tipo mufla acoplado a um tubo de quartzo que permite a passagem de amônia em seu interior

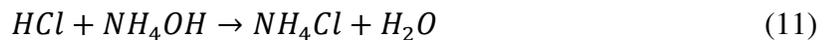
(figura 13). Também foi desenvolvido outro sistema que permite neutralizar o gás de amônia já utilizado (figura 14).

As amostras do tipo *Freestanding* de nanotubos de óxido de tântalo (após o processo de anodização) foram levadas ao forno de nitretação. A quantidade de amostra levada ao forno de nitretação foi de aproximadamente 20mg por vez. As variáveis estudadas na formação dos nitretos foram temperatura de nitretação, tempo de nitretação e taxa de aumento de temperatura de nitretação.



**Figura 13: Forno de amônia utilizado durante o processo de nitretação**

Após o processo de nitretação realizou-se a neutralização do gás de amônia utilizado. A neutralização do gás de amônia ocorre conforme a equação 11:



A neutralização do gás de amônia ocorre em um sistema composto por três tubos conectados de forma contínua, localizadas abaixo do forno. Dentro desses tubos há uma solução de um molar de ácido clorídrico.



#### 9.4 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

O planejamento fatorial é uma técnica estatística capaz de maximizar as características desejadas para um processo tanto laboratorial como industrial, minimizando o custo operacional e determinando quais variáveis exercem melhor efeito sobre a resposta<sup>[67]</sup>. Esta técnica consiste na identificação das variáveis independentes, importantes na preparação do nitreto de tântalo.

Ao realizar um experimento de três variáveis, por exemplo, escolhendo cinco pontos para cada uma, o espaço amostral é composto de  $5^3$ , totalizando 125 experimentos. Estes números de experimentos possuem um alto custo, tornando o experimento inviável e o método tradicional não consegue analisar mais de uma variável. A alternativa encontrada foi utilizar a técnica do planejamento fatorial que sugere valores e utiliza as possibilidades “*ideais*” do espaço amostral. O espaço amostral é tratado de forma diferente por meio do planejamento onde são escolhidos pontos da distribuição amostral, a técnica escolhida para representar o espaço foi o delineamento composto central rotacional (DCCR)<sup>[67]</sup> que trata o espaço amostral de forma diferente que a simples escolha de uma característica, sendo sua principal vantagem a capacidade de análise da variação de mais de uma variável com apenas um conjunto de análise além disso o método apresenta a resposta maximizada em todas as características além de minimizar o número de análises.

O planejamento fatorial de experimentos foi utilizado no planejamento e execução do estudo de nitretação dos nanotubos de óxido de tântalo do tipo *freestanding* a fim de reduzir tempo e custo operacional. Neste trabalho, as variáveis independentes são: temperatura de nitretação (700° a 1000°C), tempo de nitretação (60 min a 180 min) e taxa de aumento de temperatura (1 °C/min a 20 °C/min). A variável dependente foi a taxa produção de hidrogênio (mol/h). Ou seja, a superfície de resposta foi gerada em função da variável dependente.

A tabela III apresenta os valores utilizados no DCCR para três fatores. Assim, é realizado um fatorial completo  $2^3$ , 6 pontos axiais e 4 repetições no ponto central, totalizando 18 ensaios.

**Tabela III: valores utilizados no DCCR para três fatores.**

<i>Variáveis</i>		<b>-1,68</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>+1,68</b>
<i>Tempo (minutos)</i>	<b>X1</b>	60	85	120	145	180
<i>Temperatura (°C)</i>	<b>X2</b>	700	765	850	940	1000
<i>Taxa de aumento da temperatura (°C/min)</i>	<b>X3</b>	1	5	10	15	20

Os valores -1.68, 0, +1.68 são valores mínimo, intermediários e máximos do experimento, já os valores -1 e +1 são valores proporcionais a distância de cada ponto. Estes valores são importantes para a interpretação do planejamento fatorial pelo software, sendo estes valores padrão<sup>[67], [68]</sup>. Dessa maneira foi elaborado o procedimento experimental levando em consideração as 3 variáveis independentes. Conforme Rodrigues a tabela experimental é apresentada a seguir<sup>[67][69]</sup>.

**Tabela IV: valores codificados (X1, X2 e X3)**

<b>Ensaio</b>	<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>X3</b>
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	+1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1.68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1.68	0
12	0	+1.68	0
13	0	0	-1.68
14	0	0	+1.68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

O modelo estatístico gerou um total de 18 experimentos que foram gerados por meio do software, desta forma os experimentos formam a tabela IV, os códigos apresentados acima são catalogados pela tabela III referente a cada variável. Ao término da nitretação realizou-se a produção de hidrogênio como fator de avaliação, obtendo a resposta de taxa de produção de hidrogênio por hora.

Após obtenção dos resultados de produção de hidrogênio utilizando as amostras nitretadas, realizou-se a metodologia da superfície de resposta<sup>[68]</sup>. Ela representa um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisa, com a finalidade de selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação. Usando esta metodologia é possível aproximar um modelo empírico a uma relação entre os fatores e as respostas dos processos.

## **9.5 Técnicas de caracterização**

### **9.5.1 Difração de Raios-x**

A difração de raios X (DRX) é uma técnica analítica não destrutiva que permite obter informações sobre a estrutura cristalina de sólidos. O fenômeno de difração de raios X consiste basicamente na interação de um feixe de raios X com os átomos de uma célula cristalina, o feixe é refletido sem uma considerável modificação de seu comprimento de onda, mais sim com uma diferença de fase associada ao espaçamento dos átomos. Em 1913 W. H. Bragg e W. L. Bragg conseguiram desenvolver uma descrição muito simples do fenômeno de difração de raios X, assumindo que logo após da interação do feixe de raios X com os átomos eles interferem construtivamente formando assim o padrão de difração. Esta condição de interferência construtiva é chamada de "lei de Bragg"  $n\lambda = 2d \sin\theta$ . A difração de raios X dos NTs foi registrada usando um difratômetro Philips X'Pert, radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). A difração foi realizada em nanotubos livres de substrato na configuração de pó.

Para a identificação das fases presentes foi utilizado o software Crystallographica Search Match em conjunto com o banco de dados ICSD- PDF2 – International Centre for Diffraction Data. Em nenhum caso foi estudado o ângulo rasante das nano-estruturas.

### 9.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Outro recurso largamente utilizado para a caracterização de nanomateriais. Essa técnica permite a visualização da forma encontrada do material, como por exemplo, nanopartícula, nanoflores<sup>[72][73][74]</sup> (tradução literal do termo NANOFLOWERS), e no caso do material estudado, nanotubos. A técnica faz uso de uma fonte emissora de elétron que podem ter comprimento de onda definido pelo potencial aplicado entre a fonte e a amostra. Essa diferença de potencial tem como objetivo acelerar o elétron variando assim seu comprimento de onda conforme demonstrado na equação 13<sup>[75]</sup>.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2mc^2}}} \quad (13)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $h$  é a constante de Planck,  $m$  e  $e$  são a massa e carga do elétron respectivamente,  $V$  a diferença de potencial aplicado ao elétron e  $c$  a velocidade da luz. O segundo termo é referente a correção relativística já que o elétron nas é capaz de atingir velocidades relativísticas (da ordem de 70% da velocidade da luz).

As três formas mais utilizadas para a emissão dos elétrons, fontes, são o filamento de tungstênio, o cristal de LaB6 e o FIELD EMISSION GUN (FEG). Cada um deste tipo de fonte apresenta uma vantagem e outra desvantagem sendo que nesta pesquisa foi somente utilizado o filamento de tungstênio, embora este filamento apresente uma intensidade menor que as fontes anteriores, apresentam a vantagem de ser mais em conta do mercado.

Os elétrons são emitidos do canhão atingindo a amostra formando uma “pêra de ionização” na superfície onde são liberados os elétrons secundários utilizado para a realização da imagem. Podem ser utilizados dois tipos de elétrons para o processo de imageamento da amostra, os elétrons retro-espalhado que apresentam a vantagem de apresentar um bom contraste Z (efeito de massa atômica), ou seja, elementos pesados refletem mais elétrons que os elementos leves. Os elétrons secundários apresentam uma interação que permite uma intensidade maior, porém apresentam efeitos de topografia da amostra, “efeito de borda”, sendo assim as “*quinas*” apresentam mais iluminação, ocorrendo um carregamento da amostra, efeito que é minimizado com uma cobertura de material condutor sobre a amostra, comumente utiliza-se carbono, ouro ou platina. O microscópio usado foi o equipamento da marca Jeol modelo 6060, o qual pertence ao centro de microscópio eletrônica (CME) da UFRGS.

### 9.5.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS

Técnica de caracterização elemental, o equipamento pode ser acoplado em um microscópio eletrônico de varredura já que usa como fonte de excitação elétrons. Cada elemento pode ser identificado por meio do raio-x característico. A técnica é capaz de identificar elementos na superfície da amostra. Ao incidir um elétron com energia elevada, por volta de  $20\text{keV}^{[75]}$ , é capaz de ionizar os elementos da superfície fazendo assim que um elétron de camada mais externa ocupe o lugar desse elétron da camada mais interna. A diferença de energia entre os dois níveis é liberado por esse elétron em forma de fóton. Cada elemento possui suas transições características e quantizado sendo cada elemento facilmente identificado. A técnica foi usada para confirmar a inserção de nitrogênio nas amostras. O equipamento usado foi uma sonda da marca INCAx-act modelo 51ADD0048 o qual pertence ao centro de microscópio eletrônica (CME) da UFRGS.

### 9.5.4 Espectroscopia Difusa - Uv-vis

Alguns semicondutores possuem a faixa de *band gap* na região do ultravioleta, como por exemplo, óxido de titânio, óxido de zircônio e óxido de tântalo<sup>[2], [9]</sup>. Esta técnica é utilizada para obter informações sobre a largura do *band gap*, confirmando assim, o tamanho energético mínimo para a reação de 1.23 eV. Ao disparar um feixe de luz é possível observar a absorbância do material. Neste trabalho, utilizou-se um espectrômetro VARIAN 5000 (laboratório de óptica-laser do instituto de física da UFRGS). Para o cálculo do band gap foi acoplado a esfera integradora no equipamento, assim é possível realizar o cálculo pelo método de Kubelka-Munk corrigido por TAUC no modo de refletância difusa. Durante a medida observa-se a absorção da amostra.

### 9.5.5 Teoria de Adsorção Multimolecular – BET

O termo BET é originado do sobrenome dos seus três autores Brunauer, Emmett e Teller<sup>[76]</sup> e baseia-se na teoria de Langmuir associada com o conceito de adsorção multimolecular ou monocamadas.

A técnica consiste na medição da quantidade de gás que é adsorvida na amostra e que sai, mostrando assim uma isoterma. A medida é realizada na temperatura crítica de nitrogênio líquido, pois, a quantidade de gás adsorvida por unidade de massa

dependente da pressão de equilíbrio, da temperatura e do gás utilizado para a adsorção [77]. Se o gás for mantido a uma temperatura crítica, é possível obter uma isoterma de adsorção. A isoterma pode ser calculada com a equação 14:

$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_T \quad 14$$

Onde  $p^0$  é a pressão de saturação em uma temperatura constante T e  $p$  é a pressão medida [78].

Para a análise da área superficial foi utilizado o método BET que é uma simplificação da teoria de fisissorção. Alguns requisitos são necessários para a validação da medida por este método; sendo necessário converter a isoterma de fisissorção em uma curva de BET. Na preparação da amostra, ela foi aquecida por 300°C e quando resfriada a temperatura ambiente resfriada até a temperatura de nitrogênio líquido onde é depositada a camada de nitrogênio sobre a amostra. Dessa maneira é possível medir a área superficial pela quantidade de gás que entra e que sai da amostra.

O equipamento utilizado foi um BET da marca Tri Star, modelo Tri Star II, da empresa Micrometrics. Para a medida foi utilizado 100mg de amostra, realizada no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química da UFRGS.

## 9.6 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR *WATER SPLITTING*

A produção de hidrogênio foi realizada utilizando um reator fotocatalítico de quartzo, desenvolvido no laboratório L3Fnano (figura 15).



**Figura 15: Reator fotocatalítico utilizado para a geração de hidrogênio**

O reator fotocatalítico possui um volume de 53 mL sendo composto por paredes duplas que permite a circulação de água e conseqüentemente o controle de temperatura.

A atividade dos fotocatalisadores sintetizados foram avaliadas a partir da fotodegradação da água, utilizando uma solução preparada com 6 mL de água e 2 mL de etanol (agente de sacrifício). A solução contendo água e o fotocatalisador (8 mg) foi levada a um banho ultrassônico por 20 minutos à temperatura ambiente com o objetivo de homogeneizar. Após a homogeneização, adicionou-se 2 mL de etanol e em seguida, o reator foi levado a uma linha de argônio\vácuo para a remoção dos gases residuais. Após, a solução foi borbulhada com argônio por um período de 20 min e desairada por 15 min. Após o término destas etapas, o reator fotocatalítico foi iluminado por uma lâmpada de Xe de 240 W de potência (simulador solar) para a geração de hidrogênio. O hidrogênio produzido foi quantificado por cromatografia gasosa.

#### **9.6.1 Cromatografia gasosa - CG**

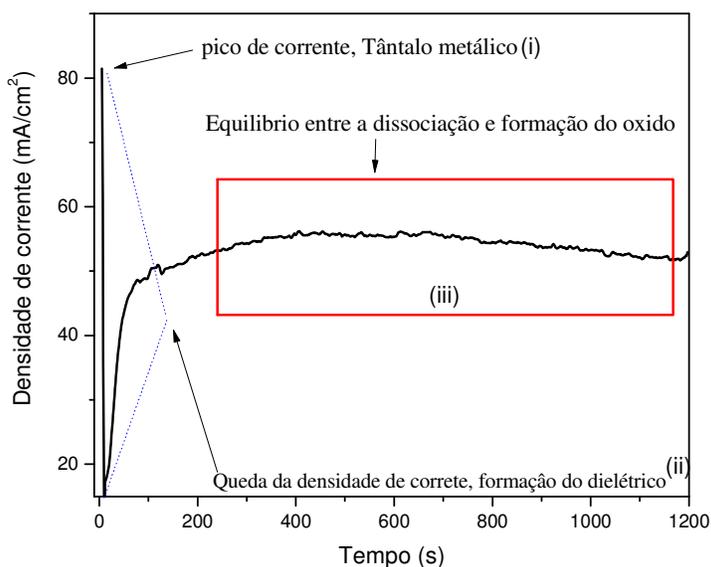
O hidrogênio produzido durante a reação fotocatalítica foi quantificado por cromatografia gasosa. Esta técnica é capaz de separar os gases produzidos na reação de *water splitting*. Os gases foram inseridos por meio de seringa. Assim os gases que possuem maior afinidade química com a coluna são mais retidos que os demais gases, logo é possível identificar e quantificar os gases injetados pelo tempo de retenção e área do pico referente ao gás analisado. O cromatógrafo utilizado é um modelo da Shimadzu GC 2014, equipado com dois detectores; (FID) detector de ionização por chama e (TCD) detector de condutividade térmica, com colunas shin carbono de 2 m de comprimento e 1 mm de diâmetro interno e MS5A de 3 m de comprimento e 2 mm de diâmetro interno. As condições de análises empregadas nas colunas foram: temperatura inicial de 120°C, por 5min, seguido de uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir a temperatura de 180°C, sendo mantido nessa temperatura por 20 min. O tempo total da corrida foi de 26 min e a quantidade total de amostra injetada no cromatógrafo foi de 50 µL. A conversão da reação foi determinada em função da amostra padrão (padrão standart agilent part number5184-3541).

