

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M**

SÍNTESE RÁPIDA DE NANOBASTÕES DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO – COM E SEM  
*DOPING* COM NITROGÊNIO - PELOS MÉTODOS HIDROTÉRMICO SIMPLES E  
HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS, E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA  
APLICAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS

THAIS CRISTINA LEMES RUWER

Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E  
DE MATERIAIS – PPGE3M

SÍNTESE RÁPIDA DE NANOBASTÕES DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO – COM E SEM  
*DOPING* COM NITROGÊNIO - PELOS MÉTODOS HIDROTÉRMICO SIMPLES E  
HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS, E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA  
APLICAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS

THAIS CRISTINA LEMES RUWER

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Prof. Dr. Sherdil Khan

Porto Alegre

2022

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Prof. Dr. Sherdil Khan

Banda examinadora:

Dra. Elen Leal da Silva

Dra. Janice Adamski

Dr. Andrés Cuña Suárez

Coordenador do PPGE3M

Prof. Dr. Afonso Reguly

*Dedico este trabalho as duas mulheres que me educaram e me ensinaram a jamais desistir de um sonho. Minha Mãe Geni e minha Dinda Alzemira (in memoriam). E ao meu amado Leandro, obrigado por estar sempre ao meu lado.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade da vida e que através da minha fé, zela por cada passo meu.

As minhas Mães Geni Lemes Moreira e Alzemira Lemos Moreira (in memoriam), por todo amor incondicional e dedicação plena, sempre em busca da minha felicidade, me ensinando bons valores e sempre sendo exemplos de caridade e bondade.

Ao meu esposo Leandro Ruwer, pela incansável paciência, pela dedicação e por todo amor apresentado em cada instante dessa louca caminhada ao meu lado.

Ao Professor Doutor Carlos Pérez Bergmann, pela oportunidade de desenvolver meu trabalho sob sua orientação e pela confiança depositada em mim, serei eternamente grata!

Ao Professor Doutor Sherdil Khan, por todo ensinamento transferido a mim e pela dedicação a coorientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Professora Doutora Annelise Kopp Alves pela disponibilidade e por todo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do LACER, pelo companheirismo, aprendizado e comprometimento. Em especial ao Janio, pela excelente postura de pós-doutorando sempre incentivando o melhor dos pesquisadores dentro do laboratório.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia.

Agradecimento a CBMM por disponibilizar a matéria-prima para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradecimento ao apoio financeiro CAPES.

“Concentrate all your thoughts upon the work  
at hand. The sun's rays do not burn until  
brought to a focus.”

Alexander Graham Bell

## RESUMO

Devido ao aumento de demanda energética, limitação dos recursos fósseis e aumento da consciência ambiental, tornou-se essencial buscar processos mais eficientes, diante deste cenário a proposta deste trabalho é a sintetização de nanoestruturas homogêneas de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) utilizando um método hidrotérmico simples e um método rápido hidrotérmico assistido por micro-ondas. Placas de nióbio foram usadas como matéria-prima sem a adição de HF corrosivo nem qualquer agente diretor. Realizou-se diferentes tratamentos térmicos para realização de dopagem com  $\text{N}_2$  e cristalização após o processo hidrotermal simples. A composição, morfologia das estruturas e resposta fotoeletroquímica foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopias UV-vis, Raman e voltametria linear. Os resultados mostram que a irradiação de micro-ondas reduziu o tempo de síntese de 48h para 1h e 2h. Imagens de MEV revelam a formação de matrizes de nanobastões estruturadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas a 200 °C. O *band gap* dos nanobastões sugere uma mudança no comportamento do semicondutor. Esses resultados indicam que o método hidrotérmico assistido por micro-ondas é uma técnica rápida e barata para a produção de matrizes de nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  homogêneas para diferentes aplicações fotoeletrocatalíticas.

Palavras-chave:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , processo hidrotermal, processo hidrotermal assistido por micro-ondas, eletrodos nanoestruturados, fotoeletroquímica.

## ABSTRACT

Due to the increase in energy demand, limited fossil resources and increased environmental awareness, it has become essential to seek more efficient processes. simple and fast microwave-assisted hydrothermal method. Niobium plates were used as raw material without the addition of corrosive HF or any directing agent. Different heat treatments were carried out to perform N<sub>2</sub> doping and crystallization after the simple hydrothermal process. The composition, morphology of structures and photoelectrochemical response were determined by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-vis, Raman and linear voltammetry spectroscopy. The results show that microwave irradiation reduced the synthesis time from 48h to 1h and 2h. SEM images reveal the formation of nanorod arrays structured by the microwave-assisted hydrothermal method at 200 °C. The band gap of the nanorods suggests a change in the behavior of the semiconductor. These results indicate that the microwave-assisted hydrothermal method is a fast and inexpensive technique for producing homogeneous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorod arrays for different photoelectrocatalytic applications.

Keywords: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, hydrothermal process, microwave-assisted hydrothermal process, nanostructured electrodes.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Histórico das publicações na base de dados do Science Direct, extraído em outubro de 2022, referente a janeiro de 2016 até 12 de outubro de 2022. ....	19
Figura 2 : ODS relacionadas a pesquisa apresentada. ....	21
Figura 3: Evolução das fases cristalinas do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em função da temperatura. ....	24
Figura 4: Nanoestruturas de Nb <sub>2</sub> CT <sub>x</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> preparado com sucesso com o ataque ácido HF. ....	25
Figura 5: Imagens por MEV das amostras sintetizadas a 150 °C por 48 h em solução aquosa de NH <sub>4</sub> F com concentração de (a) 0,005 M; (b) 0,02 M; (c) 0,03M ....	25
Figura 6: Imagens MEV de estruturas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizadas de 20h a 40h obtidas em diferentes valores de pH: (a) pH = 3,7–4,0, (b) pH = 3,5–3,6, (c) pH = 3,3–3,4 e (d) pH = 3,1–3,3. ....	27
Figura 7: Imagens MEV de (a) o material bruto Nb e os produtos sintetizados a 130 °C por diferentes tempos: (b) 3 dias, (c) 7 dias, (d) 30 dias. ....	28
Figura 8: Imagens por MEV das amostras puras e Fe-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , onde (a) e (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> puro; (c) e (d) 1% Fe-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; (e) e (f) 2% Fe-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; e (g) e (h) 3% Fe-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	31
Figura 9: Imagens por MEV do KNbO <sub>3</sub> sintetizado nas razões molares (a) [1:8], (b) [1:12] e (c) [1:16] por 30 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. ....	32
Figura 10: Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução. ....	34
Figura 11: Band gap e potenciais das bandas eletrônicas de diversos semicondutores com o potencial de oxidação e redução da água (vs. NHE em pH 0). ....	35
Figura 12: Esquema de uma PEC utilizando eletrodo. ....	37
Figura 13: Fotoeletrocorrente de nanotubos de TiO <sub>2</sub> puro e TN-400 em KOH (1 M) com uma tensão de corte de (~0,3 V). ....	38
Figura 14: j-V medições realizadas em várias intensidades de luz para o dispositivo solar Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	39
Figura 15: Imagens por MEV para (a) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> recozido em Ar e (b) N-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> recozido em NH <sub>3</sub> . ....	42
Figura 16: Fluxograma representativo da parte experimental deste trabalho. ....	44
Figura 17: A figura a) apresenta as etapas do processo de polimento da superfície das placas de Nb. b) apresenta a superfície da amostra antes do processo de polimento e c) apresenta a superfície da amostra após o polimento. ....	45
Figura 18: MEV da amostra que passou pelo processo hidrotermal por 48h a 150 °C e posteriormente	

pelo processo de secagem em estufa a 50 C 24h. ....	51
Figura 19: a) b) e c) MEV da amostra que passou pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera ao ar por 30 min. ....	52
Figura 20: a), b) e c) apresenta o MEV das amostras que passaram pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera de NH <sub>3</sub> por 30 min. ....	53
Figura 21: a), b), c), d), e) e f) apresentam o MEV das amostras que passaram pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera de N <sub>2</sub> por 30 min. ....	55
Figura 22: a), b), c), d), e) e f) apresentam o MEV das amostras que passaram pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente ficaram submersas em solução de NH <sub>3</sub> (1M) por 96h e depois pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera de N <sub>2</sub> por 30 min. ....	56
Figura 23: Imagens de MEV-FEG da superfície de topo das nanoestruturas obtidas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pelo processo hidrotermal simples. ....	57
Figura 24: Produtos da síntese pelo método hidrotermal simples: a) após tratamento térmico em atmosfera de NH <sub>3</sub> e b) após tratamento térmico em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	58
Figura 25: Difractogramas dos produtos das sínteses após tratamento térmico em atmosfera de (a) NH <sub>3</sub> e (b) N <sub>2</sub> . ....	59
Figura 26: Curvas de voltametria linear dos nanobastões de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidas por processo hidrotermal simples, após tratamento térmico em atmosfera de NH <sub>3</sub> (linha verde) e em atmosfera de N <sub>2</sub> (linha vermelha). ....	60
Figura 27 : Voltametria linear com bloqueio da luz a cada intervalo de 0,1 V. ....	61
Figura 28: Imagens por MEV da amostra tratada no micro-ondas a 175 °C e 200 °C por 1 h e 2 h. ....	63
Figura 29: Difração de Raio x das amostras 1h / 175 °C, 1h / 200 °C, 2h / 175 °C e 2h / 200 °C. As reflexões relacionadas ao Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pseudo-hexagonal são marcadas com um asterisco. ....	64
Figura 30: Espectros Raman das amostras 1h / 175 °C, 1h / 200 °C, 2h / 175 °C e 2h / 200 °C. ....	65
Figura 31: Espectrofotometria ultravioleta visível (UV-VIS) das amostras de 1h / 175 °C, 1h / 200 °C, 2h / 175 °C e 2h / 200 °C. ....	67
Figura 32: Representação temporal do desenvolvimento do trabalho. ....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores referentes às publicações na base de dados do ScienceDirect, extraído em outubro de 2022, referente a janeiro de 2016 até 12 de outubro de 2022.....	19
Tabela 2: Nomenclatura das amostras que foram sintetizadas pelo Processo Hidrotermal.....	46
Tabela 3: Nomenclatura das amostras que foram sintetizadas pelo Processo Hidrotermal assistido por micro-ondas. ....	47
Tabela 4: Valores de band gap para as amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pelo método de Tauc. ....	76

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

CBM - Banda de condução mínima

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

DRX – Difração de Raios –X

Eo - Potencial de redução padrão

FH - Fotocatálise heterogênea

h<sup>+</sup> - Lacuna de elétron

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NHE - Eletrodo de hidrogênio normal

PEC – Circuito de fotoeletrodo

RhB -Rodamina B

RHE – Redução do íon hidrogênio

SC - Semicondutor sólido

UV – Radiação ultravioleta

UV – Vis - Radiação Ultravioleta e Visível

UV-A – Radiação ultravioleta A

VBM - Banda de valência máxima

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA .....</b>	<b>16</b>
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
4.1 PENTÓXIDO NIÓBIO (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....	23
<b>4.2 PROCESSO HIDROTHERMAL .....</b>	<b>24</b>
<b>4.3 PROCESSO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS.....</b>	<b>28</b>
4.4 CÉLULAS FOTOCATALÍTICAS .....	32
4.5 NIÓBIO COMO FOTOCATALISADOR .....	40
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
5.1 MATERIAIS .....	45
5.2 MÉTODOS.....	46
5.2.1 SÍNTESE .....	46
5.2.1.1 Método Hidrotermal Simples .....	46
5.2.1.2 Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas .....	47
5.2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	47
5.2.2.1 Difração de Raios-X.....	47
5.2.2.2 Espectroscopia Raman .....	48
5.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
5.2.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa .....	49
5.2.2.5 Voltametria de Varredura Linear.....	49
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
6.1 SÍNTESE PELO MÉTODO HIDROTHERMAL SIMPLES.....	51
6.1.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA .....	51
6.1.2 ANÁLISE DE CRISTALINIDADE DE FASES PRESENTES.....	58
6.1.3 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA FOTOELETROQUÍMICA .....	59
6.2 SÍNTESE PELO MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS.....	62
6.2.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA .....	62
6.2.2 CRISTALINIDADE E FASES PRESENTES .....	63
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....</b>	<b>70</b>
<b>9. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>71</b>

## PUBLICAÇÕES

RUWER, THAIS LEMES; VENTURINI, JANIO; KHAN, SHERDIL; BERGMANN, CARLOS P. Quick synthesis of homogeneous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorod arrays via a microwave-assisted hydrothermal method. MATERIALS LETTERS, v. 265, p. 127429, 2020. Citações:6

KHAN, SHERDIL; LEMES RUWER, THAIS; KHAN, NIQAB; KÖCHE, ARIADNE; LODGE, RHYS W.; COELHO-JÚNIOR, HORÁCIO; SOMMER, RUBEM L.; LEITE SANTOS, MARCOS J.; MALFATTI, CÉLIA F.; BERGMANN, CARLOS P.; FERNANDES, JESUM ALVES. Revealing the true impact of interstitial and substitutional nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> on photoelectrochemical applications. Journal of Materials Chemistry A, v. 9, p. 12214-12224, 2021. Citações:13

GUAGLIANONI, WALESKA C.; RUWER, THAIS L.; CALDEIRA, LUIS E.N.; WERMUTH, TIAGO B.; VENTURINI, JANIO; BERGMANN, CARLOS P. Single-step synthesis of Fe-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with improved light harvesting properties for application as photoactive electrodes. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, v. 263, p. 114896, 2021. Citações:5

VENTURINI, JANIO; BONATTO, FERNANDO; GUAGLIANONI, WALESKA C.; LEMES, THAIS; ARCARO, SABRINA; ALVES, ANNELEISE K.; BERGMANN, CARLOS P. Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications. APPLIED SURFACE SCIENCE, v. 464, p. 351-359, 2019. Citações:21

BONATTO, FERNANDO; VENTURINI, JANIO; FRANTZ, ANA C.; DOS SANTOS, THAÍS C.L.; BERGMANN, CARLOS P.; BROLO, ALEXANDRE G. One-step synthesis of nanograss-free TiO<sub>2</sub> nanotubes using DTPA-enriched electrolytes. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 44, p. 22345-22351, 2018. Citações:15

LEMES, T.; KHAN, S.; LEAL DA SILVA, E.; DE COSTA, L.L.; TEIXEIRA, S.R.; AGUZZOLI, C.; MALFATTI, C.F. Effect of nitridation temperature on TiO<sub>2</sub> nanotubular

structure and its photoelectrochemical performance. RENEWABLE ENERGY & POWER QUALITY JOURNAL (RE&PQJ), v. 1, p. 778-781, 2018.

RUWER, Thais. Technological Applications of Nanomaterials. In: ALVES, Annelise (ed.). Engineering Materials. [S. l.: s. n.], 2021. cap. Synthesis and Characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanostructures, p. 153. ISBN ISSN 1612-1317 ISSN 1868-1212. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-86901-4>.

# **DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE**

Processo de síntese de nanoestruturas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Placa nanoestruturada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Uso de placa nanoestruturada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BR 10 2020 011502-2).



## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento econômico mundial está diretamente associado ao aumento da demanda energética e ao crescimento da exploração dos recursos naturais limitados, bem como ao uso da água potável, tão essencial para a vida. Esses importantes temas têm sido debatidos na economia ambiental desde a década de 1960. Nos últimos anos, devido à prosperidade econômica e social, houve a necessidade de as nações discutirem a utilização de energia e impactos ambientais em todo o mundo. Muitos países tentaram aumentar a participação de energias renováveis, como solar, biomassa, eólica, e alcançar a conservação e/ou eficiência energética. No entanto, as energias não renováveis ainda constituem a maior parte matriz energética, caracterizando os 80% da demanda global de energia [1]–[3].

Diminuir a demanda energética com o atual modelo econômico, de produção e consumo, não é uma saída viável, para que o consumo, a demanda de energia e os recursos hídricos apresentem uma balança favorável para o contínuo desenvolvimento humano, é necessário desenvolver processos capazes de otimizar tempo e recursos. Dentro do atual cenário da crise energética e hídrica, este trabalho buscou otimizar o processo de obtenção de eletrodos nanoestruturados de pentóxido de nióbio para possíveis aplicações fotoeletrocatalíticas que possibilitem otimização no processo de produção de hidrogênio e/ou degradação de poluentes na água.

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é um importante óxido semicondutor do tipo *n* com um *band gap* de aproximadamente 3,4 eV. O uso de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanoestruturado como um semicondutor, combinado com valores de potencial redox adequados para bandas de valência e condução, torna este material um candidato potencial para dispositivos eletrônicos, sensores de gás [4] e filtros óptico [5]. Este óxido também é um material candidato a fotocatalisadores [6] e biomateriais [7], entre outros, por ser química e termodinamicamente estável e por apresentar baixa citotoxicidade. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ser obtido por meio de diferentes processos, como sol-gel [8], anodização [9] e o processo hidrotérmico [10].

Embora o  $\text{TiO}_2$  seja o material mais conhecido e estudado para o uso em semicondutores, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta também propriedades que o classificam como um promissor fotocatalisador.

Assim como o  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ser ativado apenas por uma luz ultravioleta (UV), que é uma pequena fração do espectro solar total (<4%) devido à energia de *band gap* de 3,4 eV. Portanto, para utilizar nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com capacidade fotocatalítica de luz visível é necessário diminuir o *band gap* do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e para aumentar a sensibilidade dos materiais à luz visível, se faz necessário utilizar recursos como a introdução de dopantes metálicos e não metálicos. A dopagem de nitrogênio pode atingir esse propósito, formando novos estados no *band gap*, bem como vacâncias de oxigênio no volume de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , contribuindo assim para a adsorção de luz visível e atividade fotocatalítica [11]–[14]

Muitos trabalhos têm utilizado *slurry* (pó) dopados de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [15], [16]. O grande problema de utilizar pó para qualquer operação para degradação de poluentes ou corantes na água é a recuperação de fotocatalisadores, pois para recolher pó da solução após a reação fotocatalítica necessitaria outros processos, o que torna toda a metodologia bastante desafiadora. Devido a isso, este trabalho apresenta um importante diferencial, utilizou-se  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  suportado em placas, o que torna sua aplicação muito mais fácil em larga escala. Obter  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado com  $\text{N}_2$  uniforme não é um mecanismo fácil, pois o processo de dopagem requer um processo de difusão que leva a uma formação não uniforme na distribuição de nitrogênio. Neste trabalho usou-se  $\text{NH}_3$  como fonte de nitrogênio uma vez que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado com  $\text{N}_2$  pode ser formado uniformemente sob a atmosfera de gás  $\text{NH}_3$ , assim o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado com  $\text{N}_2$  uniforme pode ser obtido.

O processo hidrotérmico é uma técnica relativamente simples para a síntese de nanoestruturas com morfologias únicas e propriedades incomuns usando uma alta temperatura e alta pressão [17]. Normalmente, as técnicas hidrotermais podem produzir diretamente a estrutura cristalina sem processos de recozimento. No entanto, o processo envolve longos tempos de síntese, o que o torna impraticável na produção em escala industrial, dada a grande quantidade de energia consumida ao longo do tempo. Processos como sol-gel podem levar dias, enquanto os processos de anodização podem levar de 1h a mais de 20 h [5, 6].

Além disso, geralmente os processos requerem mais de uma etapa para o material sofrer recozimento. A produção de estruturas de nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para aplicação como sensores, por exemplo, normalmente consome vários dias [18]. A irradiação de micro-ondas pode reduzir

drasticamente o tempo de processamento, tornando este método de síntese viável para a indústria.

Durante o processo de aquecimento por micro-ondas, a reação depende fortemente da interação entre as micro-ondas e o material. O aquecimento neste processo é uniforme e ocorre durante um curto período de tempo, pois não há processo de condução de calor [19].

Neste trabalho, obteve-se matrizes homogêneas de nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a partir de um método hidrotérmico simples e um método hidrotérmico assistido por micro-ondas em uma solução de  $\text{NH}_4\text{F}$ , utilizando placas de nióbio como matéria-prima em tempos de síntese muito reduzidos. Realizou-se tratamentos térmicos em atmosfera diferentes para comprovação de dopagem com  $\text{N}_2$ . Placas de nióbio foram usadas com o objetivo da aplicação do produto diretamente como um eletrodo; dessa forma a recuperação do material também é bastante simples, não exigindo etapas extras, quando comparado com a utilização do material em forma de pó. As estruturas produzidas são cristalinas e seu comportamento óptico é típico de semicondutores com grande *band gap*. O material obtido tem forte potencial para aplicação industrial como eletrodo nanoestruturado, uma vez que o recobrimento de nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é homogêneo ao longo da placa metálica, possibilitando sua produção em grande escala [20].

