



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE HEXANIÓBATO COM  
NANOPARTÍCULAS DE Au COM ALTA ESTABILIDADE E EFICIÊNCIA  
FOTOCATALÍTICA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

HIGOR DE OLIVEIRA ALVES

Uberlândia

2022

Higor de Oliveira Alves

**Preparação de nanocompósitos de hexaniobato com nanopartículas de Au com alta estabilidade e eficiência fotocatalítica para produção de hidrogênio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, na área de concentração Química Inorgânica, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

Uberlândia

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A474  
2022 Alves, Higor de Oliveira, 1996-  
Preparação de nanocompósitos de hexaniobato com nanopartículas de Au com alta estabilidade e eficiência fotocatalítica para produção de hidrogênio [recurso eletrônico] / Higor de Oliveira Alves. - 2022.

Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocinio.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.404>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Patrocinio, Antonio Otavio de Toledo, 1983-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



**ATA**

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 346, PPGUI				
Data:	dezoito de julho de dois mil e vinte e dois	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	12:30
Matrícula do Discente:	12012QMI003				
Nome do Discente:	Higor de Oliveira Alves				
Título do Trabalho:	Preparação de nanocompósitos de hexaniobato com nanopartículas de Au com alta estabilidade e eficiência fotocatalítica para produção de hidrogênio				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de fotocatalisadores híbridos para conversão de energia solar em combustíveis				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Teams, link [https://teams.microsoft.com/dl/launcher/launcher.html?url=%2F\\_%23%2F%2Fmeetup-join%2F19%3A6V4Vpf-SwYAt9GBwv0XOnvgU9WjQCLiIEEMuBzqrk1%40thread.tacv2%2F1654005613420%3Fcontext%3D%257b%2522Tid%2522%253a%2522cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%2522%252c%2522Oid%2522%253a%252244beae2-a3e1-4a65-8320-88b2e06d3952%2522%257d%26anon%3Dtrue&type=meetup-join&deeplinkId=9a1d986b-ae4f-4850-861f-56dd36328768&directDI=true&msLaunch=true&enableMobilePage=true&suppressPrompt=true](https://teams.microsoft.com/dl/launcher/launcher.html?url=%2F_%23%2F%2Fmeetup-join%2F19%3A6V4Vpf-SwYAt9GBwv0XOnvgU9WjQCLiIEEMuBzqrk1%40thread.tacv2%2F1654005613420%3Fcontext%3D%257b%2522Tid%2522%253a%2522cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%2522%252c%2522Oid%2522%253a%252244beae2-a3e1-4a65-8320-88b2e06d3952%2522%257d%26anon%3Dtrue&type=meetup-join&deeplinkId=9a1d986b-ae4f-4850-861f-56dd36328768&directDI=true&msLaunch=true&enableMobilePage=true&suppressPrompt=true), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores Osmando Ferreira Lopes, da Universidade Federal de Uberlândia; Giovanna Machado, do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste e Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/07/2022, às 17:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Osmando Ferreira Lopes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/07/2022, às 07:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Giovanna Machado, Usuário Externo**, em 21/07/2022, às 09:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3704365** e o código CRC **0F872855**.

*Dedico esse trabalho aos meus pais Shirley e Carlos Alberto, por toda dedicação, amor e carinho.*

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, por tudo que Ele tem realizado em minha vida, sempre me fornecendo força para enfrentar minhas dificuldades. Aos meus pais, Shirley e Carlos Alberto, pelo amor, carinho, incentivo, apoio moral e financeiro, e por sempre acreditarem nos meus sonhos. À minha namorada Thamires, por sempre estar comigo, nas horas boas e ruins, me apoiando e me incentivando. Obrigado por todo esse amor e carinho.

Ao meu estimado orientador Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, pela oportunidade de realizar esse trabalho, pela excelente orientação, pelos grandes ensinamentos que contribuíram muito para o meu crescimento profissional.

Aos meus amigos do LAFOT, Adrielle, Amanda, Gabriela, Leandro, Lucas, Juliane, Roberta, Marlette e Gonçalves Marrenjo, pelas amizades, trocas de conhecimento, conselhos e por deixarem o ambiente de trabalho mais leve e confortável. Ao meu grande amigo Marcos pela amizade e parceria cultivada nestes dois anos.

Aos meus eternos amigos da graduação, Bárbara, Bruno, Loyanne, Rayssa, Raquel, Rodrigo, Carol, Gabriela, Isabella, pela amizade, pelas conversas e todos os momentos juntos.

Aos membros da banca, Prof<sup>ª</sup>. Dra. Giovanna Machado e Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes por prontamente aceitarem o convite, pela atenção e contribuições valiosas para este trabalho. Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade. Aos órgãos de fomento, FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro e a CAPES pela bolsa concedida. Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) e a Rede Mineira de Química (RQMG).

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineralogia (CBMM) pelo óxido de nióbio concedido. Ao Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno do Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais (LabPOLN - UnB) pelas nanopartículas de ouro. Agradeço também as medidas realizadas na Alemanha, pela Dra. Bárbara Nascimento Nunes, e na Universidade Federal de Minas Gerais, pelo Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago, essenciais para o trabalho.

## Sumário

<b>Agradecimentos</b> .....	4
<b>Resumo</b> .....	6
<b>Abstract</b> .....	7
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	8
<b>1. Introdução</b> .....	9
<b>1.1 Fontes energéticas</b> .....	9
<b>1.2 Fotocatálise heterogênea</b> .....	11
<b>1.3 Niobatos lamelares</b> .....	14
<b>2. Objetivos</b> .....	19
<b>3. Materiais e métodos</b> .....	20
<b>3.1 Preparação do niobato esfoliado</b> .....	20
<b>3.2 Adsorção de nanopartículas de Au-PEI</b> .....	20
<b>3.3 Fotodeposição de nanopartículas de Au e de Pt</b> .....	21
<b>3.4 Caracterização dos materiais</b> .....	21
<b>3.5 Ensaio Fotocatalítico</b> .....	23
<b>4. Resultados e discussão</b> .....	25
<b>4.1 Caracterização das propriedades físico-químicas, fotofísicas e estruturais dos nanocompósitos</b> .....	25
<b>4.2 Produção fotocatalítica de hidrogênio</b> .....	42
<b>5. Conclusão</b> .....	49
<b>6. Anexos</b> .....	50
<b>7. Atividades acadêmicas relevantes</b> .....	52
<b>8. Referências</b> .....	53

## Resumo

A fotocatalise é um dos temas de grande interesse científico e tecnológico atualmente por potencialmente permitir o aproveitamento sustentável da radiação solar. Tendo em vista que os niobatos lamelares são materiais com potencial para atuarem como fotocatalisadores e que o Brasil detém 98% das reservas de nióbio do mundo, o presente trabalho apresenta uma estratégia de modificação do hexaniobato de potássio com nanopartículas de ouro a fim de melhorar o seu desempenho fotocatalítico e obter um nanocompósito com alta estabilidade de forma simples e ecológica. O  $K_4Nb_6O_{17}$  foi sintetizado a partir da reação em estado sólido do pentóxido de nióbio com carbonato de potássio e esfoliado com uma solução de hidróxido de tetrabutilamônio. Nanopartículas de ouro recobertas com polietilenoimina, nas concentrações 1% e 2% m/m ( $Nb_6O_{17}$ -Au1% e  $Nb_6O_{17}$ -Au2%), foram adsorvidas na região interlamelar do hexaniobato esfoliado ( $Nb_6O_{17}$ -esf). Os materiais sintetizados tiveram suas estruturas caracterizadas por difratometria de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman, e sua morfologia analisada por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Dados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X evidenciaram que as nanopartículas se encontram fortemente adsorvidas ao hexaniobato e causam uma mudança na densidade eletrônica dos seus átomos superficiais. Pela excitação na região do *band gap* do hexaniobato, elétrons foram eficientemente transferidos para as nanopartículas de ouro conforme mostrado por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Os desempenhos fotocatalíticos dos nanocompósitos foram avaliados para produção de  $H_2$  a partir de soluções aquosas de metanol. Foram observadas velocidades de evolução de  $H_2$  de até  $294 \pm 20 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$  para o  $Nb_6O_{17}$ -Au2%, com um rendimento quântico aparente de  $1.1 \pm 0.1\%$ . Tal desempenho é comparável com hexaniobatos modificados com nanopartículas de Au obtidas por fotodeposição e menor que o observado para o óxido modificado com Pt. O novo nanocompósito se destaca quanto à estabilidade sob longo período de irradiação, sendo três vezes mais estável. Por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão e medidas de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, foi observado que a utilização de nanopartículas revestidas por polietilenoimina evitaram a aglomeração e lixiviação do metal, possibilitando assim o desenvolvimento de um fotocatalisador mais estável.

**Palavras chaves:**  $K_4Nb_6O_{17}$ , intercalação de nanopartículas de ouro, produção de  $H_2$ , fotoestabilidade.



## Abstract

Photocatalysis is one of the topics of great scientific and technological interest today because it potentially allows the sustainable use of solar radiation. Considering that lamellar niobates are materials with the potential to act as photocatalysts and that Brazil holds 98% of the world's niobium reserves, the present work presents a strategy of modification of potassium hexaniobate with gold nanoparticles in order to improve its photocatalytic performance and obtain a nanocomposite with high stability in a simple and ecological way.  $K_4Nb_6O_{17}$  was synthesized from the solid-state reaction of niobium pentoxide with potassium carbonate and exfoliated with a solution of tetrabutylammonium hydroxide. Gold nanoparticles coated with polyethyleneimine, at concentrations of 1% and 2% m/m ( $Nb_6O_{17}$ -Au1% and  $Nb_6O_{17}$ -Au2%), were adsorbed in the interlamellar region of the exfoliated hexaniobate ( $Nb_6O_{17}$ -esf). The synthesized materials had their structures characterized by X-ray diffractometry and Raman scattering spectroscopy, and their morphology analyzed by scanning and transmission electron microscopy. X-ray excited photoelectron spectroscopy data showed that the nanoparticles are strongly adsorbed to hexaniobate and cause a change in the electron density of their surface atoms. By excitation in the band gap region of hexaniobate, electrons were efficiently transferred to the gold nanoparticles as shown by electron paramagnetic resonance spectroscopy. The photocatalytic performances of the nanocomposites were evaluated for hydrogen evolution from aqueous methanol solutions.  $H_2$  evolution rates of up to  $294 \pm 20 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$  were observed for  $Nb_6O_{17}$ -Au2%, with an apparent quantum yield of  $1.1 \pm 0.1\%$ . Such performance is comparable with hexaniobates modified with Au nanoparticles obtained by photodeposition and lower than that observed for the oxide modified with Pt. However, the new nanocomposite stands out in terms of stability under a long period of irradiation, being three times more stable. Through transmission electron microscopy images and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy measurements, it was observed that the use of polyethyleneimine-coated nanoparticles prevented the agglomeration and leaching of the metal, thus enabling the development of a more robust photocatalyst.

**Keywords:**  $K_4Nb_6O_{17}$ , intercalation of gold nanoparticles,  $H_2$  evolution, photostability.

## Lista de Abreviaturas

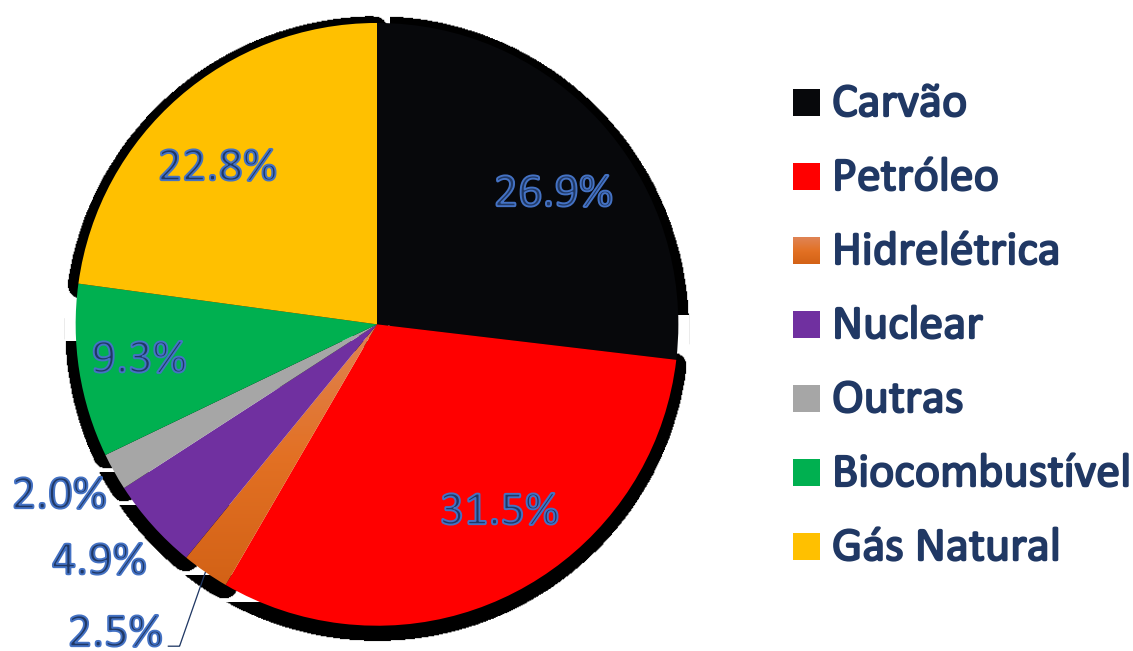
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
$E_g$	Energia de <i>band gap</i>
$e^-$	Elétron
$h^+$	Buraco
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
SPR	Ressonância plasmônica de superfície
TBAOH	Hidróxido de tetrabutilamônio
PEI	Polietilenoimina
Au-PEI	Nanopartículas de ouro revestidas com polietilenoimina
$Nb_6O_{17}$ -esf	Hexaniobato esfoliado
$Nb_6O_{17}$ -Au1%	Hexaniobato modificado com Au-PEI (1% m/m)
$Nb_6O_{17}$ -Au2%	Hexaniobato modificado com Au-PEI (2% m/m)
$Nb_6O_{17}$ -Au1%(fd)	Hexaniobato modificado com nanopartículas de ouro fotodepositadas (1% m/m)
$Nb_6O_{17}$ -Pt1%(fd)	Hexaniobato modificado com nanopartículas de platina fotodepositadas(1% m/m)
AQY	Rendimento quântico aparente
r	Velocidade
$I_0$	Fluxo de elétrons irradiados

## 1. Introdução

### 1.1 Fontes energéticas

No cenário mundial existe uma crescente demanda energética. De acordo com a Agência Internacional de Energia (International Energy Agency - IEA), no ano de 2021, a demanda global por eletricidade aumentou em mais de 6%, o que representa o maior aumento desde a recuperação da crise de 2010 (IEA, 2022). Além disso, o fato da maior parte das fontes de energia utilizadas atualmente não serem renováveis, torna tal dado uma preocupação ambiental ainda maior. Na Figura 1 são exibidas as fontes da energia mundiais. É clara a dependência por fontes naturais não renováveis, como petróleo, carvão e gás natural, o que impõe a sociedade também a questões geopolíticas de difícil solução. Diante de tal cenário, a inserção de fontes renováveis de energia na matriz global torna-se imprescindível para se evitar mudanças climáticas irreversíveis e garantir amplo acesso à energia.

**Figura 1** – Fontes de energia no mundo em 2019.



Fonte: Adaptado de IEA, 2019.

Apesar da aplicação das energias renováveis ter crescido fortemente em 2021, 6%, a geração de eletricidade a partir de carvão e gás natural atingiu níveis recordes (IEA, 2022). Como consequência, as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) do setor elétrico global também atingiram altos níveis, um

aumento de cerca de 6%, atingindo um novo recorde histórico após dois anos consecutivos de queda desses níveis, Tabela 1. Portanto, é necessário um investimento ainda maior em fontes renováveis.

**Tabela 1** – Emissão de gases de efeito estufa do setor de energia no mundo.

Emissão de gases de efeito estufa (Mt CO <sub>2</sub> )				Taxa de crescimento (%)	
Gases	2019	2020	2021	2019-20	2020-21
CO <sub>2</sub>	36077	34221	36257	-5,1	6,0
CH <sub>4</sub>	4115	3893	4031	-5,4	3,5
N <sub>2</sub> O	271	253	268	-6,6	5,9
<b>Total</b>	40463	38367	40556	-5,2	5,7

Fonte: Adaptado de IEA, 2022.

Uma fonte de energia limpa e renovável que se destaca é a energia solar, disponível no mundo inteiro e que permite a geração de energia de maneira descentralizada. Estima-se que o consumo de energia mundial poderia ser suprido por 1 ano com a radiação solar recebida em toda a Terra durante 30 minutos (DINÇER; ZAMFIRESCU, 2012).

O Brasil se destaca na utilização de energias renováveis, uma vez que a geração de energia a partir das usinas hidrelétricas corresponde a mais de 64% da matriz energética brasileira (ICONE, 2020). No entanto, a energia solar corresponde a apenas 0,1% da energia elétrica gerada pelo país, enquanto que a segunda maior fonte de energia brasileira é a termoelétrica, fornecendo 27% da energia e contribuindo com a emissão de gases de efeito estufa (ICONE, 2020). Apesar de haver um aumento no investimento de energia solar nos últimos anos (a capacidade das instalações de fontes de energia solar fotovoltaica no Brasil cresceu de 13 MW para 7879 MW entre os anos de 2013 e 2020), ainda sim é um investimento pequeno, visto que a maior parte do território brasileiro está localizada em regiões que recebem alta incidência de radiação solar durante todo o ano (IRENA, 2021).