## 10 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os tópicos a seguir apresentam e discutem os resultados obtidos durante este trabalho.

### 10.1 anodização do Óxido de tântalo

Nesta etapa foram sintetizados nanotubos de óxido de tântalo com diferentes tempos de anodização, 5min, 10min, 15min e 20 min. As curvas de anodização para todas as amostras apresentaram um comportamento similar, sendo apresentado somente a curva referente a anodizada por 20min a qual representa o comportamento geral das amostras (fig 16).



**Figura 16: Curva (densidade de corrente/tempo) de anodização da amostra anodizada por 20 min.**

Na Figura 16 é possível observar 3 regiões distintas, *i*) a formação do óxido, *ii*) processo de dissociação do óxido (formação de pits) e *iii*) etapa de equilíbrio entre formação-dissociação. O pico de densidade de corrente no instante inicial, na região 1 (fig 16), é devido a presença do tântalo metálico, o qual cai bruscamente em virtude da formação de uma camada espessa óxido de tântalo. Na segunda etapa é possível observar um aumento na densidade de corrente, devido a dissociação da camada de óxido<sup>[25]</sup>. A dissociação ocorre de forma organizada formando pequenos poros os quais aumentam até iniciar a transição de poros para a formação de nanotubos. A última etapa

a dissolução e a formação do óxido entram em equilíbrio obtendo um dielétrico com uma espessura constante e conseqüentemente um valor de densidade de corrente constante. Conforme é apresentado na região *iii* da figura.

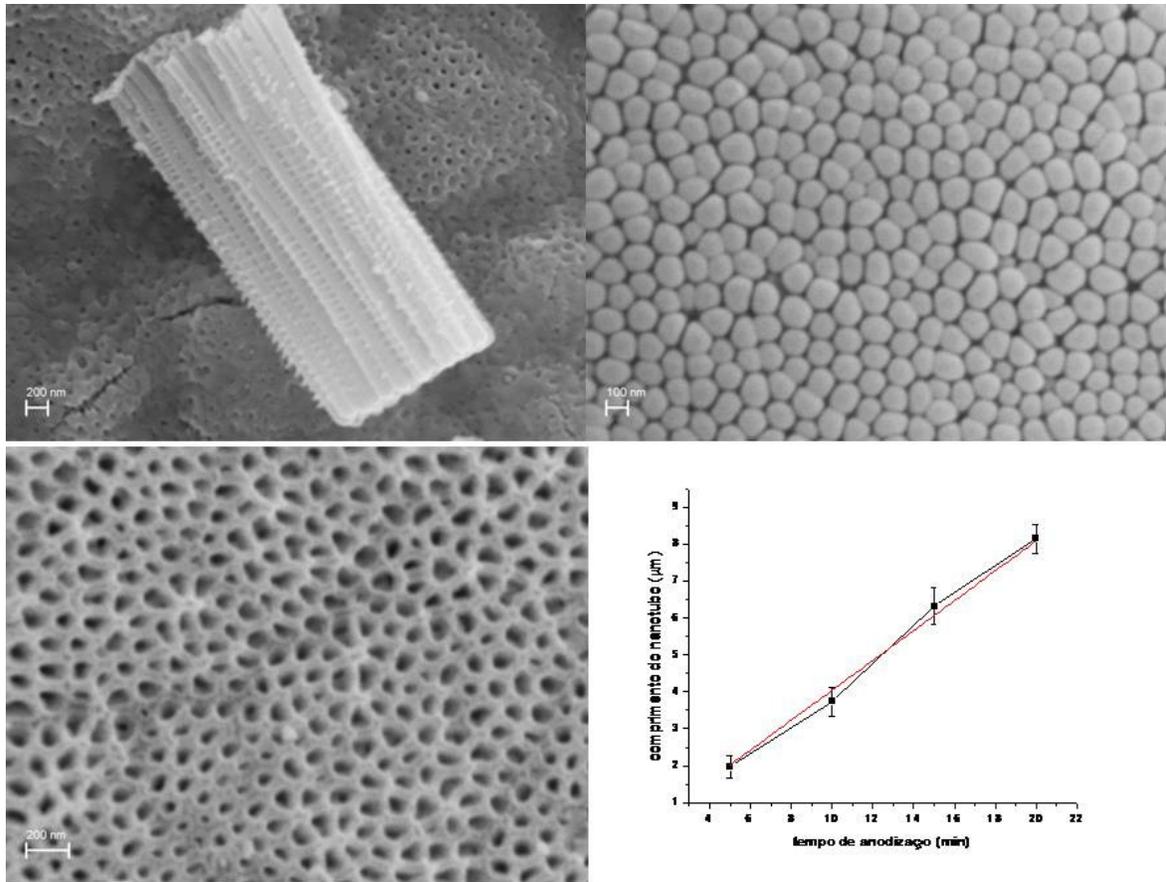
As curvas são muito similares e conforme a tabela abaixo se pode verificar que os pontos de inversão possuem valores próximos indicando que as estruturas dos nanotubos possuem poucas diferenças entre si.

**Tabela I: valores das correntes**

<b>Amostra (minutos)</b>	<b>Pico de corrente</b>	<b>Corrente baixa</b>	<b>Valor de equilíbrio</b>
5	103	20	41
10	104	11	46
15	104	17	56
20	103	16	58

Em todos os processos anteriores confirmaram-se as formações de nanoestruturas tubulares por microscopia eletrônica de varredura, porém com dimensões diferentes devido ao tempo anodizado, segundo a literatura<sup>[12],[60]</sup> com o aumento do tempo de anodização espera-se um aumento do comprimento do nanotubo, porém não foi detectado diferença significativa entre o diâmetro e a espessura de parede.

A partir das análises de microscopia eletrônica de varredura foi possível identificar a formação de nanotubos de óxido de tântalo para os diferentes tempos de anodização (fig 17). Todos nanotubos de óxido de tântalo anodizados com diferentes tempos apresentaram morfologia similar, extremamente ordenados e com uma extremidade aberta e a outra fechada.



**Figura 17: A) comprimento do nanotubo; B) extremidade fechada do nanotubo; C) extremidade aberta do nanotubo; D) taxa de crescimento do nanotubo.**

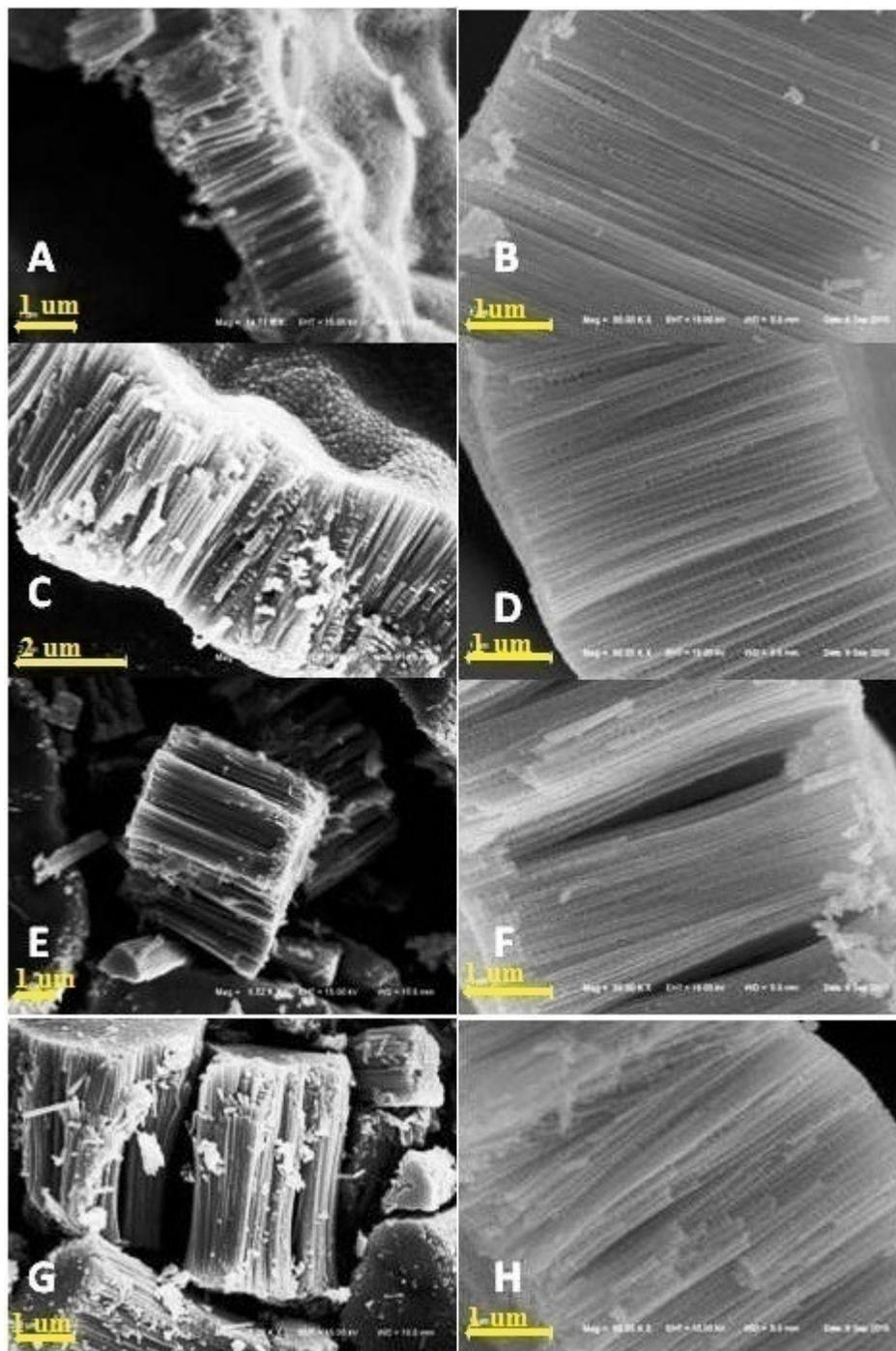
Na figura 17 é possível identificar os diferentes comprimentos de nanotubos, sendo a taxa de formação de aproximadamente  $0,40\mu\text{m}/\text{min}$  de nanotubo. Entretanto, é importante salientar que não ocorreram alterações significativas na espessura de parede e no diâmetro interno apresentando valores médios de  $30\text{nm}$  e  $80\text{nm}$  respectivamente.

## 10.2 efeito do tempo de tratamento térmico pós síntese das amostras de óxido de tântalo

Todas as amostras de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sintetizadas conforme descrito no capítulo anterior, foram tratadas termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por um período de 1, 2 e 3 horas sob atmosfera ambiente.

A figura 18 apresenta a caracterização morfológica das amostras após o tratamento térmico realizados, a partir das imagens de MEV. Devido a possíveis fraturas dos nanotubos com o tratamento térmico são apresentadas as estruturas com o

tratamento térmico de 800°C/1h e 800°C/3h. Espera-se que o efeito do tratamento térmico para os nanotubos de 800°C/2h sofra um efeito intermediário entre os dois.

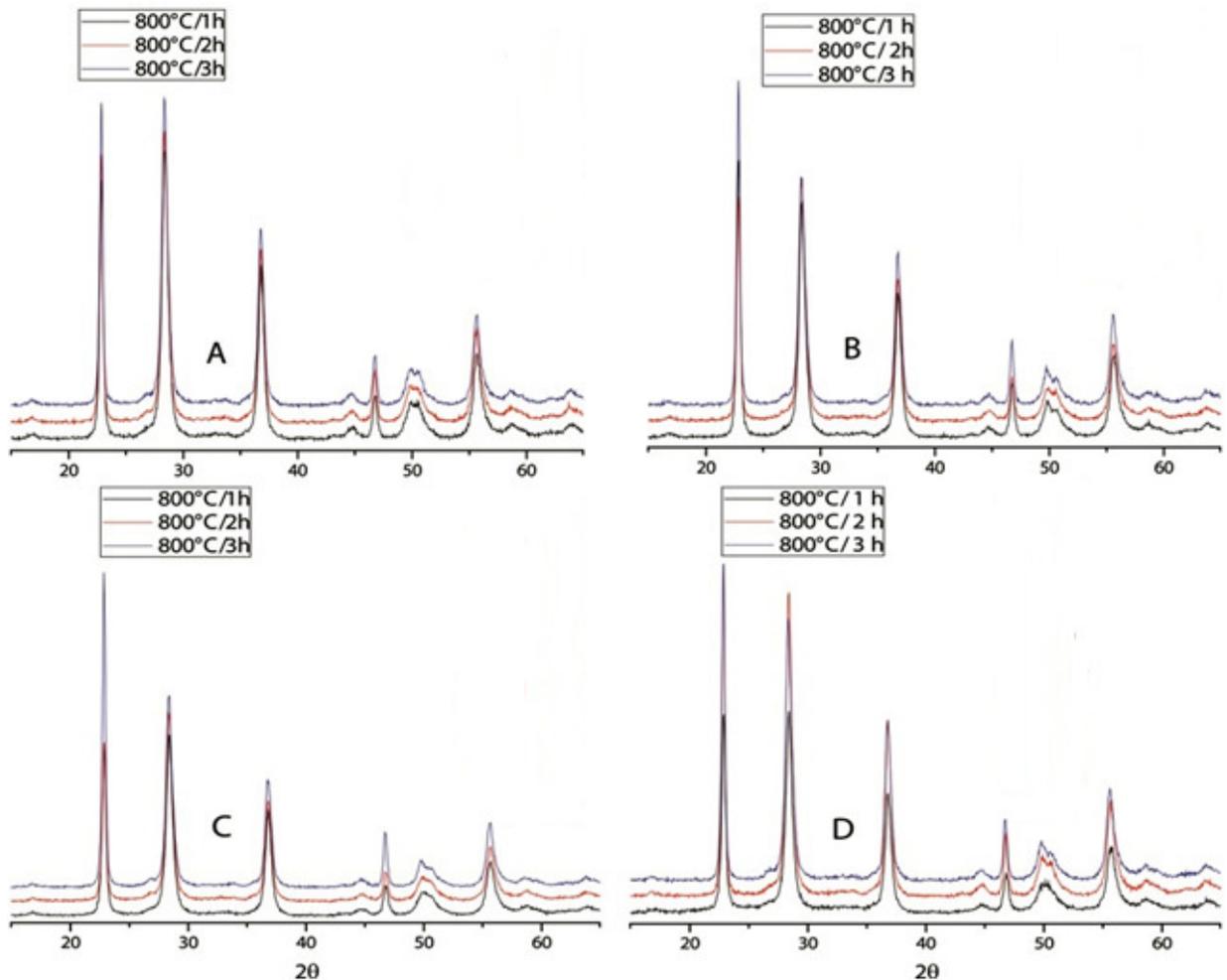


**Figura 18:** amostras anodizadas por A) 5 min; C) 10 min; E) 15 min e G) 20 min que passaram pelo tratamento térmico de 800°C/1 h e B) 5 min; D) 10 min; F) 15 min e H) 20 min 800°C/3 h

Na figura 18 é possível observar para todas as amostras que não houve nenhuma alteração significativa de morfologia dos NTs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> após os diferentes tratamentos térmicos. Outros fatores onde também não foram verificados nenhuma variação foram o

diâmetro interno e a espessura da parede. É importante salientar que essas análises foram realizadas somente a partir imagens de MEV.