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é investigar a síntese pelos métodos hidrotérmico simples e assistido por micro-ondas de nanobastões de pentóxido de nióbio – dopado com nitrogênio, e sua caracterização para aplicações fotoeletroquímicas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo proposto, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Definir parâmetros processuais de síntese pelo método hidrotérmico simples e hidrotérmico assistido por micro-ondas, tais como dimensões e superfície da placa, concentração e o volume da solução utilizada;
- Obter eletrodos nanoestruturados de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) a partir de placas de nióbio metálico por processo hidrotérmico;
- Realizar tratamento térmico nas nanoestruturas de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) obtidas pelo processo hidrotermal para cristalização e dopagem com  $\text{N}_2$ ;
- Caracterizar a microestrutura dos produtos de síntese obtidos;
- Caracterizar a resposta fotoeletroquímica das nanoestruturas de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) obtidas, após a cristalização e a dopagem com  $\text{N}_2$ .
- Otimizar os processos de síntese quanto ao tempo de duração e temperatura de processo.

### **3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA**

A realização do trabalho experimental desenvolvido no escopo desta tese contou com as limitações a seguir descritas, as quais não permitem a extrapolação dos resultados obtidos para outros parâmetros experimentais além dos aqui definidos.

- O equipamento de micro-ondas (MDS-8G, Tecnologia Química de Microondas Shanghai Sineo Co) de uso científico utilizado possui características próprias quanto ao seu dimensionamento, organização dos recipientes contendo a solução, distribuição da radiação gerada, controle da temperatura e da pressão, temperatura máxima de trabalho e número de amostra por síntese. A utilização de outro tipo de equipamento de micro-ondas, com características operacionais diferentes do que as do equipamento utilizado nesta tese, não necessariamente levará aos mesmos resultados em termos de produtos da síntese.

- Fatores ambientais como temperatura, pressão e umidade atmosférica não foram controlados durante o processo de síntese e durante as caracterizações.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão apresenta informações e conceitos importantes sobre o processo desenvolvido, como também apresenta diferentes metodologias e resultados presentes na literatura para obtenção de nanoestruturas de nióbio.

A Figura 1 apresenta um levantamento das publicações junto à base de dados Science Direct. Para abordar os temas deste trabalho realizou-se as buscas a partir das seguintes palavras “*Energy demand*”, “*Water crisis*”, “*Hydrogen*”, “*Degradation of pollutants in water*” e “*Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*”. A busca ocorreu no dia 12 de outubro de 2022.

Observa-se que há um crescimento no número de publicações em todos os assuntos relacionados as áreas pesquisadas. O maior crescimento de publicações foi referente à área de hidrogênio seguida por demanda energética. A partir dessa análise é possível concluir que o mundo está compreendendo a importância do desenvolvimento de pesquisa nessas áreas. A crise hídrica e a degradação de poluentes na água apresentam menor exponencial de crescimento a partir da busca realizada, no entanto, apresentam constante crescimento quando comparado com o ano de 2016, por exemplo.

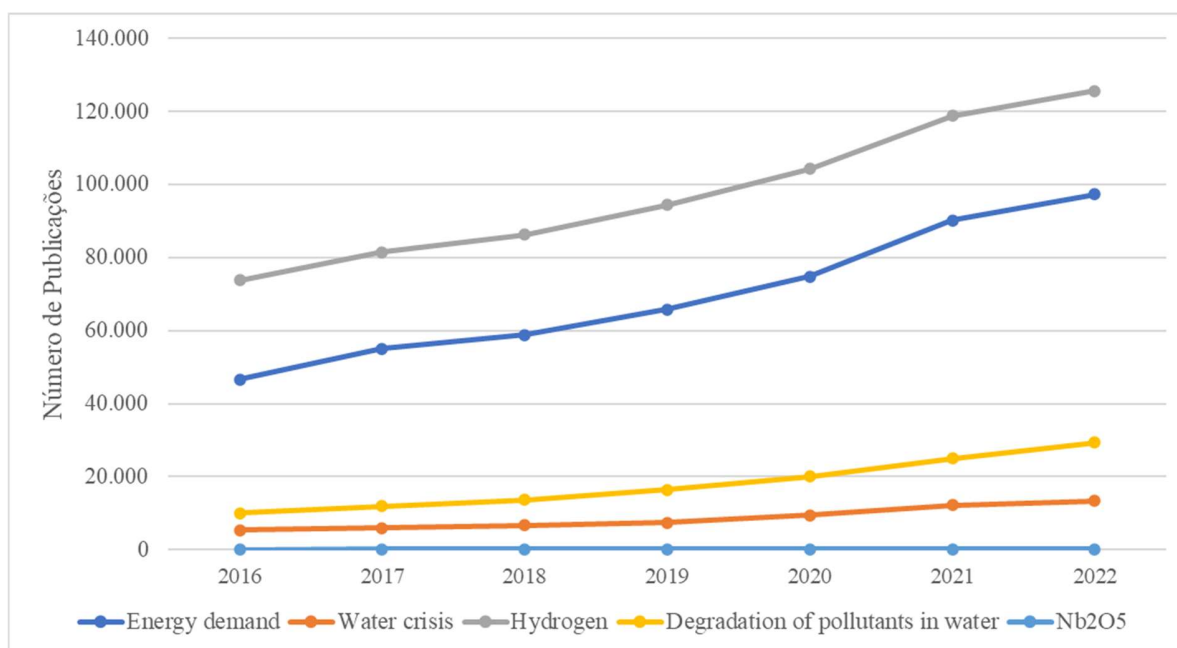
A informação mais relevante apresentada na Tabela 1 e na Figura 1, diz respeito ao número de publicações referentes ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que embora tenha apresentado crescimento, ainda é um número extremamente baixo, sugerindo um significativo nicho a ser explorado, levando em conta o enorme potencial para aplicações fotoeletroquímicas apresentado pelo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Desde a crise energética de 1970 e o choque do petróleo ocorrido em 1990 o mundo apresenta um aumento na preocupação com o esgotamento dos recursos energéticos. A globalização integrou as nações em uma economia mundial, Chen (2019) relacionou a economia e o comércio mundial com a produção de energia e a importação de forma indireta de energia, através de exportação e importação de produtos manufaturados. Conclui-se que é de importância urgente promover a expansão de indústrias baseadas em conhecimento e tecnologia intensiva para que seja possível desenvolver processos mais eficientes favorecendo uma balança energética favorável [21].

**Tabela 1:** Valores referentes às publicações na base de dados do ScienceDirect, extraído em outubro de 2022, referente a janeiro de 2016 até 12 de outubro de 2022.

Publicações Science Direct					
Ano	Energy demand	Water crisis	Hydrogen	Degradation of pollutants in water	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2016	46.573	5.344	73.738	9.982	100
2017	55.058	5.969	81.430	11.907	118
2018	58.824	6.620	86.270	13.691	151
2019	65.853	7.435	94.488	16.373	111
2020	74.827	9.413	104.365	20.045	134
2021	90.275	12.233	118.830	25.005	152
2022	97.363	13.431	125.633	29.335	169

**Figura 1:** Histórico das publicações na base de dados do Science Direct, extraído em outubro de 2022, referente a janeiro de 2016 até 12 de outubro de 2022.



Fonte: [www.sciencedirect.com/journal](http://www.sciencedirect.com/journal)

As grandes nações vêm apresentando diferentes propostas em que seja possível a criação de um sistema de energia baseado em combustível para uma economia descarbonizada. A ambição climática da EU, por exemplo, é reduzir as emissões líquidas de gases de efeito estufa

(GEE) em 55% abaixo dos níveis de 1990 até 2030, a partir da redução de 20% efetivamente alcançada até 2020, atingindo zero emissões líquidas de GEE em 2050. Esta estratégia visa interligar os sistemas de energia entre indústrias e países, integrando assim fontes de energia renovável para a rede. Promove tecnologia inovadora e infraestrutura moderna associada a fontes de energia renováveis, como solar, geotérmica, eólica, das ondas e hidrelétricas ou biomassa. Também aumenta a eficiência energética e promove as normas e tecnologias energéticas da UE, em plena cooperação a nível global. A transição para a energia limpa promoverá a prosperidade, juntamente com a segurança energética e climática [22].

A criação da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável de maneira geral, mostra a preocupação em relação ao desenvolvimento mundial. A Agenda 2030 consiste em 17 objetivos, dos quais o objetivo de desenvolvimento sustentável 7 (ODS7) é fundamental para alcançar a Agenda 2030 completa. O ODS7 garante acesso à energia acessível, confiável, sustentável e moderna para todos, visando especificamente o acesso universal por meio de infraestruturas expandidas e melhores tecnologias, eficiência energética e energia renovável para tornar economias resilientes e de baixa emissão baseadas em energia limpa em todo o mundo. A energia é um dos principais contribuintes para 1) aquecimento global e mudanças climáticas e 2) riscos à saúde humana, por meio da poluição do ar causada pela combustão de combustíveis fósseis. Assim sendo é fundamental a aceleração para a transformação dos sistemas de energia do mundo, atualizando as tecnologias de energia renovável, aumentando assim a eficiência energética para tornar a energia limpa mais acessível e acessível a todos [23]

A ONU e seus parceiros no Brasil estão trabalhando para atingir os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. São 17 objetivos ambiciosos e interconectados que abordam os principais desafios de desenvolvimento enfrentados por pessoas no Brasil e no mundo. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável são um apelo global à ação para acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima e garantir que as pessoas, em todos os lugares, possam desfrutar de paz e de prosperidade. Estes são os objetivos para os quais as Nações Unidas estão contribuindo a fim de que possamos atingir a Agenda 2030 no Brasil. Este trabalho visa relacionar pautas inseridas na agenda 2030 da ONU com as soluções propostas pela pesquisa através das ODS apresentadas a seguir na Figura 2.



**Figura 2:** ODS relacionadas a pesquisa apresentada.

Fonte: [brasil.un.org/pt-br/sdgs](http://brasil.un.org/pt-br/sdgs).

A presente pesquisa é voltada principalmente para obtenção do objetivo 7 e 9 da Agenda 2030 da ONU.

O atual modelo econômico, o aumento da demanda energética e o crescimento da consciência ambiental se mostram um excelente cenário para novas pesquisas buscando contribuir para uma realidade em que não seja necessário o consumo de combustíveis fósseis. Um dos principais problemas relacionados ao uso de combustíveis fósseis está associado à geração de emissões gasosas que são responsáveis pela intensificação do efeito estufa e pelo fato dos combustíveis fósseis não serem recursos renováveis [24].

A técnica de fotoeletrolise visa o aproveitamento da luz solar para a quebra da ligação química entre o hidrogênio e o oxigênio. No processo da fotoeletrocatalise o semiconductor tem a função de absorver a luz, de separar as cargas movidas pela luz e de realizar o transporte desta carga para o processo de oxidação e redução da água. Para que ocorra o processo de quebra da molécula da água, o semiconductor deve apresentar algumas características como: separação de carga eficiente, estabilidade na reação, transporte de carga e absorbância da luz visível. A

utilização de um semicondutor estruturalmente em escala nanométrica facilita o transporte de cargas, uma vez que a sua área superficial é maior [25].

O objetivo da utilização da técnica de fotoeletrolise é o aproveitamento da luz solar para a quebra da ligação química entre o hidrogênio e o oxigênio. No processo da fotoeletrocatalise o semicondutor tem a função de absorver a luz, de separar as cargas movidas pela luz e de realizar o transporte desta carga para o processo de oxidação e redução da água. Para que ocorra o processo de quebra da molécula da água, o semicondutor deve apresentar algumas características como: separação de carga eficiente, estabilidade na reação, transporte de carga e absorvância da luz visível. O principal motivo da utilização de um semicondutor estruturalmente em escala nanométrica é a facilidade no transporte de cargas, uma vez que a sua área superficial é maior [26].

Nos últimos anos houve o aumento de pesquisas que relacionam catálise heterogênea com nióbio, principalmente com o uso do óxido de nióbio como fase ativa ou suporte [27]. Alguns trabalhos relatam o aumento da atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de catalisadores tradicionais quando pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas a eles [28].

O óxido de nióbio apresenta uma ampla possibilidade de variações de estruturas e a combinação com outros óxidos pode resultar em propriedades exclusivas [20]. As reações que ocorrem devido à fotoexcitação de alguns compostos semicondutores de nióbio que, dispersos em soluções ou em misturas de gases, promovem reações simultâneas de oxidação e redução das espécies no meio. Essas reações podem levar à oxidação seletiva em processos como a foto-oxidação de compostos orgânicos e da água (water splitting) para a geração de hidrogênio molecular, ou à completa degradação de substratos orgânicos (poluentes) presentes no meio [29].

Alguns óxidos de nióbio ( $Nb_xO_y$ ) são semicondutores com valores de energia de *band gap* entre 3,1 a 4,0 eV que, aliados a valores adequados de potencial redox para as bandas de valência e condução, tornam estes materiais potenciais candidatos para aplicações em fotocatalise heterogênea [30]. Vários estudos têm sido relatados na literatura sobre a obtenção de compostos de nióbio com diferentes estruturas e fases cristalinas [31].

O titânio, na sua forma de óxido, diferente do óxido de nióbio, é um dos materiais mais explorados para o uso de eletrodos para fotocatalise. O interesse na obtenção de óxidos nanoestruturados a partir do metal é devido à sua elevada atividade fotocatalítica.

Cada vez mais são estudados processos que possam controlar a formação, o tamanho e o crescimento do óxido na superfície do substrato metálico [32].

Muitas nanoestruturas já foram utilizadas para fotoeletrólise, entre elas nanoestrutura de nióbio que se mostraram muito promissoras. Principalmente o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é um material que vem sendo estudado atualmente em processos fotocatalíticos.

Na tentativa de viabilizar a utilização do nióbio na fotocatalise, diversas alterações estão sendo alvo de estudos. Os catalisadores mais utilizados são compostos de óxidos de metais de transição em suas diferentes formas cristalinas e com composição modificada por agregados de diferentes elementos. Dessa forma, o aumento da eficiência de um semicondutor utilizado para fotocatalise é dependente da estrutura cristalina, da morfologia, da estrutura de bandas e da faixa de absorção da radiação eletromagnética [33].

#### 4.1 PENTÓXIDO NIÓBIO ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

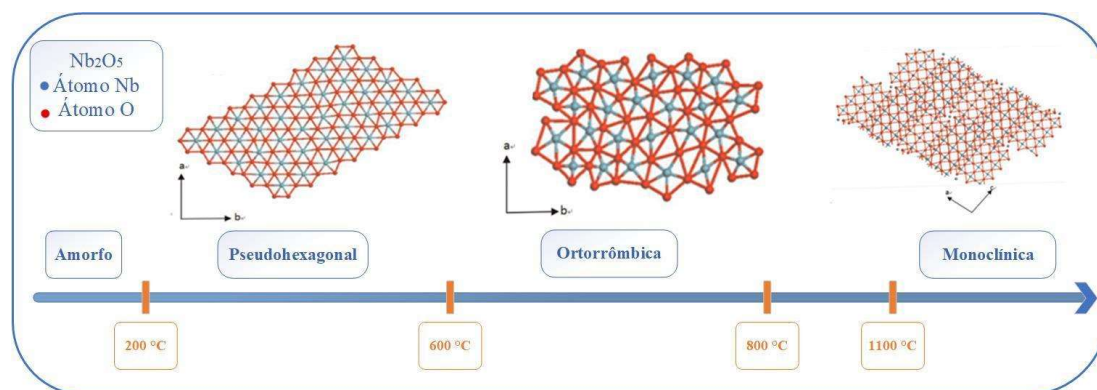
O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é um importante semicondutor tipo n com um *band gap* de cerca de 3,4 eV, suas propriedades físico-químicas notáveis e sua estrutura o tornam adequado para uma ampla gama de aplicações, principalmente como eletrodo.

Nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram utilizadas para degradar o corante em água através de processos fotocatalíticos. A sua fácil recuperação em comparação com outros fotocatalisadores tradicionais ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ) e, como consequência, o fato de que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ser reciclado e reaplicado em diversas etapas de fotodegradação, mantendo 85% da atividade após 10 ciclos de reação mostram o grande potencial do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e isso é devido à sua estabilidade em um meio aquoso, sua acidez superficial, redox e fotocatalítico propriedades que estão intrinsecamente ligadas à sua estrutura [30].

Nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram sintetizadas por eletrofiação e por tratamento térmico foram desenvolvidas as formas cristalinas pseudo-hexagonal ( $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ ), ortorrômbica ( $\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ) e monoclinica ( $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ ). Essas fases foram avaliadas para sua aplicação como cátodo para baterias de lítio. O  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$  exibe a maior capacidade e melhor retenção de capacidade em comparação com as outras fases [34].

As condições de cristalização e a estrutura obtida do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depende dos materiais de partida, métodos de síntese e condições de tratamento térmico aplicados. A literatura não apresenta concordância com as definições e nomenclatura de fases cristalinas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , no entanto, as principais fases relatadas são pseudo-hexagonal ( $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ ) para tratamentos com baixas temperaturas (até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ), estrutura ortorrômbica ( $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ ) para tratamentos utilizando temperaturas de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , e estrutura monoclinica ( $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ ) para o uso de temperaturas acima de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , conforme apresentado na Figura 3 [35] [36].

**Figura 3:** Evolução das fases cristalinas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em função da temperatura.

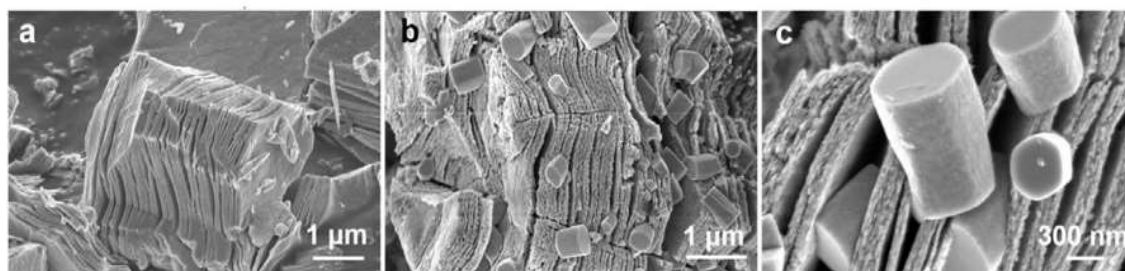


Fonte: Adaptado de Gruehn, 1966 [35].

## 4.2 PROCESSO HIDROTHERMAL

Uma estratégia hidrotérmica simples, porém, eficiente, foi desenvolvida por Li Qin (2020) para converter de nióbio multicamadas ( $\text{Nb}_2\text{CT}_x$ ) em compósito hierárquico  $\text{Nb}_2\text{CT}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ . De maneira híbrida, a formação dos nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apareceram bem dispersos na superfície. Abaixo a caracterização morfológica do híbrido  $\text{Nb}_2\text{CT}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$  [37].

**Figura 4:** Nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{CT}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado com sucesso com o ataque ácido HF.

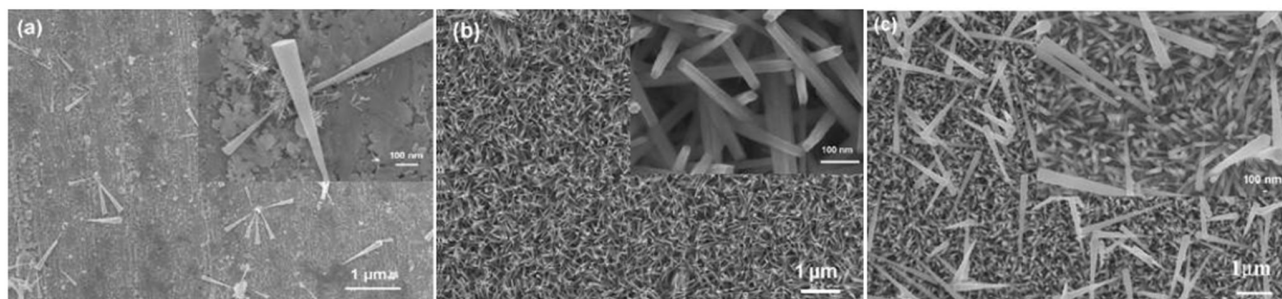


Fonte: Adaptado de Li Qin, 2020 [37].

Nota-se especialmente que existem nanobastões de forma cilíndrica aparecendo na superfície das nanofolhas. Graças às contribuições sinérgicas da alta capacidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e excelente condutividade elétrica do próprio  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  bidimensional, o híbrido  $\text{Nb}_2\text{CT}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$  resultante exibiu excelentes comportamentos de taxa e comportamentos estáveis de ciclagem de longo prazo, quando avaliados como ânodos para baterias de íons de lítio [37].