Outra fonte de energia limpa que vem sendo muito estudada é o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>). Esse gás possui uma elevada energia por unidade de massa, sua combustão não gera nenhum resíduo contaminante, apenas água, e, ao contrário da energia solar, pode ser armazenado. No entanto, sua produção atual se dá a partir de fontes fósseis, principalmente por meio da reforma de metano e derivados de petróleo, como o nafta (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017). Como consequência, a

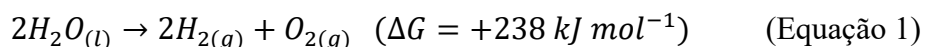
produção do chamado H<sub>2</sub> cinza (*grey hydrogen*) é responsável pela emissão de cerca de 830 milhões de toneladas de dióxido de carbono por ano (IEA, 2021), além de que é necessária uma grande quantidade de energia para a obtenção do gás. Para a produção de hidrogênio ser considerada sustentável, isto é, a produção de H<sub>2</sub> verde (*green hydrogen*) é preciso que a fonte geradora seja renovável, que a energia utilizada no processo seja baixa, não ocorra à produção de subprodutos poluentes e que seja um processo tecnicamente e economicamente viável. Tendo em vista essas características, a fotocatalise heterogênea se destaca por unir a utilização de energia solar como principal fonte de energia para geração de hidrogênio combustível a partir da oxidação da água.

## 1.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea se caracteriza pela absorção de luz por um material sólido (semicondutores e/ou compostos de coordenação) e geração de equivalentes redox, que por sua vez, são capazes de promover transformações químicas de espécies adsorvidas na superfície do material. Esse processo tem varias aplicações, dentre elas a degradação de poluentes e a produção de combustíveis, como o hidrogênio (GIL et al., 2020; SINGH et al., 2019; YIN et al., 2021).

A produção de combustíveis por meio da fotocatalise heterogênea ganhou destaque após o trabalho de Fujishima e Honda em 1972, em que foi promovida a decomposição da água (*water splitting*) a partir da irradiação do TiO<sub>2</sub> com luz ultravioleta em uma célula fotoeletroquímica (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Este trabalho foi essencial para o desenvolvimento de novos estudos sobre a conversão da energia solar em hidrogênio a partir da decomposição da água.

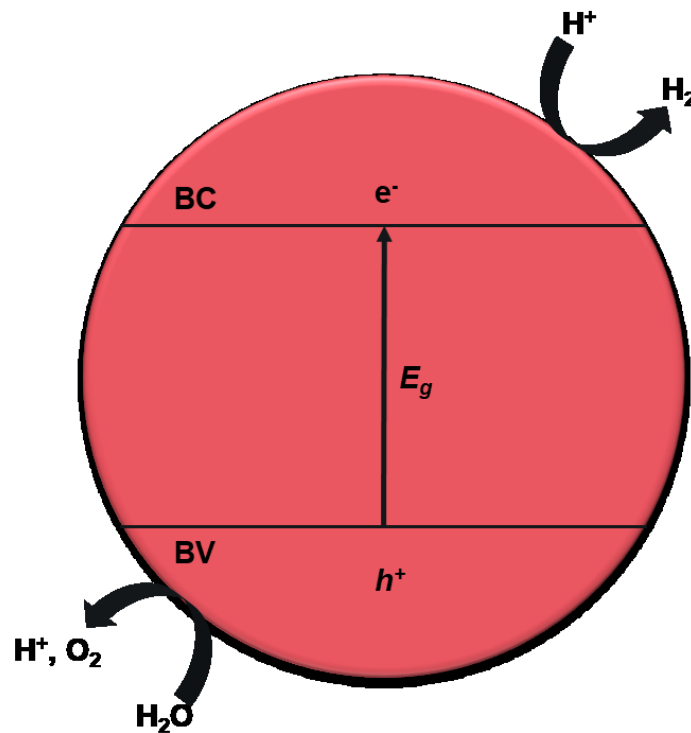
O processo de *water splitting* consiste na decomposição da molécula de água em oxigênio e hidrogênio gasoso (Equação 1). Termodinamicamente, esta reação envolve um gasto energético muito elevado e uma variação endergônica na energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), que corresponde a um potencial padrão de célula ( $\Delta E_0$ ) de 1,23 V (ROY et al., 2019). No entanto, Fujishima e Honda descreveram que tal reação pode ser realizada sem aplicação de um potencial externo, apenas com a excitação eletrônica de um semicondutor denominado fotocatalisador.



Semicondutores são materiais que apresentam banda de valência (BV) e banda de condução (BC), separadas por uma diferença de energia, chamada *band gap* ( $E_g$ ). A BV corresponde ao limiar superior da região eletronicamente ocupada, enquanto que a BC corresponde à região limiar inferior desprovida de elétrons (HOUSCROFT, 2006). O processo fotocatalítico para esses materiais consiste

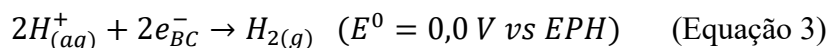
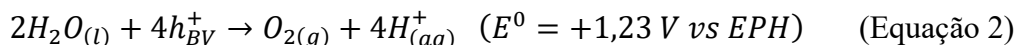
em duas etapas fundamentais. Na primeira etapa, por meio da incidência de energia igual ou superior à  $E_g$ , ocorre a promoção de elétrons ( $e^-$ ) da BV para a BC do semiconductor e, conseqüentemente, a formação de buracos ( $h^+$ ) na BV (MACHADO et al., 2012). Em seguida, na segunda etapa, o par elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ) fotogerado reage com espécies doadoras e aceptoras de elétrons, promovendo reações de oxidação e redução respectivamente, como ilustrado na Figura 2. As reações de transferência eletrônica competem com a recombinação de cargas na superfície do fotocatalisador e, portanto, a eficiência da fotocatalise vai depender da eficiência relativa desses diferentes processos (MACHADO et al., 2012). Neste sentido, é necessário buscar materiais com portadores de carga que possuam elevado tempo de vida e uma velocidade de transferência eletrônica interfacial alta.

**Figura 2** – Representação esquemática do processo de *water splitting* via fotocatalise heterogênea.



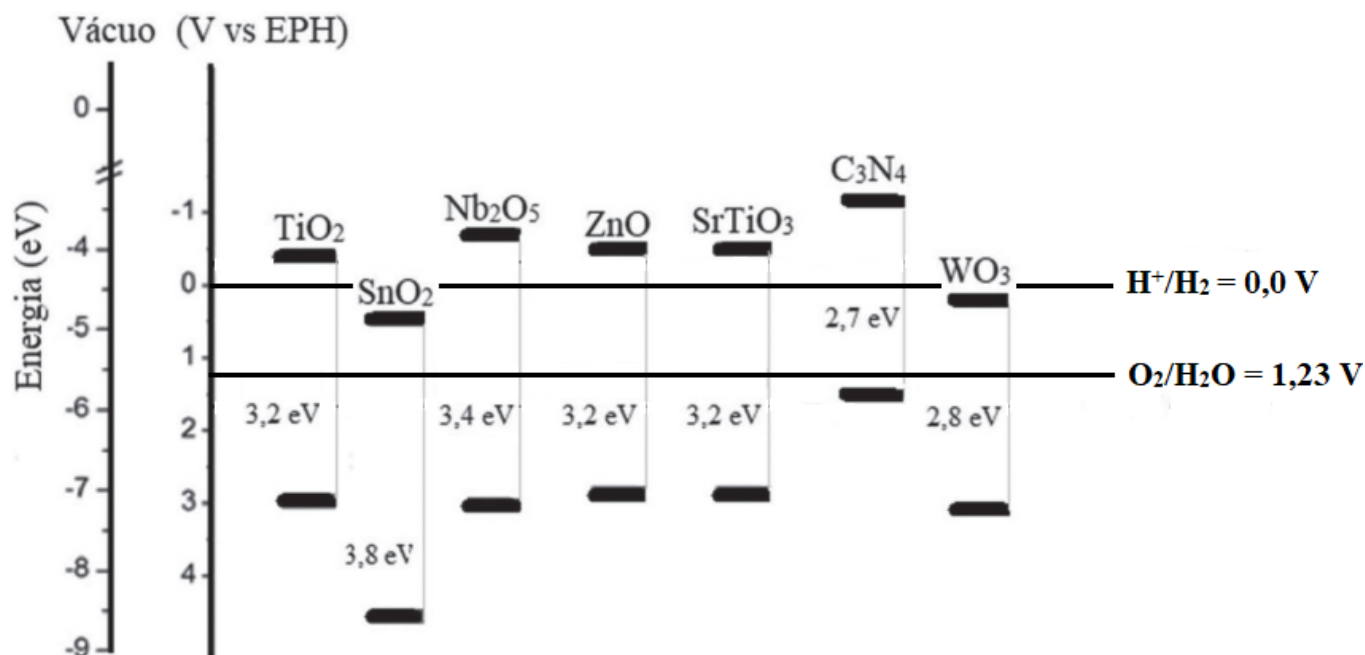
Fonte: O autor, 2022.

Outro fator importante para fotocatalise heterogênea são os valores potenciais redox das bandas de valência e condução, que precisam ser adequados para a reação desejada (HOFFMANN et al., 1995). Para a quebra da água, a BV do semiconductor precisa ser mais positiva que o potencial de oxidação da água (Equação 2) e a BC precisa ser mais negativa do que o potencial de redução do hidrogênio (Equação 3) (LIN; SHIH, 2016; ZHOU et al., 2015).



Diferentes semicondutores têm sido sugeridos como potenciais candidatos para emprego em processos fotocatalíticos, tais como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $C_3N_4$  e  $Nb_2O_5$ . Estes materiais apresentam  $E_g$  e os níveis de bandas capazes de realizar a reação de *water splitting*, conforme apresentado na Figura 3. Porém, além dos aspectos termodinâmicos, existem outras características que influenciam a atividade fotocatalítica, como: morfologia, área superficial, fase cristalina, defeitos de superfície, presença de dopantes e/ou impurezas, tamanho das partículas, dentre outras (DJURIŠIĆ; LEUNG; CHING NG, 2014; PAULINO, 2011).

**Figura 3** – Posição das bandas e *band gap* de alguns semicondutores.



Fonte: Adaptado de BUENO et al., 2019.

O  $TiO_2$  se destaca na literatura como fotocatalisador mais empregado, devido principalmente ao seu baixo custo, alta estabilidade, insolubilidade em água, baixa toxicidade e sua ampla fotoatividade em diversas aplicações (CHONG et al., 2010; KANDIEL; ISMAIL; BAHNEMANN, 2011). Entretanto, a maioria desses semicondutores, incluindo o  $TiO_2$ , só são ativos na região do ultravioleta (6,6% da radiação solar que atinge a superfície da Terra) e a rápida recombinação dos pares fotogerados  $e^-/h^+$ , impede a realização das reações de forma eficiente (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017; MACHADO, 2020).

A fim de contornar essas desvantagens, diversas modificações vêm sendo propostas para se obter um fotocatalisador mais eficiente, como dopagem com metais e/ou não metais, heterojunções e modificações estruturais e morfológicas (HUMAYUN et al., 2018; MAEDA, 2011). Alternativamente, novos materiais com estruturas e composições variadas vêm sendo avaliados, como por exemplo, os sólidos lamelares.

Os sólidos lamelares são semicondutores tipicamente formados por um íon metálico com alto estado de oxidação e, portanto, com alta afinidade por ânions  $O^{2-}$ . Seus átomos estão organizados de modo a formar uma estrutura de camadas sobrepostas em uma determinada orientação e de maneira regular. Essas camadas ou lamelas bidimensionais, formadas pela forte interação de seus átomos, possuem distanciamentos entre si, que são ocupadas por espécies neutras ou carregadas, a fim de manter a eletroneutralidade do sistema (CENTI; PERATHONER, 2008). No contexto da fotocatalise, os sólidos lamelares apresentam diversas vantagens, tais como: alta área superficial específica, comparado a outros compostos porosos; estabilidade térmica e química; alta flexibilidade em relação à morfologia e a modificações por intercalação ou superficiais; uma ampla gama de opções sintéticas e estruturais entre outras (BIZETO, 2003). Exemplos típicos de compostos lamelares são os tungstatos, aluminatos, vanadatos, tantalatos e niobatos (OSTERLOH, 2008). Esses últimos são de particular interesse nesse trabalho.

### **1.3 Niobatos lamelares**

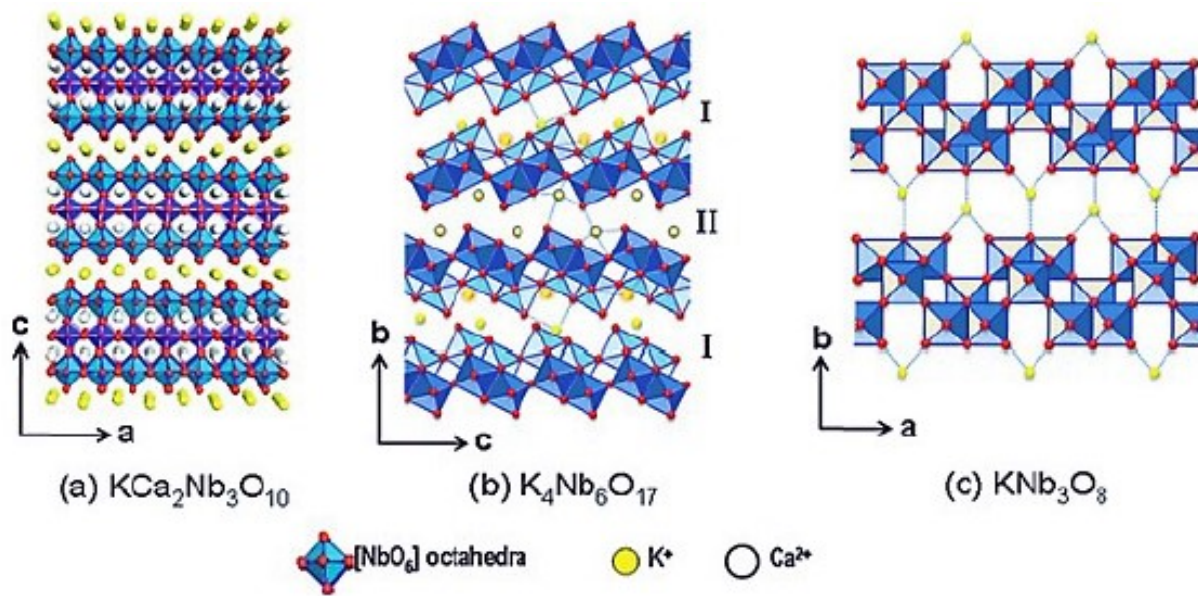
O Brasil é responsável por mais de 90% do volume de nióbio comercializado no mundo, visto que 98% das reservas de nióbio exploradas no mundo estão localizadas em território brasileiro (FIEP, 2019). Neste contexto, torna-se de grande interesse estudos de diferentes aplicações para o nióbio, entre elas a produção de  $H_2$  via fotocatalise heterogênea.

O nióbio (Nb) é um metal de transição com configuração eletrônica  $[Kr]4d^55s^1$  e pode exibir diferentes estados de oxidação, sendo o  $Nb^{5+}$  o mais comum. A combinação do seu pequeno raio iônico com sua elevada carga, resulta na alta afinidade por oxigênio dando origem aos niobatos lamelares (BIZETO; SHIGUIHARA; CONSTANTINO, 2009).

Existem estudos na literatura da aplicação de hexaniobatos lamelares em fotocatalise, sendo suas estruturas mais comuns representadas na Figura 4. Estes materiais apresentam características interessantes para aplicação em fotocatalise, como: propriedades semicondutoras, fotossensibilidade, sítios ácidos, estabilidade química e possibilidade de intercalação de cátions, de modificações estruturais e de morfologia (ZHANG et al., 2008).