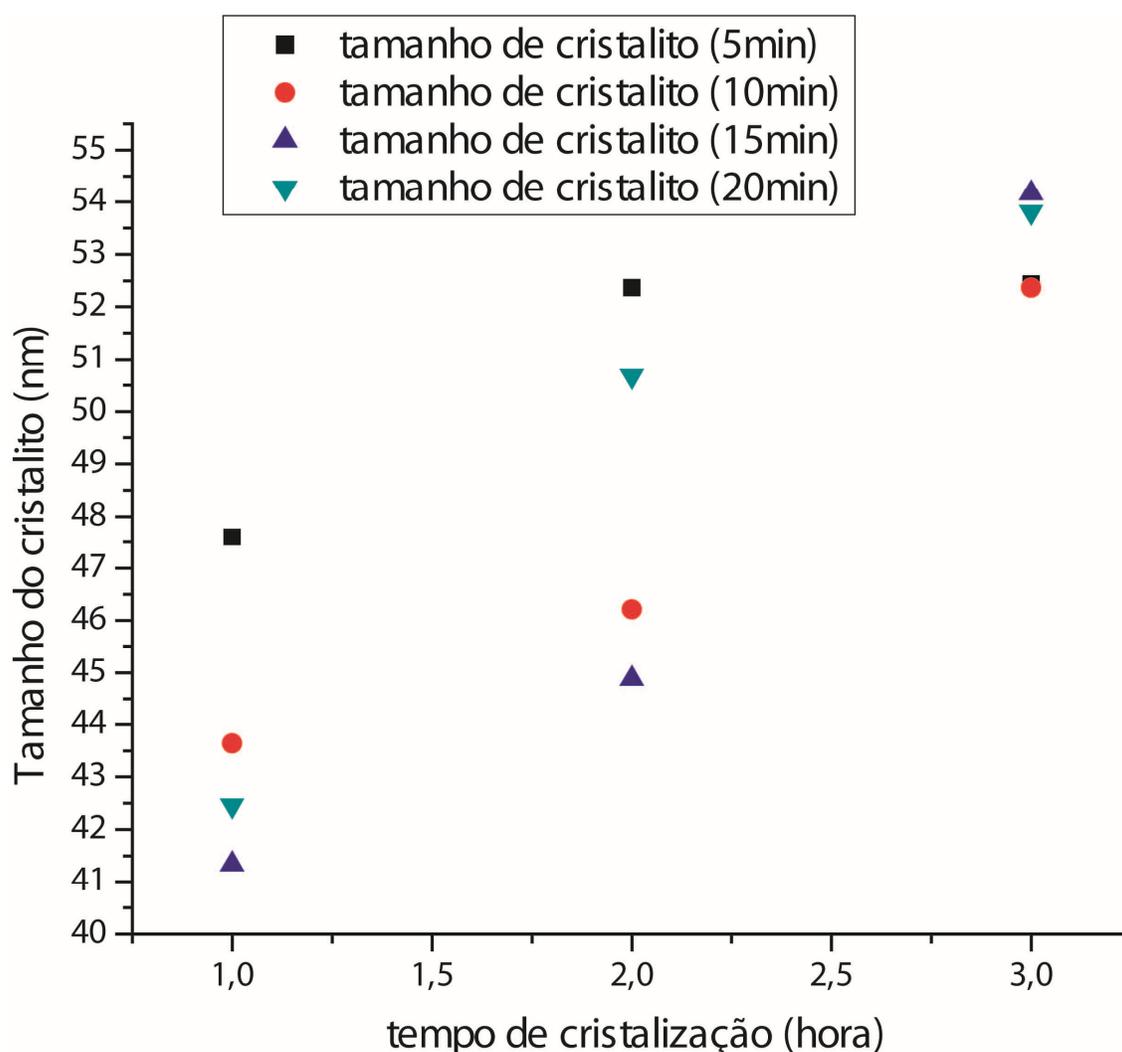
A influência dos diferentes tratamentos térmicos na estrutura cristalina das amostras foram avaliadas através de medidas de difração de raio-x (figura 19)



**Figura 19: DRX das amostras anodizadas por A) 5min, B) 10min, C) 15min, D) 20 min.**

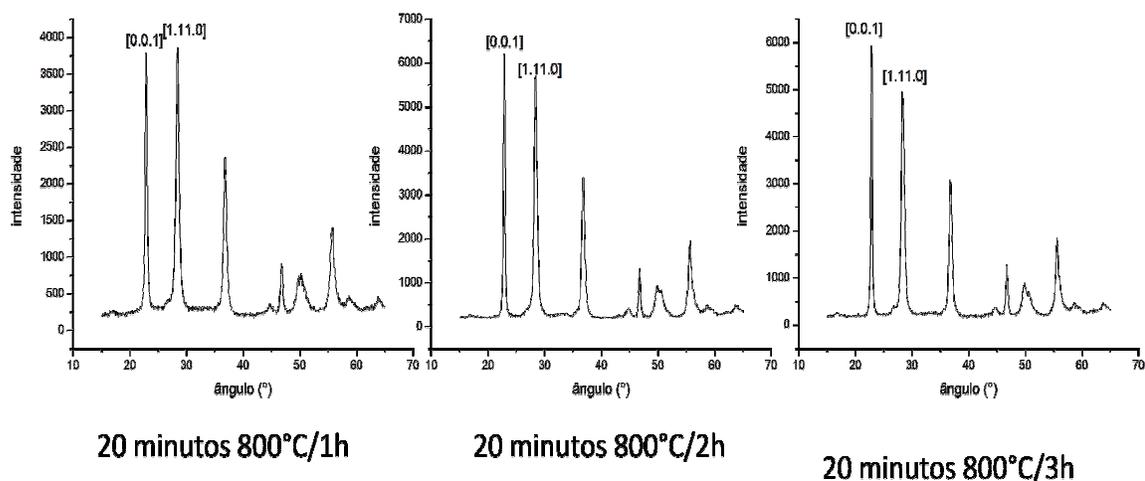
Na figura 19 é possível evidenciar, para todas as amostras, a presença de picos de difração característicos do  $Ta_2O_5$  referente a fase ortorrômbica, identificada pela ficha cristalográfica JSCP 25-0922. É possível destacar 2 picos de maior intensidade, os picos referentes a  $2\theta = 22^\circ$  e  $2\theta=28^\circ$ . O pico localizado na região posição  $2\theta = 22^\circ$  é referente ao plano  $[1,0,0]$ , já o pico na posição  $2\theta = 28^\circ$  é composto de dois planos, devido ao grau de amorfismo não é possível identificar os dois picos, referentes aos planos  $[1,11,0]$  e  $[2,0,0]$ . Como não foi possível visualizar os dois picos individualmente nas posições  $2\theta=28$  e  $2\theta=28,8$ , embora reconhece-se a presença de dois

picos, neste trabalho esse pico foi tratado como único. Com o aumento do tratamento térmico foi observado que o tamanho de cristalito na direção  $[1,0,0]$  aumentou, conforme demonstra a figura 20:



**Figura 20: Tamanho de cristalito das amostras anodizadas por diferentes tempos em função do tempo de cristalização.**

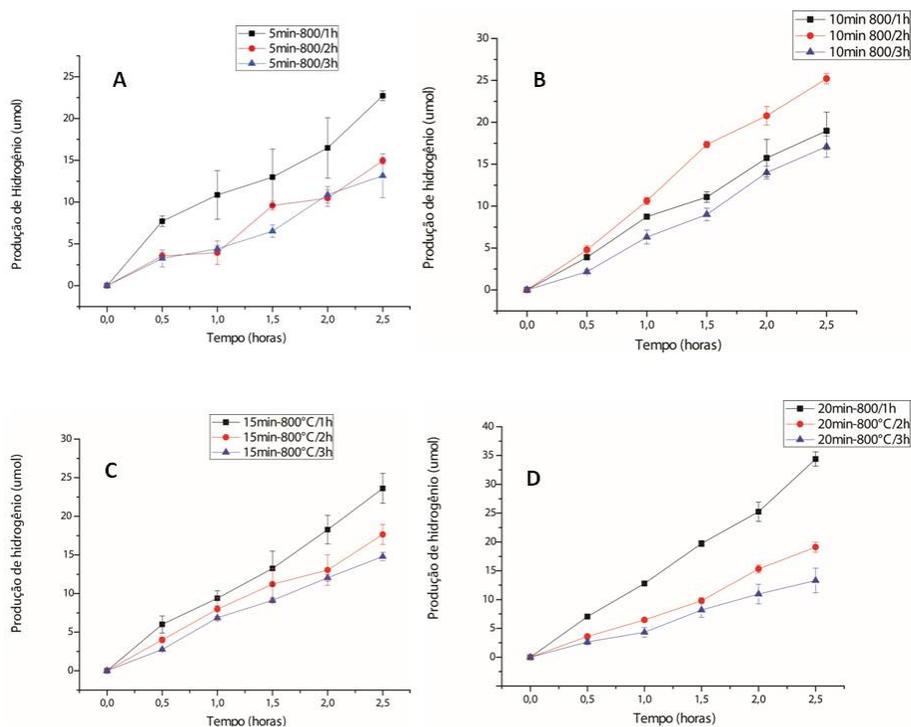
Conforme observado o tamanho de cristalito aumenta com o tempo de tratamento térmico, esse comportamento também é esperado para o cristalito na direção  $[1,11,0]$ . O tamanho de cristalito foi aproximado utilizando a equação de Debye-Scherrer. É possível destacar a inversão de intensidade dos picos dos nanotubos, situados na posição de  $22^\circ$  e  $28^\circ$ , conforme ilustrado na figura do nanotubo anodizado por 20 minutos.



**Figura 21: Inversão dos picos referentes aos planos cristalinos [1,0,0] e [1,11,0]**

Essa inversão de pico pode indicar uma maior presença de um dado plano cristalino do que outro, porém são necessárias medidas complementares, uma vez que pode ocorrer que essa inversão de pico ocorra devido a disposição aleatória do pó no momento da medida.

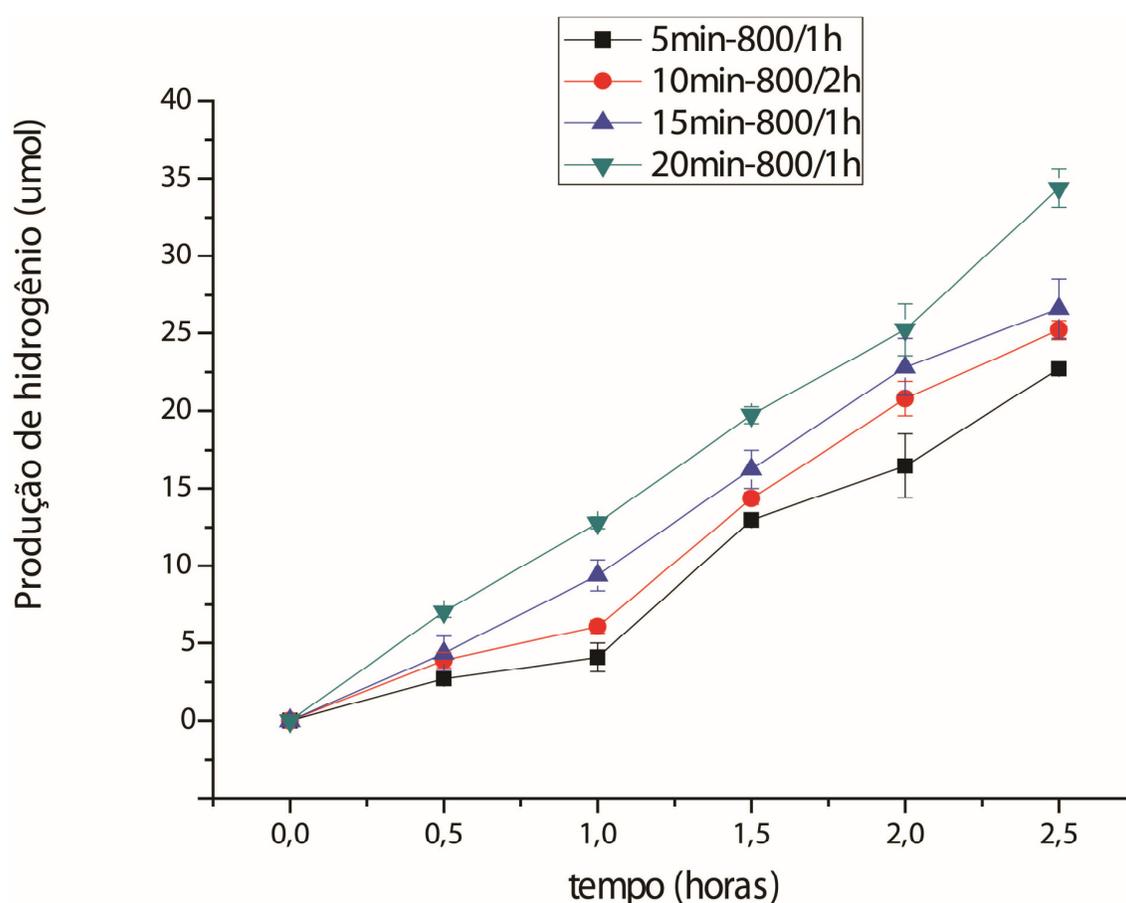
A geração de hidrogênio das amostras sintetizada no estudo pré nitretação está demonstrada na figura 22:



**Figura 22: Produção de hidrogênio para as amostras sintetizadas nos diferentes tempos de anodização e cristalização, A) 5 min, B) 10 min, C) 15 min e D) 20 min.**

Conforme os gráficos apresentados na figura 22 são possíveis identificar que as amostras que nitidamente produziram mais hidrogênio foram as amostra com 5 minutos de anodização cristalizado pelo tempo de 1 hora, o mesmo tempo de cristalização para a amostra de 15 minutos e 20 minutos. Porém para a amostra anodizada por 10 minutos a melhor condição de produção de H<sub>2</sub> foi alcançada com o tempo de cristalização de 2 horas.