Arranjos de nanobastões foram obtidos a partir da superfície da folha de nióbio metálico utilizando processo hidrotérmico. A nanoestrutura foi produzida a partir da imersão da folha fina de nióbio metálico em uma solução aquosa de fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), tratando hidrotérmicamente a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 h. Os nanobastões  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidos foram testados como material catódico para bateria de lítio, e mostraram uma boa capacidade específica de até  $380\text{ mAhg}^{-1}$  mesmo após 50 ciclos de carga / descarga [18].

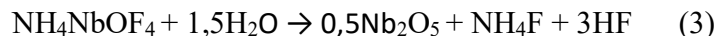
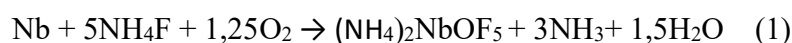
**Figura 5:** Imagens por MEV das amostras sintetizadas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 h em solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{F}$  com concentração de (a) 0,005 M; (b) 0,02 M; (c) 0,03M.



Fonte: Adaptado de Hao Wen, 2011 [18].

Para a síntese química de nanoestruturas de óxido de nióbio, utiliza-se  $F^-$  com o objetivo de atacar o metal nióbio ou óxido de nióbio precursor para formar os compostos intermediários contendo fluoreto. Wen (2011) utilizou  $NH_4F$  em substituição do  $F^-$  para reagir com a folha metálica de nióbio sob uma solução aquosa quase neutra, em que o  $[NbOF_5]^{2-}$  é o grupo de íons intermediários dominado, ou seja, o composto  $(NH_4)_2NbOF_5$  se apresenta como um dos principais compostos intermediários. O composto  $(NH_4)_2NbOF_5$ , sob condições do processo hidrotermal pode ser alterado para  $NH_4NbOF_4$  mais estável a partir da liberação de uma molécula de  $NH_4F$ . E como consequência o  $Nb_2O_5$  pode ser obtido após a decomposição de  $NH_4NbOF_4$  [38][39].

As reações químicas defendidas por Wen (2011) que ocorrem no processo hidrotérmico estão apresentadas abaixo:

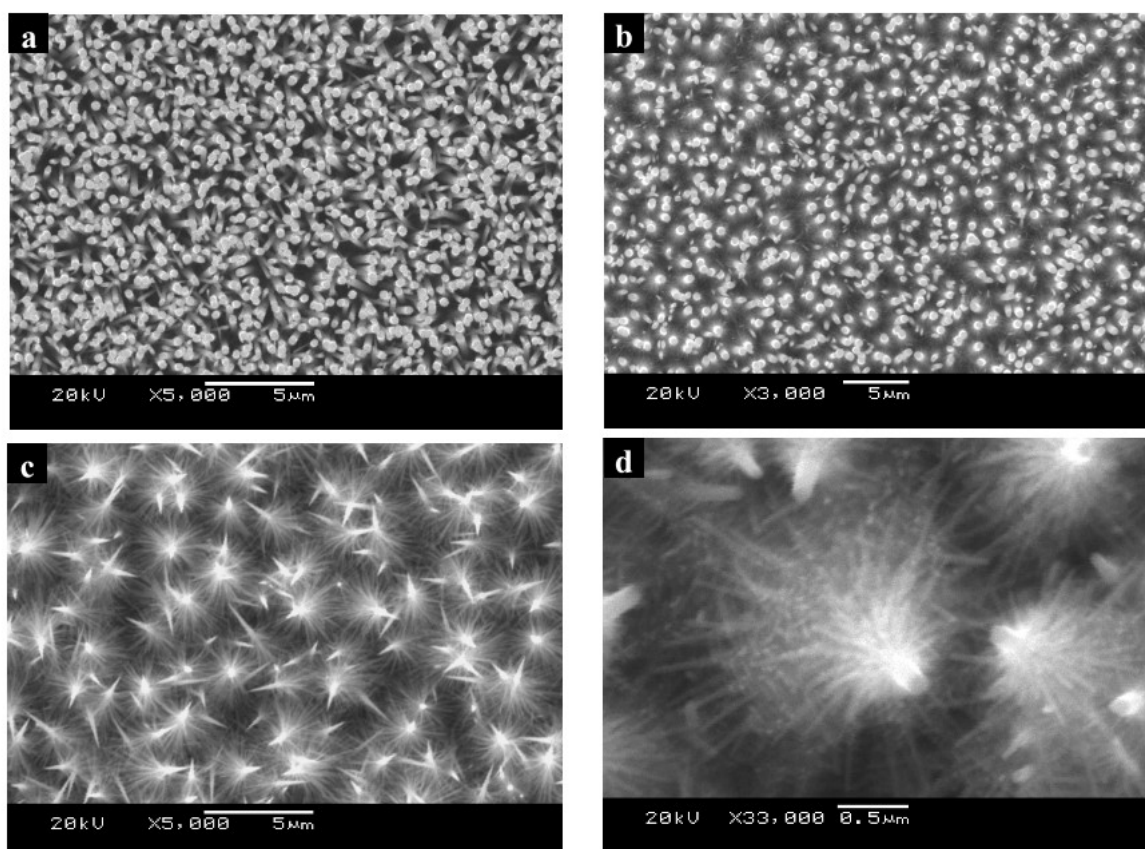


Nanoestruturas de  $Nb_2O_5$  foram obtidas em um sistema hidrotermal a partir de uma folha de nióbio metálico em solução de  $KOH$ , seguida por troca de prótons e tratamento de calcinação. As propriedades optoeletrônicas da nanoestrutura foram avaliados. Relatou-se pela primeira vez um novo fotodetector UV de alto desempenho feito de um *nanobelt* de  $Nb_2O_5$  individual. As excelentes propriedades optoeletrônicas demonstram que *nanobelts* de  $Nb_2O_5$  são adequados para sensores de luz UV e optoeletrônicos circuitos, especialmente aqueles que operam na faixa de UV-A [40].

Nanoestruturas de  $Nb_2O_5$  foram fabricadas sob condições hidrotérmicas por Xue (2010). As amostras apresentaram fases cristalinas contínuas em todas as estruturas. Espectros de adsorção UV-Vis também foram obtidos, indicando que a propriedade óptica dessas nanoestruturas pode ser influenciada por seus graus de ramificação conforme apresentado na Figura 6. O método de crescimento controlado apresentado mostrou um bom potencial como

meio genérico de formar estruturas ramificadas complexas e pode oferecer oportunidades para aplicações importantes, como sensores e fotocatalisadores [41].

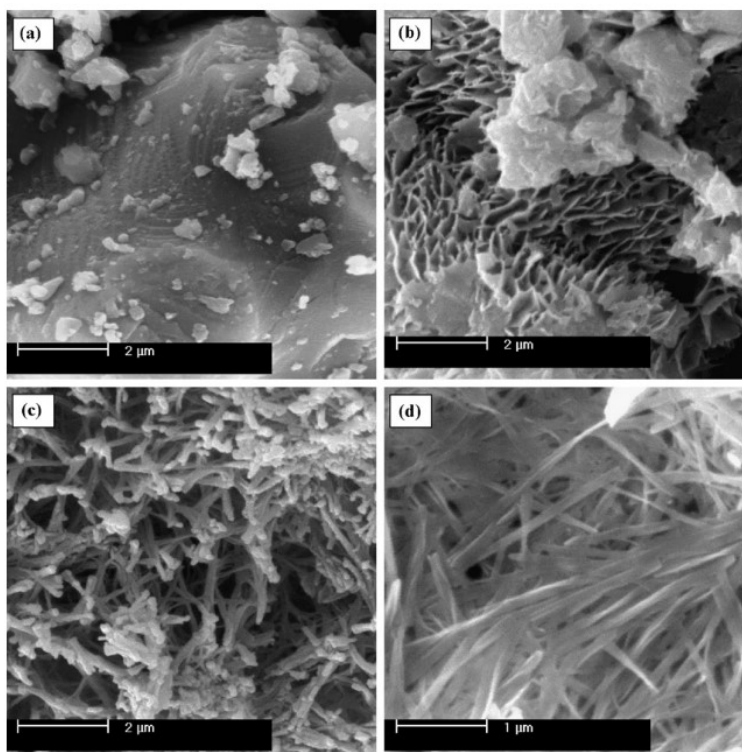
**Figura 6:** Imagens MEV de estruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizadas de 20h a 40h obtidas em diferentes valores de pH: (a) pH = 3,7–4,0, (b) pH = 3,5–3,6, (c) pH = 3,3–3,4 e (d) pH = 3,1–3,3.



Fonte: Adaptado de Fei Liu, 2010 [41].

Luo (2009) sintetizou nanofolhas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  usando partículas de  $\text{NbO}_2$  como precursor através de uma rota hidrotérmica simples. As nanofolhas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizadas foram altamente cristalinas e suas espessuras são de 3-5 nm conforme apresentado na Figura 7. Um material de eletrodo feito do produto contendo nanofolhas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostra uma capacidade maior de 355  $\text{mAhg}^{-1}$  a uma densidade de corrente de  $0,1\text{Ag}^{-1}$ . Medições cíclicas indicam que tal eletrodo exibe uma alta capacidade reversível de carga/descarga e estabilidade cíclica. Isso pode ser atribuído às características intrínsecas das nanofolhas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [42].

**Figura 7:** Imagens MEV de (a) o material bruto Nb e os produtos sintetizados a 130 °C por diferentes tempos: (b) 3 dias, (c) 7 dias, (d) 30 dias.



Fonte: Adaptado de Haiyan Luo, 2010 [42].

### 4.3 PROCESSO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

O equipamento de micro-ondas funciona através da irradiação de micro-ondas, ou seja, a radiação eletromagnética na faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz, que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. A grande maioria dos reatores de micro-ondas disponíveis comercialmente operam a uma frequência de 2,45 GHz (correspondendo a um comprimento de onda de 12,25 cm) [43].

A química de micro-ondas é baseada no aquecimento eficiente da matéria por aquecimento dielétrico de micro-ondas, ou seja, na capacidade de um material específico (por exemplo, solvente e / ou reagentes) de absorver energia de micro-ondas e convertê-la em calor.



A energia de um fóton de micro-ondas a uma frequência de 2,45 GHz é apenas  $1,0 \times 10^{-5}$  eV (ou cerca de  $1 \text{ J mol}^{-1}$ ), o que é muito baixo para quebrar ligações químicas. Afeta apenas as rotações moleculares e conseqüentemente, a química aprimorada por micro-ondas é baseada no aquecimento eficiente de materiais, ao invés de induzir reações químicas por absorção direta de radiação eletromagnética de alta energia, como, por exemplo, aplicada em processos fotoquímicos [44].

Os principais efeitos observados no micro-ondas podem ser divididos em: efeitos térmicos e não térmicos. Os efeitos térmicos são responsáveis pelo rápido aquecimento da solução com o material, enquanto os efeitos não térmicos possuem sua origem inerentes às micro-ondas. As micro-ondas fornecem algumas características importantes que contribuem para a aceleração das taxas de reação. Embora esses efeitos específicos de micro-ondas ainda sejam basicamente efeitos térmicos, eles são causados pela singularidade do mecanismo de aquecimento dielétrico de micro-ondas e não podendo ser alcançados por aquecimento convencional. A irradiação de micro-ondas produz aquecimento interno de maneira muito eficiente, o aumento da temperatura de todo o volume é realizado de forma simultânea e uniforme, ou seja, o aquecimento por micro-ondas e o aquecimento térmico convencional são processos completamente diferentes [45].

O aquecimento por micro-ondas apresenta inúmeras vantagens quando comparado ao aquecimento convencional entre elas estão: altas taxas de aquecimento, altas taxas de reação; nenhum contato direto entre a fonte de aquecimento e os reagentes e / ou solventes; excelente controle dos parâmetros de reação, alto nível de segurança; aquecimento seletivo; altas taxas de rendimentos; reprodutibilidade melhorada; e automatização e síntese de alto rendimento [46].

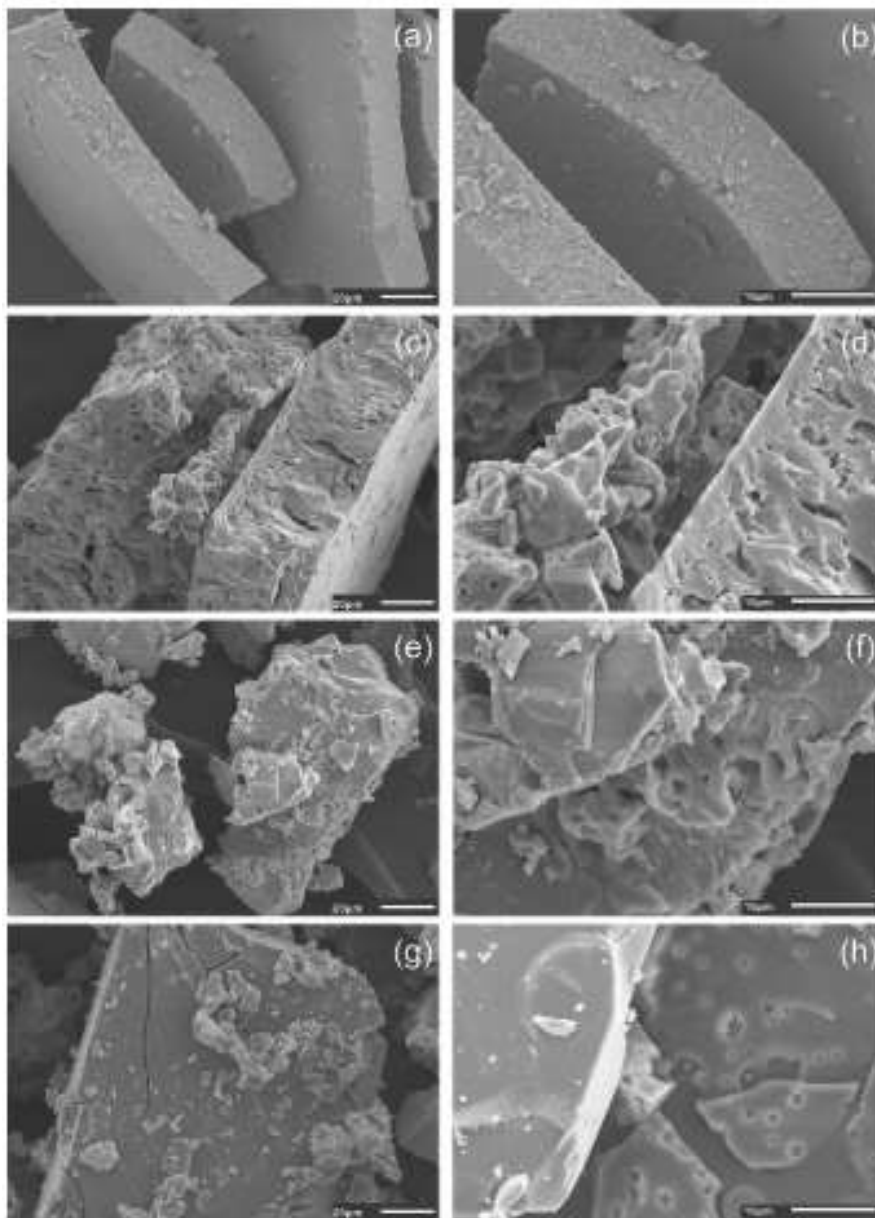
O aquecimento térmico convencional geralmente envolve o uso de uma fonte de calor, que aquece as paredes do reator por convecção ou condução. O núcleo da amostra leva muito mais tempo para atingir a temperatura desejada e, como resultado, a amostra não é aquecida de maneira uniforme como no aquecimento por micro-ondas. A energia também é desperdiçada no aquecimento da fonte de calor. A introdução de energia de micro-ondas em uma reação química que tem pelo menos um componente que pode se acoplar às micro-ondas pode levar a taxas de aquecimento muito mais altas em comparação com o aquecimento convencional. Como a

energia de micro-ondas é introduzida na amostra remotamente, não há contato direto entre a fonte de energia e a amostra. O aquecimento dielétrico de micro-ondas se assemelha a um processo de aquecimento instantâneo em que a energia é produzida muito mais rapidamente e a amostra resfria mais rapidamente no final da reação. O que pode resultar em perfis de temperatura-tempo muito diferentes em comparação com o aquecimento convencional e como consequência gerar produtos significativamente diferentes [47].

Ucker (2021) demonstrou a aplicação de pós cristalinos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em diferentes fases como fotocatalisadores na degradação de Rodamina B (RhB). A estrutura cristalina e a área de superfície correspondente do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mudaram com o aumento da temperatura de tratamento térmico, levando a diferentes atividades fotocatalíticas. Assim, para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com baixa cristalinidade, a degradação total de RhB em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pseudo-hexagonal foi de 97%, enquanto em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrômbico foi de 57%. Os produtos de degradação de RhB foram identificados a partir de resultados de cromatografia líquida de alta eficiência, espectrometria de massas e análise de conteúdo orgânico total, e as possíveis vias de degradação fotocatalítica foram propostas. O fotocatalisador facilitou 100% a descoloração do corante em 90 min [48].

No trabalho mais recente de Ucker (2023), Fe foram inseridos em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 1 a 3% e foram sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. As imagens MEV mostram que a inserção de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com Fe promove a formação de poros na superfície do material conforme apresentado na Figura 8. A adição de Fe também levou a uma diminuição do *band gap* para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro. O desempenho fotocatalítico para a degradação da Rodamina B foi avaliado. A amostra atingiu 100% de descoloração de RhB em 60 min. O aumento na concentração de íons leva a uma diminuição no desempenho fotocatalítico. A análise mostrou que a mudança no catalisador, dosagem do catalisador, pH e tempo de reação tiveram um efeito significativo. A maioria das interações entre as variáveis também teve um efeito significativo no processo, tanto positiva quanto negativamente [49].

**Figura 8:** Imagens por MEV das amostras puras e Fe-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, onde (a) e (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro; (c) e (d) 1% Fe-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (e) e (f) 2% Fe-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; e (g) e (h) 3% Fe-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

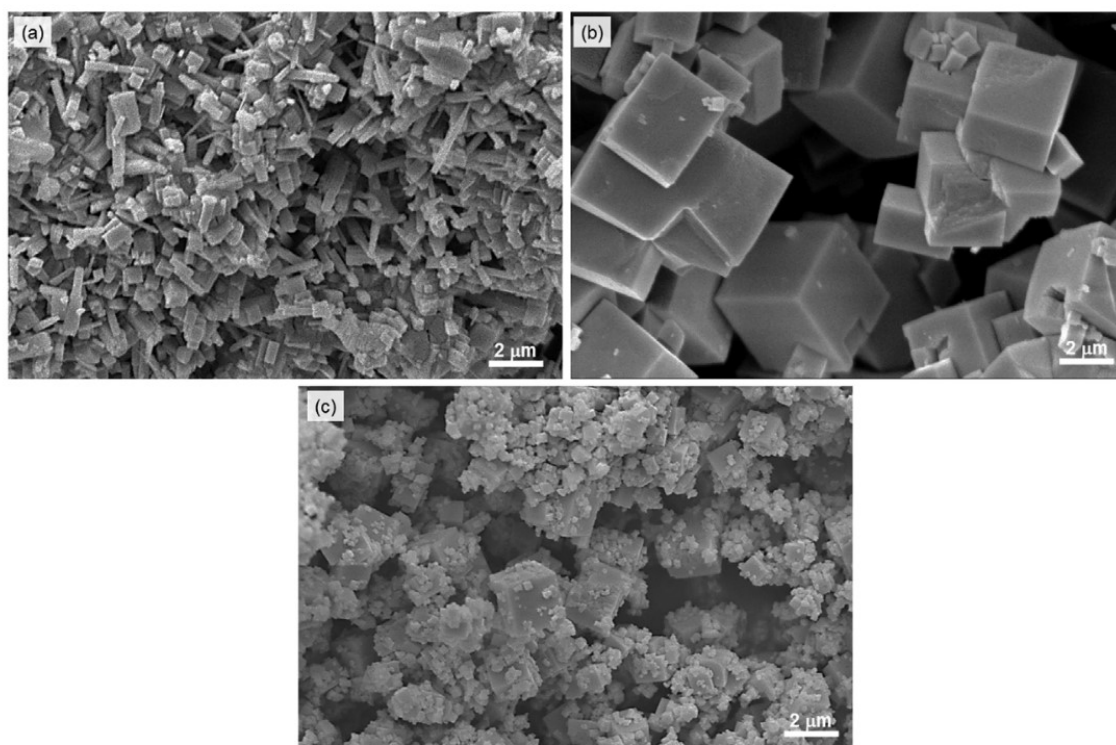


Fonte: Adaptado de CL Ücker, 2023 [49].

Nanoestruturas de perovskita de KNbO<sub>3</sub> foram preparadas por Wermuth (2019) a partir de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e KOH via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas para a degradação da Rodamina B, conforme apresentado na Figura 9. Os intermediários da fotodegradação foram

identificados demonstrando assim o excelente potencial de aplicabilidade desses ferroelétricos  $\text{KNbO}_3$  na degradação de poluentes orgânicos em efluentes [10].