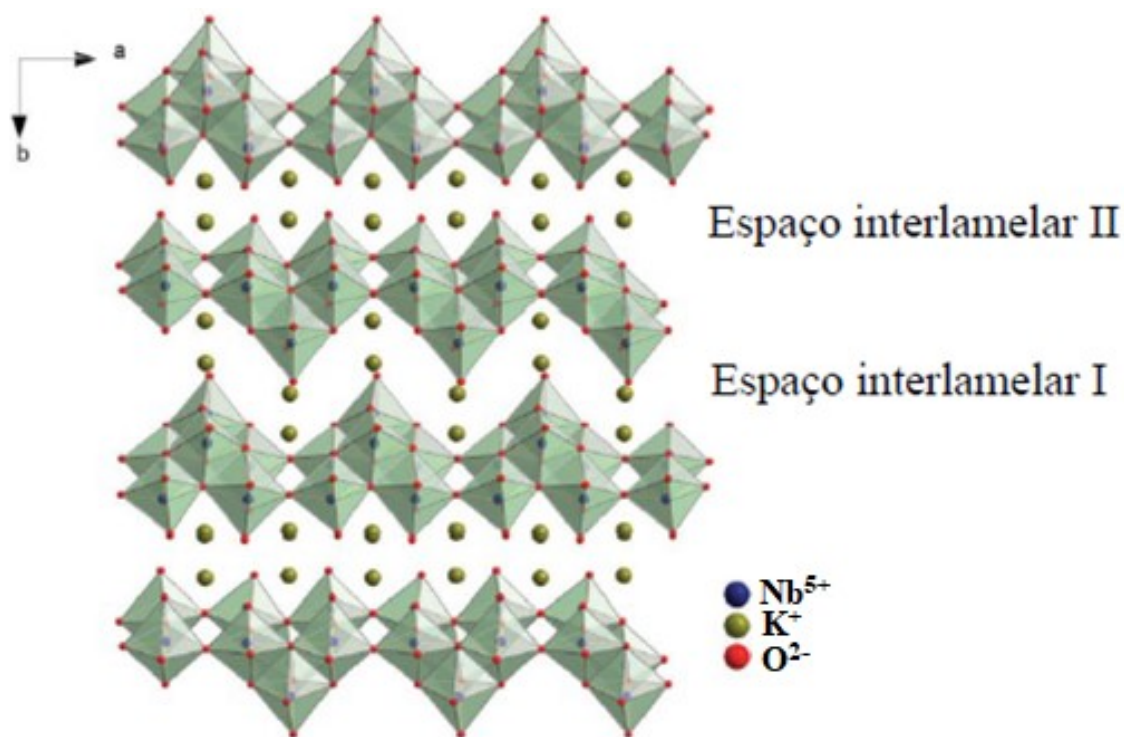
**Figura 4** – Representação de algumas estruturas de niobatos lamelares.



Fonte: Bizeto, 2009.

O  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  é formado a partir da repetição de unidades octaédricas de  $[\text{NbO}_6]$  que se ligam tanto pelos vértices como pelas arestas em que o  $\text{Nb}^{5+}$  ocupa sítios octaédricos (SHIGUIHARA, 2004). Suas camadas possuem carga negativa e íons  $\text{K}^+$  ocupam os espaços interlamelares, mantendo assim a eletroneutralidade do composto. Sua célula unitária é do tipo ortorrômbico, composta por quatro lamelas empilhadas ao longo do eixo cristalográfico b. Duas regiões interlamelares diferentes são formadas pelas orientações das lamelas, a região I pode ser ocupada por íons monovalentes ou bivalentes, enquanto que a região II só pode ser ocupada por íons monovalentes, Figura 5 (GASPERIN; LE BIHAN, 1980; TAKATA et al., 1998). Estudos prévios mostraram que a troca iônica do  $\text{K}^+$  interlamelar pelo íon  $\text{H}^+$  facilita a intercalação por espécies maiores. A intercalação de espécies volumosas, como n-alquilaminas, n-alquilamônios e hidróxidos de tetraalquilamônios promovem um aumento na distancia interlamelar grande o suficiente pra resultar na separação e no enrolamento das camadas do niobato, gerando os chamados *nanoscrolls* (BIZETO; SHIGUIHARA; CONSTANTINO, 2009; SHIGUIHARA, 2010). Tal processo de formação dos *nanoscrolls* é chamado de esfoliação e promove um grande aumento na área superficial dos niobatos com o custo de grande perda de sua cristalinidade (NUNES; PATROCINIO; BAHNEMANN, 2019).

**Figura 5** – Representação da estrutura do hexaniobato de potássio e suas regiões interlamelares I e II.



Fonte: Adaptado de LI et al., 2016.

Apesar da perda de cristalinidade após esfoliação, estudos feitos por Nunes mostraram que para produção fotocatalítica de  $H_2$  na presença de platina (Pt) o hexaniobato esfoliado apresentou desempenho melhor que o  $K_4Nb_6O_{17}$  lamelar (NUNES, 2017).

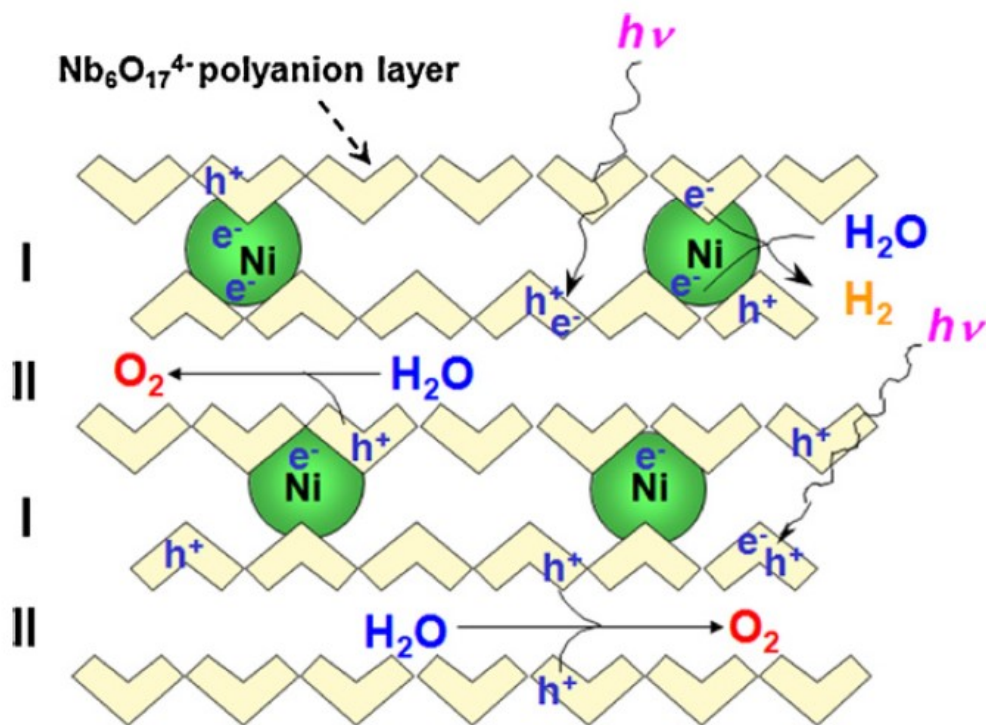
A combinação de nanopartículas metálicas com óxidos metálicos tem sido muito explorada para aumentar o desempenho de fotocatalisadores (WANG; LI; DOMEN, 2019; XIA et al., 2021; YAO et al., 2019). Em hexaniobatos esse tipo de modificação também vem sendo estudada, uma vez que as nanopartículas metálicas funcionam como aceptores de elétrons, aumentando a eficiência da separação de cargas, e depois como superfícies catalíticas para promoção de reações de redução, como a produção de  $H_2$ .

A Pt é o metal considerado referência para produção de  $H_2$  devido sua alta reatividade (DURST et al., 2014), com isso em outro trabalho do nosso grupo, hexaniobatos esfoliados foram modificados com platina pelo método de impregnação e fotodeposição em diferentes condições físico-químicas, para posteriormente serem aplicados na evolução de  $H_2$  (NUNES; PATROCINIO; BAHNEMANN, 2019). Uma das condições de preparação observada, foi o momento da fotodeposição de Pt: durante a esfoliação (presença de altas concentrações de tetrabutylamônio) ou após a esfoliação (tetrabutylamônio removido da solução). Com isso, o trabalho fez uma correlação entre o preparo das amostras e a

atividade fotocatalítica, concluindo que a redução fotoquímica dos precursores de Pt após a esfoliação promove uma otimização na velocidade de produção de  $H_2$ , pois a presença de tetrabutylamônio (agente utilizado na esfoliação do hexaniobato) durante a fotodeposição afetou a configuração e morfologia dos materiais sintetizados. Compósitos de  $K_4Nb_6O_{17}$  com Pt intercaladas estudados por Sayama et al. e fotocatalisadores de  $KCa_2Nb_3O_{10}$  com nanopartículas de Pt altamente dispersas relatados por Oshima et al., mostraram o potencial das regiões interlamelares para dispersar e estabilizar nanopartículas metálicas em nanoestruturas de niobatos (OSHIMA et al., 2015; SAYAMA et al., 1991).

Outros metais, além da platina, vêm sendo explorados para modificações em semicondutores. Em trabalho realizado por Kudo e colaboradores, um dos trabalhos apresentados mostra a modificação do  $K_4Nb_6O_{17}$  introduzindo nanopartículas de níquel (Ni) em seu espaço interlamelar I, o que resultou em um aumento acentuado na velocidade de produção de  $H_2$  (KUDO et al., 1989). Segundo o mecanismo proposto pelo grupo (Figura 6), elétrons fotoexcitados são transferidos para as nanopartículas metálicas na região I que é hidratada, sendo, portanto capazes de promover a redução das moléculas de  $H_2O$  e/ou dos íons  $H^+$  para  $H_2$ , enquanto que na região II que também é hidratada, as vacâncias reagem com  $H_2O$  para formar  $O_2$ . A separação dos sítios de evolução de  $H_2$  e  $O_2$  diminui a probabilidade de recombinação do hidrogênio com o oxigênio.

**Figura 6** – Esquema da estrutura do Ni/ $K_4Nb_6O_{17}$  e do seu mecanismo de reação de *water splitting*.



Fonte: MAEDA, 2011.

Nakato e Kasai também realizaram modificações interlamelares nos hexaniobatos, de forma semelhante à citada no paragrafo anterior, porem foram utilizadas nanopartículas de prata (Ag) e de ouro (Au) (NAKATO; KASAI, 2011). Os autores relatam a formação de *nanosheets* de niobatos com nanopartículas de ouro e de prata introduzidas nas regiões interlamelares maximizando a eficiência de reações fotocatalíticas. Além desse trabalho, muitos outros utilizando nanopartículas de Au como possíveis fotosensibilizadores de semicondutores (principalmente TiO<sub>2</sub>), tem chamado atenção (CHOI; NAM, 2018; LINIC et al., 2015; MUBEEN et al., 2013). O fato de o Au apresentar uma banda de absorção característica de ressonância plasmônica de superfície (SPR) na região do visível, torna sua aplicação em fotocatalisadores semicondutores mais interessante, uma vez que a maior parte desses materiais absorve somente no ultravioleta (GHOBADI et al., 2018). Alternativamente, compósitos à base de Cu<sup>0</sup> também vêm sendo propostos (NUNES; BAHNEMANN; PATROCINIO, 2022; NIE et al., 2018).

No entanto, existe certa dificuldade na intercalação de nanopartículas de ouro em hexaniobatos, uma vez que suas lamelas apresentam cargas superficiais negativas e o Au é uma partícula com carga superficial zero ou até mesmo negativa, quando estabilizada por ânions de ácidos carboxílicos, como o ascorbato. Portanto, buscam-se alternativas eficientes para esse tipo de modificação, em que se possa garantir nanopartículas nanométricas e com carga superficial positiva.

Tipicamente, essas modificações de fotocatalisadores com nanopartículas metálicas são realizadas de duas formas: através da adsorção de nanopartículas metálicas previamente sintetizadas, ou então por meio da redução de um precursor do metal desejado diretamente na superfície do semicondutor (XIA et al., 2021). A primeira estratégia de síntese permite um bom controle do tamanho das nanopartículas, entretanto pode não fornecer estabilidade suficiente ao material em condições fotocatalíticas pelo fato da imobilização do metal na superfície do óxido ser, normalmente, por adsorção física, assim levando à lixiviação em longos tempos de irradiação. A segunda estratégia é realizada por redução fotoinduzida ou química de precursores moleculares previamente adsorvidos na superfície do semicondutor, resultando em compostos mais robustos e apresentando certa dificuldade no controle de tamanho das nanopartículas devido à aglomeração durante a etapa de redução. Alternativamente, Bian et al. e April et al. realizaram o encapsulamento das nanopartículas metálicas em matrizes rígidas (estruturas *core/shell*) para sistemas Au /TiO<sub>2</sub>, assim evitando a aglomeração e a lixiviação das nanopartículas (APRILE; CORMA; GARCIA, 2008; BIAN et al., 2009), mas ainda sim essa técnica requer um controle aprimorado das condições sintéticas e necessita de etapas adicionais.

Para fotocatalisadores a base de niobatos, Lan e colaboradores relataram a modificação de *nanowires* de  $\text{KNbO}_3$  por nanopartículas de ouro usando um método de deposição/precipitação (LAN et al., 2011). Mais tarde, Cao et al. modificaram o  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  lamelar utilizando um complexo de  $\text{Au}^{3+}$  com etilenodiamina (CAO et al., 2014). Ambos apresentaram um material com desempenho aprimorado para degradação de corantes em comparação aos seus respectivos niobatos sem modificação, porém a banda de absorção SPR observada foi de baixa intensidade e, para o segundo trabalho, uma fração do Au permaneceu oxidada. Recentemente, Chen et al. descreveu nanopartículas *core/shell* Au/Nb depositadas unidirecionalmente no interior de *nanoscrolls* de  $\text{H}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$  com fotoatividade na região do ultravioleta até o infravermelho próximo, devido ao acoplamento plasmon-plasmon de campo próximo promovido pelas nanopartículas bimetálicas (CHEN et al., 2018).

Existem estudos da utilização de poliaminas para se obter nanopartículas de ouro estáveis e com tamanho controlado (KUO; CHEN; JAO, 2005; SCARAVELLI et al., 2013). No trabalho de Teixeira e colaboradores, nanopartículas de ouro foram sintetizadas de forma simples e rápida, através da fotoredução de uma solução aquosa de ácido cloroáurico contendo polietilenoimina, onde o polímero se coordena fortemente à superfície das nanopartículas metálicas promovendo sua estabilidade coloidal e permite o controle do tamanho das nanopartículas por meio da razão molar polietilenoimina/ouro (TEIXEIRA et al., 2016). Além disso, por meio dessa estratégia são obtidas nanopartículas de ouro com carga superficial positiva, devido à protonação dos grupos imina presentes no polímero.

A proposta deste trabalho é imobilizar nanopartículas de Au revestidas por polietilenoimina na região interlamelar dos *nanoscrolls* de  $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , utilizando uma única etapa de preparação em meio aquoso para produzir nanocompósitos robustos de  $\text{Au}/\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  com alto desempenho fotocatalítico para produção de  $\text{H}_2$  e com alta estabilidade. O novo nanocompósito foi totalmente caracterizado e teve seu comportamento fotocatalítico investigado.

## 2. Objetivos

O objetivo geral desse trabalho foi preparar e caracterizar hexaniobatos lamelares modificados com nanopartículas de ouro estabilizadas com PEI e avaliar suas aplicações como fotocatalisadores para produção de hidrogênio. Os objetivos específicos foram:

- Adição de nanopartículas de ouro recobertas com polietilenoimina, nas concentrações de 1% e 2% m/m, no niobato esfoliado pelo método de adsorção;
- Estudar as propriedades dos materiais obtidos por diferentes técnicas de caracterização;
- Avaliação fotocatalítica para produção de  $\text{H}_2$  dos materiais preparados e comparação com dados obtidos para amostras de hexaniobato modificadas com Au e com Pt fotodepositada.

- Avaliar a fotoestabilidade dos hexaniobatos modificados com ouro através da recuperação e reutilização do nanocompósito na produção fotocatalítica de H<sub>2</sub>.
- Racionalizar os resultados fotocatalíticos obtidos com auxílio de diferentes técnicas.

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1 Preparação do niobato esfoliado

Primeiramente foi obtido o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> por meio da reação em estado sólido do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CBMM, grau óptico) e o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Vetec, 99%), na proporção molar de 3:2, seguindo a metodologia descrita na literatura (NAKATO; KURODA; KATO, 1993; BIZETO, 2003). A mistura dos reagentes foi macerada e calcinada a 1100 °C por dois ciclos de 5 h cada, sendo o material resfriado e macerado novamente entre um ciclo e outro para aumentar a homogeneidade da mistura. Por fim, o material foi lavado três vezes com água deionizada e seco em estufa a 80 °C. Em seguida, foi realizada a troca iônica do K<sup>+</sup> interlamelar por prótons. Para isso 3,0 g do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> sintetizado foram suspensas em 150 mL de uma solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 mol L<sup>-1</sup> e deixado em agitação por 3 dias (MAEDA et al., 2008). No segundo dia de agitação, a solução ácida foi trocada. Após os 3 dias o sólido foi filtrado, lavado três vezes com água deionizada e seco em estufa a 80 °C.

Por último, foi preparada uma suspensão de K<sub>4-x</sub>H<sub>x</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (0,50 g) em 150 mL de solução aquosa de TBAOH (Sigma-Aldrich, 98%) 8x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para se obter o niobato esfoliado (SHIGUIHARA; BIZETO; CONSTANTINO, 2007; SILVA et al., 2012). A suspensão foi colocada no ultrassom por 10 min e logo depois, mantida sob agitação, à temperatura ambiente, durante 6 dias. Após o último dia de agitação, a suspensão foi mantida em repouso por 24 h a fim de decantar o sólido não esfoliado. O sobrenadante foi separado do sólido e gotas de HNO<sub>3</sub> (Vetec, 65%) foram adicionadas até se observar o início da precipitação de um sólido branco (NUNES, 2017). Este sólido precipitado foi centrifugado, lavado três vezes com água deionizada e seco em estufa a 80 °C.