A figura a seguir compara a produção de hidrogênio em relação as amostras que mais produziram hidrogênio. Assim pode-se encontrar o tempo de anodização e o tempo de cristalização da amostra que mais produz hidrogênio.



**Figura 23: Produção de hidrogênio das amostras mais efetivas.**

Podemos observar na figura 23 que os nanotubos que mais produz hidrogênio foi anodizado por 20 minutos cristalizados a 800°C por 1 hora. Este nanotubo foi sintetizado com um incremento da taxa de tensão de 10V/s, tensão final de 50V e temperatura do eletrólito de 40 °C. Uma das possíveis propostas para explicar a melhor produção de hidrogênio para a amostra de 20 minutos cristalizada por 800°C por 1 hora seria uma maior área superficial. Para verificar isso foi feito medidas de BET nas

amostras que mais produziram hidrogênio no seu tempo de anodização. A tabela a seguir demonstra os valores obtidos.

**Tabela II: área superficial das amostras mais efetivas.**

Tempo de anodização e cristalização	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
5 min-1h	25,66
10min-2h	23,92
15min-1h	24,39
20min-1h	23,62

Conforme observado na tabela acima, não se pode afirmar que a maior produção de hidrogênio seja devido ao aumento da área superficial. Como os valores são similares podemos sugerir que os nanotubos apresentam em geral a mesma área superficial. Outro fator que pode ser sugerido para explicar essa possível diferença de produção de hidrogênio seria por espalhamento e absorção de luz, uma vez que embora os nanotubos anodizados pelo tempo de 5 minutos apresentar uma área superficial maior que os demais, ao se pesar os mesmos 8 mg para a produção de hidrogênio há mais nanotubos na reação do que comparado com os nanotubos anodizados por 20 minutos.

### 10.3 Síntese do nitreto de tântalo

Para a síntese do nitreto de tântalo foi utilizado a amostra anodizada pelo tempo de 20min, para o processo a amostra foi introduzida seca e amorfa ao sistema de fluxo de amônia.

A tabela gerada pela técnica de planejamento fatorial de experimentos e os resultados de produção de hidrogênio estão descritos a seguir, assim como os valores são sugeridos pela técnica através dos limites escolhidos para a experimentação.

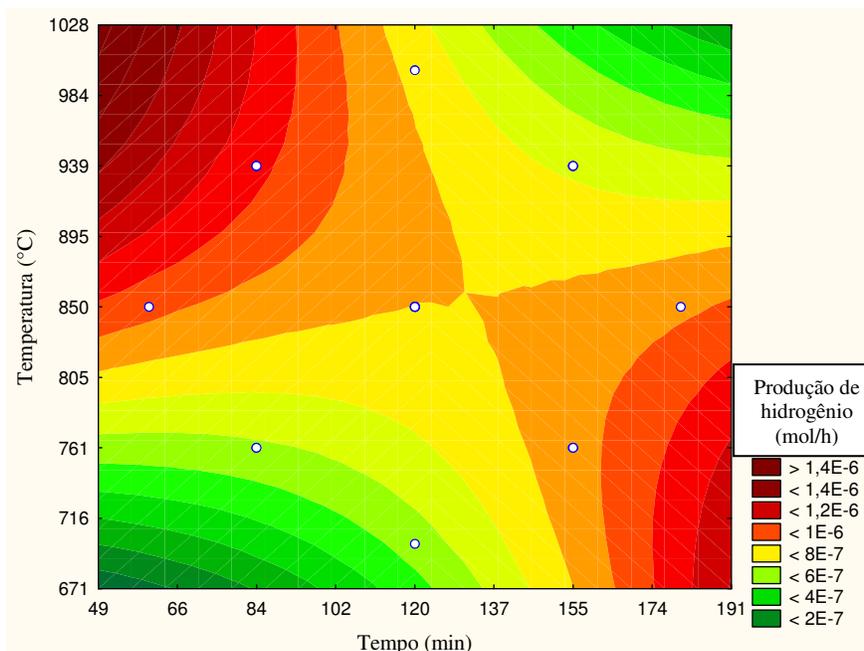
**Tabela III: Matriz de ensaios com a descrição dos 18 experimentos realizados e seus respectivos resultados de produção de hidrogênio (mol/h) encontrados.**

<i>Ensaio</i>	<i>Tempo nitretação (min)</i>	<i>Temperatura nitretação (°C)</i>	<i>Taxa de aumento de temperatura (°C/min)</i>	<i>Produção de hidrogênio (mol/h)</i>
1	85	765	5	9,83E-07
2	145	765	5	1,28E-06
3	85	940	5	1,51E-06
4	145	940	5	8,71E-07
5	85	765	15	4,41E-07
6	145	765	15	5,71E-07
7	85	940	15	1,06E-06
8	145	940	15	8,80E-07
9	60	850	10	7,17E-07
10	180	850	10	8,07E-07
11	120	700	10	5,53E-07
12	120	1000	10	4,73E-07
13	120	850	1	4,34E-07
14	120	850	20	1,22E-06
15	120	850	10	8,64E-07
16	120	850	10	9,54E-07
17	120	850	10	7,95E-07
18	120	850	10	5,12E-07

Todos os 18 experimentos de nitretação foram realizados a partir de nanotubos de óxido de tântalo produzidos pelo processo de anodização em 50 V por 20 minutos, na temperatura de 40°C. O fluxo constante de 50 mL de amônia por minuto foi acompanhado por bolhometro

A resposta do planejamento fatorial encontrado (superfície de resposta) em relação à combinação das 3 variáveis: temperatura de nitretação/tempo de nitretação, temperatura de nitretação/taxa de aumento da temperatura de nitretação e tempo de

nitretação/taxa de aumento da temperatura de nitretação estão representadas pelos 3 diagramas de contorno. Dessa maneira foi possível definir as regiões de interesse. Os diagramas de contorno estão representados nas Figuras 24, 25 e 26 a seguir:

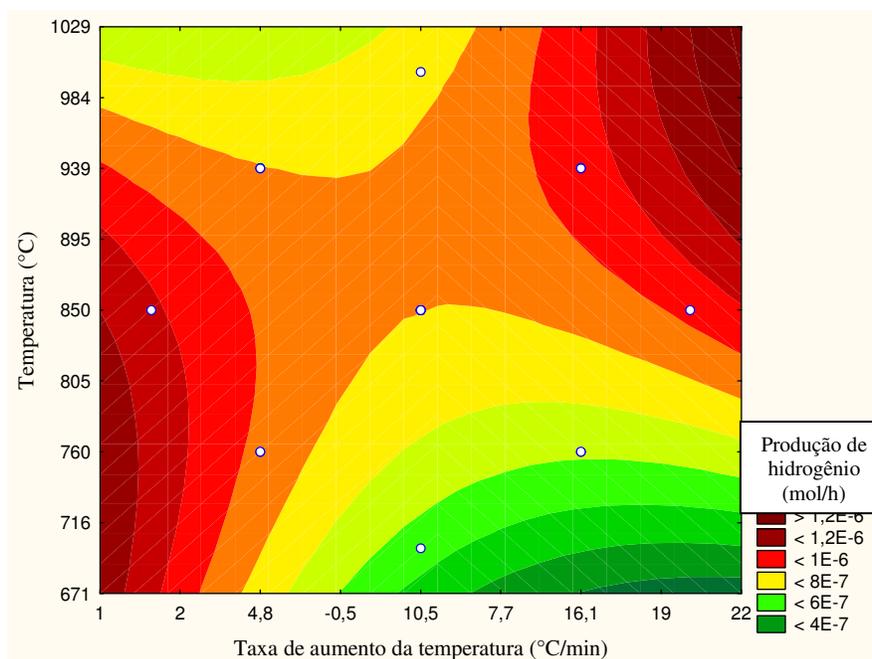


**Figura 24: Representação do diagrama de contorno (superfície de resposta) das reações de fotocatalise da água utilizando Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nitretado. Variáveis de nitretação: tempo e temperatura e legenda de cores referente à produção de hidrogênio.**

Nesta situação foram identificadas duas zonas de maximização, a temperatura deve estar entre 900°C e superior a 1020°C para um tempo baixo de 50 e 60 minutos ou a temperatura deve ser baixa, 670°C e 750°C para um tempo alto como 175 minutos ou superior a 190 minutos, as zonas de maximização aparecem no gráfico realçado em vermelhos (zonas que demonstram os melhores resultados de produção de hidrogênio), já as regiões na cor verde apresentam resultados com baixa produção de hidrogênio. De acordo com a literatura os melhores resultados encontrados no que se refere ao tempo e temperatura de nitretação (pelo método de fluxo de amônia) foi de 1 hora e temperaturas de aproximadamente 900°C<sup>[44]</sup>. Esse intervalo de valores foi escolhido com o objetivo de manter a nanoestrutura intacta, pois foi avaliado que temperaturas próximas dos 1000°C por um tempo de 2 horas fraturam os nanotubos.

Na Figura 25 (Taxa de aumento de temperatura de nitretação e Temperatura de nitretação) é possível verificar a representação gráfica do diagrama de contorno (superfície de resposta) das reações de fotocatalise da água utilizando Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nitretado.

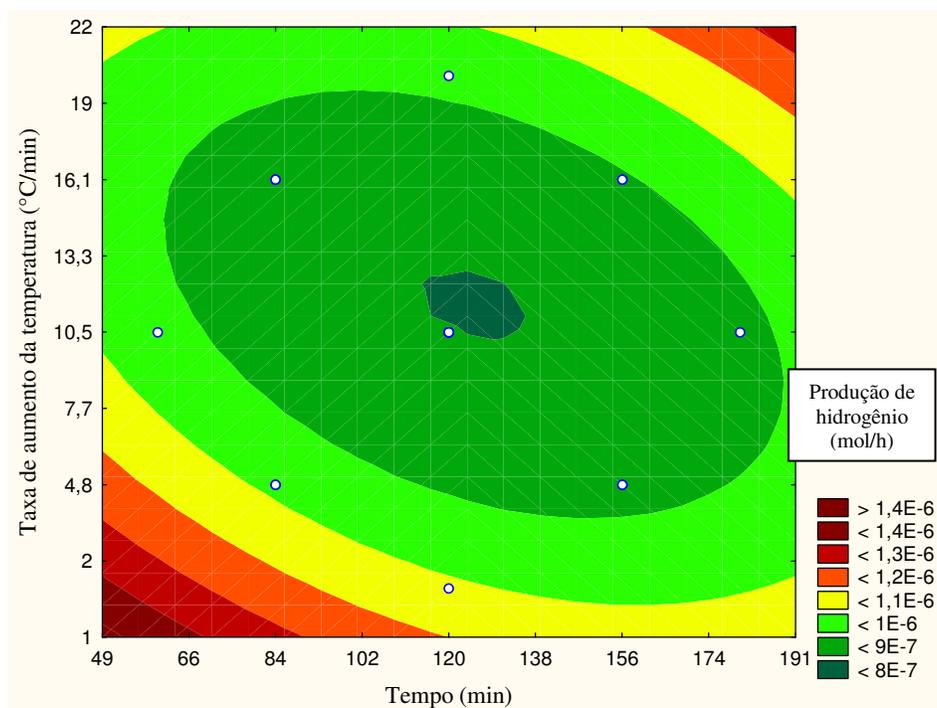
As variáveis de nitretação avaliadas foram a taxa de aumento de temperatura e a Temperatura de nitretação. A legenda da Figura 25 é representada por cores referente à produção de hidrogênio.



**Figura 25: Representação do diagrama de contorno (superfície de resposta) das reações de fotocatalise da água utilizando Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nitretado. Variáveis de nitretação: taxa de aumento da temperatura e temperatura de nitretação.**

Assim como no gráfico anterior observam-se duas possibilidades de uma amostra ótima. A primeira é identificada quando a temperatura encontra-se entre 671°C-850°C e com taxa de aumento da temperatura entre 1-1,5 °C/min e a segunda é identificada quando a temperatura encontra-se entre 940-1029°C e com taxa de aumento da temperatura entre 20-22 °C/min.

Na Figura 26 observa-se a representação gráfica do diagrama de contorno (superfície de resposta) das reações de fotocatalise da água utilizando Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nitretado. As variáveis de nitretação avaliadas são a taxa de aumento de temperatura e o Tempo de nitretação. A legenda da Figura 26 também é representada por cores referente à produção de hidrogênio.



**Figura 26: Representação do diagrama de contorno (superfície de resposta) das reações de fotocatalise da água utilizando Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nitretado. Variáveis de nitreção: taxa de aumento da temperatura e tempo de nitreção**

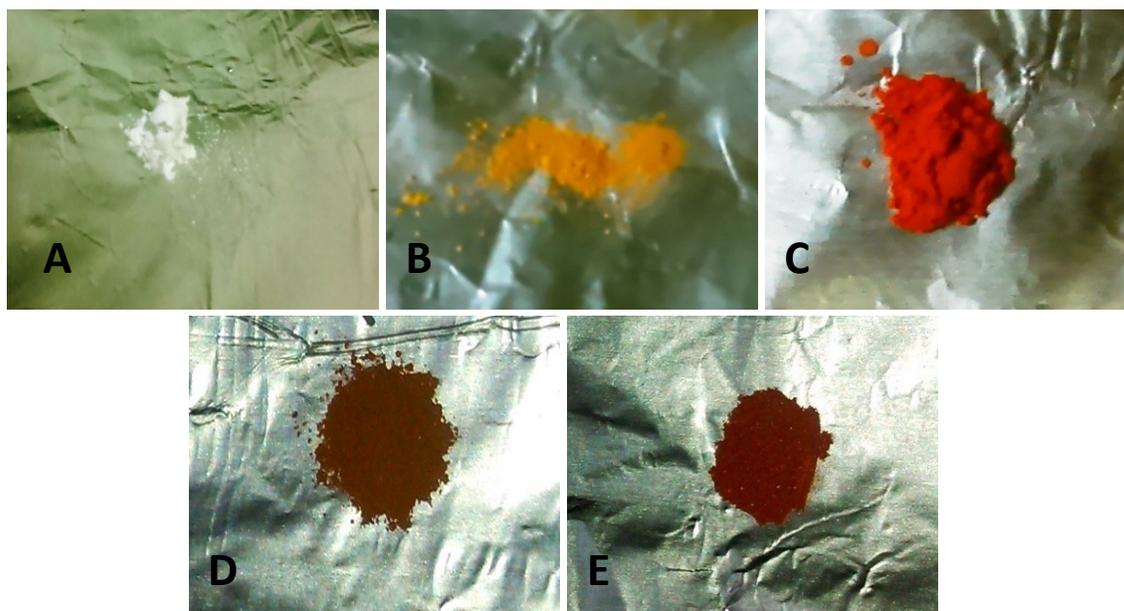
De acordo com a Figura 26, a combinação das variáveis (taxa de aumento da temperatura e tempo de nitreção) nesse intervalo não apresentou resultados identificáveis, uma vez que o método não propôs uma sugestão para melhorar a produção de hidrogênio. Assim sendo, o resultado ficou minimizado nesse intervalo.