**Figura 9:** Imagens por MEV do  $\text{KNbO}_3$  sintetizado nas razões molares (a) [1:8], (b) [1:12] e (c) [1:16] por 30 min de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas.

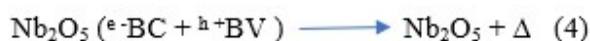
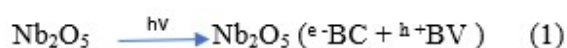


Fonte: Adaptado de Wermuth, 2019 [10].

#### 4.4 CÉLULAS FOTOCATALÍTICAS

Devido à crescente preocupação com o aumento da demanda energética, os problemas ambientais gerados pelos tradicionais modelos de geração de energia e o esgotamento dos combustíveis fósseis, estimula-se a necessidade de novas pesquisas para o desenvolvimento de formas de geração de energia cada vez mais limpa, renovável, barata e segura. A produção de hidrogênio através da fotoeletrocatalise tem gerado considerável atenção, pois ela utiliza uma fonte de energia inesgotável, a luz solar [50]. O desenvolvimento de uma fotoeletrolise eficiente

e conseqüentemente a quebra da água em hidrogênio e oxigênio, utilizando a luz solar, tem sido o objetivo de muitos pesquisadores desde o início dos anos 70. Em 1972, Fujishima e Honda [51] descobriram a possibilidade de produção de hidrogênio por fotoeletrolise da água. Este processo se dá pela excitação, por meio da radiação solar, de um eletrodo semiconductor à base de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), ocorrendo o armazenamento de energia (formação do par elétron/lacuna) na superfície do  $\text{TiO}_2$  e diminuição do potencial externo aplicado para a reação de eletrolise da água. Para obter energia química ou elétrica, foram utilizados materiais semicondutores, culminando com o princípio da fotocatalise, no qual ocorre a ativação de um semiconductor por meio da radiação de luz solar ou artificial [52][53]. A redução eletroquímica do  $\text{O}_2$  dissolvido em água pode ocorrer utilizando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  conforme pode ser descrita abaixo:

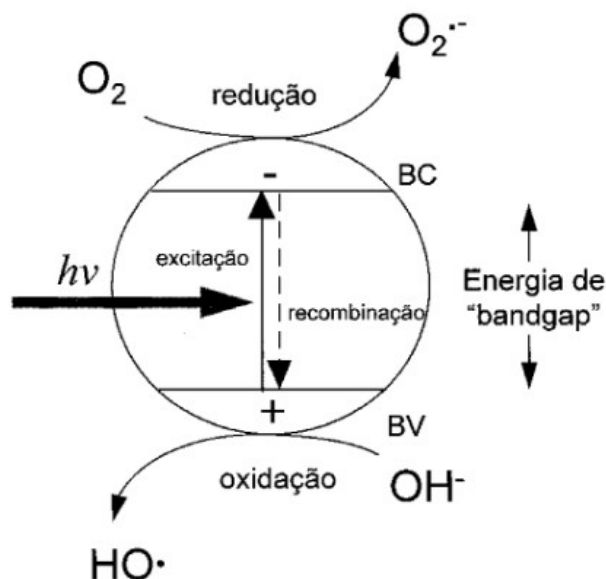


A separação fotoeletroquímica de água utilizando um semiconductor de tipo n é realizado sob irradiação com a energia maior do que o intervalo de bandas do foto ânodo semiconductor, os elétrons da BV (banda de valência) são excitados à BC (banda de condução). O campo elétrico na região de depleção separa o par fotogerado de elétron- buraco e sua direção é tal que os buracos migram para a interface onde oxidam a água ao oxigênio e por outro lado os elétrons foto gerados reduzem a água a hidrogênio. Para conseguir a separação total da água, as exigências de energia impõem algumas limitações na janela óptica do semiconductor: tais como a CBM (banda de condução mínima) deve estar localizada em potenciais mais negativos do que o potencial de redução de água ou íon de hidrogênio (0 V vs RHE) e a VBM (banda de valência máxima) deve ser posicionada mais positiva do que o potencial de oxidação da água (1,23 V vs

RHE). Ou seja, os potenciais de oxidação e redução da água devem ser colocados entre o CBM e o VBM do semicondutor [54][55].

**Figura 10:** Esquema representativo da partícula de um semicondutor.

BV: banda de valência; BC: banda de condução.

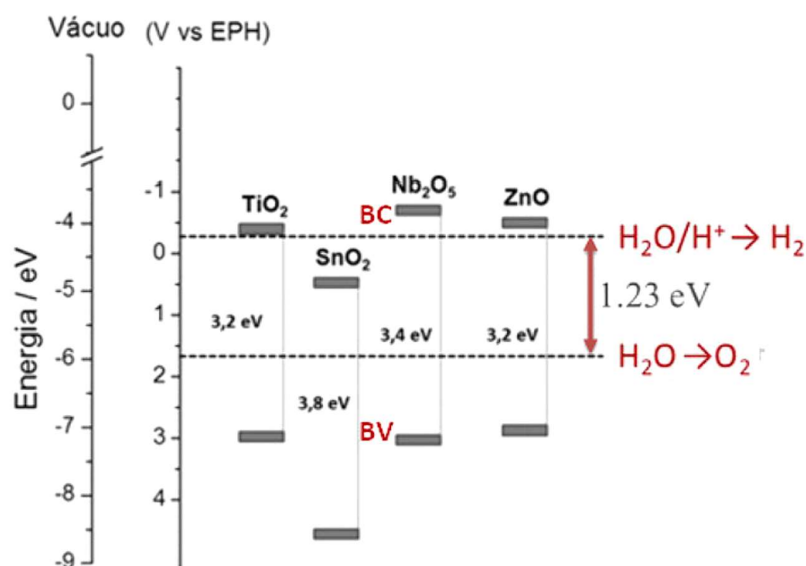


Fonte: Adaptado de Nogueira, 1998 [56].

O valor teórico da energia do fóton para a divisão da água é de 1,23 eV (1010 nm) indicando que a luz visível possui energia suficiente para a decomposição da água. Para a separação fotoeletroquímica da água, o fotoeletrodo é o componente principal da célula, seu material e estrutura desempenham papéis importantes no desempenho do dispositivo [57].

Além do *band gap*, um desafio fundamental na conversão solar fotoeletroquímica é a estabilidade na interface do eletrólito reativo. Um semicondutor ideal seria aquele que resiste à degradação química por corrosão eletroquímica e foto-corrosão. A Figura 11 exhibe o valor de *band gap* e bordas de banda de alguns fotoeletródos com relação ao eletrodo de hidrogênio normal (NHE) junto com potenciais de oxidação / redução da água [57].

**Figura 11:** *Band gap* e potenciais das bandas eletrônicas de diversos semicondutores com o potencial de oxidação e redução da água (vs. NHE em pH 0).



Fonte: Adaptado de Machado, 2012 [58].

Para que haja a fotocatalise, é necessário que ocorra um conjunto de reações químicas geradas a partir da absorção de luz por um semicondutor, que vai agir como fotocatalisador. O potencial de redução padrão para esta reação é  $E^\circ = +1,23 \text{ V}$ . A reação faz parte de múltiplas reações de oxidação realizadas em células eletroquímicas de interesse, entre as quais se encontram distintos tipos de células a combustível para produção de energia [59].

O material com que se constroem os eletrodos destas células tem uma grande influência sobre sua eficiência. Para a redução de  $\text{O}_2$ , a platina é o metal mais usado por sua grande inércia química e pelo baixo potencial necessário para que a redução ocorra espontaneamente [60].

A redução eletroquímica de  $\text{O}_2$  tem sido reportada no funcionamento de células fotocatalíticas [61], [62].

Estas células produzem energia elétrica a partir da oxidação fotocatalítica de um composto orgânico em solução aquosa [63] a qual ocorre pela ação da luz ( $h\nu$ ) sobre um semicondutor sólido (SC) como primeira etapa de um mecanismo de reação conhecido como

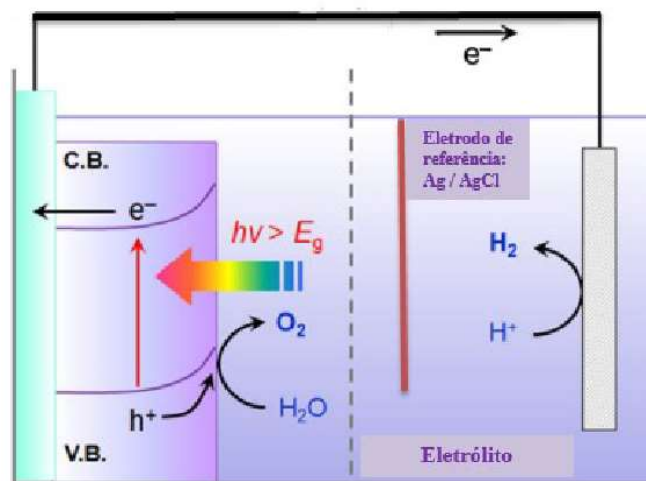
Fotocatálise Heterogênea. Nestes mecanismos, o sólido semicondutor adsorve fóton para gerar pares elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ), podendo interagir com substâncias adsorvidas na superfície e promover reações redox mediante troca de elétrons com o semicondutor. Distintos materiais semicondutores têm se mostrado úteis para estes processos, sendo o dióxido de titânio puro ( $TiO_2$ ) em suas diversas formas cristalinas (principalmente anatase) ou combinado com outros compostos, que são mais utilizados por várias razões: grande estabilidade química em meio reacional, baixo custo, possibilidade de utilização com luz solar. Nestas reações também podem participar radicais hidroxilas que, devido ao seu alto poder oxidante, permitem uma completa mineralização de distintas substâncias orgânicas, resultando apenas em produtos como  $CO_2$  e  $H_2O$  [64].

As técnicas de Fotocatálise Heterogênea (FH) têm despertado especial interesse nas últimas décadas pela possibilidade de utilizar luz solar como principal insumo energético para distintos processos químicos. Entre as aplicações da Fotocatálise Heterogênea encontram-se as de interesse ambiental, onde compostos orgânicos e inorgânicos de alto grau de toxicidade podem ser transformados em produtos inócuos ou facilmente separáveis dos sistemas tratados, tais como águas (industriais, municipais, de uso agropecuário), ar e resíduos sólidos. Quando estas reações são realizadas dentro da célula fotocatalítica, um dos eletrodos da célula atua como ânodo recebendo elétrons provenientes da oxidação fotocatalítica de matéria orgânica em solução aquosa [65].

No outro eletrodo da célula (cátodo) ocorre a redução do  $O_2$  do ar que é borbulhado de forma contínua e mediante o acoplamento eletroquímico de ambos os eletrodos, gerando assim uma diferença de potencial elétrico entre os mesmos e uma densidade de corrente constante ao se fechar o circuito (Figura 12).

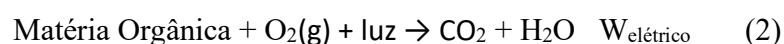


**Figura 12:** Esquema de uma PEC utilizando eletrodo.



Fonte: Adaptado de Maeda, 2011 [66].

O funcionamento global da célula fotocatalítica permite recuperar energia elétrica ( $W_{\text{elétrico}}$ ) a partir da oxidação fotocatalítica de distintos compostos orgânicos. Neste sentido, compostos orgânicos gerados como resíduos de valor limitado em muitas atividades poderiam ser processados necessitando para isso como únicos insumos o oxigênio do ar e a luz solar.

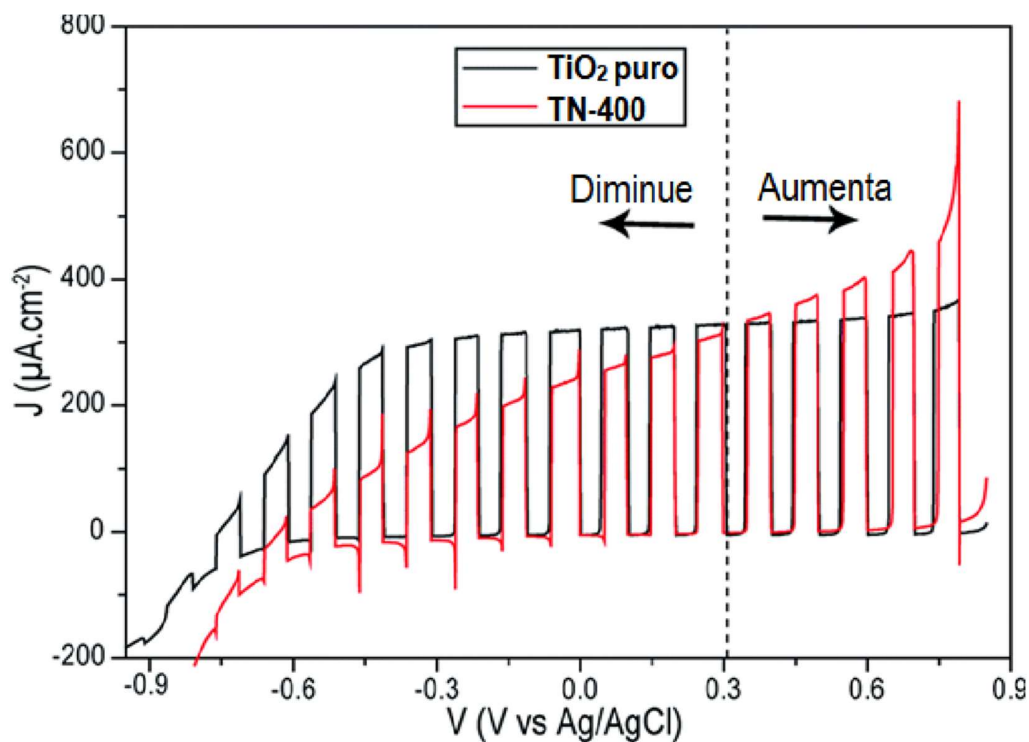


Assim como em outras células a combustível de baixa temperatura para o funcionamento deste tipo de célula, a platina representa um componente fundamental dos eletrodos. Devido ao seu elevado custo, é importante reduzir ao mínimo sua quantidade sem que seja afetada a eficiência na geração da corrente elétrica. Assim, nas últimas décadas tem-se aumentado exponencialmente o interesse pelo desenvolvimento de eletrodos de diversos materiais em que a platina é depositada com um elevado grau de dispersão, de forma que se maximize a sua exposição aos reagentes. Entre os materiais que servem de suporte de platina, se encontram

distintos tipos de carbono que reúnem várias propriedades tais como elevada área superficial, alta condutividade elétrica e inércia química em soluções aquosas em ampla faixa de pH [67].

Khan (2021) apresentou um mecanismo de dopagem de N<sub>2</sub> em nanotubos de TiO<sub>2</sub> preparados por nitretação, incluindo o limite de teor de N<sub>2</sub> na estrutura dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Apresentou também uma nova metodologia para distinguir a dopagem intersticial e substitucional, por meio de medidas de uma célula fotoeletrocatalítica. A partir de uma abordagem holística que permitiu avaliar o verdadeiro desempenho do PEC do TiO<sub>2</sub> dopado com N<sub>2</sub> concluiu que a dopagem de N<sub>2</sub> do TiO<sub>2</sub> é ineficaz para aplicações de PEC, pois o ganho na absorção na faixa do visível não compensa as perdas nos estados de aprisionamento e centros de recombinação como pode ser verificado na Figura 13 que apresenta fotocorrente melhorada de TN-400 em potenciais positivos mais altos em comparação com TiO<sub>2</sub> puro e dominância de TiO<sub>2</sub> puro em potenciais positivos mais baixos [68].

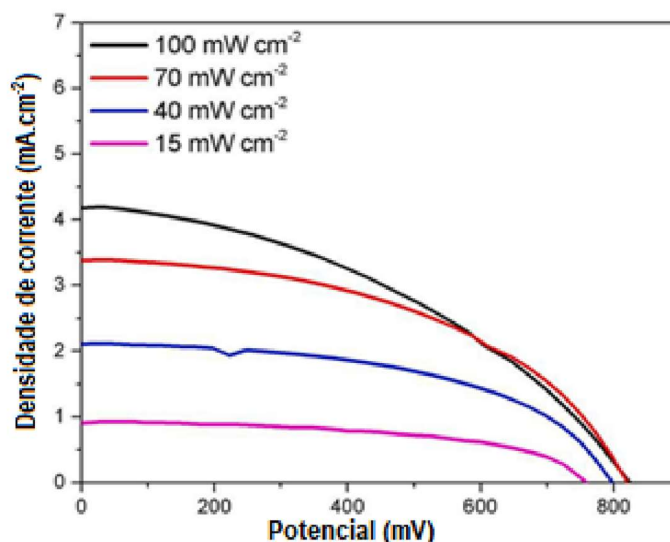
**Figura 13:** Fotoeletrocorrente de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puro e TN-400 em  $\text{KOH}$  (1 M) com uma tensão de corte de ( $\sim 0,3$  V).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Segundo Tractz (2021), o  $\text{TiO}_2$  desempenha com eficiência o papel do material de transporte de elétrons em dispositivos solares, porém, por ser de maior custo, outros óxidos têm sido estudados, como o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Tractz (2021), sintetizou-se o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pela metodologia Pechini e aplicou em um dispositivo solar. Os resultados mostraram  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado em fase ortorrômbica capaz de produzir um dispositivo foto-solar fotossensível com  $j = 4,18 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V = 825 \text{ mV}$ ,  $\text{FF} = 0,4$ ,  $\text{PCE} = 1,38\%$  com taxa de recombinação lenta quando comparado ao  $\text{TiO}_2$ -corante-solar célula. A técnica IMVS e EIS apresentam a mesma precisão para determinação do tempo de vida do elétron, o que é confirmado pelo teste t realizado [69].

**Figura 14:** j-V medições realizadas em várias intensidades de luz para o dispositivo solar Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Fonte: Adaptado de Taques, 2021[69].

Para avaliar a eficiência energética da fotoconversão, Tractz (2021), apresentou medições de j-V em várias intensidades de luz e os resultados estão disponíveis na Figura 14, nota-se que uma maior intensidade de luz leva a melhores parâmetros fotovoltaicos, pois quando a luz aumento da intensidade, mais energia atinge a célula, injetando maiores quantidades de elétrons e, conseqüentemente, produzindo melhores valores de fotocorrente [69].

## 4.5 NIÓBIO COMO FOTOCATALISADOR

O nióbio é um elemento de transição do grupo 5, sua massa atômica é 92,9064 u. É um metal prateado brilhante com estrutura cúbica de corpo centrado, quando puro é macio e dúctil, entretanto, impurezas alteram essas propriedades. É o elemento menos eletropositivo da família 5A e seu elétron extra na camada d aumenta fortemente a ligação metal-metal, levando a um alto ponto de fusão, de ebulição e uma entalpia de atomização superior aos seus vizinhos da família 4A. Esta característica também favorece sua aplicação em catálise heterogênea como

suporte devido à sua forte ligação com a fase ativa. O nióbio apresenta todos os estados de oxidação de +5 até -1, no entanto o estado de oxidação +5 é o mais estável [70]. O elemento possui 5 grandes classes de compostos, a saber, fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos [36].

O óxido de nióbio existe principalmente na forma de óxidos como NbO, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [71]. Destes o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é o óxido mais conhecido e estudado, ele é um semicondutor do tipo n, apresenta energia de *band gap* de cerca de 3,4 eV, e atrai muito interesse devido às suas propriedades notáveis adequadas para uma ampla gama de aplicações como detecção de gás, catálise, eletroquímica, fotoeletrodos, bem como em campo de emissão displays e microeletrônica [72], [73].

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta em sua estrutura cristalina octaedros de NbO<sub>6</sub>, estrutura esta que pode ser distorcida em diferentes graus. Em algumas fases podem ser encontradas diferentes estruturas para os poliedros de coordenação, como a hepta-coordenada (NbO<sub>7</sub>) e octa-coordenada (NbO<sub>8</sub>). O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, como a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento [28]. Vários estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram realizados e diferentes resultados foram obtidos. De forma geral, mas ainda não totalmente entendido, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui três fases cristalográficas que ocorrem em diferentes temperaturas: fase T (até 900 °C), fase M (900 a 1100 °C) e fase H (acima de 1100 °C) Alguns estudos ainda definem mais uma fase denominada TT, formada em temperaturas inferiores à fase T. As duas fases cristalinas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que se formam em temperaturas mais baixas, TT e T, possuem estruturas semelhantes observadas em padrões de difração de raios X similares, em que a maioria das reflexões existentes na fase T (ortorrômbica), ocorrem também na fase TT (pseudo-hexagonal). No entanto, a estrutura TT nem sempre se forma a partir de componentes puros como material precursor. Esta observação sugere que a fase TT é simplesmente uma fase metaestável da fase T que apresenta menor cristalinidade e é estabilizada por impurezas [31].