#### 3.2 Adsorção de nanopartículas de Au-PEI

As nanopartículas de ouro foram fornecidas pelo grupo do Prof. Dr. Leonardo G. Paterno (Universidade de Brasília – Brasília). As nanopartículas foram obtidas pela fotoredução de HAuCl<sub>4</sub> em uma solução aquosa contendo polietilenoimina ramificada (PEI, Mn 60,000 g.mol<sup>-1</sup>) como estabilizante das nanopartículas, formando uma suspensão coloidal na concentração de 0,3 mg/mL de Au (TEIXEIRA et al., 2016). Para o processo de adsorção, primeiramente foi determinado o potencial zeta das nanopartículas Au-PEI e do niobato esfoliado em solução aquosa variando o pH do meio, para

assim determinar a faixa de pH onde ocorre maior atração eletrostática dos materiais. Com a faixa de pH determinada, o hexaniobato esfoliado seco (80 mg) foi adicionado em água deionizada (100 mL), dispersado por ultrassom durante 10 min e mantido sob agitação magnética por um dia. Depois, o pH da suspensão foi medido e corrigido com uma solução aquosa de KOH 3 M para faixa de 7~9, onde a interação entre os materiais é maior. Após a correção, a solução contendo as nanopartículas de Au foi adicionada à suspensão em duas concentrações diferentes (1 e 2% m/m em relação ao hexaniobato) e foi mantida em agitação por 4 dias, sendo que o pH da mistura foi monitorado todos os dias e mantido na faixa de 7~9. Por fim, o sólido foi separado por centrifugação, lavado três vezes com água deionizada e seco em estufa a 80 °C.

### 3.3 Fotodeposição de nanopartículas de Au e de Pt

Para comparação do desempenho fotocatalítico, o hexaniobato lamelar também foi modificado com nanopartículas de Pt e de Au (na ausência de PEI) pelo método de fotodeposição, amplamente empregado na literatura (CARVILLE et al., 2016; CHEN et al., 2018; NUNES; PATROCINIO; BAHNEMANN, 2019).

Em 80 mL de uma mistura de água deionizada e metanol (Vetec, 99,8%) 20% v/v foram suspensos 40 mg de niobato esfoliado, adicionados 1,3 µL de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich 30% m/m diluído em HCL, 99,99%) ou 1000 µL de uma solução aquosa 2.09x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. As misturas foram levadas a ultrassom por 10 min e, deixadas em agitação sob irradiação UV por 24 h para a fotodeposição de 1% m/m de ouro em relação ao hexaniobato. Como fonte de radiação UVA, foram utilizadas 2 lâmpadas Philips PL-L 24W/10/4P que emitem na região entre 315-380 nm. Após as 24 h, a suspensão adquiriu uma coloração roxa no caso da modificação com Au e cinza para o sistema com Pt. O sólido foi separado por centrifugação e seco em estufa a 80 °C.

### 3.4 Caracterização dos materiais

As medidas de potencial Zeta foram realizadas em diferentes pHs (do 2 ao 11) utilizando-se um medidor de potencial Zeta Zetasizer ZS90 (Malvern), disponibilizado pelo Laboratório de Nanobiotecnologia do Instituto de Biologia da UnB. Os difratogramas de raios X foram obtidos por meio da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da UFU, utilizado um difratômetro SHIMADZU XRD-6000 e na *Leibniz Universität Hannover* em Hanover, Alemanha, utilizando um D8 Advanced (Buker AXS GmbH). Em ambos equipamentos, as medidas foram feitas com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com uma voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, e velocidade de passo de 0,02°, na faixa de 10 a 80° (2 $\theta$ ).

As medidas de área superficial específica foram realizadas a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso pelo método BET, empregando um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVAtouch LX1. O método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda (BJH) foi utilizado para estimar o volume de poro.

Os espectros vibracionais no infravermelho foram registrados no equipamento de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) Frontier da marca PerkinElmer, modo ATR (*Attenuated Total Reflection*) com detector de CsI, utilizando pequena quantidade de amostra, suficiente para cobrir a superfície de análise. Foram obtidas 16 acumulações de varreduras para cada espectro, na região de 4000 a 220  $\text{cm}^{-1}$  com uma velocidade de varredura de 0,2  $\text{cm s}^{-1}$ . Os espectros vibracionais Raman foram obtidos no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física – UFU no espectrômetro LabRAM HR Evolution marca HORIBA com laser de excitação de 532 nm com potencia de 2,5 mW. Foi utilizada uma grade de 600 linhas/mm e uma acumulação de 6 *scans* na faixa de 75 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram capturadas por meio da RELAM – UFU por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN modelo Vega 3 com detector de elétrons secundários e tensão de aceleração 5,0 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostras pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas no *Laboratory of Nano and Quantum Engineering* (LNQE) da *Leibniz Universität Hannover* em Hanover, Alemanha. Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2 F20 TMP (FEI Company) operando com fonte de elétrons *Field Emission Gun* (FEG) com voltagem de aceleração 200 kV, lentes objetivas tipo TWIN e resolução de ponto de 0,27 nm. Algumas imagens de MET também foram obtidas pelo microscópio eletrônico Hitachi (HT7700), da RELAM – UFU. O microscópio é equipado com uma lente objetiva de modo duplo e foi operado com uma voltagem de 100 kV. Imagens selecionadas foram empregadas para a determinação do diâmetro das nanopartículas de ouro e, com isso, obter a distribuição do tamanho das partículas. Pelo menos 150 partículas foram medidas com auxílio do programa ImageJ.

As propriedades óticas dos materiais foram investigadas por meio da técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis. As medidas foram realizadas no equipamento da marca Shimadzu modelo UVPC 2501 com comprimento de onda na extensão de 200-800 nm. Sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) foi utilizado como material de referência para as análises. Para verificar a região de absorção das nanopartículas de ouro, foi empregado o equipamento da marca Shimadzu modelo 1650PC utilizando-se cubetas retangulares de quartzo com caminho óptico de 1,000 ou 0,1000 cm.



Espectros de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) foram obtidos pelo Prof. Roberto M. Paniago no laboratório de Interações Hiperfinas e Físicas de Superfícies do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Utilizou-se um equipamento de análise de superfícies modelo SPECS PHOIBOS 100 com pressão base na câmara em  $2 \times 10^{-10}$  mbar, radiação Mg-K $\alpha$  e analisador hemisférico de energia eletrônica (6 *channeltrons*).

Medidas de ressonância paramagnética foram obtidas na *Leibniz Universität Hannover*, Alemanha, utilizando um espectrômetro MiniScope X-band (MS400 Magnettech GmbH) operando em frequência de campo em cerca de 9,42-9,44 GHz, com campo central em 335 mT e tempo de varredura de 60 s. N<sub>2</sub> líquido foi usado para manter a temperatura em 77 K. Para irradiação das amostras, foi usada uma lâmpada do tipo *spot light* (200 W Hg-Xe) com irradiação UV (300-450 nm).

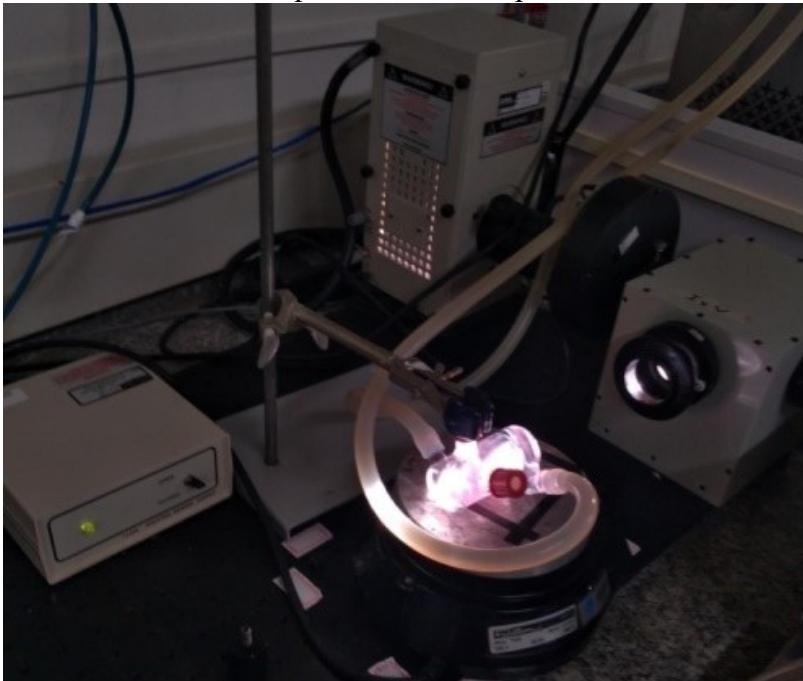
Para quantificação das nanopartículas de ouro nas amostras, foi utilizada a técnica de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), no espectrômetro Agilent 5100 do Laboratório de Qualidade de Águas (LAQUA) da Universidade Federal de Uberlândia. Para essa análise, as amostras sólidas foram digeridas em ácido nítrico concentrado.

### 3.5 Ensaios Fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos em escala de bancada foram realizados para avaliar a eficiência dos compósitos sintetizados na produção fotocatalítica de H<sub>2</sub>. Nos ensaios, uma suspensão de 5 mg do fotocatalisador (0,5 g L<sup>-1</sup>) em 10 mL de solução de água deionizada e metanol 20% v/v foi homogeneizada por ultrassom durante 5 minutos e mantida sob agitação magnética em um reator de borossilicato de 16 mL sob atmosfera de argônio. O reator foi mantido à 22°C por um banho termostatizado e exposto à irradiação de uma lâmpada de xenônio de 300 W ( $\lambda > 320$  nm), com irradiância de 120 mW/cm<sup>2</sup>, durante 8 h. A irradiância foi medida utilizando um *Powermeter* Newport 1916-R. Na Figura 7 é apresentada uma foto da linha fotoquímica utilizada para os experimentos. No início do experimento e a cada 1 h de reação, alíquotas de 0,5 mL foram coletadas da parte superior do reator (*headspace*) e injetadas em um cromatógrafo gasoso marca PerkinElmer modelo Clarus 580, equipado com duas colunas empacotadas (*porapak* N 2mm e peneira molecular) e um detector de condutividade térmica (TCD), afim de se monitorar a produção de H<sub>2</sub>. Para análise, foi utilizada uma temperatura de 120°C no injetor e 150°C no detector, uma rampa térmica de 35-120°C para o forno e argônio como gás de arraste com fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup>. O tempo de cada análise foi de 15 min, com o tempo de retenção dos gases detectados sendo: 0,87 min para o H<sub>2</sub>; 1,19 min para O<sub>2</sub>; 1,37 min para N<sub>2</sub> e 11,20 min para H<sub>2</sub>O. Para quantificação do número de mols de H<sub>2</sub> produzidos, foi realizada uma curva de calibração, empregando o mesmo reator dos ensaios fotocatalíticos contendo 10 mL da

solução de água deionizada e metanol 20% v/v em atmosfera de argônio. Quatro volumes conhecidos de H<sub>2</sub> foram injetados no reator e após 1 min, amostras de 0,5 mL foram retiradas e analisadas no cromatógrafo. Os pontos foram obtidos em triplicata.

**Figura 7** – Foto da linha fotoquímica utilizada para os ensaios fotocatalíticos.



Fonte: O autor, 2021.

Foi calculado o rendimento quântico aparente (AQY) para produção de H<sub>2</sub> utilizando a Equação 4, onde o  $r$  é a velocidade de produção observada e  $I_0$  é o fluxo de fótons irradiados ( $4,43 \times 10^{-8}$  Einsteins  $s^{-1}$ ), determinado por actinometria química utilizando trioxalatoferato(III) de potássio trihidratado (HATCHARD; PARKER, 1956; NICODEM; AQUILERA, 1983).

$$AQY = \frac{2r}{I_0} \quad (\text{Equação 4})$$

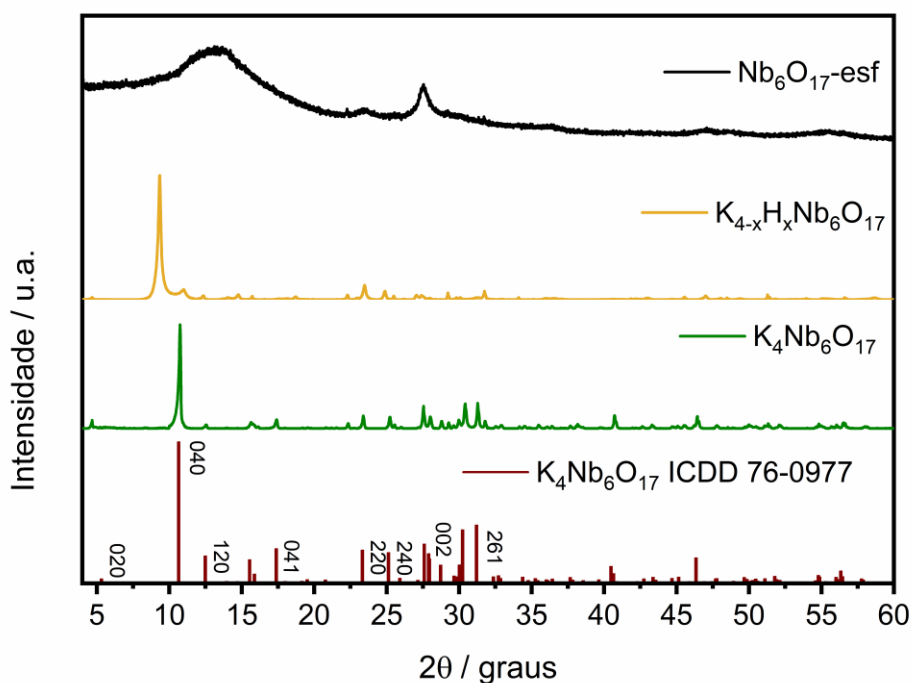
A fim de se avaliar a estabilidade dos compósitos, ensaios fotocatalíticos de reuso foram realizados. Nos experimentos de reuso, após ensaio fotocatalítico de 8 h os catalisadores foram recuperados por centrifugação, secos em estufa a 80 °C e submetidos a um novo experimento de produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> nas mesmas condições citadas anteriormente.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1 Caracterização das propriedades físico-químicas, fotofísicas e estruturais dos nanocompósitos

O hexaniobato de potássio foi caracterizado antes e após esfoliação, a fim de se certificar que a esfoliação foi realizada. Difratogramas de raios X das amostras de hexaniobato lamelar sintetizado, do material após troca iônica ( $K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$ ) e depois de esfoliado ( $Nb_6O_{17}$ -esf) são apresentados na Figura 8.

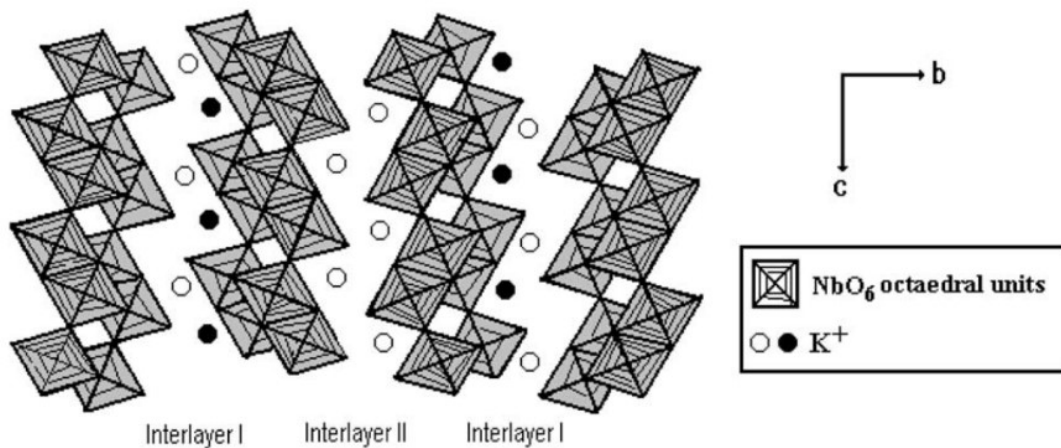
**Figura 8** – Difratogramas de raios X do  $K_4Nb_6O_{17}$ , do  $K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$  e do niobato esfoliado.



Fonte: O autor, 2022.

Picos estreitos foram observados para o  $K_4Nb_6O_{17}$ , indicando alta cristalinidade. Os mesmos correspondem a uma estrutura lamelar do hexaniobato de potássio anidro geometria ortorrômbica ( $a = 7,83 \text{ \AA}$ ,  $b = 33,21 \text{ \AA}$  e  $c = 6,46 \text{ \AA}$ ), de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 76-0977. o  $K_4Nb_6O_{17}$  ortorrômbico é composto por duas regiões interlamelares, sendo que a região I se repete uma vez enquanto a região II está presente apenas no centro da célula unitária, conforme ilustrado na Figura 9.

**Figura 9** – Esquema representativo da célula unitária do  $K_4Nb_6O_{17}$ .



Fonte: BIZETO; CONSTANTINO, 2004.

