Desenvolvimento de fotocatalisadores plasmônicos baseados em Nióbio para a produção de Hidrogênio a partir da água e luz solar

Evelyn C. S. Santos1, Renata J. S. Bravim2, José Carlos Netto-Ferreira1,3, Claudio J. A. Mota1,2\*

1Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

2Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

3Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Seropédica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Resumo/Abstract

Neste trabalho, óxido de nióbio ramificado (Nb2O5 “spiky”) e nanopartículas plasmônicas (Au e Ag) foram associados para obtenção de um sistema fotocatalítico com resposta óptica para a separação fotoeletroquímica (PEC) da água. A abordagem de decorar o Nb2O5 ramificado com Au ou Ag oferece a possibilidade de produzir fotocatalisadores eficientes movidos a energia solar com alta área de superfície e com absorção na região do visível do espectro eletromagnético. Assim, Nb2O5 com diâmetro de 70 nm e estrutura ramificada (*spiky*) de 3 nm foi preparado pelo método hidrotérmico. Em seguida, a superfície deste material foi decorada com nanopartículas de Au e Ag empregando duas abordagens: i) redução química, usando HAuCl4 e AgNO3 como precursores e citrato como agente redutor, e ii) redução fotoquímica, usando I-2959 como fotoiniciador. As propriedades estruturais, químicas, morfológicas e ópticas dos materiais foram avaliadas por meio de diversas técnicas, como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia na região do UV-Vis.

*Palavras-chave: nióbio, separação fotoeletroquímica da água, plasmônica*

In this work, we combined a spiky-shaped niobium oxide (Nb2O5) and plasmonic metallic (Au and Ag) nanomaterials to have a synergic photocatalytic and optical response materials for the Photoelectrochemical (PEC) water splitting. The approach of decorating branched Nb2O5 with Au or Ag offers the possibility to produce efficient solar-driven photocatalysts with high surface areaand absorption in the visible region of the electromagnetic spectrum. For this purpose, Nb2O5, with core and spiky sizes of about 70 nm and 3 nm, respectively, was prepared using the hydrothermal method. Then, the Nb2O5 surface was decorated with colloidal Au and Ag NP employing two approaches: i) chemical reduction using HAuCl4 and AgNO3 as the precursors and citrate as the reducing agent, and ii) photochemical reduction, using I-2959 as the photoinitiator. The materials' structural, chemical, morphological, and optical properties were evaluated using several techniques, such as X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and UV-Vis spectroscopy.

*Keywords: niobium, photoelectrochemical water split, plasmonic*

## Introdução

A separação fotoeletroquímica (PEC) da água é uma tecnologia sustentável e promissora para produzir hidrogênio e oxigênio na presença de um fotocatalisador e energia solar (1).

O hidrogênio produzido por esta tecnologia é energeticamente limpo e pode ser usado diretamente em células de combustível e motores a combustão. Pode, também, ser utilizado em aplicações industriais, como síntese de amônia e metanol a partir de N2 e CO2, respectivamente. Outra abordagem promissora é a produção de combustíveis líquidos (hidrocarbonetos C5+) via hidrogenação de CO2. Neste processo é possível obter combustíveis sustentáveis, uma alternativa aos fósseis convencionais, como, por exemplo, os combustíveis de aviação sustentáveis ​​(SAF)​​ (2).

Atualmente, a produção de hidrogênio e de dispositivos eficientes para a conversão de energia solar (fotocatalisadores e fotoeletrodos) ainda são um desafio e devem ser estudados. A quebra fotoeletrocatalítica da água foi descrita pela primeira vez por Fujishima e Honda (3) usando TiO2 como ânodo e Pt como cátodo. No entanto, este sistema apresenta baixa absorção de luz e recombinação elétron-vacância rápida. Desde então, vários estudos visam preparar semicondutores que sejam eficazes para células fotoeletroquímicas, sendo eles responsivos à luz visível, possuindo alta área de superfície para absorção de luz e apresentando baixa velocidade de recombinação elétron-vacância. Neste último caso, uma boa alternativa é o emprego de dopagens com diversos elementos ou ainda o preparo de nanocompósitos contendo metais nobres e óxidos metálicos (4).