Na literatura trabalhos utilizando nitreto de tântalo apresentam boa atividade para a formação de oxigênio na fotocatalise da água<sup>[45][60][79]</sup>, nesses trabalhos todas as nanopartículas sempre apresentavam algum metal depositado, em sua maioria platina, rutênio e ouro<sup>[41][66][80][81][82]</sup>.

Embora os nanotubos não tenham passado por nenhum tipo de deposição, a maior taxa de produção de hidrogênio obtido neste estudo apresentado foi o ensaio 3, onde foi obtido uma taxa de 1,51 µmol/h, um valor abaixo dos relatados 120µmol/h do material TaON decorado com rutênio e usando metanol como agente de sacrifício<sup>[83]</sup> e em outro trabalho a produção foi de 136µmol/h para Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> carregado com platina e com agente de sacrifício metanol<sup>[84]</sup>.

### 10.3 NITRETO DE TÂNTALO

O oxinitreto de tântalo apresentam *band gap* menor que o óxido de tântalo<sup>[85][86][87][88]</sup>, esse estreitamento no band gap é devido a substituição da banda de valência do semi-condutor devido a banda O<sub>2p</sub> do oxigênio pela banda N<sub>2p</sub> do nitrogênio que é de menor energia em comparação com o oxigênio<sup>[2],[18],[44][45][89]</sup> Pelo fato de possuir um *band gap* mais estreito é possível notar mudança de cor, como o material absorve o comprimento de onda maiores da luz, o tornando de cor avermelhado para o Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> e mais alaranjado para o TaON.



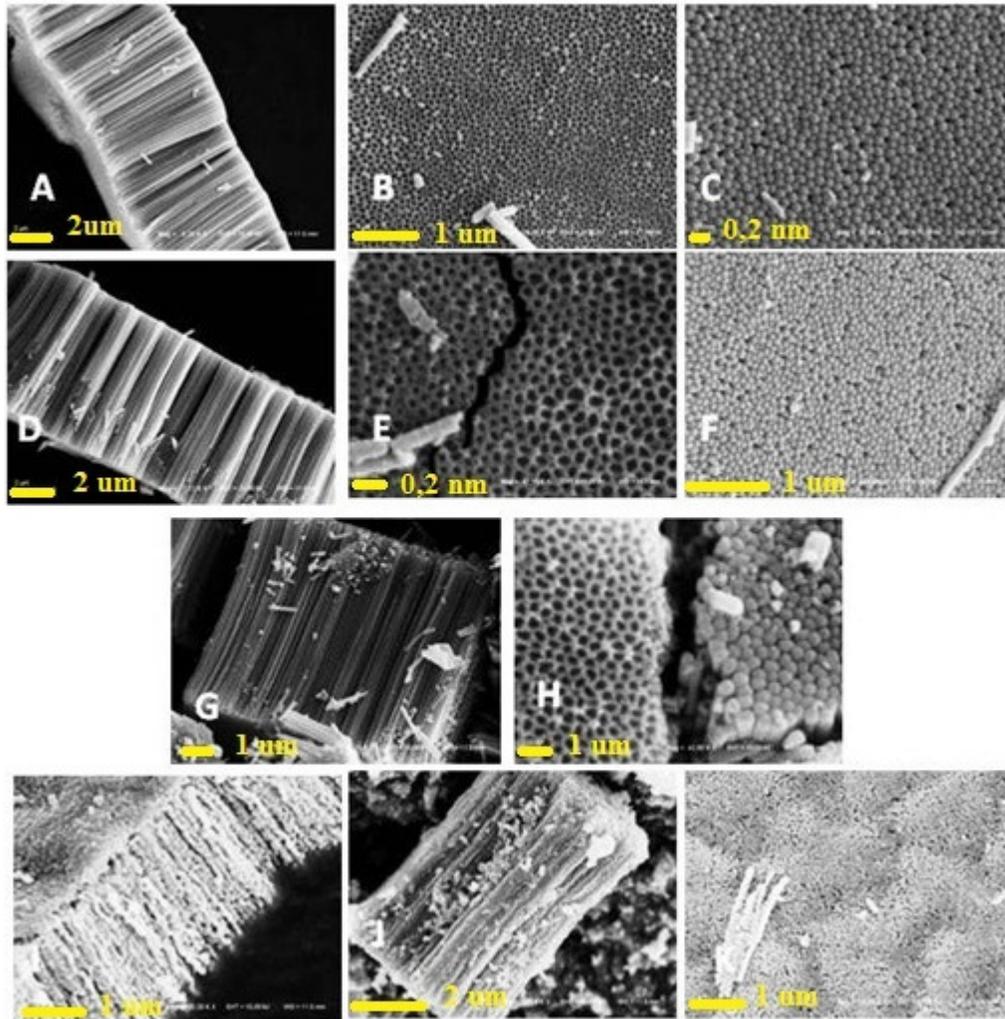
**Figura 27:** Óxido de tântalo e nitretos obtidos, A) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> B) amostra com massa de 130mg nitretada a 900°C/2h (N1) C) ensaio 1, D) ensaio 3, E) ensaio 13.

Na figura 27 são mostrados as fotografias dos ensaios estudados. Na tabela 6 a seguir são apresentadas as dimensões das nanoestruturas referentes aos ensaios 1, 3 e 13. A Tabela 5 dimensões dos nanotubos nitretados a diferentes temperaturas:

**Tabela IV: Dimensões dos nanotubos nitretados a diferentes da temperaturas**

Amostra (temperatura °C)	Comprimento (µm)	Espessura da parede(nm)
740	7,33	20,83
850	7,36	19,00
940	7,45	20,78
1000	7,30	N tem

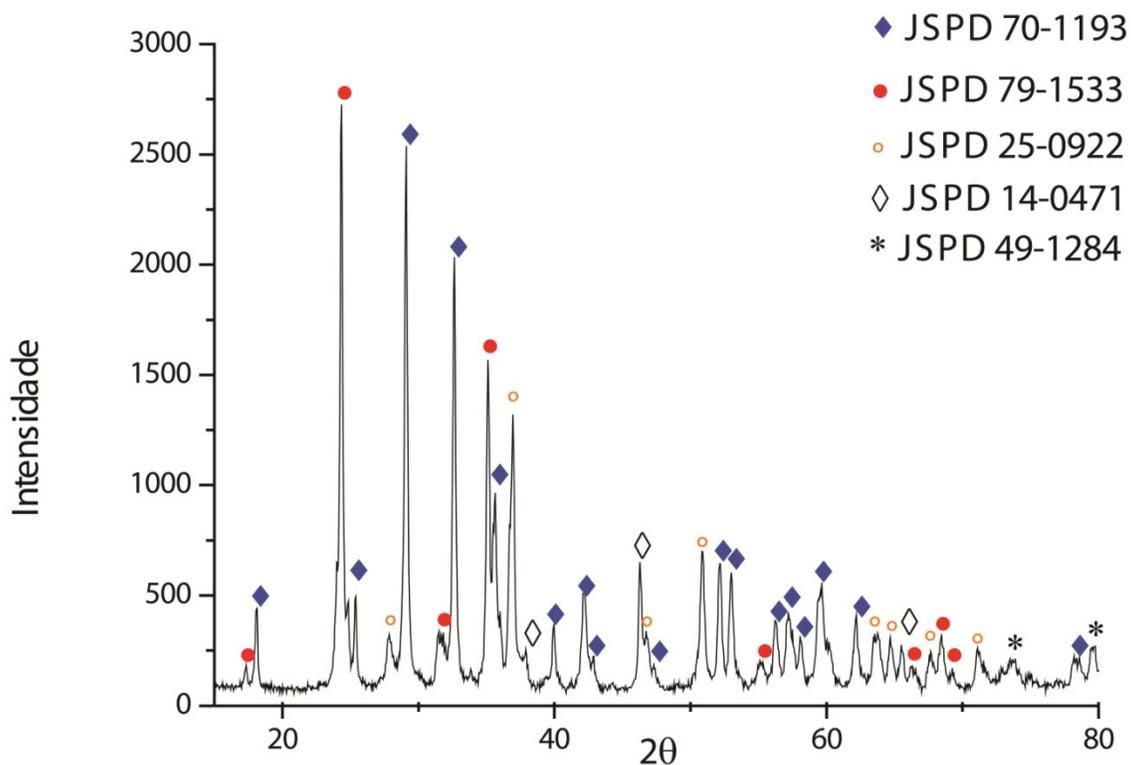
As amostras nitretadas que passaram por um tratamento térmico nas temperaturas (765°C, 850°C, 940°C e 1000°C) também foram avaliadas por MEV, as imagens obtidas são apresentadas na figura 28;



**Figura 28:** Imagens do nitreto sintetizados, A), B) e C) referente ao ensaio 1, D), E) e F) ensaio 3, G) e H) referente ao ensaio 14 , I), J) e K) referentes a amostra tratada a 1000°C.

### 10.3.1 Difração de raio-x das amostras destacadas.

Com o objetivo de se testar o sistema, foi nitretado de uma só vez uma quantidade de amostra igual a 130 mg, para essa amostra realizou-se um tratamento a temperatura 900°C por 2 horas. Assim se observou as fases que são possíveis de se obter pelo método de fluxo de amônia. O difratograma é apresentado abaixo:

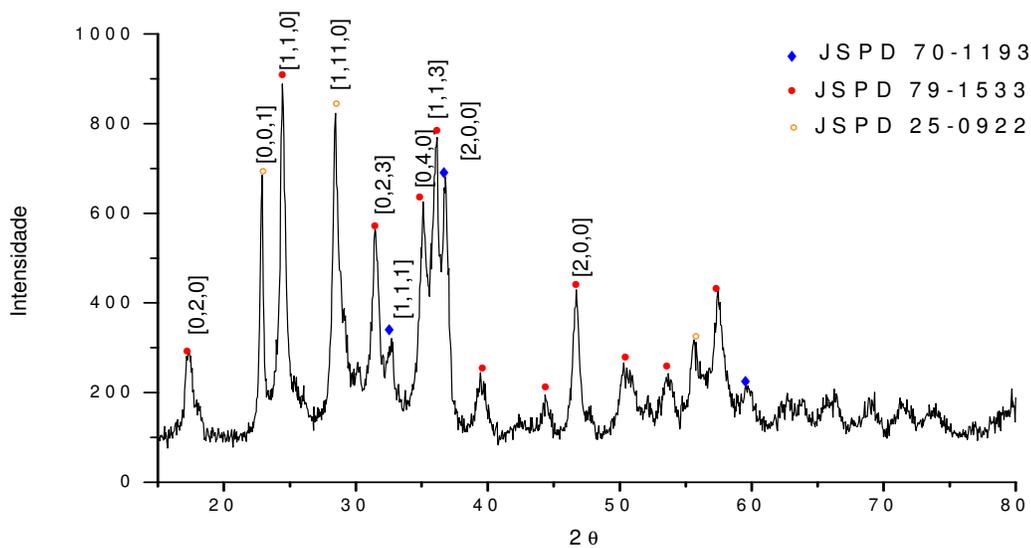


**Figura 29: Difratoograma do nitreto sintetizado a 900°C por 2 horas (N1)**

Na análise da amostra foi detectado as fases mais abundantes foram TaON(JSPD 70-1193), Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>(JSPD 79-1533) e as menos abundantes as TaN<sub>0.04</sub>(JSPD 14-0471), TaN<sub>1.13</sub>(JSPD 49-1284) e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(JSPD 25-0922).

Com o objetivo de evitar a formação dos compostos TaN<sub>0.04</sub>(JSPD 14-0471) e TaN<sub>1.13</sub>(JSPD 49-1284) optou-se por reduzir a quantidade de amostra levado ao sistema de nitretação, a quantidade de amostra levada foi de 20mg de todas as amostra por vez.

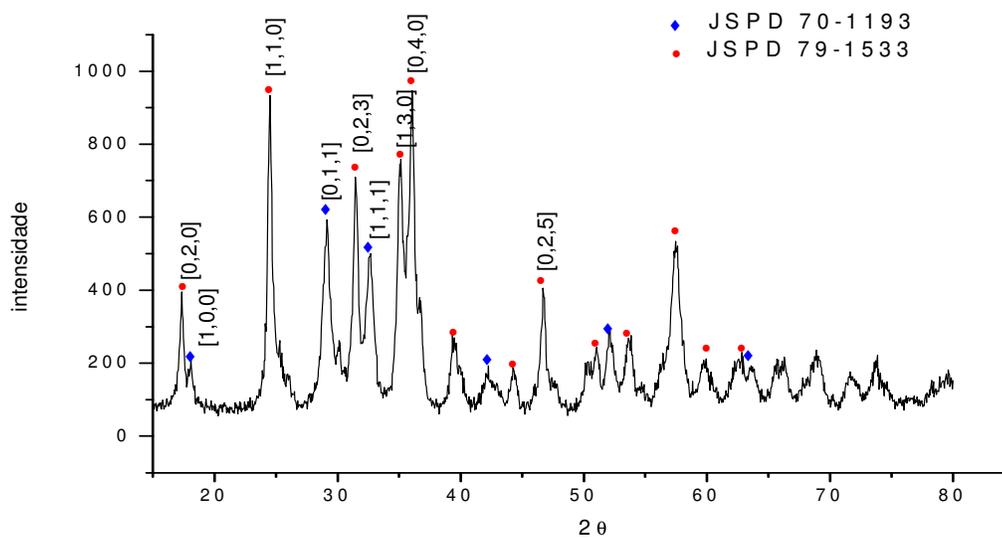
A amostra que menos produziu hidrogênio (ensaio 1) foi o nitreto sintetizado a 765°C, a temperatura mais baixa de nitretação prevista pelo planejamento fatorial. O difratograma é apresentado na figura 30, como pode-se ver não há grandes diferenças entre o primeiro nitreto, mostrando que o material apresenta uma composição similar de todos os compostos apresentados anteriormente. Apresenta também o material precursor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que é o composto limitante da reação.