Em geral, compostos lamelares apresentam o pico mais intenso como sendo o referente à primeira ordem de difração, porém no perfil de difração do  $K_4Nb_6O_{17}$  o pico de segunda ordem (plano (040)) é o mais intenso. Isto se deve às duas diferentes regiões interlamelares presentes nesse material, que atuam como duas fendas gerando interferências construtivas ou destrutivas entre os raios X difratados (BIZETO et al., 2006). Picos (0k0) em baixos ângulos são referentes aos espaçamentos entre as lamelas e o pico de primeira ordem (020) corresponde à difração da metade da célula unitária, assim, representando tanto a região I como a região II. Como as duas regiões possuem espaçamentos diferentes, uma interferência parcialmente destrutiva ocorre, provocando a menor intensidade do plano (020).

Já o plano mais intenso, (040), refere-se à distância interlamelar de um quarto da célula unitária (região I), completando, assim, os três espaçamentos nela presentes. Um alto grau de orientação preferencial é observado para o plano (040), uma vez que é o pico mais intenso. Por sua vez, os picos correspondentes aos planos intracristalinos (h0l) na região de alto ângulo são de baixa intensidade.

Um estudo realizado por Gasperin et al. sobre as propriedades de hidratação de hexaniobatos lamelares, mostrou que a região interlamelar I é facilmente hidratada, enquanto que a região II dificilmente comporta moléculas de água (GASPERIN; LE BIHAN, 1980). Para o hexaniobato de potássio, duas fases hidratadas foram reportadas, uma com três moléculas de água e outra com 4,5 moléculas, sendo que essa hidratação pode ser determinada pelo  $d_{040}$  do difratograma do material. O  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  possui um valor  $d_{040}$  igual a 9,48 Å, enquanto o  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 4,5H_2O$  tem  $d_{040} = 10,27$  Å.

Já o  $d_{040}$  observado para o  $K_4Nb_6O_{17}$  sintetizado neste trabalho é igual a 8,0 Å, coerente com o valor encontrado para o hexaniobato anidro ( $d_{040} = 8,08$  Å) (BIZETO; CONSTANTINO, 2004).

Após troca iônica ( $K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$ ) é observado um deslocamento do pico (040) para valores menores de  $2\theta$ . Com isso o espaçamento do plano cristalográfico (040) aumenta para 9,4 Å, indicando uma hidratação de três águas da estrutura. Além disso, também é observada a ausência do pico (020) que é um indicativo da troca dos íons  $K^+$  por  $H^+$ . Como a troca iônica ocorre principalmente na região interlamelar I, uma vez que essa é a região hidratada, espaçamentos distintos para região I e II são formados, o que pode provocar uma interferência totalmente destrutiva na difração de raios X e, conseqüentemente, o desaparecimento do pico (020) (BIZETO; CONSTANTINO, 2004).

Para a amostra esfoliada foram observados picos mais largos e menos definidos, caracterizando uma amostra menos cristalina, resultado já esperado devido à esfoliação e desorganização das lamelas. Os picos 040, 220 e 002 são provenientes das poucas lamelas que não sofreram esfoliação, sendo os dois últimos correspondentes à região interlamelar II contendo íons  $K^+$  (BIZETO; CONSTANTINO, 2004).

A área superficial do niobato foi analisada antes e após a esfoliação por isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  utilizando a metodologia B.E.T. Os parâmetros texturais obtidos estão presentes na Tabela 2. Como efeito da esfoliação, a área superficial do hexaniobato sofreu um aumento de 64 vezes, visto que as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície dos fotocatalisadores, esse parâmetro influencia diretamente a fotoatividade do material, além de naturalmente facilitar a adsorção de outras espécies químicas.

**Tabela 2** – Parametros texturais para o  $K_4Nb_6O_{17}$  e o  $Nb_6O_{17}$ -esf.

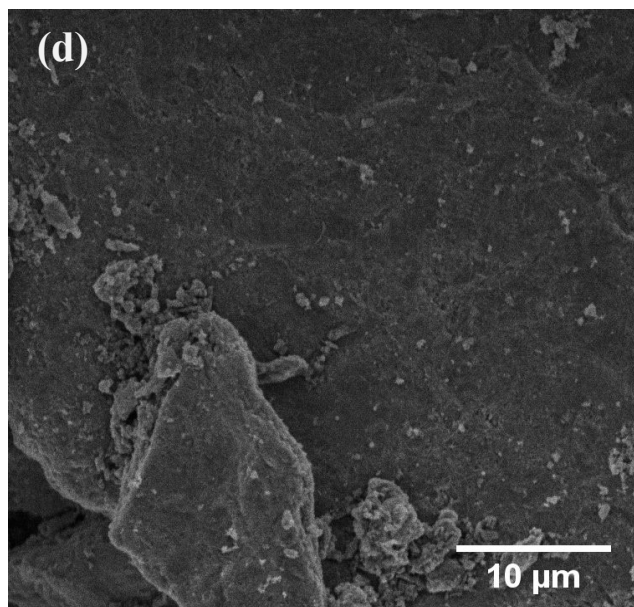
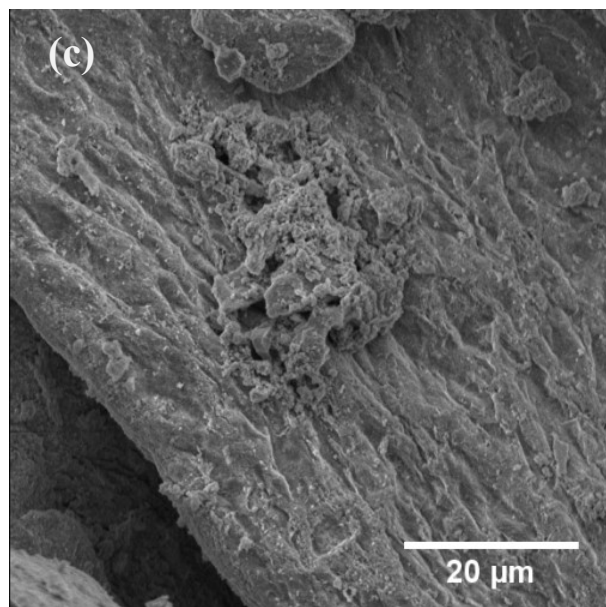
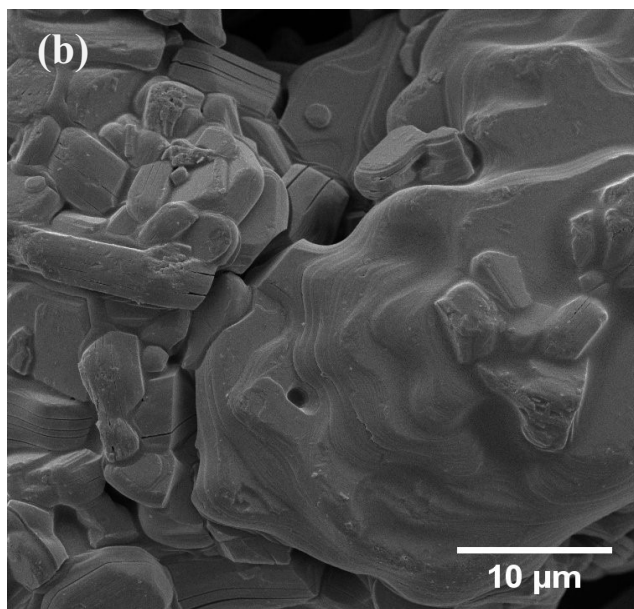
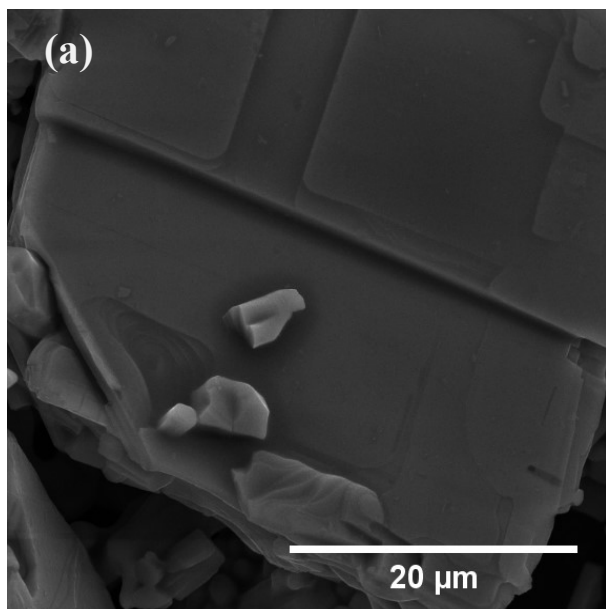
Amostra	Área superficial / $m^2 g^{-1}$	Volume de poro / $cm^3 g^{-1}$	Raio médio de poro / nm
$K_4Nb_6O_{17}$	2,5	0,0068	5,5
$Nb_6O_{17}$ -esf	161,7	0,21	1,8

Fonte: O autor, 2022.

A fim de se avaliar a morfologia do hexaniobato antes e após a esfoliação, imagens de MEV (Figura 10) e MET (Figura 11) foram obtidas. Por MEV foi possível observar que o  $K_4Nb_6O_{17}$  apresenta uma morfologia de placas empilhadas, Figura 10 a-b, típica da estrutura lamelar desse material, enquanto que para o niobato esfoliado, Figuras 10 c-d, observou-se uma morfologia não uniforme e rugosa, o que advém do processo de esfoliação. Além disso, por meio de imagens de MET,

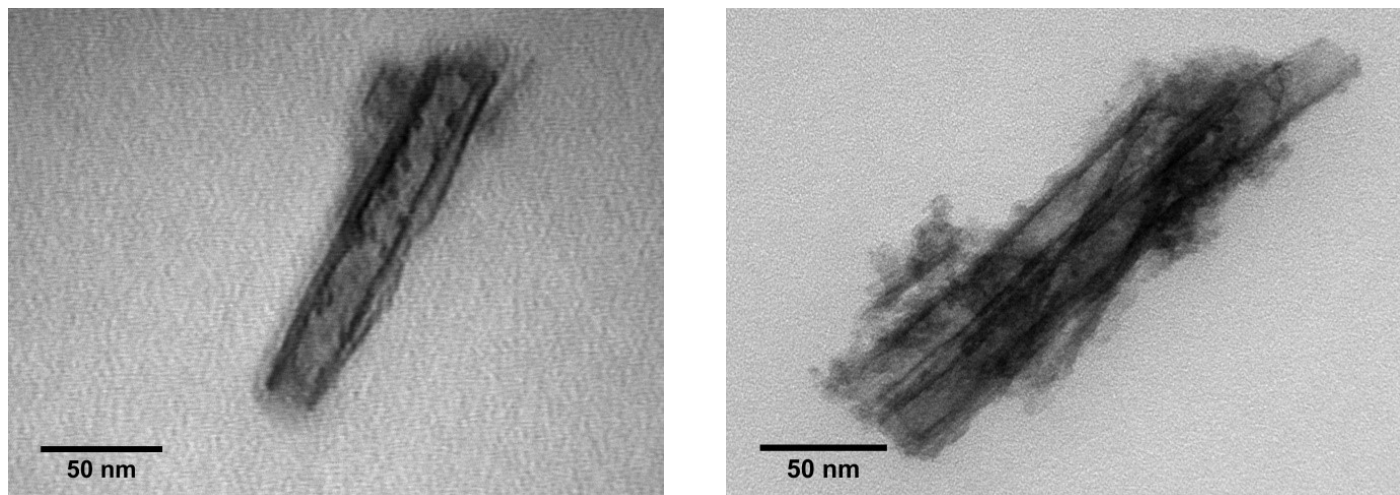
Figura 11 foram observadas lamelas individuais do niobato após esfoliação, possuindo o formato de *nanoscroll* e evidenciando a esfoliação das lamelas.

**Figura 10** – Imagens obtidas por MEV para (a) e (b) o  $K_4Nb_6O_{17}$  e (c) e (d) o niobato esfoliado.



Fonte: O autor, 2022.

**Figura 11** – Imagens obtidas por MET do niobato esfoliado.

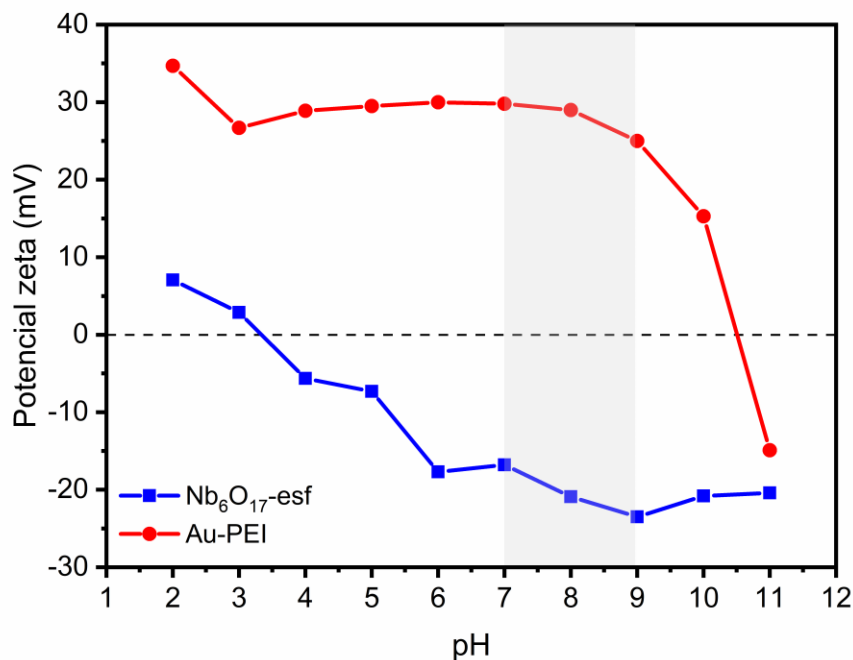


Fonte: O autor, 2022.

Em trabalho prévio realizado por Teixeira et al., na síntese das nanopartículas de Au-PEI, o tamanho das nanopartículas foi controlado através da razão molar PEI/Au<sup>3+</sup> (TEIXEIRA et al., 2016). De acordo com o trabalho, em solução aquosa ácida, íons PEI-H<sup>+</sup> são formados e interagem com os centros Au<sup>0</sup> formados pela redução fotoinduzida dos íons Au<sup>3+</sup>. À medida que os centros Au<sup>0</sup> crescem, o PEI envolve essas partículas possibilitando controlar seus tamanhos. Quanto maior a concentração de PEI em relação à Au<sup>3+</sup>, menor é o tamanho das partículas obtidas. Com isso, nanopartículas de Au-PEI com diâmetro médio de 7 nm e com baixa dispersão de tamanho foram obtidas.

Os grupos amino na cadeia de PEI permanecem protonados, produzindo uma carga superficial positiva nas nanopartículas de Au-PEI. Portanto, os sítios O<sup>2-</sup> de Brønsted das lamelas do hexaniobato esfoliado interagem fortemente com esses grupos amino protonados do PEI, levando a formação de ligações de hidrogênio que são as responsáveis pela formação do composto Au-PEI/hexaniobato. A fim de determinar a faixa de pH onde essa interação é máxima, medidas de potencial zeta em diferentes pHs foram realizadas para as nanopartículas Au-PEI e para o Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-esf, ambos suspensos em água deionizada, Figura 12.

**Figura 12** – Valores de potencial Zeta em função do pH para o niobato esfoliado e para as NPs Au-PEI. Em cinza, está destacada faixa de pH escolhida para os ensaios de adsorção.



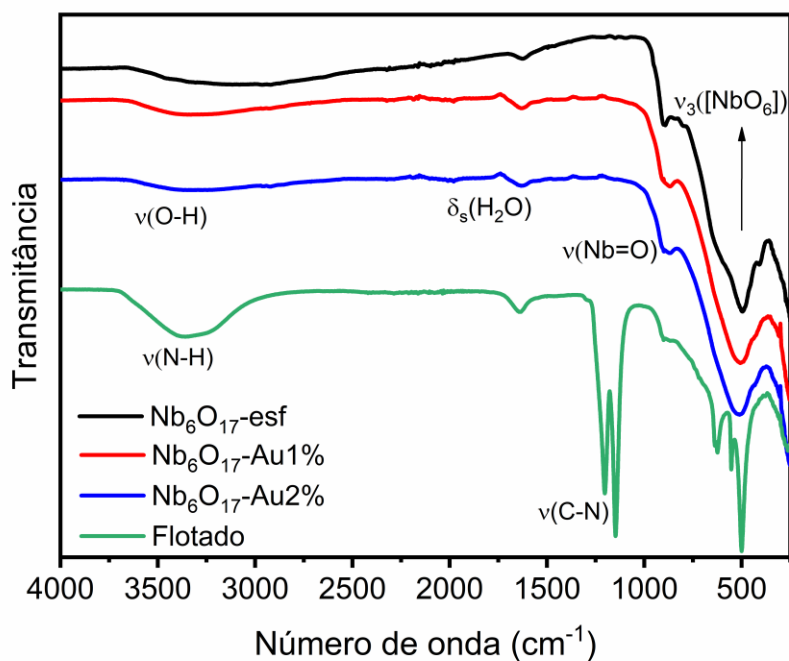
Fonte: O autor, 2022.