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro ou dopado é o foco de crescente pesquisas para fotodegradação de contaminantes orgânicos [30]. As preparações de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com diferentes nanoestruturas e

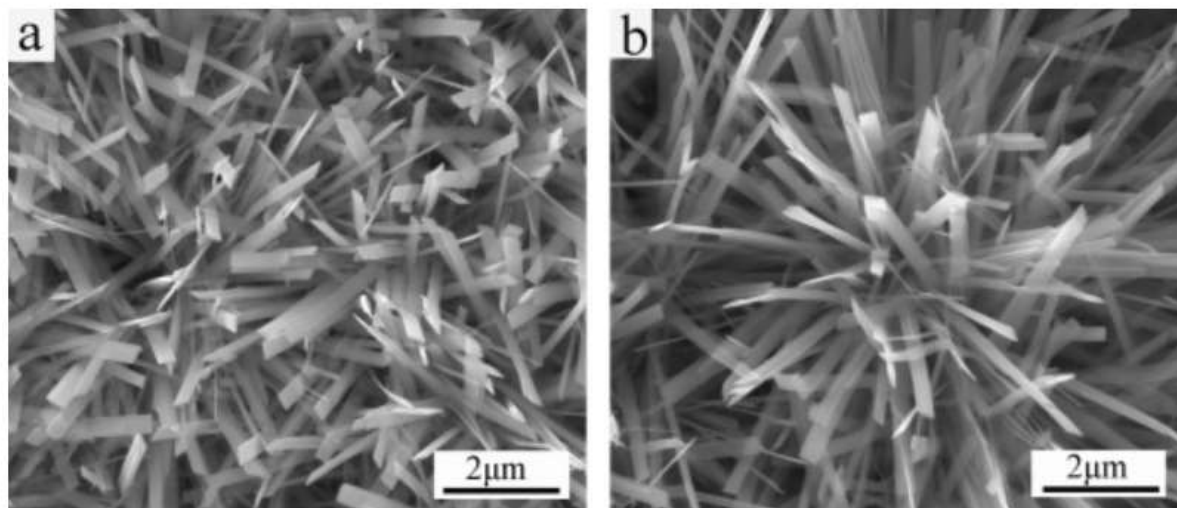
morfologias por síntese nano-química poderiam permitir o esclarecimento detalhado das relações estrutura-atividade [74].

A utilização de óxidos nanoestruturados traz novas propriedades para os óxidos e estas propriedades podem ser sensivelmente alteradas quando o tamanho e morfologia das partículas são variadas. Um fator importante a ser estudado é o aprimoramento da síntese controlada de nanopartículas com diferentes tamanhos e formas e como consequência a obtenção de diferentes propriedades. Algumas propriedades são essenciais para aplicações em fotocatalise heterogênea tais como: elevada área superficial específica, morfologia controlada, fase cristalina e grau de cristalinidade do material, natureza e quantidade de grupos superficiais e propriedades texturais. Através da alteração da morfologia dos óxidos, estas propriedades podem ser finamente controladas ao se aplicar adequadas metodologias de síntese [31], [75].

Estudos relatam a obtenção de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  através do processo hidrotermal [76] em solução com fluoreto de amônio 0,02 M ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) a 150 °C por 48 h. Wen et al. (2017) mostra a síntese topológica hidrotérmica e o desempenho fotocatalisador de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrômbico e comprova a alta conversão fotoelétrica eficiente [77].

Hu (2015) desenvolveu *nanobelts* de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado com nitrogênio, a matriz foi preparada por reação hidrotérmica tradicional e seguido de recozimento em atmosfera de  $\text{NH}_3$  em folha de metal Nb. Ajustar a temperatura de recozimento pode alterar a quantidade de N dopado. O *nanobelt* N- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como preparado mostrou forte sensibilidade à luz visível e realiza excelente atividade de fotocatalise. O contaminante na água pode ser dissolvido em até 40% após 4 h de irradiação de luz visível. O fotocatalisador *nanobelt* N- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se apresentou como um candidato promissor para o futuro tratamento de contaminantes da água [11].

**Figura 15:** Imagens por MEV para (a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  recozido em Ar e (b)  $\text{N-Nb}_2\text{O}_5$  recozido em  $\text{NH}_3$ .



Fonte: Adaptado de Bin Hu, 2015 [11].

O objetivo deste trabalho é além de desenvolver eletrodos nanoestruturados de  $\text{Nb}_x\text{O}_y$  é apresentar a melhor morfologia desenvolvida e um novo processo de obtenção desta morfologia, diminuindo o tempo de síntese através do processo hidrotérmal assistido por micro-ondas para possíveis aplicações fotoeletroquímicas.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste trabalho é além de desenvolver eletrodos nanoestruturados de  $Nb_xO_y$  é apresentar a melhor morfologia desenvolvida e um novo processo de obtenção desta morfologia, diminuindo o tempo de síntese através do processo hidrotermal assistido por micro-ondas para possíveis aplicações fotoeletroquímicas.

A formação de nanopartículas de  $Nb_2O_5$  pode ser influenciada por vários fatores, como a concentração dos precursores, a temperatura, o pH, a relação entre os reagentes e o tempo de reação. Em uma primeira etapa da pesquisa, foi realizado testes com amostras de Nb em placas de variados tamanhos e utilizando diferentes tempos, temperaturas e concentração de  $NH_4F$  no processo hidrotermal. Essa primeira etapa foi realizada com o objetivo de definir os parâmetros capazes de gerar amostras com boa reprodutividade.

Ao todo na primeira etapa da pesquisa foram utilizadas cerca de 200 amostras de Nb com variações de 15 min até 72h de processo hidrotermal, 15 min até 4h de tratamento térmico em atmosfera de  $N_2$ ,  $O_2$  e  $NH_3$ , e submerso em solução de  $NH_3$  entre o processo hidrotermal e o processo térmico.

PH + secagem a  $50^\circ C$  por 24h

PH + TT  $450^\circ C$  ao ar por 30 min

PH + TT  $450^\circ C$  em atmosfera de  $NH_3$  por 30 min

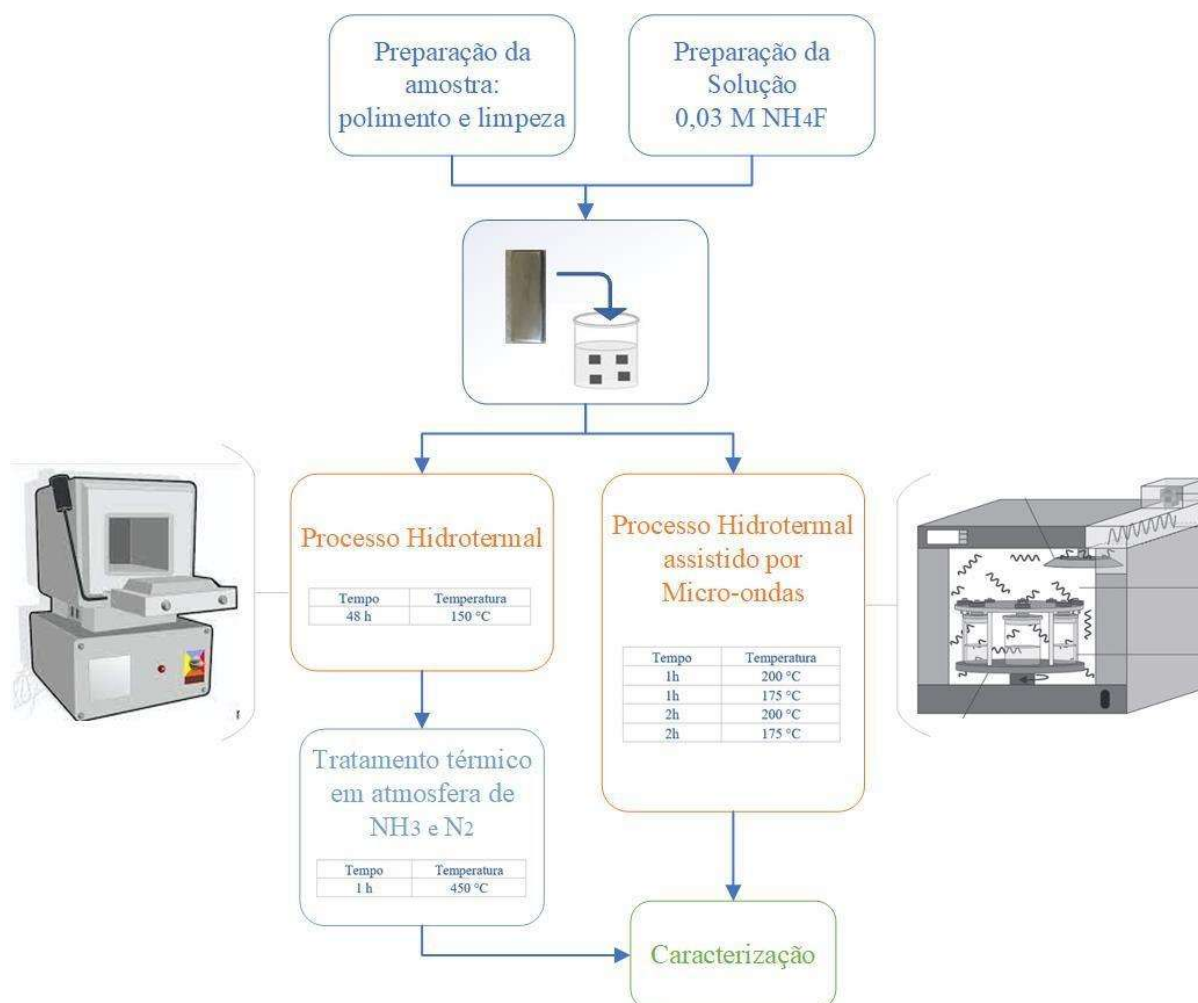
PH + TT  $450^\circ C$  em atmosfera de  $N_2$  por 30 min

PH + Solução de  $NH_3(1M)$  por 96h + TT  $450^\circ C$  em atmosfera de  $N_2$  por 30 min

A parte experimental deste trabalho é apresentada esquematicamente pelo fluxograma da Figura 16.



**Figura 16:** Fluxograma representativo da parte experimental deste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

## 5.1 MATERIAIS

Para obtenção de nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , utilizou-se placas de nióbio metálico (CBMM, 99,8% em peso de pureza) de 1 x 2,5 cm e 0,3 cm de espessura. A Figura 17 ilustra as placas de nióbio utilizadas. Na Figura 17 a) apresenta as etapas de polimento para o preparo da superfície das placas. Nas imagens da Figura 17 b) é possível observar a rugosidade da superfície antes do polimento e em 17 c) após o polimento.

**Figura 17:** A figura a) apresenta as etapas do processo de polimento da superfície das placas de Nb. b) apresenta a superfície da amostra antes do processo de polimento e c) apresenta a superfície da amostra após o polimento.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

## 5.2 MÉTODOS

### 5.2.1 SÍNTESE

Inicialmente, antes do processo de síntese, para a higienização das amostras, utilizou-se H<sub>2</sub>O Mili-Q e sabão para retirada que possíveis gorduras e posteriormente realizou-se limpeza com álcool e acetona. As placas de nióbio tiveram sua superfície previamente polida com o uso de lixas d'água de grana 80 a 1200.

#### 5.2.1.1 Método Hidrotermal Simples

O processo hidrotermal simples foi realizado em solução aquosa de fluoreto de amônio (NH<sub>4</sub>F) (Synth - pureza: 98,0%) e água deionizada.

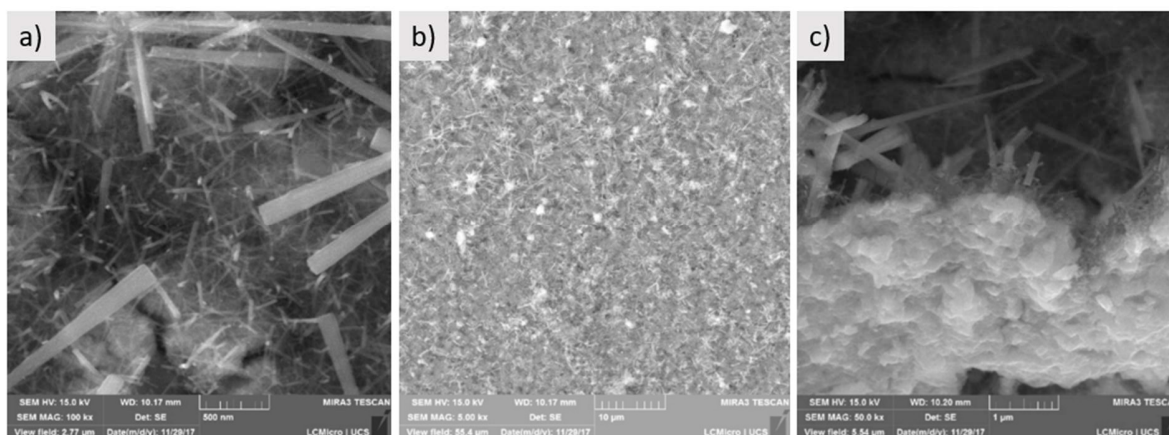
Placas de nióbio foram colocadas em uma autoclave revestida com Teflon e mantida a 150 °C em um forno tipo mufla durante 48 horas. Após o processo de oxidação, a amostra foi lavada completamente com água deionizada e depois seca ao ar. Após o processo hidrotermal, as amostras passaram por tratamento térmico em forno tubular a 450 °C durante 1h em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) com uma rampa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup> ou por tratamento térmico em forno tubular a 450 °C durante 1h em atmosfera de amônia (NH<sub>3</sub>) com uma rampa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>. O objetivo do tratamento térmico foi fornecer condições térmicas para promover a cristalização dos nanobastões Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Tabela 2:** Nomenclatura das amostras que foram sintetizadas pelo Processo Hidrotermal.

Sigla	Nome da amostra
PH_S	Processo Hidrotermal Simples
PH_S_NH3	Processo Hidrotermal Simples Tratamento térmico em atmosfera de amônia para dopagem com nitrogênio
PH_S_N2	Processo Hidrotermal Simples Tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio para cristalização

A Figura 19 a), b) e c) apresenta o MEV da amostra que passou pelo processo hidrotermal por 48h a 150 ° C e posteriormente pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera ao ar por 30 min. É possível observar que houve uma formação de nanoestruturas na superfície, na figura a) percebemos formações como agulha em inúmeros tamanhos diferentes, inclusive algumas formações aparentam estar soltas. Na imagem b) é possível visualizar de forma mais ampla estruturas como um aglomerado de agulha formando algo parecido com estrelas. Na imagem c) o ângulo do MEV nos permite observar a base desta camada de óxido que foi formada na placa de Nb e como é realizada a formação das estruturas de forma totalmente desordenada.

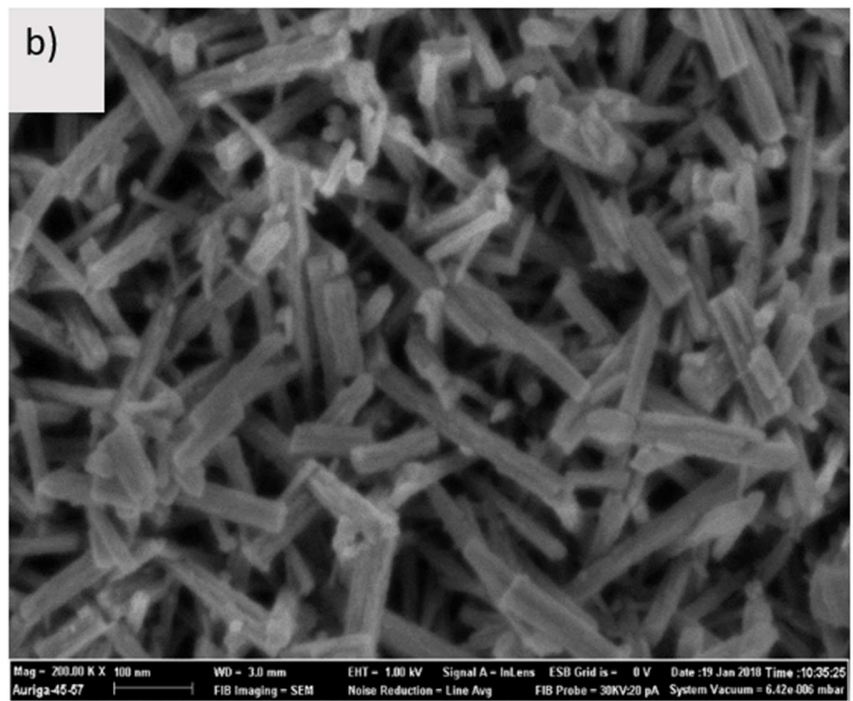
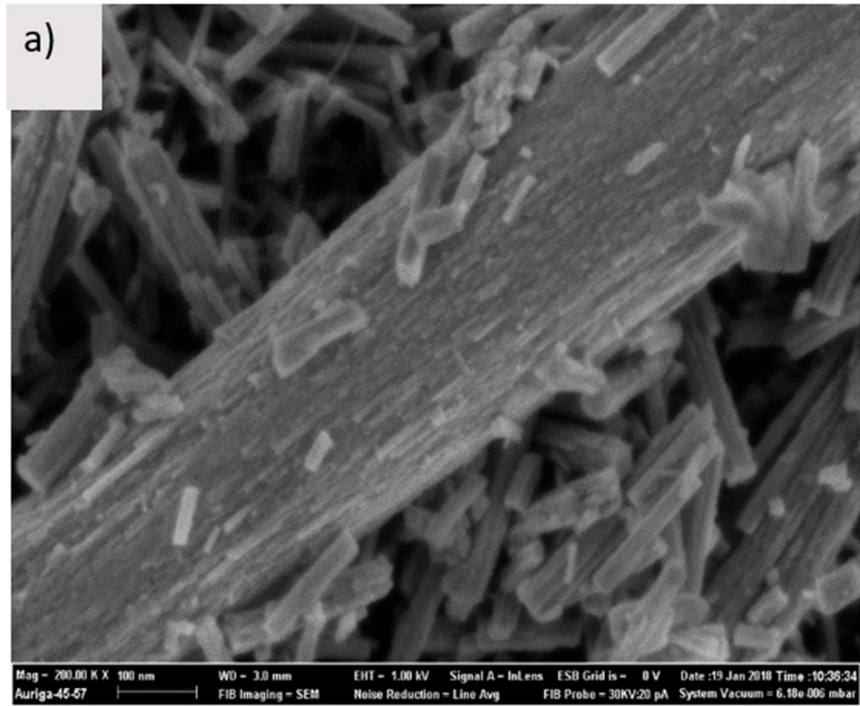
**Figura 19:** a) b) e c) MEV da amostra que passou pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera ao ar por 30 min.



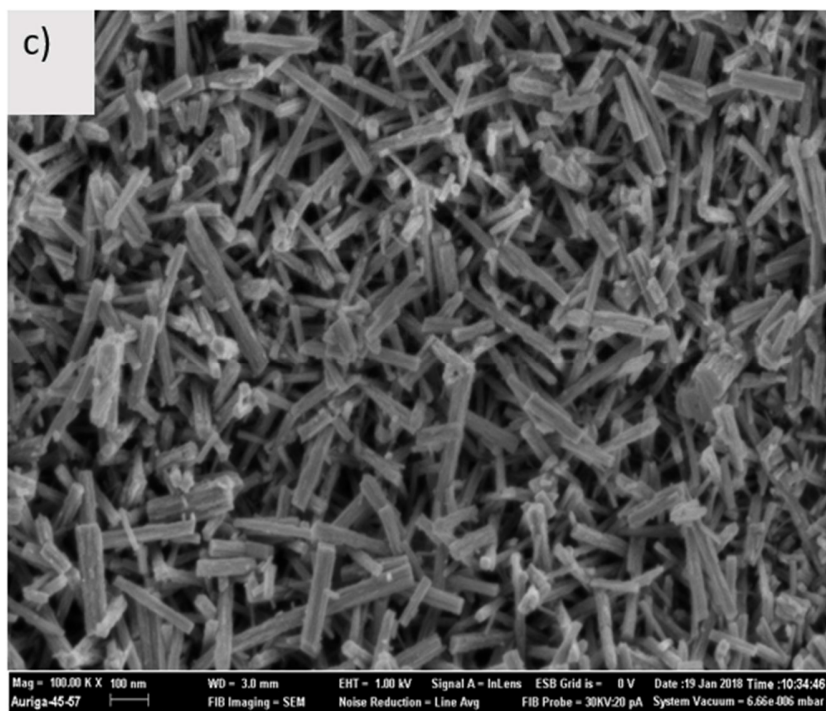
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A Figura 20 a), b) e c) apresenta o MEV das amostras que passaram pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera de NH<sub>3</sub> por 30 min. É possível observar que houve uma formação de nanoestruturas na superfície, na figura a) percebemos estruturas no formato de tronco de árvores em diversos tamanhos, inclusive é possível visualizar pequenas estruturas ligadas a estruturas maiores, ou seja, o ponto de nucleação é disperso. Na imagem b) é possível visualizar de forma mais ampla estruturas como um aglomerado pequenos troncos com espessura similar nas extremidades, diferente de agulhas. Na imagem c) o ângulo do MEV nos permite observar a de uma forma mais macro a desordem da formação das estruturas.