**Figura 30: difratograma do nitreto sintetizado a 765°C por 1,25 horas, ensaio 1**

Não foi detectada a presença das fases  $\text{TaN}_{0,04}$ (JSPD 14-0471) e  $\text{TaN}_{1,13}$ (JSPD 49-1284) no difratograma da figura 30. As fases identificadas no difratograma acima foram (JSPD 25-0922)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , (JSPD 71-0178)  $\text{TaON}$  e (JSPD 89-5200)  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ . Demonstrando que o óxido não foi totalmente convertido em nitreto ou oxi-nitreto. Podemos evidenciar o grande pico em  $2\theta = 22^\circ$  pertencente ao composto  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e ao pico localizado a  $2\theta = 25^\circ$ , que pertence ao composto  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  que embora este pico apresente uma intensidade maior que o referente ao  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , podemos afirmar que o ensaio 1 apresenta grandes proporções de óxido.

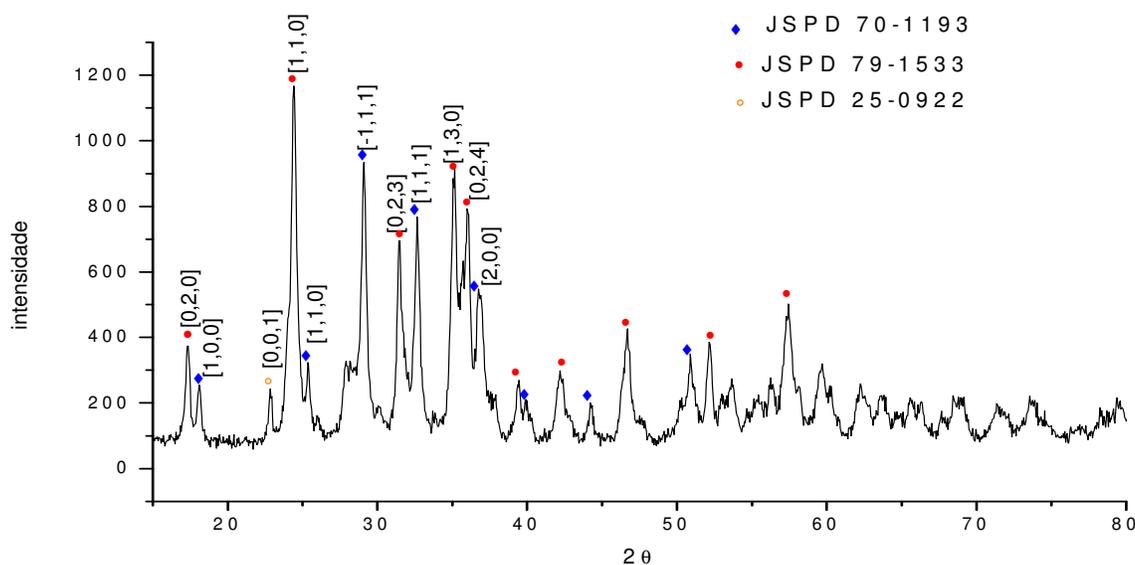
O ensaio 13 apresentou um valor intermediário da produção de hidrogênio e foi confeccionado com as características de temperatura de 850°C, pelo tempo de 120 minutos e com o aumento da temperatura de 1°C/min. O difratograma já apresenta diferenças quando comparados com o ensaio 1:



**Figura 31: difratograma do nitreto sintetizado a 850°C por 2 horas, ensaio 13**

Assim como as demais amostras todas apresentaram os mesmos compostos em quantidades diferentes (JSPD 79-1533)  $Ta_3N_5$  e (JSPD 70-1193) TaON. Foi observado que a intensidade do pico referente ao nitreto de tântalo é similar quando comparado ao do oxinitreto sugerindo uma maior formação de nitreto nessa temperatura, ainda assim o oxigênio não foi totalmente consumido, ele ainda reside no material em formato de oxinitreto de tântalo TaON.

Por último o ensaio 3 que mais produziu hidrogênio, sintetizada com as características de 940°C, pelo tempo de 85 minutos com uma taxa de aumento de temperatura de 5°C/min, apresenta o difratograma a seguir:



**Figura 32: difratograma do nitreto sintetizado a 940°C por 1,25 horas, ensaio 3.**

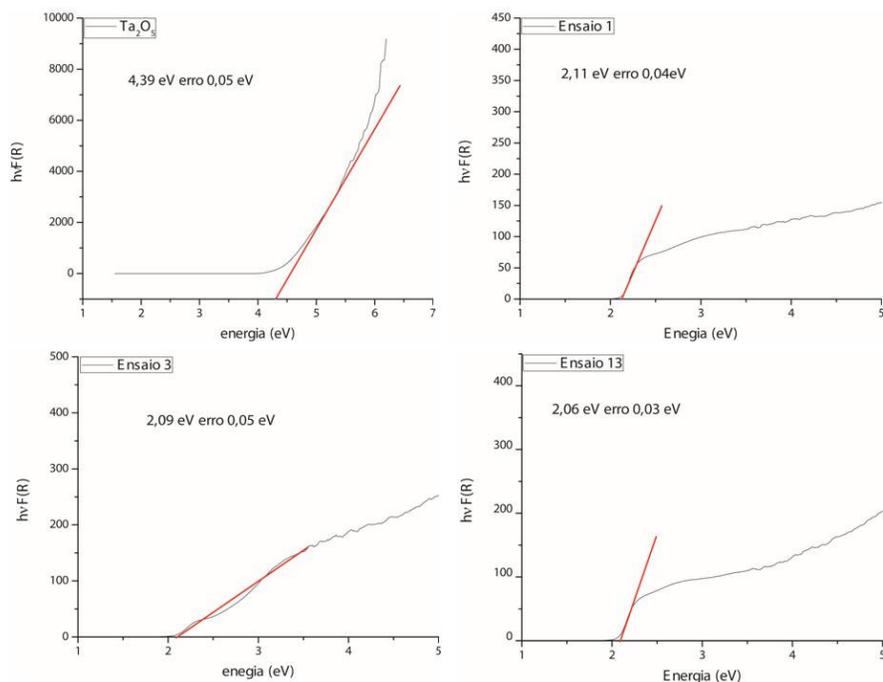
O ensaio 3 apresenta ainda a junção dos três compostos,  $Ta_3N_5$ , TaON e  $Ta_2O_5$  no difratograma acima é possível ver a inversão do pico referente ao óxido de tântalo e o  $Ta_3N_5$  conforme é observado na figura 30 referente ao ensaio 1. Neste difratograma o pico do  $Ta_3N_5$  surge com maior intensidade que o pico de maior intensidade do TaON, ainda assim o pico referente ao TaON surge também com grande intensidade, logo podemos admitir que existe o  $Ta_2O_5$  é o composto em menor quantidade no ensaio. A estrutura cristalina identificada para os dois materiais são dados pelas fichas ( $Ta_3N_5$  JSPD 79-1533 e TaON JSPD 70 1193). A fase do  $Ta_3N_5$  está de acordo com os nanotubos de  $Ta_3N_5$  relatados na literatura<sup>[64]</sup>.

Os difratogramas anteriores (fig 29-32) mostram que ocorre um aumento na intensidade do pico referente a orientação cristalográfica [1,1,0] to  $Ta_3N_5$ , indicando qualitativamente um aumento da presença do composto  $Ta_3N_5$ . O mesmo pode ser verificado com os picos referentes ao composto TaON, ocorreu uma maior conversão do óxido em nitreto e oxinitretos de tântalo. Para temperaturas de síntese mais elevadas, ou com menor quantidade levada ao forno espera-se que  $Ta_2O_5$  seja totalmente consumido, embora também foi observado a dependência com o tempo de nitretação, uma vez que mesmo a temperaturas mais elevadas o  $Ta_2O_5$  não foi totalmente consumido o que pode ser feita entre o ensaio 13 e o ensaio 3, portanto mesmo em uma temperatura menor o composto se tornou livre de óxido devido ao tempo de reação, que mesmo a temperatura mais baixa o tempo de nitretação foi significativamente maior. Os

dados sugerem que de forma qualitativa ocorre uma maior formação de  $Ta_3N_5$  do que TaON em temperaturas mais elevadas. Assim as amostras nitretadas por temperaturas mais elevadas deveriam apresentar um percentual maior de  $Ta_3N_5$  do que TaON. A preocupação da estabilidade da estrutura permanece, porque em temperaturas mais elevadas (próximas a  $1000^\circ C$  vide figura 28) os nanotubos fraturam. A síntese do TaON pode ser regulada pelo fluxo de amônia quando comparado a síntese do  $Ta_3N_5$ <sup>[31][90]</sup>, entretanto, no processo de nitretação o pó permanece estático durante o processo, este efeito de aumento do TaON pode ser explicado pelo fato do pó permanecer estático comportando-se como um filme ou devido a entalpia de formação do composto. Como discutido, o  $Ta_3N_5$  possui o band gap mais estreito em comparação ao TaON e o  $Ta_2O_5$ , como não se obteve nenhum material na fase “pura”, foi feito o UV-vis para acompanhar a evolução do band gap das amostras.

### 10.3.2 Espectroscopia UV-visível.

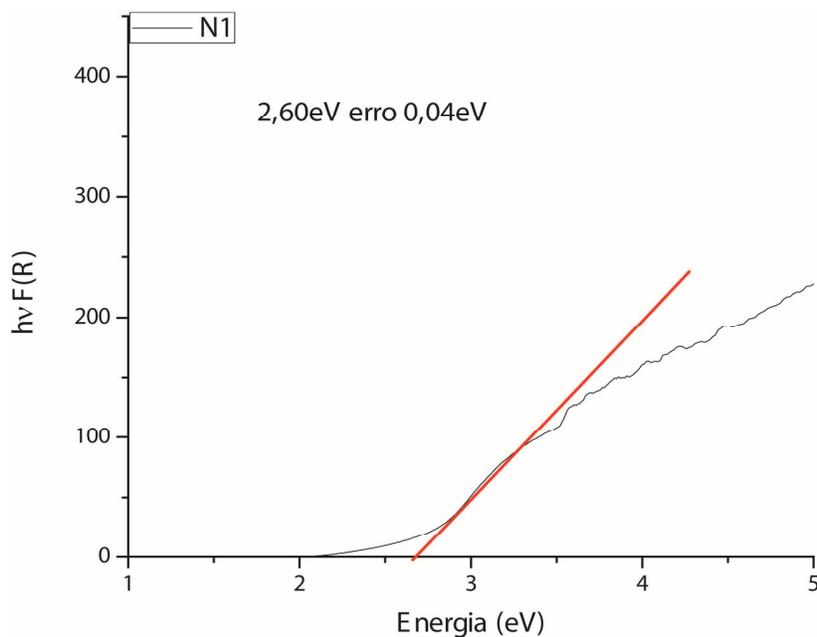
A figura 33 demonstra os band gaps das amostras medido por uv-vis usando a função de Kubelka-Munk com a correção de TAUC que leva em conta a o band gap direto ou indireto do semiconductor.



**Figura 33: medida de band gap, kubelka-munk band gap para amostras A)  $Ta_2O_5$ , B) Ensaio 1, C) Ensaio 3 e D) Ensaio 13**

Conforme ilustrado na figura 35 o band gap do óxido de tântalo é superior aos oxi-nitretos de tântalo, e a medida realizada concorda com a literatura. O  $Ta_2O_5$  está relativamente próximo aos relatados experimentalmente, como não foi obtido nenhum material puro, esperava-se obter um gap intermediário entre 2,1 eV e 2,4 eV, os valores estão de acordo com os relatados levando em conta os erros das respectivas medidas.

A figura 34 ilustra o band gap da amostra nitretada com 130 mg de massa no cadinho a 900°C pelo tempo de 2 horas:



**Figura 34: Medida de band gap, kubelka-munk band gap para amostras N1**

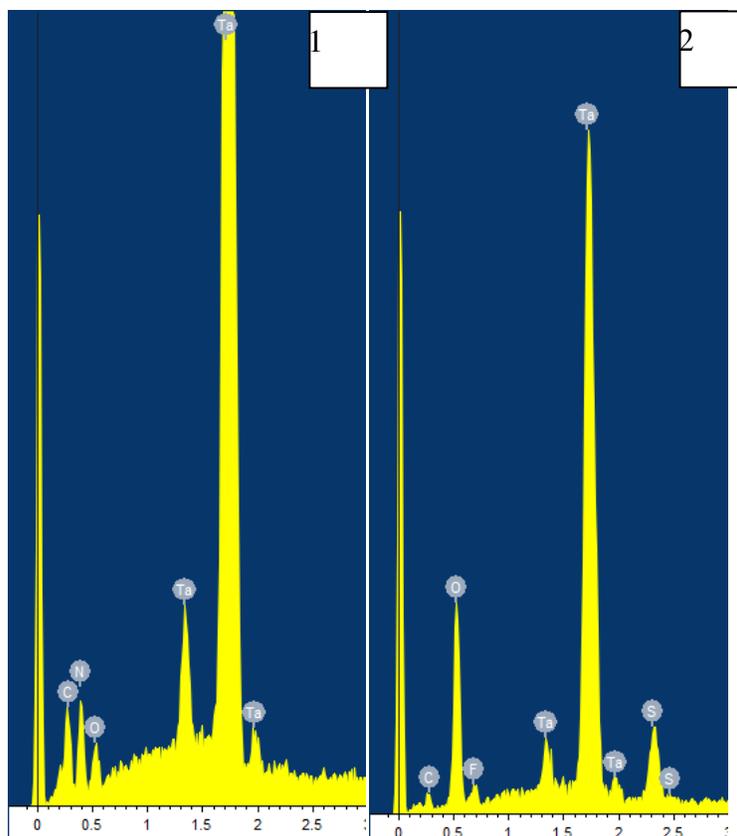
Conforme podemos ver, não há grandes diferenças entre os *band gaps* dos nitretos. Embora tenham sido todos nitretados é possível notar que em temperaturas mais altas ocorre a redução dos *band gap* das amostras até certo limite. A tabela VI demonstra as características das amostras nitretadas e seus respectivos *band gaps*.

**Tabela V: Características das amostras de óxido e oxi-nitreto de tântalo.**

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (minuto)</b>	<b>Taxa de aumento da temperatura (°C/min)</b>	<b>Band gap (eV)</b>
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (não nitretada)	800	60	5	4,39
N1	900	120	5	2,60
PF 1	765	85	5	2,11
PF 3	940	85	5	2,09
PF 13	850	120	1	2,06

O fator predominante para na análise do *band gap* é a combinação de temperatura e quantidade de amostra, com a temperatura acima de 850°C é possível propor que não há diferença significativa no *band gap* das amostras nitretadas. A amostra nitretada a temperatura mais brandas, 765°C nota-se um *band gap* um pouco maior. Quanto ao tempo de nitretação não há um fator determinante na análise assim como a taxa de aumento da temperatura. A amostra de óxido de tântalo que foi usado como precursor também obteve um valor de *band gap* similar ao óxido de tântalo comercial<sup>[41][62][87][88]</sup>.