Pelas mediadas de potencial zeta, foi notado que na faixa de pH de 7-9 a diferença de carga superficial das nanopartículas de Au-PEI e das lamelas de hexaniobato é máxima, portanto a atração eletrostática entre elas será mais forte. O potencial zeta das nanopartículas de Au-PEI se mantém praticamente constante de pH 3 até 9 e apenas em 10,5 começa ocorrer a desprotonação dos grupos amino do polímero. Com isso, a associação das nanopartículas ao hexaniobato é controlada apenas pela carga superficial das lamelas esfoliadas, que por sua vez, são determinadas pelo equilíbrio de protonação dos sítios  $O^{2-}$  na superfície das lamelas. Observa-se que tais grupos encontram-se majoritariamente desprotonados quando o pH é maior que 3,5 e os maiores valores de potencial zeta são atingidos entre os pHs 7 e 9. Assim, essa faixa de pH foi escolhida para promover a formação do compósito Au-PEI/hexaniobato.

Durante o processo de adsorção, nas primeiras 24 h foi observada a formação de um sólido sobre a superfície da solução, cujas propriedades físico-químicas em água são completamente diferentes dos materiais inorgânicos. Ao final da síntese o sólido flotado foi separado por filtração e caracterizado por FTIR-ATR junto com os nanocompósitos obtidos, contendo nominalmente 1% e 2% m/m de Au/hexaniobato ( $Nb_6O_{17}$ -Au1% e  $Nb_6O_{17}$ -Au2%), e o hexaniobato esfoliado puro (Figura 13).



**Figura 13** – Espectro de absorção no infravermelho das amostras  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -esf,  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -Au1%,  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -Au2% e Flotado.



Fonte: O autor, 2022.

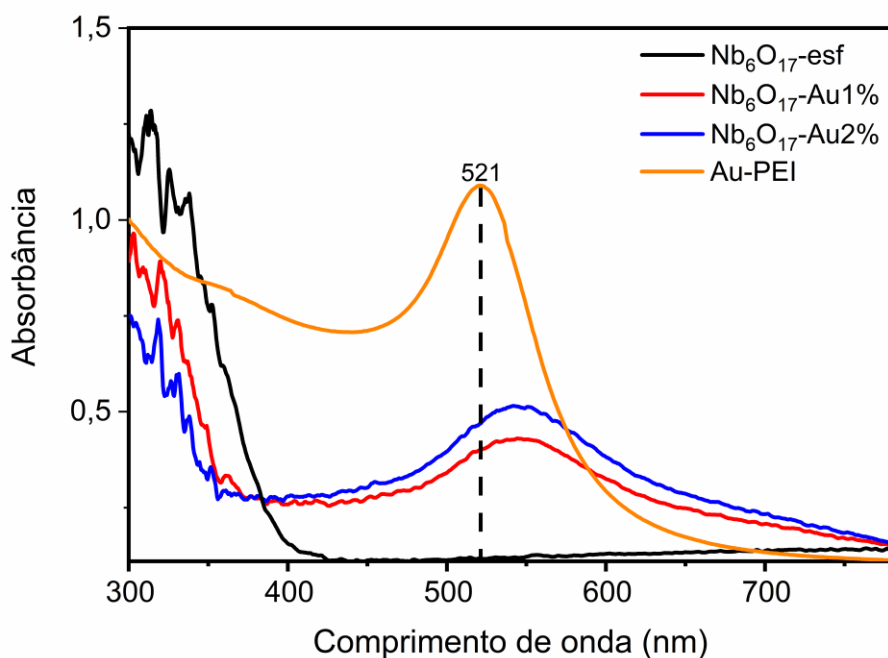
Os dados de FTIR para o sólido flotado mostraram um perfil diferente dos outros materiais. . Observa-se uma banda larga na região de 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento N-H proveniente das aminas do PEI (LI et al., 2017; XU et al., 2019). Também foram identificadas duas bandas estreitas entre 1200-1250  $\text{cm}^{-1}$  associadas ao estiramento C-N presente nas moléculas de PEI (KASPRZAK et al., 2015). A pequena banda em 900  $\text{cm}^{-1}$  observada no espectro do flotado coincide com o estiramento Nb=O observado nos hexaniobatos, indicando que uma parte do óxido está presente. Assim, é possível inferir que o flotado se trata de frações de PEI com grupos amino neutros, que são eventualmente deslocados da superfície das nanopartículas de ouro durante a formação dos nanocompósitos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos são dominados por bandas características do hexaniobato. Estes possuem algumas ligações Nb-O mais curtas do que outras, devido aos octaedros  $[\text{NbO}_6]$  distorcidos que compõem sua estrutura, no infravermelho surgem bandas de estiramentos das ligações Nb-O em número de onda diferentes (SHIGUIHARA, 2004). A banda próxima a 900  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao estiramento das ligações Nb-O mais curtas (representadas por Nb=O). Já na região de 400-700  $\text{cm}^{-1}$ , se encontra uma banda larga contendo a sobreposição do estiramento da ligação Nb-O mais longa e a deformação angular O-Nb-O (COMPTON; OSTERLOH,

2009; MAÇZKA et al., 2011; NUNES; BAHNEMANN; PATROCINIO, 2021; SHIGUIHARA; BIZETO; CONSTANTINO, 2007). Não foram observadas bandas referentes aos íons  $TBA^+$  utilizados na esfoliação, indicando que a lavagem do material foi eficiente. Bandas associadas à moléculas de água adsorvidas podem ser identificadas em  $1626\text{ cm}^{-1}$  e em  $3210\text{ cm}^{-1}$ , sendo associados à deformação simétrica H-O-H e ao estiramento O-H, respectivamente (RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004). Nenhuma banda adicional foi observada após a adição das nanopartículas. A ausência das bandas características do polímero PEI nas amostras contendo ouro indica que após o processo de intercalação das nanopartículas, a quantidade de PEI nos nanocompósitos é reduzida a ponto de não ser observada nos espectros de ATR-FTIR.

Por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível, foi possível observar que uma banda em  $543\text{ nm}$  foi incrementada aos nanocompósitos  $Nb_6O_{17}\text{-Au}1\%$  e  $Nb_6O_{17}\text{-Au}2\%$ , Figura 14. Tal banda é atribuída à absorção de ressonância plasmônica de superfície (SPR) das nanopartículas de ouro. Em comparação com as nanopartículas de Au-PEI em suspensão ( $\lambda_{\text{max}} = 521\text{ nm}$ ) ocorre um deslocamento dessa banda para um comprimento de onda maior, o que pode ser um indicativo de mudança no tamanho médio das nanopartículas devido alguma agregação durante o processo de adsorção. Tal comportamento já foi observado por He e colaboradores, pequenas variações no tamanho de nanopartículas de ouro levaram ao deslocamentos de sua banda de absorção (HE et al., 2005).

**Figura 14** – Espectro de absorção dos materiais em estudo.



Fonte: O autor, 2022.

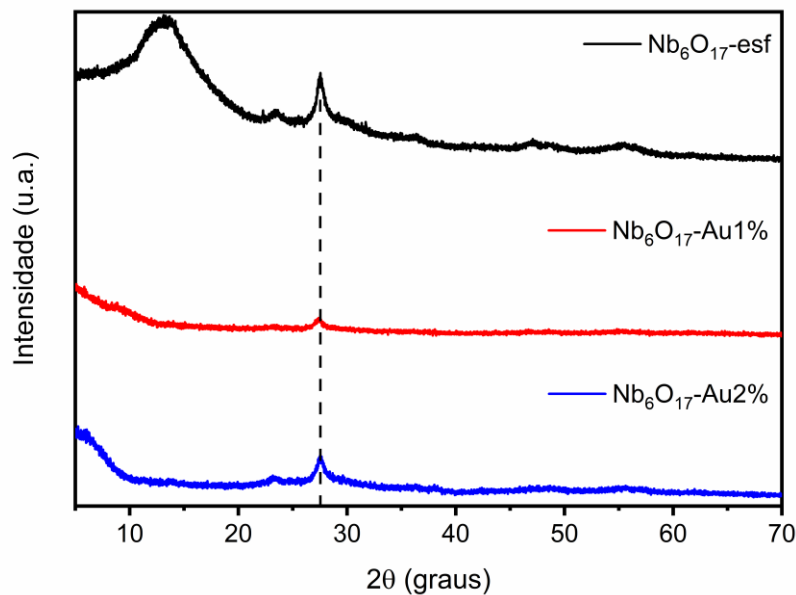
Os nanocompósitos Au-PEI/hexaniobato sintetizados apresentaram uma melhora na absorção de luz visível em relação à compósitos similares encontrados na literatura. Um aumento de 1000% em relação à compósitos Au-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> obtidos a partir da redução de precursores catônicos de Au<sup>3+</sup>, como [Au(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, e quando comparado à compósitos de Au/KNbO<sub>3</sub> contendo 8% e 6% de massa de ouro, obtidos pelo método de deposição-precipitação, um aumento de cerca de 250% e 500%, respectivamente, é observado (CAO et al., 2014, LAN et al., 2011; YAN et al., 2014).

Além disso, na Figura 14 também pode ser observado que o aumento da intensidade das bandas do ouro nos nanocompósitos não é proporcional a concentração nominal de ouro, uma vez que o aumento de 1% para 2% de massa de ouro levou ao aumento de apenas 30% na absorbância em 543 nm. Isso pode ser um indicativo de haver uma saturação das nanopartículas de ouro nas lamelas de hexaniobato.

A fim de quantificar a massa real de nanopartículas de ouro adsorvidas às lamelas de niobato, medidas de ICP-OES foram realizadas com as amostras previamente digeridas com ácido nítrico concentrado. Para o Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au1% foi determinado uma concentração de 0,95% m/m de ouro, enquanto que para o Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2% foi de 1,4% m/m, assim confirmando a conclusão de que as lamelas de hexaniobato sofrem saturação.

Novas medidas de difração de raios X foram realizadas com o intuito identificar possíveis alterações estruturais no material após a incorporação das nanopartículas de Au-PEI, Figura 15.

**Figura 15** – Difratoogramas de raios X do Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-esf, Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au1% e Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2%.

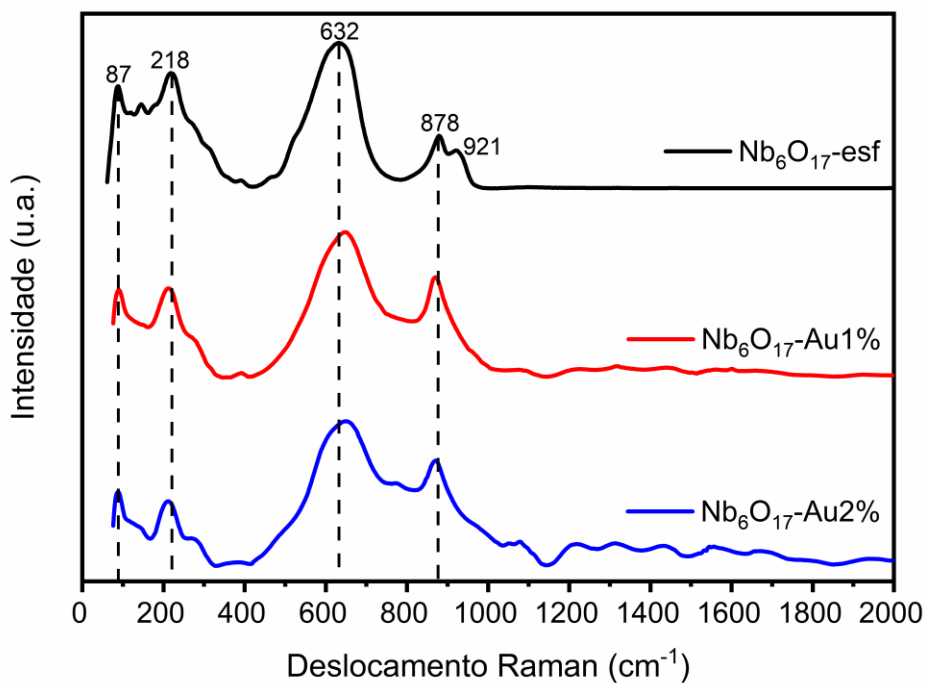


Fonte: O autor, 2022.

Foi observado que tanto o difratograma do  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}1\%$  como o do  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$  mantiveram o perfil de difração do  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-esf}$ , indicando não haver modificações estruturais com a intercalação das nanopartículas de ouro, apenas os picos atribuídos às lamelas empilhadas remanescentes são observados. De fato, nota-se uma diminuição da intensidade relativa dos picos associados às lamelas não esfoliadas, o que pode indicar que as mesmas foram separadas durante o processo de adsorção. Nenhum pico referente à estrutura do ouro foi atribuído, devido a uma limitação da técnica para baixas concentrações de um material.

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia Raman (Figura 16), por ser uma técnica com maior sensibilidade as modificações estruturais a curto alcance que envolve ligações e ângulos diedros de óxidos metálicos (JEHNG; WACHS, 1991).

**Figura 16** – Espectros Raman das amostras  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-esf}$ ,  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}1\%$  e  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$ . Excitação em 532 nm.



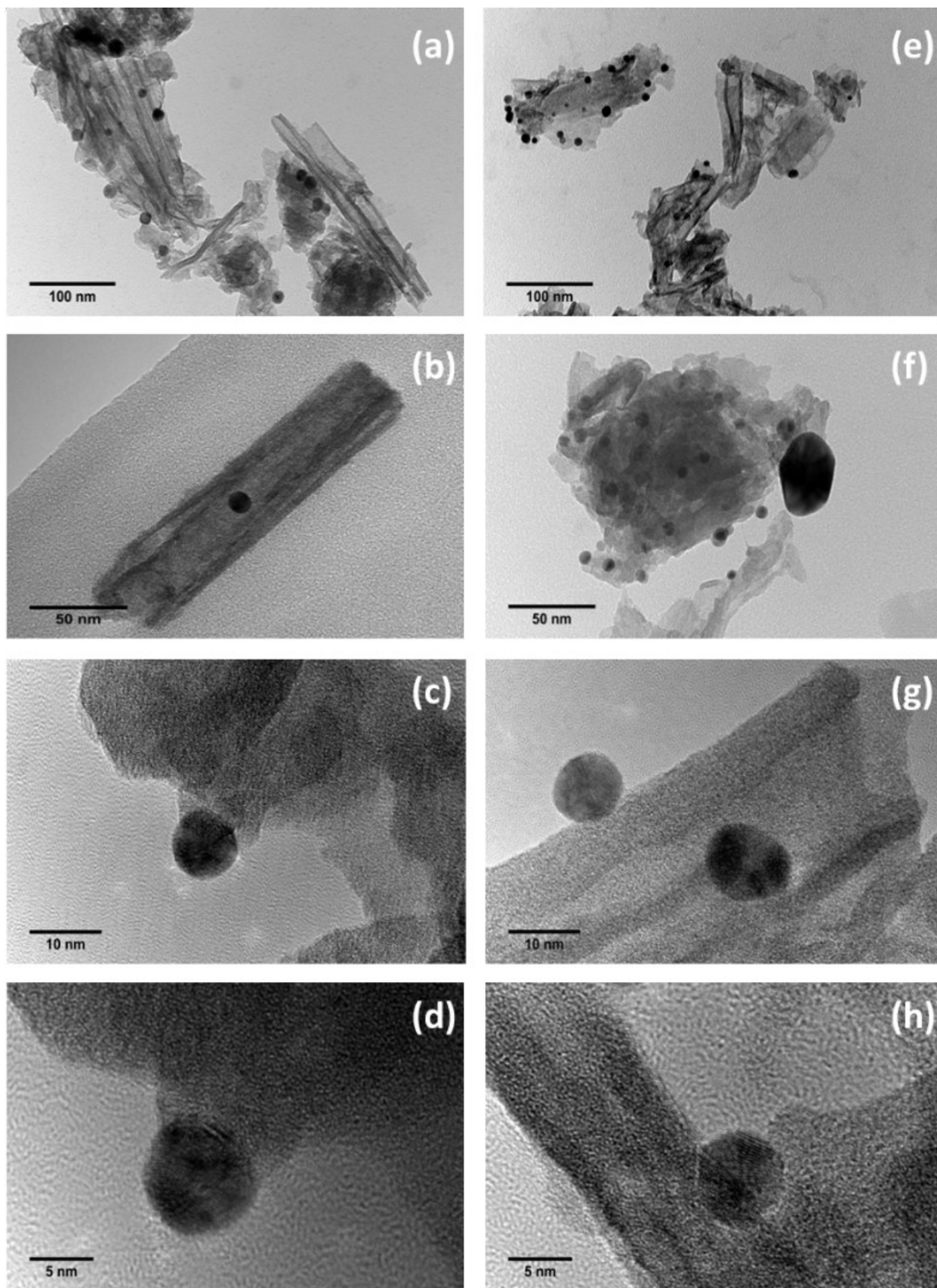
Fonte: O autor, 2022.