**Figura 20:** a), b) e c) apresenta o MEV das amostras que passaram pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera de NH<sub>3</sub> por 30 min.



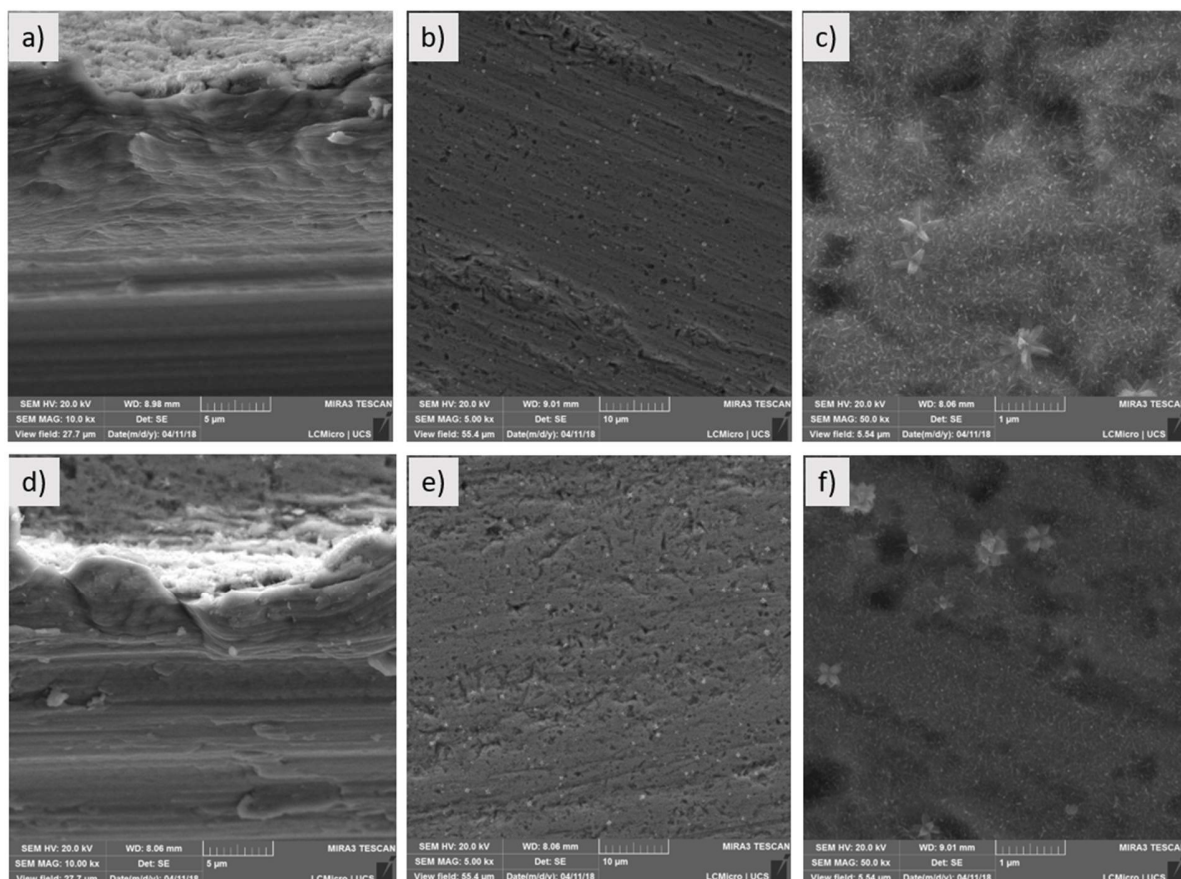




Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A Figura 21 a), b), c), d), e) e f) apresentam o MEV das amostras que passaram pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera de  $N_2$  por 30 min. É possível observar que houve uma formação de nanoestruturas na superfície, na figura a) e d) devido ao ângulo propício do MEV é possível visualizar de lado a estrutura formada, mostrando as diferentes camadas de óxido formadas na superfície. Na imagem b) e e) é possível visualizar de forma mais ampla estruturas maiores que lembram o formato de estrelas, as estruturas menores parecem uma massa aglomerada. Nas imagens c) e f) é possível observar estruturas maiores em formato de estrelas ou flores e abaixo e abaixo são visíveis estruturas menores que lembram gravetos ou agulhas grossas.

**Figura 21:** a), b), c), d), e) e f) apresentam o MEV das amostras que passaram pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera de N<sub>2</sub> por 30 min.

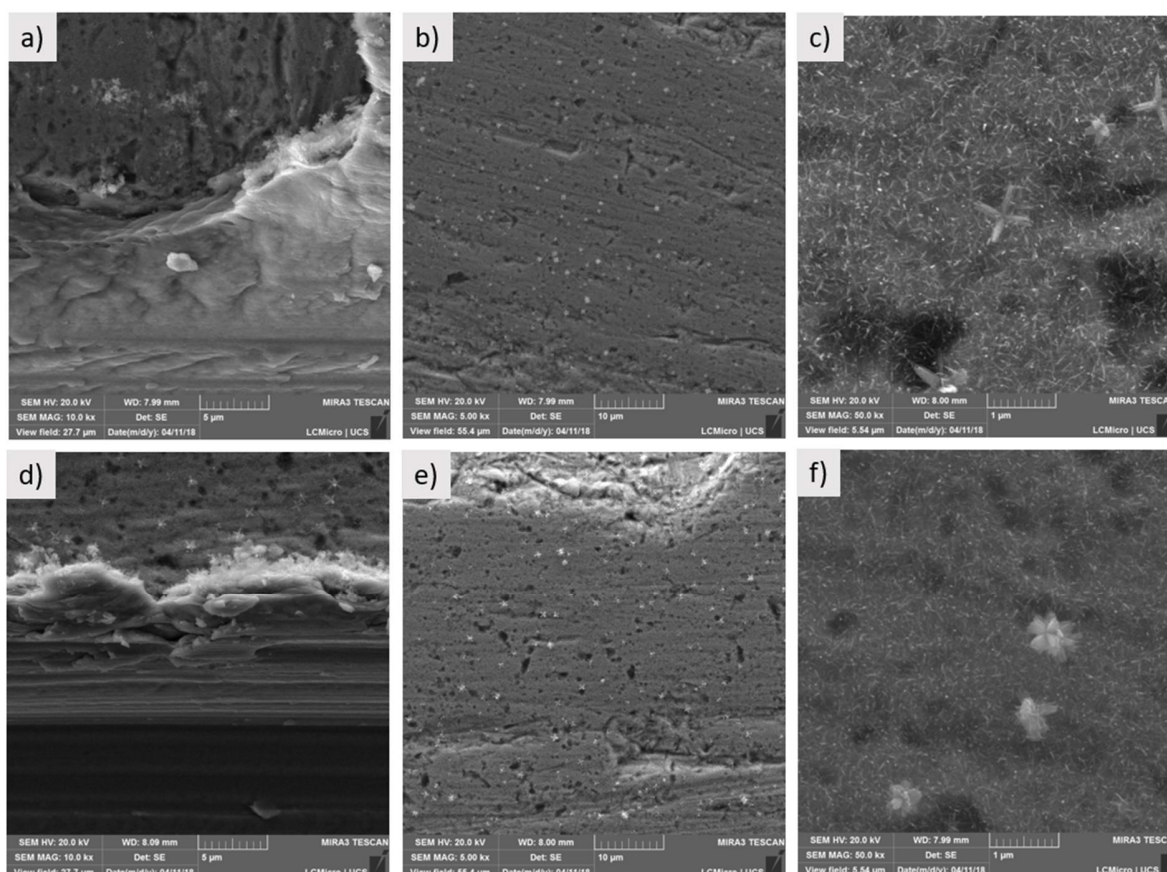


Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A Figura 22 a), b), c), d), e) e f) apresentam o MEV das amostras que passaram pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente ficaram submersas em solução de NH<sub>3</sub> (1M) por 96h e depois pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera de N<sub>2</sub> por 30 min. É possível observar que houve uma formação de nanoestruturas na superfície, na figura a) e d) devido ao ângulo propício do MEV é possível visualizar de lado a estrutura formada, mostrando as diferentes camadas de óxido formadas na superfície. Na imagem b) e e) é possível visualizar

de forma mais ampla estruturas maiores que lembrar o formato de estrelas, as estruturas menores parecem uma massa aglomerada. Nas imagens c) e f) é possível observar estruturas maiores em formato de estrelas ou flores, abaixo são visíveis estruturas menores que lembram gravetos ou agulhas grossas. O resultado morfológico destas estruturas foi o mesmo das amostras da Figura 21, ou seja, a imersão em solução de  $\text{NH}_3$  não gerou nenhum resultado.

**Figura 22:** a), b), c), d), e) e f) apresentam o MEV das amostras que passaram pelo processo hidrotermal por 48h a 150 C e posteriormente ficaram submersas em solução de  $\text{NH}_3$  (1M) por 96h e depois pelo tratamento térmico a 450 C em atmosfera de  $\text{N}_2$  por 30 min.



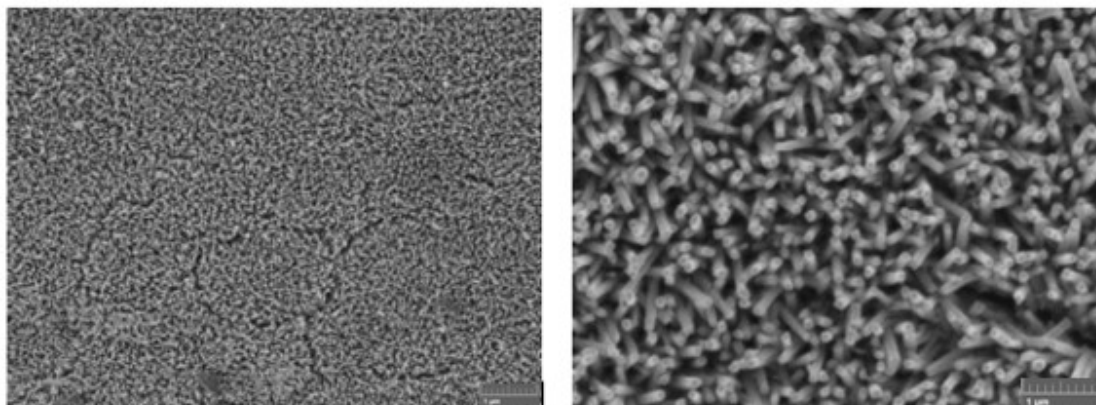
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A Figura 23 apresenta imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) das nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizadas pelo processo hidrotermal simples. A morfologia mostrou uma camada de óxido definida como nanobastões, homogênea e bastante aderente ao



substrato o que mostra que o processo de síntese é eficaz para produção de eletrodos nanoestruturados.

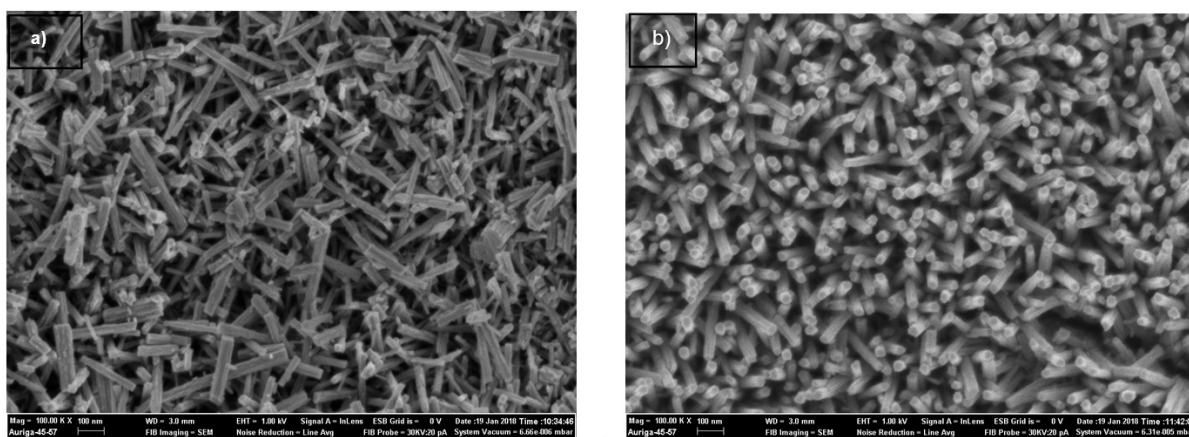
**Figura 23:** Imagens de MEV-FEG da superfície de topo das nanoestruturas obtidas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo processo hidrotermal simples.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A Figura 19 apresenta imagens de MEV-FEG dos nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  após o tratamento térmico. Após a reação, as superfícies das folhas de Nb mudaram para pálidas, indicando que uma camada de produto foi formada na superfície da folha. A morfologia após o tratamento térmico em atmosfera de  $\text{NH}_3$  para dopagem com  $\text{N}_2$  mudou de nanobastões para estruturas menos definidas, comprovando que realmente houve uma modificação na morfologia após o tratamento térmico. Já a amostra que passou por tratamento térmico em atmosfera controlada em  $\text{N}_2$  não apresentou alterações na morfologia, apenas alteração de cor, confirmando a formação de óxido.

**Figura 24:** Produtos da síntese pelo método hidrotermal simples: a) após tratamento térmico em atmosfera de  $\text{NH}_3$  e b) após tratamento térmico em atmosfera de  $\text{N}_2$ .



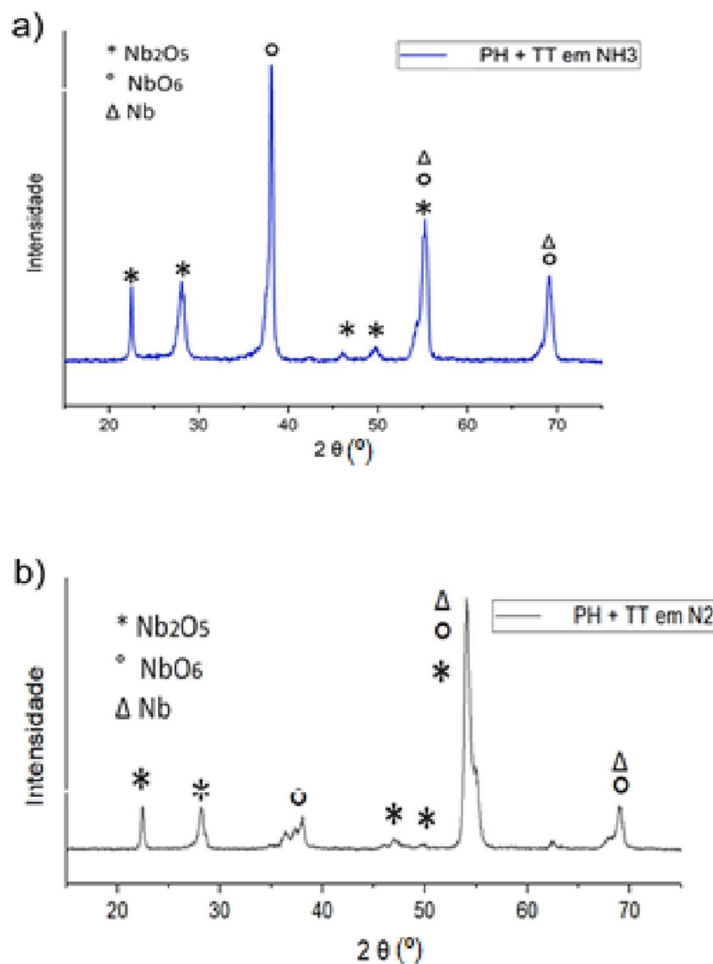
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Relata-se que a morfologia irregular é eficiente na produção de células solares, por exemplo, pois apresenta uma grande área superficial, capaz de adsorver maiores quantidades de corante e, conseqüentemente, gerar fotocorrentes elevadas [79]–[81].

### 6.1.2 ANÁLISE DE CRISTALINIDADE DE FASES PRESENTES

A Figura 20 mostra o padrão de DRX da amostra após tratamento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 1h em atmosfera de  $\text{NH}_3$  (a) e em atmosfera de  $\text{N}_2$  (b). Os nanobastões obtidos pelo processo hidrotermal ( $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 48h) são amorfos, portanto, o tratamento térmico é necessário para cristalizá-los. A fase principal detectada foi  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que poderia ser indexada à ficha JCPDS 27-1313, com estrutura ortorrômbica. Assim, os picos de difração da amostra estão atribuindo principalmente ao óxido  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

**Figura 25:** Difratogramas dos produtos das sínteses após tratamento térmico em atmosfera de (a)  $\text{NH}_3$  e (b)  $\text{N}_2$ .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

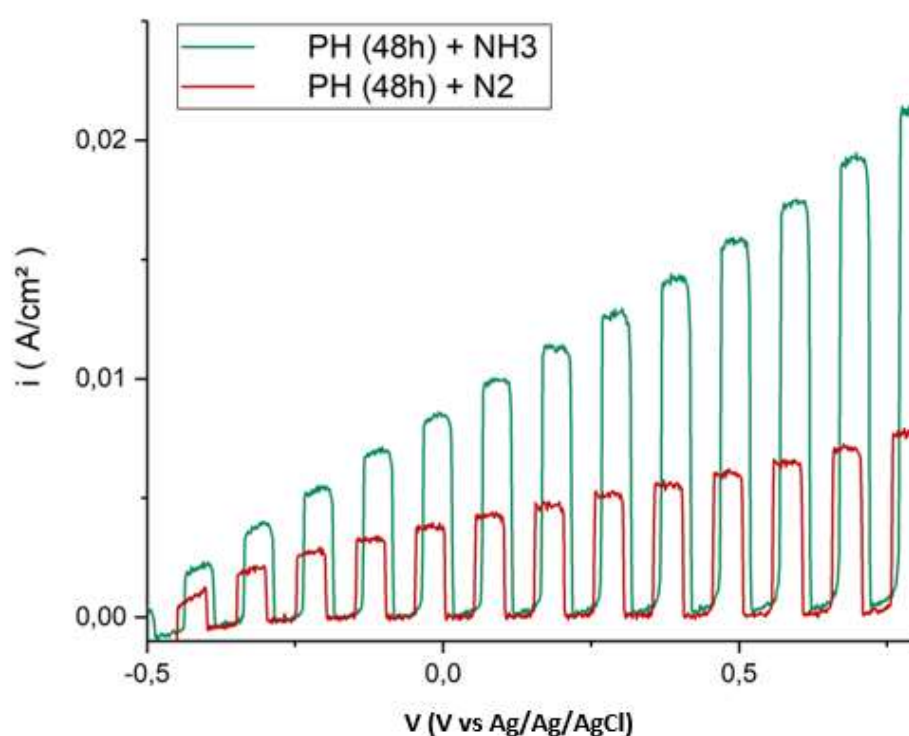
### 6.1.3 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA FOTOELETROQUÍMICA

Os produtos da síntese pelo método hidrotermal simples, após tratamento térmico a 450  $^\circ\text{C}$  por 1h, em atmosferas de  $\text{NH}_3$  e em atmosfera de  $\text{N}_2$ , foram analisadas quanto à sua resposta fotoeletroquímica. As curvas de voltametria de varredura linear (LSV) são apresentadas na Figura 26.

Para avaliar a resposta fotoeletroquímica das amostras, a voltametria foi realizada com incidência de luz e com a luz bloqueada a cada cinco segundos. É possível observar que as amostras com condições diferentes de tratamento térmico pós processo hidrotermal apresentam

resposta de fotocorrente na presença de luz, e quando a luz é retirada, não há mais presença de resposta fotoeletroquímica. Quando o sistema é irradiado, ocorre um aumento de corrente, indicando a presença de fotoatividade nos eletrodos [82].