Pensando nisso, este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes baseados em nióbio, material abundante no território brasileiro, e promissor para aplicações fotocatalíticas devido à sua versatilidade estrutural e sintética, boa estabilidade e bom desempenho fotocatalítico para fazer a decomposição (*split*) da água (5). Esta contribuição mostra o preparo e caracterização de óxidos de nióbio com morfologia ramificada e decorados com nanopartículas de metais nobres (plasmônicos) através de diferentes métodos de preparo, visando o uso na decomposição fotoeletrocatalítica da água para a produção de hidrogênio.

## Experimental

*Síntese dos fotocatalisadores.*

Nb2O5 spiky **(NbSN)** (6): 8 g de oxalato de nióbio amoniacal (CBMM, Brasil) foram solubilizados em 80 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 20 mL de H2O2. Esta solução foi transferida para uma autoclave de aço inox com copo de Teflon, que ficou sob tratamento hidrotérmico a 160 °C por 24 h. O sólido foi lavado com água deionizada até pH neutro e seco em estufa a 60 °C.

Nb2O5 spiky decorados com Ag pelo método de redução química **(NbSN-Ag-Q)** (7): 50 mL de uma solução de AgNO3 (1 x 10-3 mol/L) foi aquecida até ebulição. Nesta solução adicionou-se, sob agitação, 60 mL de uma suspensão contendo o NbSN (0.013 g mL-1). Então, 5 mL de uma solução de citrato de sódio 1% foi adicionada gota a gota. Após a mudança de cor da solução, retirou-se o aquecimento e a suspensão ficou sob agitação *overnight*. O sólido foi lavado com água deionizada até pH neutro e seco em estufa a 60 °C.

Nb2O5 spiky decorados com Au e Ag pelo método de redução fotoquímico **(NbSN-Au-FQ e NbSN-Ag-FQ)** (8): Em um balão de fundo redondo misturou-se 0,1 mmol de ácido cloráurico (HAuCl4) ou cloreto de prata (AgCl) em 60 mL de acetonitrila e 0,3 mmol de fotoiniciador I-2959. O solvente foi rotaevaporado e o sólido resultante irradiado em uma câmara com lâmpadas UV (λ= 365 nm) por 8 h em constante rotação (Fig. 1). O sólido foi lavado com acetonitrila e seco a temperatura ambiente.

**Figura 1.** Câmera UV e aparato experimental utilizados no método de redução fotoquímico.

*Caracterização dos fotocatalisadores*

As fases cristalinas presentes nos catalisadores foram analisadas via técnica de difração de raios X (DRX). O equipamento utilizado foi da Empyrean Panalytical, equipado com a ótica iCore/dCore e radiação CuKα, operando a 50 kV e 45 mA, na faixa de 10 a 80°/ 0,02°.

O tamanho de partícula foi obtido usando microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com equipamento JEOL 2100F operado na voltagem de 200 kV.

A técnica de UV-Vis foi utilizada para confirmar a presença da banda plasmônica nos materiais. Foi utilizado um espectrofotômetro Cary 60 (Varian) e os espectros foram adquiridos no modo reflectância difusa.

## Resultados e Discussão

A obtenção do fotocatalisador **NbSN** e dos materiais decorados foi investigada pela técnica de DRX, conforme mostrado na Fig. 2. O difratograma do fotocatalisador exibiu quatro picos em 22,8°, 26,8°, 46,5° e 55,3°, correspondendo aos planos (001), (100), (002) e (102), respectivamente, que podem ser indexado para o Nb2O5 nanoestruturado apresentando sistema cristalino pseudo-hexagonal (JCPDS, cartão nº 18-0911), confirmando a síntese deste material (9). Todos os picos referentes ao Nb2O5 spiky foram observados nos difratogramas das amostras decoradas. Além disso, na amostra NbSN-Ag-Q foi observado um pico em 38,1° referente ao plano (111) da Ag.