Nos espectros Raman das três amostras é possível observar as bandas características do hexaniobato lamelar, referentes às unidades octaédricas de nióbio e oxigênio [ $\text{NbO}_6$ ]. Na região de baixa frequência foram identificadas duas bandas, uma em 87 cm<sup>-1</sup> correspondente a translação dos

átomos de Nb e outra em  $218\text{ cm}^{-1}$  correspondente a deformação angular das ligações O-Nb-O presentes nas unidades octaédricas  $[\text{NbO}_6]$  (MAÇZKA et al., 2011). Devido a forte distorção das unidades octaédricas  $[\text{NbO}_6]$ , em  $632\text{ cm}^{-1}$  temos a banda associada ao estiramento vibracional das ligações Nb-O de maior comprimento e em  $878\text{ cm}^{-1}$  a banda associada ao estiramento de grupos terminais Nb-O de comprimento de ligação mais curto (LI et al., 2016; MAÇZKA et al., 2011). Apenas para o  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -esf é observado uma banda em  $921\text{ cm}^{-1}$  correspondente à interação Nb-O $\cdots$ H (SOUZA, 2019). Para as amostras contendo as nanopartículas de Au-PEI é observado um pequeno deslocamento nas bandas características do hexaniobato, provavelmente provocado pelas interações OH--PEI que afetam a ligação Nb-O. O fato dessas amostras não apresentarem a banda correspondente à interação Nb-O $\cdots$ H proveniente das ligações terminais reforça a ideia de existir fortes interações OH-PEI.

Por imagens de MET, foi possível visualizar a morfologia do nanocompósito  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -Au2%, Figura 17 a-d. Para fins comparativos imagens de MET também foram obtidas para o compósito Au/hexaniobato esfoliado, contendo 1% em massa de ouro, sintetizado por fotodeposição de partículas de Au<sup>0</sup> a partir de solução de  $\text{HAuCl}_4$ , Figura 17 e-h. Em ambas as amostras, as lamelas de hexaniobato são organizadas aleatoriamente e exibem o formato de *nanoscrolls*, como resultado da esfoliação. Também em ambos os compósitos, as nanopartículas de ouro apresentam um formato arredondado e estão localizadas na superfície e dentro dos *nanoscrolls*. No entanto, na amostra fotodepositada é possível observar a formação de grandes agregados de partículas e uma distribuição irregular dessas partículas sobre o hexaniobato, Figura 17f. Já no nanocompósito de Au-PEI, tanto o tamanho das nanopartículas como a distribuição delas sobre o hexaniobato, são mais homogêneos, e as nanopartículas estão majoritariamente localizadas no interior dos *nanoscrolls*, Figura 17a e 17b. Isso se deve ao polímero PEI que reveste as nanopartículas, evitando a agregação das mesmas e proporcionando uma carga positiva em suas superfícies, o que favorece a adsorção no interior das lamelas de hexaniobato.

**Figura 17** – Imagens obtidas por MET do (a-d)  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$  e do (e-h)  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}1\%$ (fd).

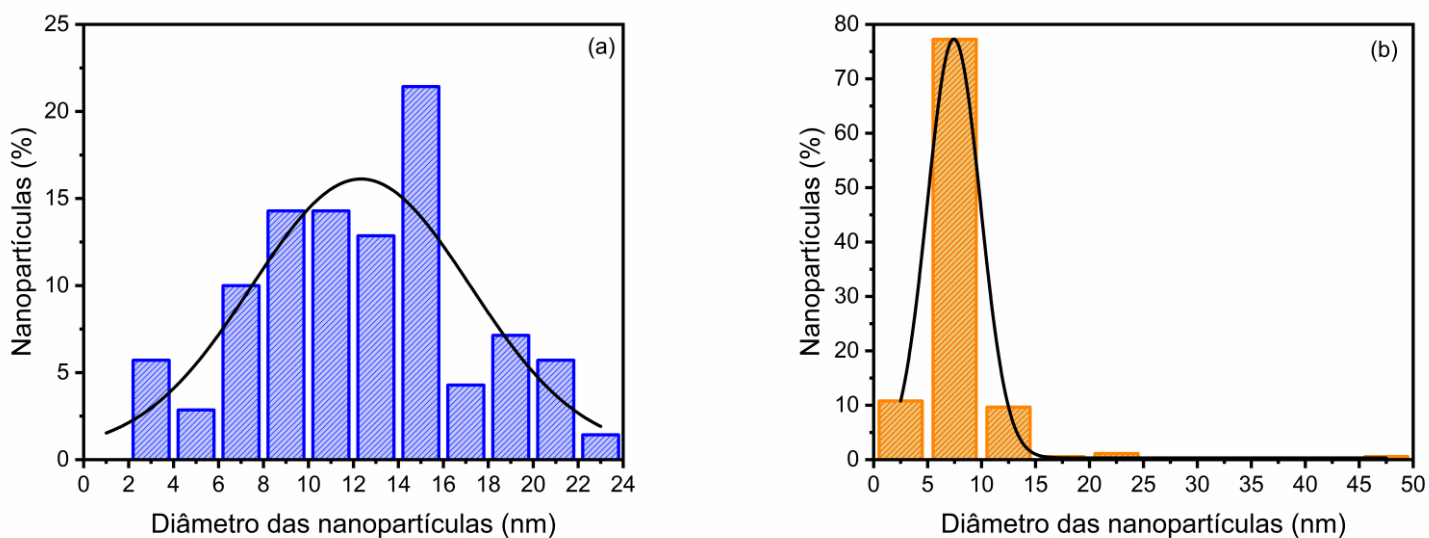


Fonte: O autor, 2022.

Comparando a Figura 17d e 17h, há indício de uma forte interação entre a nanopartícula Au-PEI e o hexaniobato, diferente das amostras fotodepositadas. A partir das imagens, foi possível também determinar a distância das franjas da rede da estrutura das nanopartículas de ouro de ambas às amostras, e as duas coincidem com o plano cristalográfico (111) do Au de estrutura cúbica de face centrada (ICDD 04-0784, Anexo 1) (HAM; CHOI; JANG, 2019; LAN et al., 2011).

Foi realizada a determinação da distribuição do diâmetro das nanopartículas de Au-PEI e das fotodepositadas a partir de uma série de imagens de microscopia, totalizando pelo menos 150 partículas. Os histogramas obtidos estão apresentados na Figura 18, juntamente com o ajuste para um modelo gaussiano. Pela gaussiana obtida para o nanocompósito preparado por fotodeposição foi observado um tamanho médio de  $7,43 \pm 0,04$  nm, sendo que nesse caso, não foram considerados agregados de partículas com tamanho maior que 50 nm visto que estas não contribuem para as reações de fotocatalise. Já para o nanocompósito empregando as partículas Au-PEI, o tamanho médio de partícula foi de  $12,33 \pm 0,85$  nm, indicando um aumento no tamanho das nanopartículas após processo de adsorção e corroborando com os dados de absorção UV-Vis. Pela largura a meia altura ( $w$ ) das gaussianas dos histogramas,  $w = 10$  e  $5$  nm respectivamente para os compósitos com Au-PEI e Au fotodepositado, foi possível observar uma maior homogeneidade no tamanho das nanopartículas fotodepositadas.

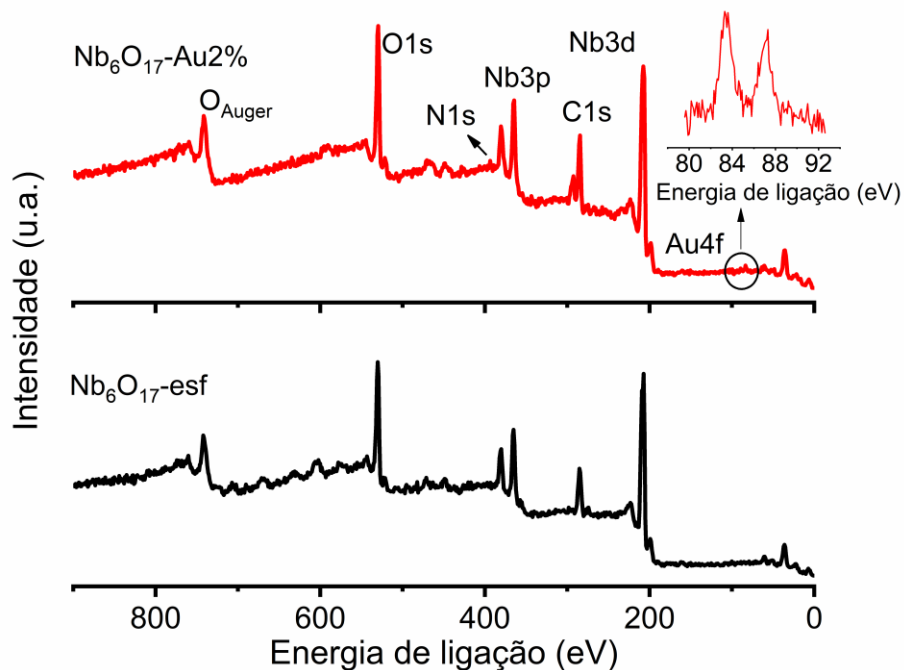
**Figura 18** – Distribuição do diâmetro das nanopartículas de (a) Au-PEI e das (b) fotodepositadas.



Fonte: O autor, 2022.

Informações adicionais para as amostras  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -esf e  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -Au2% foram obtidas por meio de análises de XPS Figura 19. Os espectros de XPS confirmaram a presença dos elementos Nb, O, K, N e Au, sendo os dois últimos elementos presentes apenas na amostra  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -Au2%. A intensidade relativa do pico K2s em relação ao pico Nb3d nos permite calcular a porcentagem de íons  $\text{K}^+$  que foram substituídos no processo de esfoliação e de troca iônica. Para a amostra em questão, cerca de 70% dos íons  $\text{K}^+$  foram substituídos, o que corresponde a uma fórmula molecular para a estrutura da superfície do hexaniobato lamelar de  $\text{K}_{1,2}\text{H}_{2,8}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ .

**Figura 19** – Espectros de XPS das amostras  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -esf e  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -Au2%. *Inset*: aumento dos picos Au4f.



Fonte: O autor, 2022.

O pico N1s em torno de 400 eV foi observado apenas para a amostra contendo Au-PEI, confirmando a ausência de íons  $\text{TBA}^+$  remanescentes da esfoliação e comprovando a presença do polímero no nanocompósito. Os picos de Au4f entre 80 e 90 eV confirmam a presença das nanopartículas de ouro no  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -Au2%. O pico Au4f<sub>5/2</sub> em 83,4 eV evidencia o caráter nanoparticulado do metal, uma vez que sua energia é ligeiramente mais baixa do que a de 84 eV observada para *Au-bulk* (D. BRIGGS; M. P. SEAH, 1983). Não foram observados átomos de ouro com estado de oxidação diferente de 0. O pico C1s em 284,6 eV é típico dessa análise e geralmente é



utilizado como um padrão interno para calibração das energias de ligação, mas um aumento, já esperado, na intensidade desse pico ocorre para a amostra Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2%, como resultado da presença do polímero PEI.

A razão atômica de cada elemento na amostra Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2% está apresentada na Tabela 3. A partir da razão Au/Nb é possível estimar a concentração nominal de ouro na amostra Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2% em 1,4% m/m, considerando a estequiometria K<sub>1,2</sub>H<sub>2,8</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, o que concorda plenamente com o dado obtido por ICP-OES. Além disso, foi notada que a razão Nb/O é maior do que a teórica, indicando possíveis vacâncias de oxigênio na estrutura do composto.

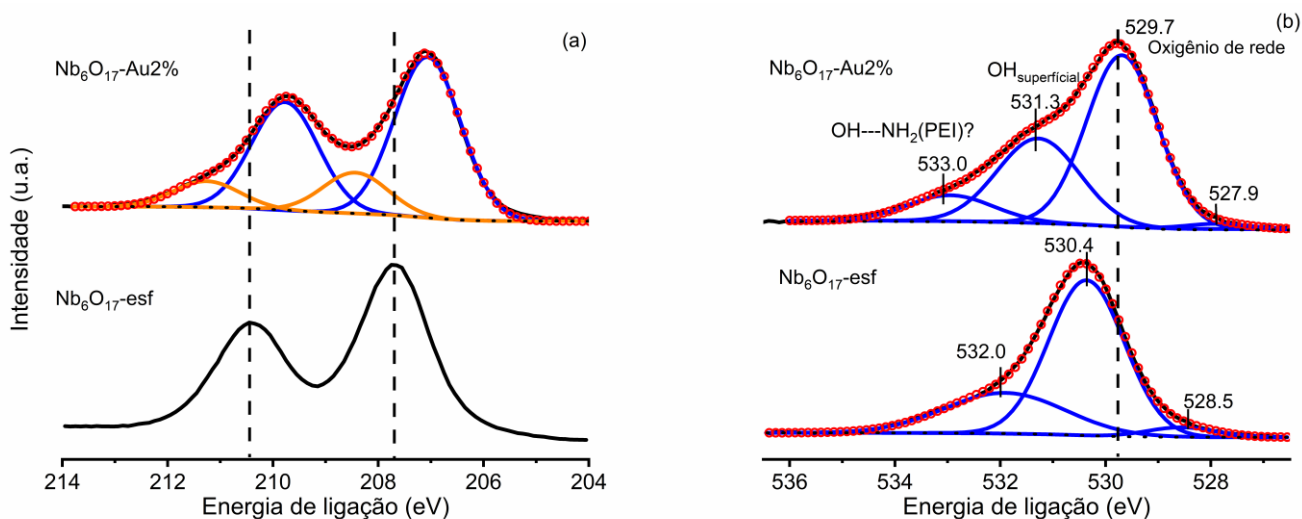
**Tabela 3** – Razão atômica teórica e calculada a partir dos resultados de XPS da amostra Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2%.

Razão atômica	Nb/O	Nb/Au	Nb/K
Teórico	0,35	69	6
Calculado	0,60	97	5

Fonte: O autor, 2022.

Foram feitas deconvoluções dos picos Nb3d e O1s a partir de espectros em alta resolução para uma análise sob o ambiente químico de cada elemento na amostra, Figura 20. Os parâmetros de ajuste aplicados para os gráficos de XPS dos picos Nb3d e O1s são apresentados no Anexo 2.

**Figura 20** – Espectros de XPS de alta resolução dos picos (a) Nb3d e (b) O1s das amostras de niobato esfoliado com e sem adição de nanopartículas de Au-PEI.



Fonte: O autor, 2022.

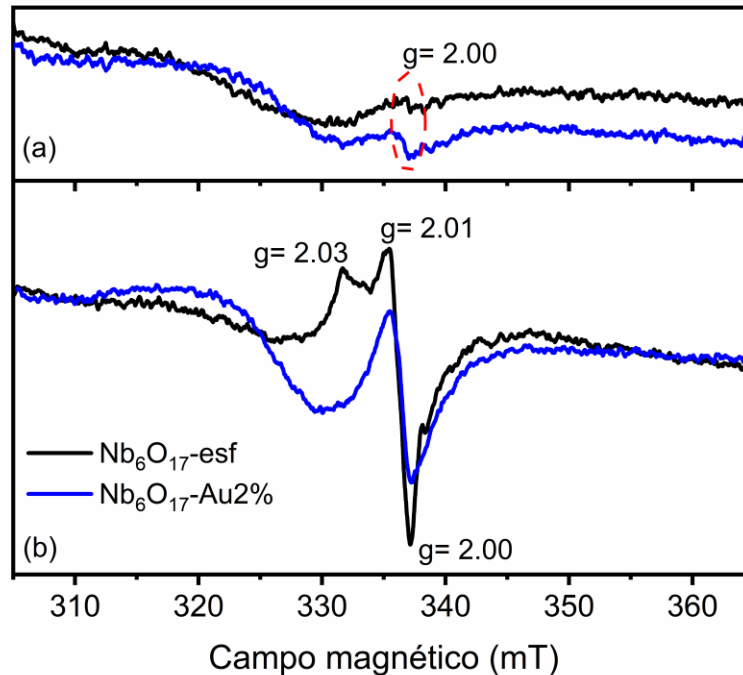
Para o Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-esf foram observados picos de Nb3d com uma distância de 2,7 eV, localizados em 210,45 e 207,75 eV e correspondentes aos estados 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub> respectivamente. A posição e a distância entre esses picos são características de Nb<sup>5+</sup> em niobatos e no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (DENG et al., 2017; ÖZER et al., 1995) (DENG et al., 2017; ÖZER et al., 1995). Com a inserção das nanopartículas metálicas, esse duplete Nb3d é dividido em dois pares, tal evento já foi relatado por outros trabalhos envolvendo a associação de nanopartículas metálicas à hexaniobatos (NUNES; BAHNEMANN; PATROCINIO, 2022; NUNES; BAHNEMANN; PATROCINIO, 2021). Um par é deslocado para menores energias (209,85 e 207,15 eV), porém mantendo a distância entre os picos de 2,7 eV. Esse deslocamento de 0,6 eV para menor energia é esperado dada a presença da nanopartícula metálica no material. A deconvolução revela que o outro par de picos de menor intensidade é deslocado para maiores energias de ligação (211,25 e 208,55 eV) em relação ao niobato esfoliado puro, ou seja, uma fração de íons Nb<sup>5+</sup> tem densidade eletrônica menor. A presença das nanopartículas metálicas na superfície das lamelas de hexaniobato leva a um aumento da densidade eletrônica sobre os íons Nb<sup>5+</sup>, o que explica o deslocamento dos picos Nb3d para menores energias de ligação. A origem dos picos de menor intensidade e deslocado para maiores energia de ligação ainda não é totalmente entendida, mas pode estar associada a um efeito eletrônico específico entre diferentes sítios da superfície da amostra que estão relacionados à forte e complexa interação entre o hexaniobato e as nanopartículas de Au-PEI.