**Figura 26:** Curvas de voltametria linear dos nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidas por processo hidrotérmal simples, após tratamento térmico em atmosfera de  $\text{NH}_3$  (linha verde) e em atmosfera de  $\text{N}_2$  (linha vermelha).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

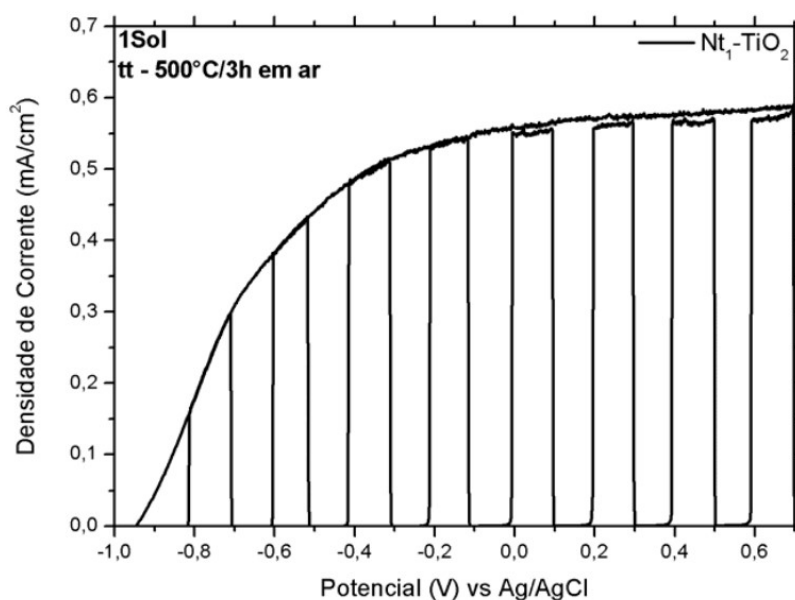
O melhor desempenho fotoeletroquímico (maior densidade de corrente) é obtido para a amostra que passou por tratamento térmico em atmosfera de  $\text{NH}_3$ . Portanto, a atmosfera do tratamento térmico tem influência direta na estrutura de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  formada na superfície do Nb, diminuindo sua resposta fotoeletroquímica.

O aumento de densidade da corrente ao irradiar a luz mostra que os nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizados neste trabalho possuem resposta fotoeletroquímica. A resposta fotoeletroquímica apresenta uma dependência do tratamento térmico realizado após a síntetização.

A maior densidade de corrente foi obtida na amostra que teve o tratamento térmico em atmosfera de amônia, indicando que houve a dopagem com  $\text{N}_2$ .

Fernandes (2014) testou a velocidade da resposta fotoeletroquímica de amostra de  $\text{TiO}_2$  através de medidas de voltametria utilizando como eletrólito uma solução aquosa contendo 0,24 M de  $\text{Na}_2\text{S}$  + 0,35 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . A incidência da luz foi bloqueada por alguns segundos e o sistema apresentou alta velocidade de resposta quando irradiado, apresentando um aumento quase instantâneo até o máximo de densidade de corrente em todos os respectivos potenciais. A alta velocidade de resposta também pode ser observado pelo formato quadrático da curva de corrente versus potencial, praticamente perpendicular ao seu mínimo de densidade de corrente, indicando uma baixa resistência do sistema no transporte de carga [25].

**Figura 27** : Voltametria linear com bloqueio da luz a cada intervalo de 0,1 V.



Fonte: Adaptado de Fernandes, 2014.

E como foi possível observar no MEV/FEG (Figura 20), a amostra que apresentou maior mudança na morfologia foi a amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que passou pelo tratamento térmico em atmosfera de  $\text{NH}_3$ , por outro lado, a menor densidade de corrente foi obtida na amostra que passou pelo tratamento térmico em atmosfera de  $\text{N}_2$  em que não apresentou nenhuma alteração na morfologia.

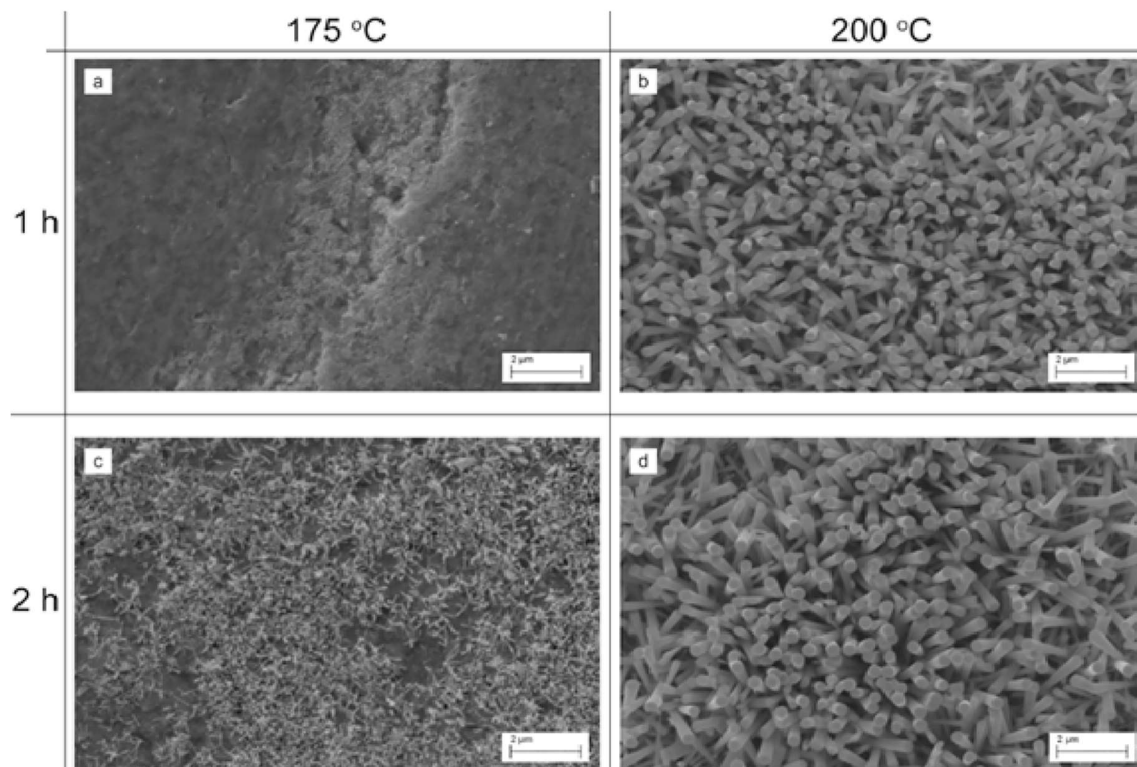
Ao fazer uma comparação dos resultados obtidos no ensaio de fotocorrente, pode-se observar que os fotoeletrodos apresentam estabilidade. A presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no eletrólito possivelmente ajudou a suprimir a fotocorrosão devido à eficiente eliminação de buracos apresentando uma clara foto-resposta na região do visível. Isso mostrou que estados induzidos por dopagem de N, que atuariam como centros de recombinação, provavelmente podem capturar buracos fotogerados pela luz UV, melhorando o desempenho geral do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado com N<sub>2</sub>.

## **6.2 SÍNTESE PELO MÉTODO HIDROTÉRMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

### **6.2.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA**

Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras são apresentadas na Figura 23. A amostra 1 h / 175 °C apresenta a formação de uma camada de óxido compacto indefinido, enquanto na amostra de 2 h / 175 °C a formação de nanobastões pequenos e não homogêneos incorporados na estrutura de um material amorfo é observado. Surpreendentemente, as amostras de 1 h / 200 °C e 2 h / 200 °C mostram a formação de uma estrutura de nanobastões organizada, mostrando assim que a oxidação não progrediu para a formação de uma camada compacta de óxido. Ambas as amostras preparadas a 200 °C exibem a mesma morfologia, embora preparada em tempos diferentes. Nanobastões com diâmetro de aproximadamente 200 nm e 1 mm de comprimento pode ser visto para ambas as amostras, embora as amostras tratadas por 1 h apresentem hastes ligeiramente mais curtas. Esta observação mostra novamente que a formação de matrizes de nanobastões depende muito mais da temperatura do que do tempo do processo.

**Figura 28:** Imagens por MEV da amostra tratada no micro-ondas a 175 °C e 200 °C por 1 h e 2 h.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

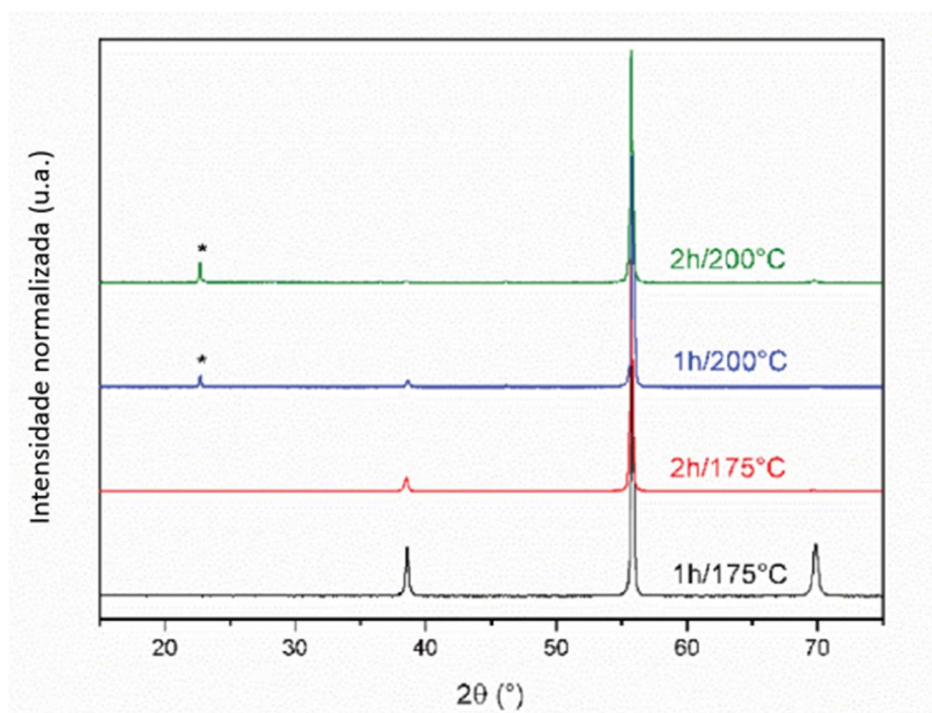
Os resultados obtidos nas imagens de MEV estão relacionados aos resultados encontrados nas análises de DRX e Raman, onde o processo abaixo de 200 °C não forma  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cristalino. Com a aplicação de irradiação de micro-ondas, não apenas o nióbio foi oxidado a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , mas o óxido formou uma morfologia homogênea nanoestruturada em tempos extremamente curtos, quando comparado ao tempo mínimo de processo de 48 h encontrado na literatura [18].

### 6.2.2 CRISTALINIDADE E FASES PRESENTES

Com o objetivo de analisar a estrutura cristalina de dos filmes produzidos, realizou-se difração de raio x (DRX) conforme apresentado na Figura 19. Todas as amostras mostraram reflexos característicos de Nb metálico (ICSD 170906, Im3m, n 229), possivelmente

relacionados ao substrato. No entanto, as amostras 1 h / 200 °C e 2 h / 200 °C apresentaram reflexos extras (marcados com um asterisco) relacionados à presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, provavelmente o polimorfo pseudo-hexagonal [34]. A diminuição da intensidade em algumas reflexões associadas ao nióbio metálico está provavelmente relacionada ao recobrimento seletivo da superfície por Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Reflexões relacionadas com a formação de fases secundárias não foram observados para os sistemas tratados a 175 °C. Os dados a partir do DRX mostram que a formação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> está relacionada à temperatura e não apenas ao tempo de processamento, visto que apenas amostras preparadas em temperatura mais alta mostram sinais da presença do metal óxido.

**Figura 29:** Difração de Raio x das amostras 1h / 175 °C, 1h / 200 °C, 2h / 175 °C e 2h / 200 °C. As reflexões relacionadas ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pseudo-hexagonal são marcadas com um asterisco.



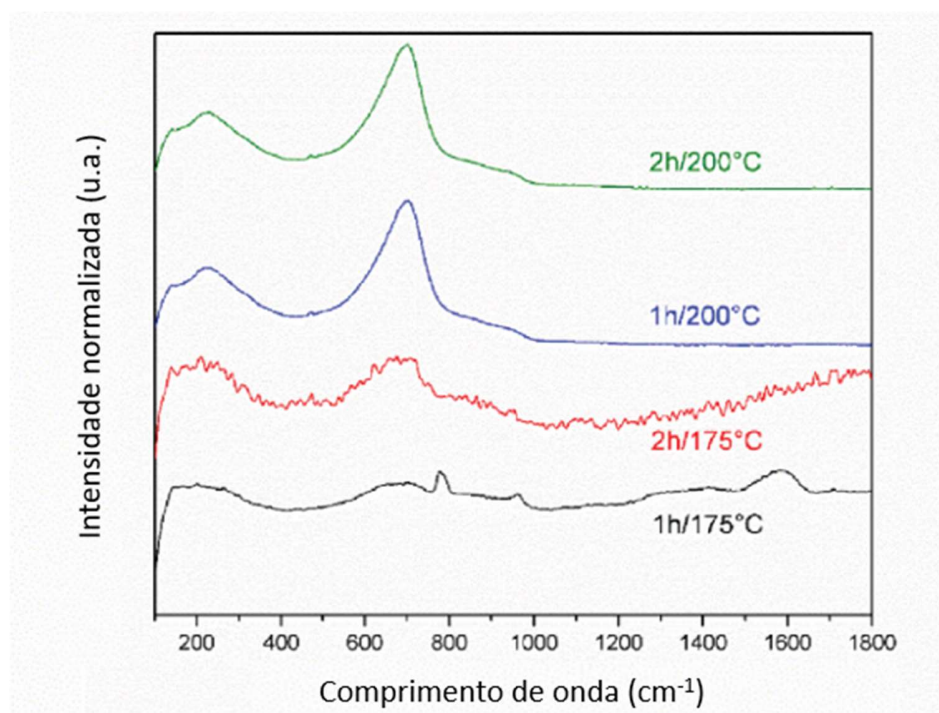
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Os espectros Raman das amostras produzidas apresentadas na Figura 25 confirmam ainda os resultados obtidos no DRX. Apenas as amostras preparadas a 200 °C - independentemente do tempo do tratamento - mostram sinais relacionados à presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O sinal em 690 cm<sup>-1</sup> é mais claro associado à presença de pentóxido de nióbio [83].



A observação deste sinal nas amostras preparadas em 200 °C é uma forte indicação de que as placas de nióbio estão cobertas com uma camada oxidada após tratamento por micro-ondas a esta temperatura. Sua presença é ainda confirmada pelos sinais não resolvidos em aproximadamente 250 cm<sup>-1</sup>, também característico do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Por outro lado, as amostras preparadas a 175 °C não mostram tais sinais, como seria de se esperar da observação de seus difratogramas, nos quais as fases secundárias também estão ausentes. No entanto, a amostra de 2 h / 175 °C mostra indícios de incipiente formação de uma estrutura de óxido organizada. Possíveis bandas indicativas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> podem ser vistas para esta amostra; no entanto, a intensidade e a resolução desses sinais dificilmente são comparáveis às observadas nas amostras tratadas a 200 °C.

**Figura 30:** Espectros Raman das amostras 1h / 175 °C, 1h / 200 °C, 2h / 175 °C e 2h / 200 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Medições espectrofotométricas ultravioleta-visível (UV-vis) foram realizadas para calcular o *band gap* dos arranjos de nanobastões e para compreender a influência da morfologia na refletância das amostras. A Figura 27 sugere que as amostras sintetizadas a 200 °C mostraram um comportamento marcadamente diferente quando comparadas às amostras sintetizadas a 175

°C. Apesar dos diferentes tempos de síntese, as amostras de 1 h / 200 °C e 2 h / 200 °C apresentam comportamento óptico praticamente idêntico. Os resultados indicam que essas matrizes nanoestruturadas apresentam características típicas de semicondutores estruturalmente homogêneos. A partir da aplicação da função de Kubelka-Munk aos espectros de refletância difusa, obteve-se os valores de *band gaps* ópticos de 3,28 e 3,36 eV para as amostras de 1 h / 200 °C e 2 h / 200 °C, esses valores se mostram comparáveis com a literatura. respectivamente.

Ücker (2019), demonstra a obtenção de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por meio de micro-ondas método de síntese hidrotérmica de forma rápida e com uso de baixas temperaturas. O calor aplicado no tratamento das amostras promove a mudança de fase em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de pseudo-hexagonal para ortorrômbico à medida que a temperatura aumenta. O band gap das amostras diminui com o aumento da temperatura, obtendo um valor mínimo de 3,04 eV a 800 °C [84].

**Tabela 4:** Valores de *band gap* para as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelo método de Tauc.

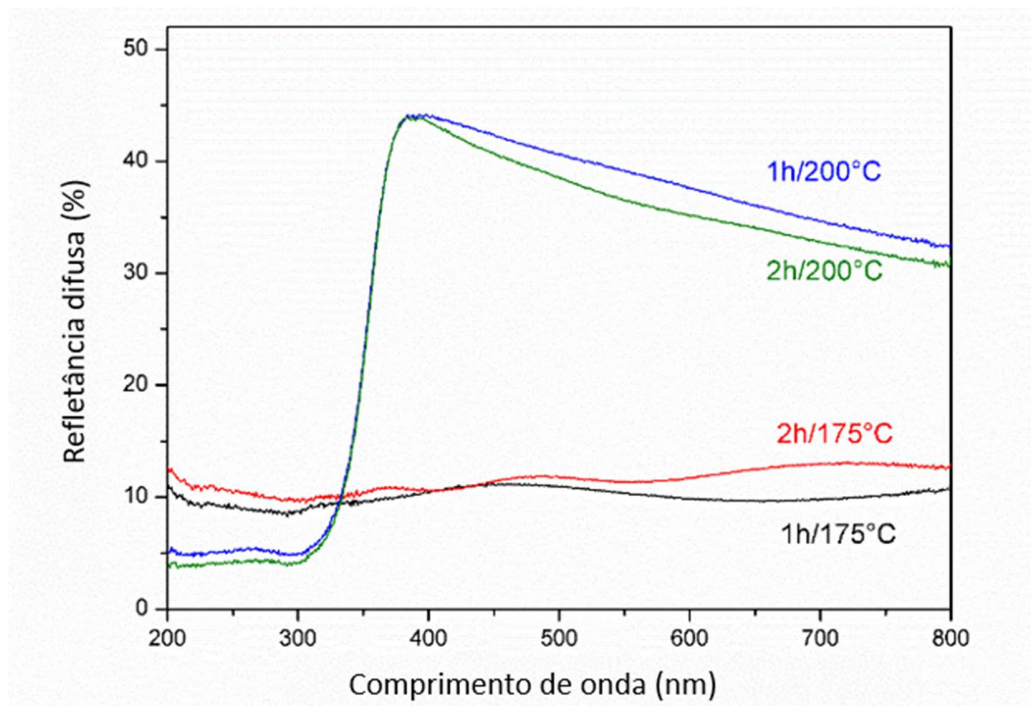
<b>Amostra</b>	<b>Band gap (eV)</b>
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> _90 °C</b>	3.34
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> _500 °C</b>	3.16
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> _550 °C</b>	3.11
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> _600 °C</b>	3.10
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> _700 °C</b>	3.08
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> _800 °C</b>	3.04
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Comercial</b>	3.00

Fonte: Adaptado de Ücker, 2019 [84].

Propriedades ópticas únicas tornam as nanopartículas semicondutoras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adequadas para coleta de luz e aplicações fotocatalíticas. Boruah (2019), apresentou um trabalho

que concentra na determinação de propriedades ópticas, como o intervalo de banda, borda de banda de condução, borda de banda de valência e função de trabalho de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizadas por combustão de solução. A dopagem de semicondutores com diferentes íons metálicos afetou a atividade do material e, portanto, esforços foram feitos para entender o efeito sobre o desempenho fotocatalítico do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  devido à incorporação de dopantes metálicos viz. Sr, Y, Zr e Ag. Parâmetros que estão intimamente relacionados com a fotoatividade dos catalisadores, como a presença de defeitos de superfície, vacâncias de oxigênio, área de superfície e dinâmica do portador de carga.

**Figura 31:** Espectrofotometria ultravioleta visível (UV-VIS) das amostras de 1h / 175 °C, 1h / 200 °C, 2h / 175 °C e 2h / 200 °C.