**Figura 2.** Difratogramas das amostras sintetizadas.

As imagens de MET dos fotocatalisadores produzidos estão representados na Fig. 3. Podemos ver que o sistema NbSN (Fig. 3a) exibe uma nanoestrutura em forma de *cluster* com um tamanho do core de 70 nm. Após uma observação mais próxima da imagem de MET ampliada na Fig. 3a (inset), pode-se observar que este fotocatalisador apresenta nanofios ultrafinos de aproximadamente 3 nm, A Figura 3 mostra, também, os sistemas decorados com Ag pelos métodos de redução química (NbSN-Ag-Q) e fotoquímica (NbSN-Ag-FQ) (Fig. 3b e 3c, respectivamente), e Au pelo método fotoquímico (NbSN-Au-FQ) (Fig. 3d). Em todas as imagens, as ~~NP~~ nanopartículas (NPs) dos metais apresentam forma esférica e, devido à sua maior densidade, se apresentam como pontos mais escuros nas imagens. O fotocatalisador NbSN-Ag-Qfoi o que apresentou uma decoração mais uniforme com NPs da ordem de 2-3 nm de diâmetro (Fig. 3b), o que pode ser devido à uma homogeneização mais eficiente durante sua síntese.



**Figura 3.** Imagens de MET dos sistemas a) NbSN, b) NbSN-Ag-Q, NbSN-Ag-FQ e NbSN-Au-FQ.

A absorção de luz pelos fotocatalisadores desempenha um papel essencial no processo fotocatalítico. Dessa forma, a espectroscopia de refletância difusa (UV-vis) foi utilizada para investigar as regiões no espectro onde há absorção de luz pelos fotocatalisadores produzidos, conforme a Fig. 4. Podemos observar para o sistema NbSN uma absorção próxima de 400-420 nm, indicando que este material absorve pouco na região do visível. Já os sistemas NbSN-Ag-Q, NbSN-Ag-FQ e NbSN-Au-FQ absorveram luz com um comprimento de onda superior a 430 nm, pois apresentam a banda plasmônica de acordo com a natureza e tamanho da partícula metálica empregada (10-11). Isso indica que estes materiais podem ser utilizados como fotocatalisadores plasmônicos.



**Figura 4.** Espectros de UV-VIS no modo reflectância difusa dos fotocatalisadores.

## Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados fotocatalisadores a partir de óxido de nióbio “spiky” e decorados com NPs de Ag e Au pelos métodos de redução química e fotoquímica. Através do DRX ficou evidente a obtenção do material NbSN. Pode ser visto que a metodologia de redução química foi a que forneceu a melhor dispersão das NP de Ag sobre o sistema NbSN. No entanto, todos os sistemas decorados com NPs apresentaram bandas plasmônicas e possuem potencial para serem aplicados como sistemas fotocatalíticos para produção de H2 a partir da água e luz solar.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Capes, CNPq, Finep e Faperj. Agradecemos também aos Laboratórios Multiusuários LABNANO e Labx do CBPF pelo acesso aos equipamentos de caracterização dos nanomateriais e à CBMM pelo fornecimento dos precursores de nióbio.

## Referências

1. X. Tao, Y. Zhao, S. Wang, C. Li, and R Li, *Chem.* *Soc. Rev*., **2022**, *51*, 3561-3608.
2. Ekspong, C. Larsen, J. Stenberg, W. L. Kwong, J. Wang, J. Zhang, E. M. J. Johansson, J. Messinger, L. Edman, and T. Wågberg, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 42, 14070–14078.
3. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*., **1972**, *238*, 37–38.
4. R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **2010**, *11*, 179–209.
5. C. Avcıoğlu, S. Avcıoğlu, M. F. Bekheet, A. Gurlo, *Mater. Today Energy.,* **2022**, *24*, 100936.
6. E.R. Leite, C. Vila, J. Bettini, E. Longo, *J. Phys. Chem. B*., **2006**, *110*, 18088–18090.
7. J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 32, 15700–15707.
8. G.L. Hallett-Tapley, C.O.L. Crites, M. González-Béjar, K.L. McGilvray, J.C. Netto-Ferreira, J.C. Scaiano, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2011**, *224*, 8–15.
9. F. A. Qaraah, S. A. Mahyoub, A. Hezam, W. Zhang, G. Xiu, J. Munyaneza, C. Wua, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 32309.
10. S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji, *RSC Adv.,* **2014**, *4*, 3974.
11. W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig, *Anal. Chem.*, **2007**, *79*, 11, 4215–4221.