Para confirmar a substituição do oxigênio por nitrogênio foi feito uma medida de energia dispersiva, utilizando uma sonda EDS de janela fina de polímero, o qual possibilita a detecção de elementos leves com maior eficiência. O objetivo da medida apenas avaliar a presença do pico referente ao nitrogênio, uma vez que a quantificação de elementos leves pela técnica não é ideal, para a comparação os nanotubos de óxido de tântalo foram levados a medida amorfo, como eram levados ao tratamento térmico com fluxo de amônia para o processo de nitretação. A figura 35 demonstra o espectro EDS.



**Figura 35: EDS do ensaio 3 (1) e EDS do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2).**

Conforme observado na figura 35 foi confirmado a presença de nitrogênio no composto. A presença de flúor e enxofre no Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é devido aos compostos utilizados no processo de síntese, com o processo de nitretação essas impurezas são eliminadas.

### 10.3.3 Área superficial (BET)

Realizou-se também o estudo da área superficial das amostras nitretadas, devido ao processo de síntese das amostras é esperado um ganho na área superficial<sup>[90]</sup>. A tabela VII apresenta os dados referentes da área superficial das amostras nitretadas que foram estudadas.

As amostras nitretadas com as temperaturas mais baixas apresentaram uma área superficial similar, um ganho de aproximadamente 40%, um aumento de área bastante significativo. O ensaio 3, amostra nitretada a 940°C pelo tempo de 85 minutos apresentou a maior produção de hidrogênio em comparação com as demais amostras nitretadas. Observa-se que ocorre um aumento na área superficial com o aumento da temperatura até uma dada temperatura em que a área volta a se reduzir.

**Tabela VI: área superficial das amostras nitretadas estudadas por BET.**

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
Ensaio 1	35,3
Ensaio 3	20,3
Ensaio 13	33,2

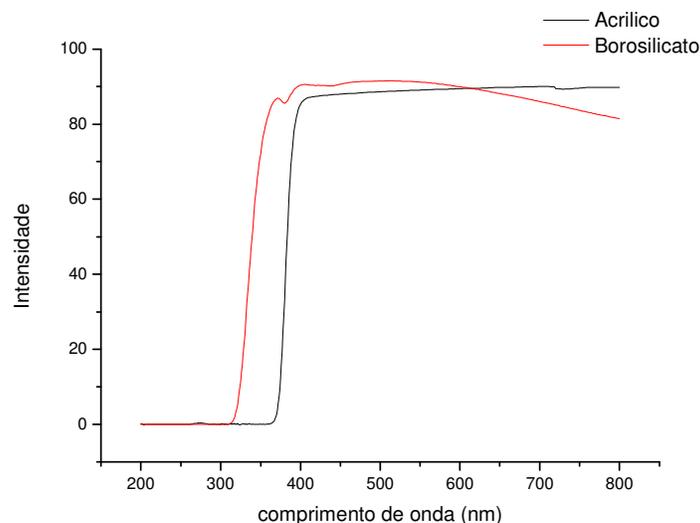
A redução da área superficial pode ser devido ao início de ruptura dos nanotubos. Durante o processo de nitretação espera-se um aumento na área superficial da nanoestrutura devido a formação de “flocos” na superfície do semiconductor.

#### **10.4 NITRETO DE TÂNTALO APLICADOS A LUZ VISÍVEL.**

Para isolar o efeito da luz visível na produção de hidrogênio, foi utilizado métodos para barrar a transmissão de luz ultravioleta.

Primeiramente foi utilizado um de acrílico, pelo fato de plásticos serem bons absorvedores de luz ultravioleta, porém, acabam se degradando com o passar do tempo. Para evitar a degradação do plástico foi utilizado um disco de vidro (borosilicato), desta forma é possível proteger o acrílico e aumentar o seu tempo de vida útil.

Para verificar a qualidade dos filtros foi realizada medida de transmissão de luz no equipamento varian 5000. As medidas foram realizadas no intervalo de comprimento de onda de 200nm até o limite de 800nm. A figura 36 demonstra a medida de transmissão da luz nos filtros



**Figura 36: medida de transmitância do filtro de borosilicato e acrílico**

Conforme é possível observar, o borosilicato consegue barrar uma quantidade significativa de luz uv, o acrílico consegue barrar a quantidade em excesso, barrando até 380nm.

#### **10.4.1 Relação entre a produção de hidrogênio entre o nitreto e o oxido no visível**

Podemos observar a produção de hidrogênio do nitreto quando iluminado com luz visível e luz ultravioleta.

Devido a proximidade da banda de condução do nitreto de tântalo com a redução da água, conforme já discutido na figura 10, a banda de condução do nitreto é muito próxima da banda de redução da água, o que pode dificultar a quebra da molécula. Devido a essa proximidade com a banda de redução o nitreto teria mais facilidade para a produção de oxigênio ao de hidrogênio, com o acréscimo de composto extintores de elétrons, como os íons  $Ag^+$ .<sup>[18][80][92][93]</sup>

Assim sendo a absorção de fótons mais energéticos fariam com que a produção de hidrogênio aumentasse fazendo com que o elétron saltasse para níveis mais altos de energia e a medida que fossem decaindo para níveis menos enérgicos, liberando a energia por meio de fônons. Conforme se observa a produção de hidrogênio dos dois compostos, um deles iluminado com a luz Xe sem o filtro e outro com o filtro de acrílico.

**Tabela VII: Comparação da produção hidrogênio com e sem filtro de acrílico da amostra do ensaio 3**

Sem filtro ( $\mu\text{mol}$ de hidrogênio por hora)	Com filtro ( $\mu\text{mol}$ de hidrogênio por hora)
1,51	0,0243

Utilizando o filtro de acrílico, o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  não produziu hidrogênio o suficiente para ser detectado por um tempo de reação de 20 horas. Embora o filtro de acrílico não barre totalmente a luz ultravioleta, ele barra o suficiente para que não passe o pico de absorção do óxido de tântalo.

$$\lambda = \frac{1240}{E_G} = \frac{1240}{3,96} = 313 \text{ nm}$$

Onde 1240 é o produto de “ $hc$ ” em elétron-volt multiplicado por nm.

#### 10.4.2 Deposição de platina nos nanotubos do ensaio 3

Para aumentar a produção de hidrogênio foi depositada platina por magnétron sputtering. As deposições foram realizadas pelo tempo de 1 min, 2 min, 3 min, 4 min e 5 min. As deposições foram realizadas utilizando potência de 30W com pressão de trabalho de  $3 \times 10^{-2}$  mbar, nessa condição a taxa de deposição de platina foi de  $205 \text{ \AA/s}$ .

E a produção de hidrogênio está apresentada na tabela a seguir.

**Tabela VIII: Comparação da produção de hidrogênio com o tempo de deposição de platina**

Tempo de deposição de platina	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
Produção de hidrogênio ( $\mu\text{mol/hora.grama}$ )	5,35	10,14	13,34	31,50	34,50

Conforme observado na tabela acima ocorre, aumento significativo com a deposição de platina, conforme já relatado na literatura. Devido ao oxigênio que não pode ser removido completamente pelo método de síntese por fluxo de amônia, assim acredita-se que há uma dificuldade na migração das cargas até a superfície do nanotubo. Além disso, poderia ser que a deposição de metais nobres não surtisse efeito

significativo pela redução da banda de valência e a separação física das cargas, o que demonstrou que embora com uma taxa muito baixa de produção de hidrogênio, o  $Ta_3N_5$  mostrou-se fotocataliticamente ativos, tanto sobre luz uv quanto em luz visível.

Embora se tenha identificado as características de tempo de anodização e tratamento térmico dos nanotubos de  $Ta_2O_5$  que maximizam a produção de hidrogênio não se pode afirmar de fato que estas características de nanotubos produziram o melhor nitreto, isso foi feito de pressuposto, uma vez que o processo de síntese realizado neste estudo não apresentou os mesmo dados dos estudos anteriores<sup>[25]</sup>. Como a área superficial foi muito similar, pode-se sugerir que a diferença de produção de hidrogênio está no efeito de espalhamento de luz, nanotubos menores espalham mais luz que os nanotubos maiores, essa ideia pode ser testada utilizando um reator de fotocatalise coberto, de modo que a luz que incide sobre a solução contendo os catalisadores seja mantida. Este experimento pode ser realizado cobrindo o reator com papel alumínio, assim a luz ficaria contida e espera-se que os nanotubos tenham produção similares de hidrogênio já que suas áreas superficiais são muito parecidas.

## 11 CONCLUSÕES

1° É possível sugerir que os nanotubos de  $Ta_2O_5$  apresentam produções de hidrogênio pode ser devido a espalhamentos de luz, uma vez que os nanotubos apresentam área superficial similares.

2° Baseado no planejamento fatorial pode obter duas condições ótimas, em que o tempo pequeno e temperatura alta e tempo alto e temperatura baixa. A primeira demonstra que o  $Ta_2O_5$  seria mais facilmente convertido em nitreto. Em tempos maiores e temperatura mais baixa o óxido seria cristalizado e mantido, uma vez que este material também é fotocataliticamente ativo.

3° Do planejamento fatorial vemos que a sugestão que levaria à um melhor nitreto seria com as variáveis; tempo de nitretação baixo, temperatura de nitretação alta e taxa de aumento de temperatura de nitretação alta.

4° Foi possível observar o efeito negativo da quantidade de amostra nitretada por vez, como a amostra se comporta como um filme por permanecer estático durante todo o processo.

5° Os nitretos levados a caracterização, vemos que o nitreto que mais produziu hidrogênio foi o ensaio 3 que mesmo com uma área superficial menor, possivelmente devido ao início da fratura do nanotubo.

6° O acrílico utilizado como filtro junto com o borossilicato foram suficientes para barrar grande parte do espectro UV emitido pela lâmpada, assim foi possível observar o nitreto de tântalo somente atuando com a luz visível e UV próximo, demonstrando uma atividade maior que a do óxido de tântalo.

7° Observado um aumento da atividade catalítica do nitreto de tântalo devido a deposição de platina em uma ordem de grandeza.

## 12 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os estudos sobre óxido de tântalo oferecem apontamentos, a princípio espera-se que a pesquisa sobre este material continue. O crescimento da taxa de produção de hidrogênio com o aumento do comprimento do nanotubo ainda é um ponto em aberto. Uma possível explicação seria por causa do espalhamento da luz, quanto menor for o comprimento do nanotubo mais ele espalha luz, para averiguar esta idéia uma solução seria cobrir o reator fotocatalítico com papel alumínio, assim é possível compensar o espalhamento do material.

Fazer um segundo planejamento fatorial para a síntese de NTs de oxinitretos de tântalo com o objetivo de avaliar o planejamento feito anteriormente.

Realizar a síntese com quantidades menores de NTs por vez no cadinho, as sugestões ficam para 10 e 5 mg por vez, pois como relatado nos estudos não foi possível a obtenção do material puro.

A dopagem com metais alcalinos tendo como objetivo de subir a banda de condução. Sendo necessário analisar o raio iônico dos compostos para a dopagem. Os compostos devem ter o raio iônico similar ao do tântalo.

Aplicação dos NTs de oxi-nitreto de tântalo para a produção de oxigênio, utilizando um agente sacrifício extintor de elétrons como, por exemplo, utilizando solução de  $\text{AgNO}_3$ .

Analisar a fase líquida os compostos formados pelo catalisador na reação de *water splitting* por outros agentes de sacrifício, como o metanol e o glicerol

### 13 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P.J.M. Linstrom, W. G. , NIST Chemistry WebBook, in: N.S.R.D.N. 69 (Ed.), Gaithersburg MD, 2001
- [2] K. Maeda, K. Teramura, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, and K. Domen, “Overall water splitting using (oxy)nitride photocatalysts,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 78, no. 12, pp. 2267–2276, Jan. 2006.
- [3] R. M. Navarro, M. C. Alvarez-Galván, J. a. Villoria de la Mano, S. M. Al-Zahrani, and J. L. G. Fierro, “A framework for visible-light water splitting,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 12, p. 1865, 2010.
- [4] J. A. Fernandes, “Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais SENSIBILIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> COM CdSe PELA TÉCNICA DE RF,” 2014.
- [5] E. H. G. Neto, “Hidrogênio Evoluir sem poluir.” 2005.
- [6] SLOOP, L. J. Liquid hydrogen as a propulsion fuel. The NASA History Series, Washington (DC); 1978.
- [7] PUSZ, J. Alternative energy sources. 2001. p. 57–8.
- [8] *Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives*. 2012.
- [9] ( B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen, Int. J. Hydrog. Energy, 30 (2005) 809-819/H. Jiang, H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, Angewandte Chemie International Edition, 47 (2008) 9341-9344)
- [10] HALLENBECK, P. C. e BENEMANN, J. R. (2002). Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy* 27: 1185- 1193.
- [11] DUTTA, S., *International Journal of Hydrogen Energy*, 15, (1990), 379
- [12] O'REGAN, B.; GRATZEL, M.; *Nature* 53, (1991), 737.
- [13] Y. Fan, D. Li, M. Deng, Y. Luo, and Q. Meng, “An overview on water splitting photocatalysts,” *Front. Chem. China*, vol. 4, no. 4, pp. 343–351, Nov. 2009.
- [14] Kai Zeng, D.Z., Recent progress in alkaline water eletrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, (2010). 36: p. 307-326.
- [15] Grätzel, M., *Nature* 2001, 414, 338. [
- [16] Maeda, K.; Domen, K.; *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 7851.
- [17] A. Kudo, “Photocatalyst materials for water splitting,” vol. 7, no. 1, pp. 1–3, 2003.