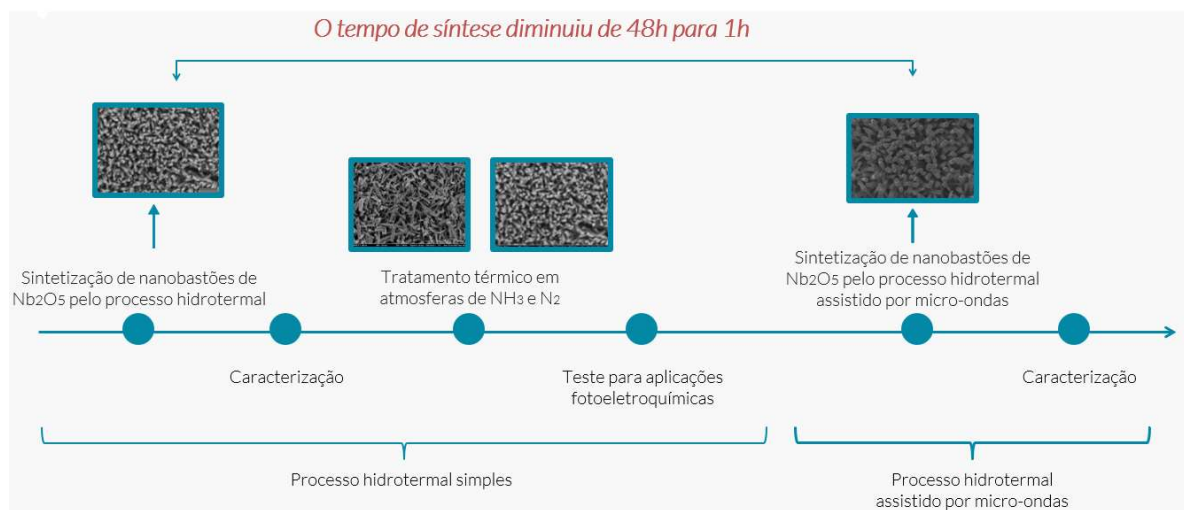


Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Wen (2011) relatou a obtenção de nanobastões por meio do método hidrotérmico com solução à base de flúor em 48h [85]. Neste trabalho, o tempo para obtenção de arranjos de nanobastões homogêneos foi de uma hora; em outras palavras, a aplicação do método de micro-ondas levou a uma redução drástica no tempo necessário para a produção de materiais

nanoestruturados. As nanoestruturas obtidas neste trabalho foram sintetizadas diretamente a partir de placas de Nb, o que permite seu uso como eletrodo dada a inerente boa adesão ao substrato metálico. Além disso, a diminuição no tempo de síntese não afetou as propriedades ópticas; pelo contrário, o material apresenta espectros de refletância excepcionais, característicos de materiais semicondutores de largo intervalo de banda ou *band gap*. Ao reduzir o tempo de síntese utilizando irradiação de micro-ondas, há a conseqüente diminuição da energia empregada no processo e aumenta a viabilidade de produção em grande escala, possibilitando ainda mais a utilização destes materiais como eletrodos avançados.

**Figura 32:** Representação temporal do desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

## 7. CONCLUSÕES

A partir da pesquisa experimental realizada neste trabalho, é possível inferir as conclusões a seguir.

-Quanto a obtenção de nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo processo hidrotermal:

Matrizes de nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram sintetizadas com sucesso por um método hidrotérmico. Foi possível obter nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que após tratamento térmico apresentaram influência direta na estrutura de óxido formada na superfície e na resposta fotoeletroquímica das amostras. Com base nos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que a amostra que cristalizou a partir de tratamento térmico em atmosfera de  $\text{NH}_3$  é um promissor fotoeletrodo para formar heteroestruturas baseadas em nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  uniformes. Foi possível concluir que também é um processo que permite a aplicação desses materiais como fotocatalisadores para operar em diferentes situações, uma vez que os custos cobertos poderiam ser reduzidos em função do uso de energia do sol.

-Quanto a obtenção de nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo processo hidrotermal assistido por micro-ondas:

Matrizes de nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram sintetizadas com sucesso em curtos tempos por um método hidrotérmico assistido por micro-ondas. A partir dos resultados das análises de DRX e Raman, a formação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  é confirmado. Foi possível observar que a rápida formação das nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas dependem mais da temperatura aplicada do que no tempo de síntese. Os materiais também apresentam comportamento óptico excepcional, conforme mostrado em seus espectros de refletância. Ótimos valores de *band gaps* - características de materiais semicondutores - foram observados.

Assim, este trabalho apresenta um método hidrotérmico assistido por micro-ondas, validando como uma técnica rápida e barata para a produção de nanoestruturas homogêneas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para aplicações fotoeletroquímicas.

## **8. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS**

A partir da realização desta tese, é possível sugerir os seguintes trabalhos futuros:

- Realizar testes para possíveis aplicações do eletrodo nanoestruturado para fotoeletrocatalise, degradação de corantes, biomateriais e produção de hidrogênio;
- Utilizar o mesmo processo e material para produção de perovskitas;
- Realizar testes de piezoeletricidade do material.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Mert and A. E. Caglar, “Testing pollution haven and pollution halo hypotheses for Turkey: a new perspective,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 26, pp. 32933–32943, 2020.
- [2] U. Al-Mulali, C. Weng-Wai, L. Sheau-Ting, and A. H. Mohammed, “Investigating the environmental Kuznets curve (EKC) hypothesis by utilizing the ecological footprint as an indicator of environmental degradation,” *Ecol. Indic.*, vol. 48, pp. 315–323, 2015.
- [3] A. E. Caglar, M. Mert, and G. Boluk, “Testing the role of information and communication technologies and renewable energy consumption in ecological footprint quality: Evidence from world top 10 pollutant footprint countries,” *J. Clean. Prod.*, vol. 298, p. 126784, 2021.
- [4] T.-H. Kim, S.-Y. Jeong, Y. K. Moon, and J.-H. Lee, “Dual-mode gas sensor for ultrasensitive and highly selective detection of xylene and toluene using Nb-doped NiO hollow spheres,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 301, no. July, p. 127140, 2019.
- [5] L. Dai, L. Wang, X. Han, Y. Shao, C. Liu, and Y. Xu, “Defect structure and optical damage resistance of Mg:Ru:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals with various [Li]/[Nb] ratios,” *J. Alloys Compd.*, vol. 778, pp. 827–832, 2019.
- [6] G. Falk, M. Borlaf, M. J. López-Muñoz, J. C. Fariñas, J. B. Rodrigues Neto, and R. Moreno, “Microwave-assisted synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for photocatalytic application of nanopowders and thin films,” *J. Mater. Res.*, vol. 32, no. 17, pp. 3271–3278, 2017.
- [7] T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki, and T. Nakano, “Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials,” *Scr. Mater.*, vol. 172, pp. 83–87, 2019.
- [8] G. S. Devi, P. S. P. Reddy, and K. Ramya, “Sol-Gel Derived ZnO: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanocomposite as Selective Hydrogen (H<sub>2</sub>) Gas Sensor,” *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 2, pp. 224–229, 2016.
- [9] S. W. da Silva, J. M. do Prado, A. N. A. Heberle, D. E. Schneider, M. A. S. Rodrigues, and A. M. Bernardes, “Electrochemical advanced oxidation of Atenolol at Nb/BDD thin film anode,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 844, no. January, pp. 27–33, 2019.
- [10] T. B. Wermuth *et al.*, “Microwave-synthesized KNbO<sub>3</sub> perovskites: photocatalytic

- pathway on the degradation of rhodamine B,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. May, pp. 24137–24145, 2019.
- [11] B. Hu and Y. Liu, “Nitrogen-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanobelt quasi-arrays for visible light photocatalysis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 635, pp. 1–4, 2015.
- [12] W. Kim *et al.*, “Visible light photocatalytic activities of nitrogen and platinum-doped TiO<sub>2</sub>: Synergistic effects of co-dopants,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 642–650, 2014.
- [13] J. M. Buriak, P. V. Kamat, and K. S. Schanze, “Best practices for reporting on heterogeneous photocatalysis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 11815–11816, 2014.
- [14] H. F. Zhuang, C. J. Lin, Y. K. Lai, L. Sun, and J. Li, “Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 13, pp. 4735–4740, 2007.
- [15] X. Wang, G. Chen, C. Zhou, Y. Yu, and G. Wang, “N-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sensitized by carbon nitride polymer - Synthesis and high photocatalytic activity under visible light,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 11, pp. 1742–1749, 2012.
- [16] R. Ullah, H. Sun, H. M. Ang, M. O. Tadó, and S. Wang, “Comparative investigation of photocatalytic degradation of toluene on nitrogen doped Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 9, pp. 3320–3328, 2013.
- [17] P. Wen, L. Ai, T. Liu, D. Hu, and F. Yao, “Hydrothermal topological synthesis and photocatalyst performance of orthorhombic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rectangle nanosheet crystals with dominantly exposed (010) facet,” *JMADE*, vol. 117, pp. 346–352, 2017.
- [18] H. Wen, Z. Liu, J. Wang, Q. Yang, Y. Li, and J. Yu, “Facile synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorod array films and their electrochemical properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 23, pp. 10084–10088, 2011.
- [19] C. Jaramillo-Pérez, F. J. Sánchez-Fernández, J. A. Navío, and M. C. Hidalgo, “Photo-induced processes on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> synthesized by different procedures,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 359, pp. 40–52, 2018.
- [20] B. Li *et al.*, “Nanorod niobium oxide as powerful catalysts for an all vanadium redox flow battery,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. 158–165, 2014.
- [21] G. Q. Chen, X. D. Wu, J. Guo, J. Meng, and C. Li, “Global overview for energy use of



- the world economy: Household-consumption-based accounting based on the world input-output database (WIOD),” *Energy Econ.*, vol. 81, pp. 835–847, 2019.
- [22] D. Romero-Ávila and T. Omay, “Convergence of per capita energy consumption around the world: New evidence from nonlinear panel unit root tests,” *Energy Econ.*, vol. 111, no. May, 2022.
- [23] D. Tóthová and M. Heglasová, “Measuring the environmental sustainability of 2030 Agenda implementation in EU countries: How do different assessment methods affect results?,” *J. Environ. Manage.*, vol. 322, no. September, p. 116152, 2022.
- [24] K. NAKATA and A. FUJISHIMA, “TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, pp. 169–189, 2012.
- [25] F. JA., “Sensibilização de nanotubos de TiO<sub>2</sub> com cdse pela técnica de rf magnetron sputtering para aplicação em células fotoeletroquímicas,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- [26] F. BARBIR, “Review of hydrogen conversion technologies,” *Clean Energy Res. Inst.*, pp. 1–15, 2006.
- [27] J. M. Mwabora, E. Avendan, J. Jonsson, and A. Hoel, “Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering,” pp. 5709–5716, 2003.
- [28] S. KHAN *et al.*, “Effect of oxygen content on the photoelectrochemical activity of crystallographically preferred oriented Porous Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanotubes,” *Am. Chem. Soc.*, p. 19906–19914, 2015.
- [29] H. K. Paumo *et al.*, “TiO<sub>2</sub> assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater,” *J. Mol. Liq.*, vol. 331, p. 115458, 2021.
- [30] A. G. S. Prado, L. B. Bolzon, C. P. Pedroso, A. O. Moura, and L. L. Costa, “Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation,” vol. 82, pp. 219–224, 2008.
- [31] O. F. Lopes, V. R. De Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, and C. Ribeiro, “Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea,” *Quim. Nova*, vol. 38, no. 1, pp. 106–117, 2015.
- [32] A. P. P. DA ROSA, “Síntese e caracterização de eletrodos de nanotubos de ti/tio<sub>2</sub> para

- aplicação em fotoeletrocatalise de  $\text{TiO}_2$  para aplicação em fotoeletrocatalise,” Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2012.
- [33] M. NI, M. K. H. L. Ñ, D. Y. C. LEUNG, and K. SUMATHY, “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using  $\text{TiO}_2$  for hydrogen production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, pp. 401–425, 2007.
- [34] A. Le Viet, M. V. Reddy, R. Jose, B. V. R. Chowdari, and S. Ramakrishna, “Nanostructured  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Polymorphs by Electrospinning for Rechargeable Lithium Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 664–671, Jan. 2010.
- [35] B. Y. Prof, I. Schafer, R. Gruehn, F. Schulte, A. I. D. E. R. Universitat, and M. Germany, “The Modifications of Niobium Pentoxide,” vol. 5, no. 1, pp. 40–52, 1966.
- [36] A. M. Raba, J. Bautista-Ruíz, and M. R. Joya, “Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: A comparative study of the growth process,” *Mater. Res.*, vol. 19, no. 6, pp. 1381–1387, 2016.
- [37] L. Qin, S. Xu, Y. Liu, S. Zhu, L. Hou, and C. Yuan, “Facile hydrothermal construction of  $\text{Nb}_2\text{CT}_x / \text{Nb}_2\text{O}_5$  as a hybrid anode material for high-performance Li-ion batteries,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 31, no. 4, pp. 1030–1033, 2020.
- [38] A. Agulyansky, *Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds*. 2004.
- [39] H. Wen, Z. Liu, J. Wang, Q. Yang, Y. Li, and J. Yu, “Facile synthesis of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanorod array films and their electrochemical properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 23, pp. 10084–10088, 2011.
- [40] X. Fang *et al.*, “New Ultraviolet Photodetector Based on Individual  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Nanobelts,” pp. 3907–3915, 2011.
- [41] F. Liu and D. Xue, “Fabrication of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanotrees with controlled branching degrees,” *Phys. Scr. T*, vol. T139, 2010.
- [42] H. Luo, M. Wei, and K. Wei, “Synthesis of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosheets and its electrochemical measurements,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 1, pp. 6–9, 2010.
- [43] I. B. and M. Niederberger, “Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis,” *Nanoscale*, vol. 2, pp. 1358–1374, 2010.
- [44] C. O. Kappe, “Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis *Angewandte*,” pp. 6250–6284, 2004.
- [45] M. Bhattacharya and T. Basak, “A review on the susceptor assisted microwave

- processing of materials,” *Energy*, vol. 97, pp. 306–338, 2016.
- [46] L. Meng, B. Wang, M. Ma, and K. Lin, “The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials,” *Mater. Today Chem.*, vol. 1–2, pp. 63–83, 2016.
- [47] A. Mirzaei and G. Neri, “Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application : a review,” *Sensors Actuators B. Chem.*, 2016.
- [48] C. L. Ücker *et al.*, “Influence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystal structure on photocatalytic efficiency,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 764, p. 138271, 2021.
- [49] C. L. Ücker *et al.*, “The photocatalytic performance of Fe inserted in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: Factorial design of experiments,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 435, no. April 2022, 2023.
- [50] P. MIGOWSKI and D. SILVA, “Nanotubos de TiO<sub>2</sub> aplicados a geração de H<sub>2</sub> a partir da fotólise da água,” 2013.
- [51] A. FUJISHIMA and K. HONDA, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972.
- [52] A. WOLD, “Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>,” *Chem Mater*, vol. 02912, no. 16, pp. 280–283, 1993.
- [53] D. R. TOBERGTE and S. CURTIS, “Atividade fotocatalítica e fotoeletroquímica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> impregnados com nanopartículas de metais nobres ou pontos quânticos para a produção de hidrogênio,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [54] R. M. N. YERGA, M. C. GALV<sub>μ</sub>N, F. VALLE, J. A. VILLORIA, D. MANO, and J. L. G. FIERRO, “Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible- Light Irradiation,” pp. 471–485, 2009.
- [55] Z. LI, W. LUO, M. ZHANG, J. FENG, and Z. ZOU, “Environmental Science production : current state of promising photoelectrodes ,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp. 347–370, 2013.
- [56] R. F. P. Nogueira and W. F. Jardim, “A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental,” *Quim. Nova*, vol. 21, no. 1, pp. 69–72, 1998.
- [57] R. M. NAVARRO, M. C. ALVAREZ-GALV, A. V. DE, S. M. AL-ZAHRANI, and J. L. G. FIERRO, “A framework for visible-light water splitting,” *Energy Environ. Sci.*, vol.

- 3, pp. 1865–1882, 2010.
- [58] G. J. MACHADO, “Otimização de fotocatalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>+Au para produção de H<sub>2</sub>,” 2012.
- [59] F. COLMATI, E. ANTOLINI, and E. R. GONZALEZ, “Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub> electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 73, no. 1–2, pp. 106–115, Apr. 2007.
- [60] R. G. FREITAS, M. C. SANTOS, R. T. S. OLIVEIRA, L. O. S. BULHÕES, and E. C. PEREIRA, “Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method,” *J. Power Sources*, vol. 158, pp. 164–168, Jul. 2006.
- [61] H. H. MOHAMED and D. W. BAHNEMANN, “The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fiction,” *ScienceDirect*, vol. 128, pp. 91–104, 2012.
- [62] A. A. ISMAIL and D. W. BAHNEMANN, “Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: a review,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 85–101, 2014.
- [63] S. Zhang, G. Liu, W. Qiao, J. Wang, and L. Ling, “Oxygen vacancies enhance the lithium ion intercalation pseudocapacitive properties of orthorhombic niobium pentoxide,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 562, pp. 193–203, 2020.
- [64] A. Catalysis, “Ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes : The effect of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process,” no. February 2016, 2014.
- [65] J. NOWOTNY, C. C. SORRELL, L. R. SHEPPARD, and T. BAK, “Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future,” *Int. J. Hydrog. Energy* 30, vol. 30, pp. 521–544, 2005.
- [66] K. MAEDA, “Photochemistry Reviews Photocatalytic water splitting using semiconductor particles : History and recent developments,” *J. Photochem. Photobiol. C*, vol. 12, pp. 237–268, 2011.
- [67] R. MEMMING, “Semiconductor electrochemistry,” *Photoelectrochem. Sol. Energy Convers.*, pp. 333–365, 2001.
- [68] S. Khan *et al.*, “Revealing the true impact of interstitial and substitutional nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> on photoelectrochemical applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 20, pp. 12214–12224, 2021.
- [69] G. Taques Tractz, F. Staciaki da Luz, S. Regina Masetto Antunes, E. do Prado Banczek,

- M. Taras da Cunha, and P. Rogério Pinto Rodrigues, "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> synthesis and characterization by Pechini method to the application as electron transport material in a solar device," *Sol. Energy*, vol. 216, no. January, pp. 1–6, 2021.
- [70] H. Chang and P. J. Huang, "Thermo-Raman Studies on Anatase and Rutile," vol. 29, no. September 1997, pp. 98–103, 1998.
- [71] J. N. ARMOR, "The multiple roles for catalysis in the production of h<sub>2</sub>," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 176, pp. 159–176, 1999.
- [72] J. D. HOLLADAY, J. HU, D. L. KING, and Y. WANG, "An overview of hydrogen production technologies," *Catal. Today*, vol. 139, pp. 244–260, Jan. 2009.
- [73] Z. Hu *et al.*, "Facile formation of tetragonal-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> microspheres for high-rate and stable lithium storage with high areal capacity," *Sci. Bull.*, vol. 65, no. 14, pp. 1154–1162, 2020.
- [74] Y. Zhao, X. Zhou, L. Ye, and S. C. Edman, "Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts," vol. 1, pp. 1–12, 2012.
- [75] K. Yubuta and S. Oishi, "Structure of helical Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanotubes studied by transmission electron microscopy †," no. April, pp. 957–960, 2014.
- [76] P. Wen, L. Ai, T. Liu, D. Hu, and F. Yao, "Hydrothermal topological synthesis and photocatalyst performance of orthorhombic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rectangle nanosheet crystals with dominantly exposed (010) facet," *Mater. Des.*, vol. 117, pp. 346–352, 2017.
- [77] J. Yu, K. W. Cheung, W. H. Yan, Y. X. Li, and D. Ho, "Sensors and Actuators B: Chemical High-sensitivity low-power tungsten doped niobium oxide nanorods sensor for nitrogen dioxide air pollution monitoring," vol. 238, pp. 204–213, 2017.
- [78] "Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas aplicações para a Geração de Hidrogênio mediante Fotocatálise e Fotoeletrocatalise.," 2016.
- [79] G. A. R. Maia *et al.*, "Influence of zinc oxide morphology in hybrid solar cells of poly(3-octylthiophene)," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 8, pp. 8271–8278, 2016.
- [80] A. N. S. Braga, V. N. Simões, H. L. Lira, G. A. Neves, and R. R. Menezes, "Influence of the solvent type on the synthesis of mullite by the Pechini method," *Ceramica*, vol. 65, no. 375, pp. 388–393, 2019.
- [81] O. F. Lopes, V. R. De Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, and C. Ribeiro, "Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea," *Quimica Nova*, vol. 38, no. 1. pp. 106–117, 2015.

- [82] H. G. DE OLIVEIRA, “Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea Eletro-assistida utilizando eletrodos de tio2 nanocristalino e células solares,” 2008.
- [83] W. Wu *et al.*, “Inducing [001]-orientation in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> capsule-nanostructure for promoted Li<sup>+</sup> diffusion process,” *Electrochim. Acta*, vol. 298, pp. 449–458, Mar. 2019.
- [84] C. L. Ücker *et al.*, “Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 4, pp. 1884–1892, 2019.
- [85] H. Wen, Z. Liu, J. Wang, Q. Yang, Y. Li, and J. Yu, “Facile synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorod array films and their electrochemical properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 23, pp. 10084–10088, 2011.