- [18] K. Maeda and K. Domen, "New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 22, pp. 7851–7861, Jun. 2007.
- [19] B. Wardle, *Principles and Applications of Photochemistry*.
- [20] A. Kudo, "Photocatalyst materials for water splitting," vol. 7, no. 1, pp. 1–3, 2003.
- [21] K. Maeda and K. Domen, "New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 22, pp. 7851–7861, Jun. 2007.
- [22] R. M. Navarro Yerga, M. C. Alvarez Galván, F. del Valle, J. a Villoria de la Mano, and J. L. G. Fierro, "Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation.," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 6, pp. 471–85, Jan. 2009.
- [23] B. Dawoud, E. Amer, and D. Gross, "Experimental investigation of an adsorptive thermal energy storage," *Int. J. energy Res.*, vol. 31, no. June, pp. 135–147, 2007.
- [24] B. a. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller, and T. F. Jaramillo, "Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry," *Energy Environ. Sci.*, 2013.
- [25] R. V. Gonçalves, "SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TÂNTALO FABRICADOS POR ANODIZAÇÃO: UM PROMISSOR FOTOCATALISADOR PARA FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO," UFRGS, 2012.
- [26] G. J. Machado, "Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais OTIMIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE TiO<sub>2</sub> + Au PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> OTIMIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE TiO<sub>2</sub> + Au PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>," 2012.
- [27] P. Migowski and D. A. Silva, *NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> APLICADOS A GERAÇÃO DE H<sub>2</sub> A PARTIR DA FOTÓLISE DA ÁGUA : DESENVOLVIMENTO DE NOVAS METODOLOGIAS DE DEPOSIÇÃO DE*. 2013.
- [28] K. Maeda, "Z - Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts," vol. 2, 2013.
- [29] H. Lu, J. Zhao, L. Li, L. Gong, J. Zheng, L. Zhang, Z. Wang, J. Zhang, and Z. Zhu, "Selective oxidation of sacrificial ethanol over TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts during water splitting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, p. 3384, 2011.

- [30] W. Zhao, K. Maeda, F. Zhang, T. Hisatomi, and K. Domen, "Effect of post-treatments on the photocatalytic activity of  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  for the hydrogen evolution reaction.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 24, pp. 12051–6, Jun. 2014.
- [31] F. E. Osterloh, "Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 6, pp. 2294–320, Mar. 2013.
- [32] S. Berardi, S. Drouet, L. Francàs, C. Gimbert-Suriñach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll, and A. Llobet, "Molecular artificial photosynthesis.," *Chem. Soc. Rev.*, p. downloaded: 27.02.2014., 2014.
- [33] H. G. Kim, P. H. Borse, W. Choi, and J. S. Lee, "Photocatalytic nanodiodes for visible-light photocatalysis.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 44, no. 29, pp. 4585–9, Jul. 2005.
- [34] D. S. Muggli, J. T. Mccue, and J. L. Falconer, "Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of Ethanol on  $\text{TiO}_2$ ," vol. 483, pp. 470–483, 1998
- [35] M. Antoniadou, D. Kondarides, P. Lianos, *Catal Lett*, 129 (2009) 344-349.
- [36] Y. Tian and T. Tatsuma, "Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at  $\text{TiO}_2$  Films Loaded with Gold Nanoparticles," no. 16, pp. 7632–7637, 2005.
- [37] H. S. Kim, D. Kim, B. S. Kwak, G. B. Han, M.-H. Um, and M. Kang, "Synthesis of magnetically separable core@shell structured  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  nanomaterial and its use for photocatalytic hydrogen production by methanol/water splitting," *Chem. Eng. J.*, vol. 243, pp. 272–279, May 2014.
- [38] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, 2010.
- [39] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen, "Noble-metal/ $\text{Cr}(2)\text{O}(3)$  core/shell nanoparticles as a cocatalyst for photocatalytic overall water splitting.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 45, no. 46, pp. 7806–9, Nov. 2006.
- [40] Y. Luo, X. Liu, X. Tang, Y. Luo, Q. Zeng, X. Deng, S. Ding, and Y. Sun, "Gold nanoparticles embedded in  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_3\text{N}_5$  as active visible-light plasmonic photocatalysts for solar hydrogen evolution," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, p. 14927, 2014.
- [41] P. Zhang, J. Zhang, and J. Gong, "Tantalum-based semiconductors for solar water splitting.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, pp. 4395–422, 2014.

- [42] H. a El-Sayed and V. I. Birss, "Controlled growth and monitoring of tantalum oxide nanostructures.," *Nanoscale*, vol. 2, no. 5, pp. 793–8, May 2010.
- [43] K. M. Parida, S. Martha, and A. Nashim, "Fabrication of NiO/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite photocatalyst for hydrogen production under visible light," no. October 2011, pp. 161–170, 2013.
- [44] C. M. Fang, E. Orhan, G. a. de Wijs, H. T. Hintzen, R. a. de Groot, R. Marchand, J.-Y. Saillard, and G. de With, "The electronic structure of tantalum (oxy)nitrides TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 4, pp. 1248–1252, 2001.
- [45] M. Hara, E. Chiba, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, and K. Domen, "Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> and TaON Thin Films on Ta Foil: Surface Composition and Stability," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 48, pp. 13441–13445, Dec. 2003.
- [46] G. K. Grimes, Craig A. Mor, *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays*. 2009.
- [47] R. Gonçalves, P. Migowski, H. Wender, D. Eberhardt, D. E. Weibel, C. Sonaglio, M. J. M. Zapata, J. Dupont, A. F. Feil, and S. R. Teixeira, "Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production," 2012.
- [48] H. S. Jeon, A. D. Chandra Permana, J. Kim, and B. K. Min, "Water splitting for hydrogen production using a high surface area RuO<sub>2</sub> electrocatalyst synthesized in supercritical water," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 14, pp. 6092–6096, May 2013.
- [49] Q. Zhang and L. Gao, "Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic efficiency under visible light irradiation.," 2004.
- [50] C.-H. Liao, C.-W. Huang, and J. C. S. Wu, *Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting*, vol. 2, no. 4. 2012, pp. 490–516.
- [51] S. Singh, M. T. Greiner, and P. Kruse, "Robust inorganic membranes from detachable ultrathin tantalum oxide films.," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 9, pp. 2676–83, Sep. 2007.
- [52] H. Yu, S. Zhu, X. Yang, X. Wang, H. Sun, and M. Huo, "Synthesis of coral-like tantalum oxide films via anodization in mixed organic-inorganic electrolytes.," *PLoS One*, vol. 8, no. 6, p. e66447, Jan. 2013.
- [53] Y. Cong, H. S. Park, H. X. Dang, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, and C. B. Mullins, "Tantalum Cobalt Nitride Photocatalysts for Water Oxidation under Visible Light," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 579–586, Feb. 2012

- [54] K. Maeda, "(Oxy)nitrides with d<sup>0</sup>-electronic configuration as photocatalysts and photoanodes that operate under a wide range of visible light for overall water splitting.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 26, pp. 10537–48, Jul. 2013.
- [55] X. Feng, T. J. Latempa, J. I. Basham, G. K. Mor, O. K. Varghese, and C. a Grimes, "Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanotube arrays for visible light water photoelectrolysis.," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 948–52, Mar. 2010.
- [56] M. Hara, T. Takata, J. N. Kondo, and K. Domen, "Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light irradiation," *Catal. Today*, vol. 90, no. 3–4, pp. 313–317, Jul. 2004.
- [57] M. Higashi, K. Domen, and R. Abe, "Fabrication of efficient TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> photoanodes for water splitting under visible light irradiation," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 4138, 2011.
- [58] Y. Lee, H. Terashima, Y. Shimodaira, K. Teramura, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, and M. Yashima, "Zinc Germanium Oxynitride as a Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light," no. 001, pp. 1042–1048, 2007.
- [59] N. E. Brese, M. O'Keeffe, P. Rauch, and F. J. DiSalvo, "Structure of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> at 16 K by time-of-flight neutron diffraction," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 47, no. 11, pp. 2291–2294, Nov. 1991.
- [60] S. S. K. Ma, T. Hisatomi, K. Maeda, Y. Moriya, and K. Domen, "Enhanced Water Oxidation on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Photocatalysts by Modification with Alkaline Metal Salts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 49, pp. 19993–19996, Nov. 2012.
- [61] A. Dabirian, H. V. Spijker, and R. van de Krol, "Wet ammonia Synthesis of Semiconducting N:Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> and β-TaON Films for Photoanode Applications," *Energy Procedia*, vol. 22, pp. 15–22, Jan. 2012.
- [62] W. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, and K. Domen, "Conduction and Valence Band Positions of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaON, and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> by UPS and Electrochemical Methods," vol. 5, pp. 1798–1803, 2003
- [63] Y. Kado, C.-Y. Lee, K. Lee, J. Müller, M. Moll, E. Spiecker, and P. Schmuki, "Enhanced water splitting activity of M-doped Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (M = Na, K, Rb, Cs).," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 48, no. 69, pp. 8685–7, Sep. 2012.
- [64] S. Khan, M. J. M. Zapata, D. L. Baptista, R. V. Gonçalves, J. A. Fernandes, J. Dupont, M. J. L. Santos, and S. R. Teixeira, "Effect of Oxygen Content on the

Photoelectrochemical Activity of Crystallographically Preferential Oriented Porous Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Nanotubes,” *J. Phys. Chem. C*, p. 150731115244006, 2015.

[65] S. J. Henderson and A. L. Hector, “Structural and compositional variations in Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> produced by high-temperature ammonolysis of tantalum oxide,” *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 11, pp. 3518–3524, Nov. 2006

[66] Y. Li, T. Takata, D. Cha, K. Takanabe, T. Minegishi, J. Kubota, and K. Domen, “Vertically aligned Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanorod arrays for solar-driven photoelectrochemical water splitting.,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 125–31, Jan. 2013.

[67] Melissa Machado Rodrigues. (2013). OTIMIZAÇÃO DO EMPREGO DE LÍQUIDOS IÔNICOS ÁCIDOS COMO CATALISADORES NO PROCESSO DE ALQUILAÇÃO DO BENZENO E TOLUENO COM 1-HEXENO, UFRGS.

[68] Khuri, A. I.; Cornell, J. A.; Response surface design and analyses, Marcell Dekker Inc., New York, 1987.

[69] Rodrigues, M. I.; Iemma, A. F.; Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos – Uma estratégia sequencial de planejamentos, Editora Casa do Pão, Campinas, 2005.

[70] B. Cullity and S. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*. 2001.

[71] J. a Fernandes, P. Migowski, Z. Fabrim, A. F. Feil, G. Rosa, S. Khan, G. J. Machado, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, M. J. L. Santos, and J. Dupont, “TiO<sub>2</sub> nanotubes sensitized with CdSe via RF magnetron sputtering for photoelectrochemical applications under visible light irradiation.,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 19, pp. 9148–53, May 2014.

[72] P. Zhao, S. Yao, M. Wang, B. Wang, P. Sun, F. Liu, X. Liang, Y. Sun, and G. Lu, “High-efficiency dye-sensitized solar cells with hierarchical structures titanium dioxide to transfer photogenerated charge,” *Electrochim. Acta*, vol. 170, pp. 276–283, 2015.

[73] M. S. Hassan, T. Amna, S. S. Al-Deyab, H.-C. Kim, and M.-S. Khil, “Monodispersed 3D MnWO<sub>4</sub>–TiO<sub>2</sub> composite nanoflowers photocatalysts for environmental remediation,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 6, pp. 753–758, 2015.

[74] J. Chao, D. Duan, S. Xing, Y. Zhao, X. Zhang, S. Gao, X. Li, Q. Fan, and J. Yang, “Visible-light-driven photocatalytic properties and electronic structures of nickel sulfide nanoflowers,” *Solid State Sci.*, vol. 43, pp. 59–62, 2015.

[75] Goldstein

[76] (BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. J. Am. Chem. Soc., 60: 309, 1938.)

- [77] A. V. Neimark, K. S. . Sing, and M. Thommes, “Characterization of Solid Catalysts,” *Handb. Heterog. Catal.*, pp. 721–738, 2008.
- [78] (K. S.W. Sing,D. H.Everett, R. A. Haul, L.Mouscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Simieniewska, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603)
- [79] Y. Cong, H. S. Park, S. Wang, H. X. Dang, F. F. Fan, C. B. Mullins, and A. J. Bard, “Synthesis of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Nanotube Arrays Modified with Electrocatalysts for Photoelectrochemical Water Oxidation,” 2012.
- [80] S. S. K. Ma, K. Maeda, T. Hisatomi, M. Tabata, A. Kudo, and K. Domen, “A redox-mediator-free solar-driven Z-scheme water-splitting system consisting of modified Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> as an oxygen-evolution photocatalyst.,” *Chemistry*, vol. 19, no. 23, pp. 7480–6, Jun. 2013.
- [81] Y. Cong, H. S. Park, S. Wang, H. X. Dang, F. F. Fan, C. B. Mullins, and A. J. Bard, “Synthesis of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Nanotube Arrays Modified with Electrocatalysts for Photoelectrochemical Water Oxidation,” 2012.
- [82] M. Liao, J. Feng, W. Luo, Z. Wang, J. Zhang, Z. Li, T. Yu, and Z. Zou, “Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as Robust Water Oxidation Catalysts Towards Remarkably Enhanced Photostability of a Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Photoanode,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 14, pp. 3066–3074, Jul. 2012.
- [83] M. Hara, J. Nunoshige, T. Takata, J. N. Kondo, and K. Domen, “Unusual enhancement of H<sub>2</sub> evolution by Ru on TaON photocatalyst under visible light irradiation,” *Chem. Commun.*, no. 24, p. 3000, 2003.
- [84] L. Yuliati, J.-H. Yang, X. Wang, K. Maeda, T. Takata, M. Antonietti, and K. Domen, “Highly active tantalum(v) nitride nanoparticles prepared from a mesoporous carbon nitride template for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 21, p. 4295, 2010.
- [85] S. J. Clarke and F. J. Disalvo, “A New Conducting Ternary Nitride : Na<sub>x</sub>Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> ( 0.4 < x < 1.4 ),” vol. 398, no. 132, pp. 394–398, 1997.
- [86] Q. Gao, C. Giordano, and M. Antonietti, “Controlled synthesis of tantalum oxynitride and nitride nanoparticles.,” *Small*, vol. 7, no. 23, pp. 3334–40, Dec. 2011.
- [87] C. M. Fang, E. Orhan, G. a. de Wijs, H. T. Hintzen, R. a. de Groot, R. Marchand, J.-Y. Saillard, and G. de With, “The electronic structure of tantalum (oxy)nitrides TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>,” *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 4, pp. 1248–1252, 2001.

- [88] X. Feng, T. J. Latempa, J. I. Basham, G. K. Mor, O. K. Varghese, and C. a Grimes, "Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanotube arrays for visible light water photoelectrolysis.," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 948–52, Mar. 2010.
- [89] S. S. K. Ma, K. Maeda, and K. Domen, "Modification of TaON with ZrO<sub>2</sub> to improve photocatalytic hydrogen evolution activity under visible light: influence of preparation conditions on activity," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, p. 818, 2012
- [90] S. S. K. Ma, T. Hisatomi, K. Maeda, Y. Moriya, and K. Domen, "Enhanced water oxidation on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> photocatalysts by modification with alkaline metal salts.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 49, pp. 19993–6, Dec. 2012.
- [91] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, 2007.
- [92] J. Shi and L. Guo, "ABO<sub>3</sub>-based photocatalysts for water splitting," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 592–615, Dec. 2012.