Assim como nos picos de Nb3d, os picos obtidos pela deconvolução do O1s do niobato esfoliado são semelhantes aos encontrados para o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> *bulk* e o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (DENG et al., 2017; ÖZER et al., 1995), sendo um pico largo em 532,4 eV correspondente a grupos OH adsorvidos à superfície do compósito, um pico principal em 530,4 eV atribuído aos oxigênios reticulares e um terceiro pico em 528,3 eV de área muito menor e tentativamente associado a grupos Nb=O na superfície. Com a presença das nanopartículas de ouro, esses três picos se encontram ligeiramente deslocados para menores energias (531,3, 529,7 e 527,9 eV), assim como observado para os picos do Nb3d. Um novo pico é identificado em 533,0 eV, ou seja, com maior energia de ligação que o observado para o hexaniobato não modificado. Este pico é atribuído a grupos OH superficiais do hexaniobato que interagem com os grupos amino do polímero PEI através de ligações de hidrogênio, que contêm um forte caráter iônico, devido a diferença de pKa dos grupos O<sup>-2</sup> e NH<sub>2</sub>. Tal atribuição é suportada por relatos feitos por Kerber et al., que observaram deslocamentos positivos nos picos de N1s ou O1s para proteínas que interagem com superfícies de titânio parcialmente oxidadas (KERBER et al., 1996).

Com o intuito de buscar mais informações sobre as interações eletrônicas entre o hexaniobato e as nanopartículas de Au-PEI, espectros de EPR em ar no escuro e sob irradiação UV foram obtidos

para a amostra  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$ , e foram comparados com espectros do  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-esf}$  obtidos nas mesmas condições, Figura 21. Nos espectros na ausência de luz foi observado o mesmo perfil para todas as amostras, isto é, apenas um sinal em 337 mT ( $g = 2,00$ ) associado a elétrons livres desemparelhados localizados em vacâncias de oxigênio, que é equivalente a um buraco ( $h^+$ ) preso no oxigênio de rede superficial ( $\text{O}^-$ ) (FURUKAWA et al., 2011; KOITO et al., 2017).

**Figura 21** – Espectros de EPR das amostras (a) no escuro e (b) sob irradiação UV.



Fonte: O autor, 2022.

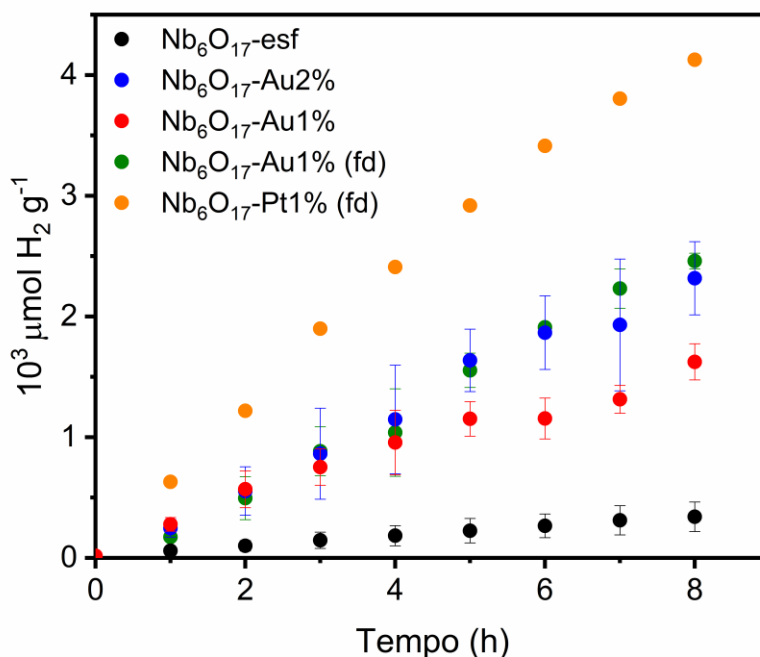
Já na presença de luz UV, novos sinais surgem para o  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-esf}$  com  $g$  igual a 2,03, 2,01 e 2,00. Todos esses novos sinais são referentes à formação de  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , provenientes da transferência de elétrons excitados do niobato para moléculas de oxigênio adsorvidas em sua superfície. (FURUKAWA et al., 2011; NUNES; BAHNEMANN; PATROCINIO, 2021). No entanto, para as amostras contendo ouro o espectro sob irradiação UV se manteve muito similar ao observado no escuro, sendo a única diferença o aumento da intensidade relativa do pico  $g = 2,00$ , ou seja, buracos estão sendo acumulados nas vacâncias de oxigênio do hexaniobato. Este comportamento foi observado para outros compósitos de metal/semicondutor e também para o compósito Pt/hexaniobato (Anexo 3) também sintetizado neste trabalho, o que é um indicativo de que grande parte dos elétrons excitados são transferidos eficientemente do hexaniobato para as nanopartículas de ouro, assim permanecendo como elétrons

livres na estrutura do compósito ao invés de serem transferidos para moléculas de oxigênio adsorvidas. Esses resultados concordam muito bem com os deslocamentos observados para os picos de Nb3d e O1s nos espectros de XPS e sugerem uma forte interação eletrônica entre a nanopartícula de ouro e o hexaniobato.

#### 4.2 Produção fotocatalítica de hidrogênio

A atividade fotocatalítica dos nanocompósitos Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au1% e Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2% foram avaliadas frente à produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de metanol 20% v/v sob irradiação UV-Vis ( $\lambda > 350$  nm). Para comparação, amostras de hexaniobato esfoliado puro, com nanopartículas de Au e de Pt fotodepositadas foram também avaliadas nas mesmas condições. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22. As velocidades de produção de H<sub>2</sub> para cada fotocatalisador, juntamente com seus respectivos rendimentos quânticos aparentes, estão listadas na Tabela 4.

**Figura 22** – Evolução da produção de H<sub>2</sub> sob irradiação UV-vis, utilizando uma solução aquosa de metanol (20% v/v) na presença de diferentes fotocatalisadores.



Fonte: O autor, 2022.

**Tabela 4** – Velocidade observadas para produção de H<sub>2</sub> em solução aquosa de metanol 20% v/v sob irradiação UV-Vis a 298 K para diferentes fotocatalisadores juntamente com o respectivo rendimento quântico aparente.

Amostra	Velocidade de produção de H <sub>2</sub> (μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Rendimento quântico aparente AQY (%)*
Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> -esf	(41 ± 5)	0,2
Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> -Au 1%	(185 ± 15)	0,7
Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> -Au 2%	(294 ± 20)	1,1
Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> -Au1%(fd)	(324 ± 15)	1,2
Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> -Pt1%(fd)	(523 ± 20)	1,9

\*I<sub>0</sub> = 4,43x10<sup>-8</sup> Einsteins s<sup>-1</sup>

Fonte: O autor, 2022.

O hexaniobato esfoliado puro apresentou a menor velocidade de produção de H<sub>2</sub>, com adição das nanopartículas de ouro a produção aumenta significativamente. Para o compósito Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au1% (Au 0,95% m/m) apresentou um aumento na velocidade de produção de H<sub>2</sub> de quase 5 vezes, enquanto que o Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2% (Au 1,4% m/m) teve uma ordem de grandeza maior que o Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-esf. O resultado para amostra de ouro fotodepositado (Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au1%(fd)) foi experimentalmente semelhante ao Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2%, com carga de ouro comparável. O nanocompósito contendo nanopartículas de Pt fotodepositada (Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Pt1%(fd)) foi o de maior eficiência.

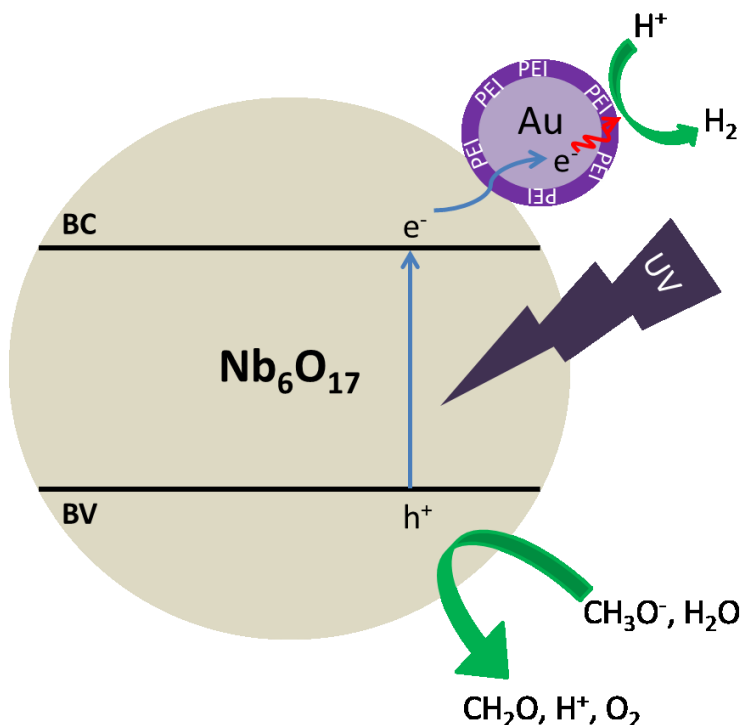
Os ensaios fotocatalíticos também foram realizados utilizando um filtro que barra comprimentos de onda menores que 400 nm, porém não foi observada produção de H<sub>2</sub> para nenhum dos nanocompósitos Au/hexaniobato investigados, evidenciando que apenas a excitação da banda SPR não é suficiente para promover uma separação de cargas eficiente e nem outros processos redox.

Existem diferentes fatores que podem limitar o desempenho fotocatalítico dos nanocompósitos Au-PEI/hexaniobato, como a eficiência de separação de cargas intrínseca das lamelas de hexaniobato após excitação do *band gap*, a transferência de cargas para as nanopartículas de ouro ou a própria reação de redução na superfície do metal. Pelos dados de produção de H<sub>2</sub> do Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Pt1%(fd) podemos concluir que a separação de carga seguida pela excitação do *band gap* não são os limitantes, uma vez que o metanol utilizado nos experimentos atua como um reagente de sacrifício reagindo prontamente

com os buracos formados (SCHNEIDER et al., 2014). Com os dados de EPR notamos que a transferência de carga para o ouro de fato ocorre, portanto não sendo esse o limitante do desempenho fotocatalítica do material. Portanto a velocidade de produção de  $H_2$  se deve principalmente a etapa de formação do  $H_2$  na superfície metálica, concordando com os dados fotocatalíticos obtidos, uma vez que se é de conhecimento de que a platina é um melhor catalisador de redução de prótons do que o ouro (SHUANG et al., 2016; WANG et al., 2015).

Comparando os nanocompósitos  $Nb_6O_{17}$ -Au2% e  $Nb_6O_{17}$ -Au1%(fd), o segundo apresenta um desempenho ligeiramente maior mesmo apresentando grandes agregados de nanopartículas. Essa pequena diferença é atribuída à camada de PEI na superfície da nanopartícula de Au, que pode limitar a etapa de transferência de elétrons na superfície do metal. Podemos concluir que o PEI está agindo como uma barreira física na difusão dos elétrons até a superfície do ouro, diminuindo assim a velocidade de redução dos íons  $H^+$ . Um esquema é apresentado na Figura 23 com o mecanismo proposto para produção de  $H_2$  utilizando o  $Nb_6O_{17}$ -Au2%.

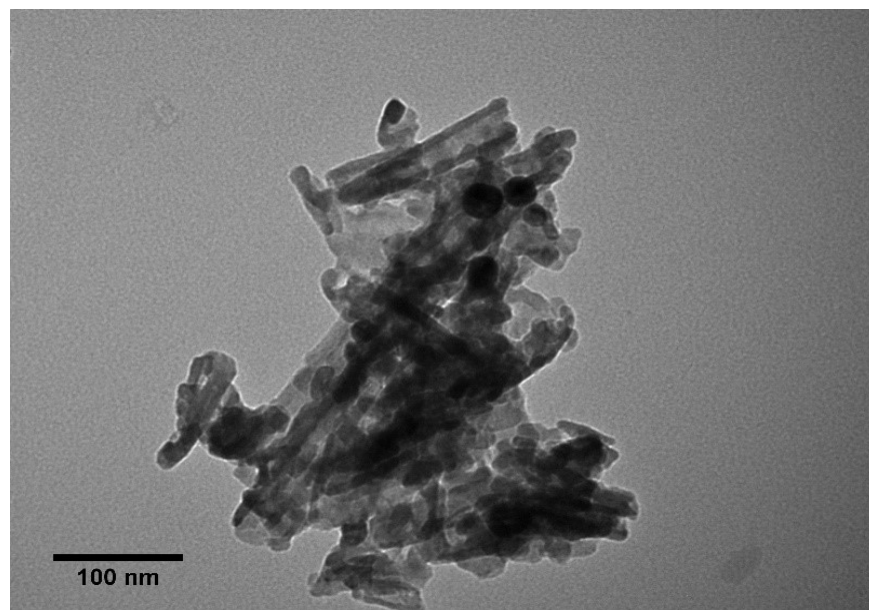
**Figura 23** – Mecanismo proposto para produção de  $H_2$  utilizando  $Nb_6O_{17}$ -Au2% em mistura de metanol e água sob irradiação UV.



Fonte: O autor, 2022.

Neste contexto, a amostra  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$  foi submetida à calcinação sob atmosfera de  $\text{N}_2$  a  $450^\circ\text{C}$  por 1 hora, a fim de remover o PEI presente nas nanopartículas de ouro. Após calcinação o nanocompósito foi testado para produção de hidrogênio e, curiosamente, houve uma diminuição na velocidade de produção de  $\text{H}_2$  de  $294 \pm 20$  para  $192 \pm 15$  mol de  $\text{H}_2$   $\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Nestas condições não são observadas alterações substanciais na morfologia do hexaniobato, enquanto o PEI torna-se termicamente instável e uma camada de carbono na superfície das nanopartículas é formada. Imagens de MET também foram capturadas para essa amostra calcinada e não foram observadas grandes alterações, apenas a aglomeração das lamelas do niobato esfoliado, Figura 24. Portanto essa diminuição na eficiência fotocatalítica do nanocompósito após calcinação, pode ser consequência da camada de carbono formada com a queima do PEI e também pela aglomeração das lamelas de niobato.

**Figura 24** – Imagens de MET da amostra  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$  após calcinação sob atmosfera de  $\text{N}_2$  a  $450^\circ\text{C}$  por 1 hora.

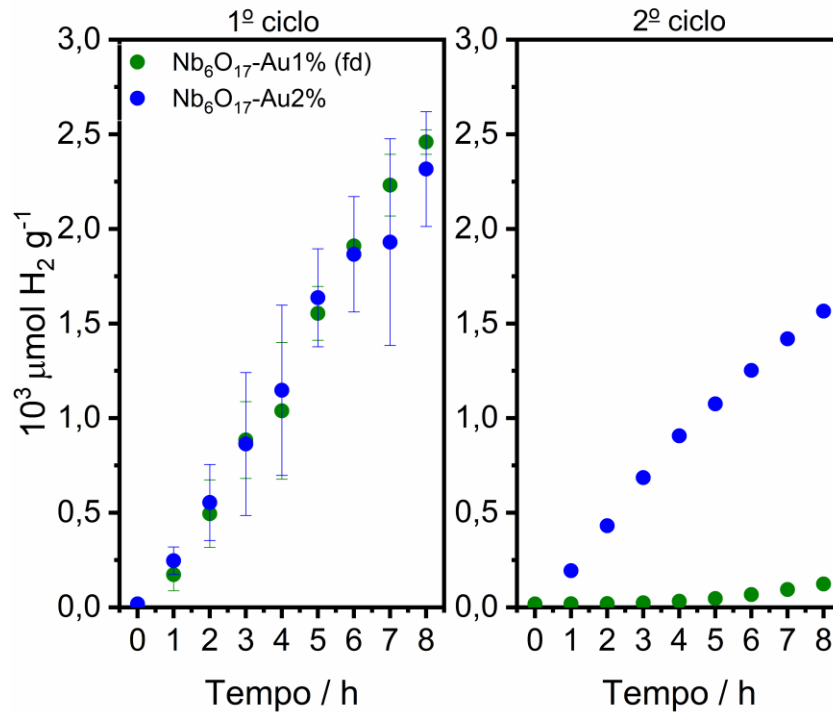


Fonte: O autor, 2022.

Por ultimo foi avaliado a fotoestabilidade dos fotocatalisadores de hexaniobato modificado com Au por meio de ensaios de reciclagem. Os resultados para produção de  $\text{H}_2$  para o primeiro e segundo ciclos de irradiação dos fotocatalisadores  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$  e  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}1\%$  fd são apresentados na Figura 25. Observa-se que o niobato contendo as nanopartículas de Au-PEI apresentou uma queda de 30% na velocidade de produção, enquanto que para o  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}1\%$ (fd) observou-se uma queda de 96% nas

mesmas condições. Claramente o  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$  é mais estável nas condições fotocatalíticas do que o  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}1\%$ (fd).

**Figura 25** – Primeiro e segundo ciclo de produção de  $\text{H}_2$  sob irradiação UV-Vis, utilizando uma solução aquosa de metanol (20%) para os fotocatalisadores  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}1\%$ (fd) e  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$ .

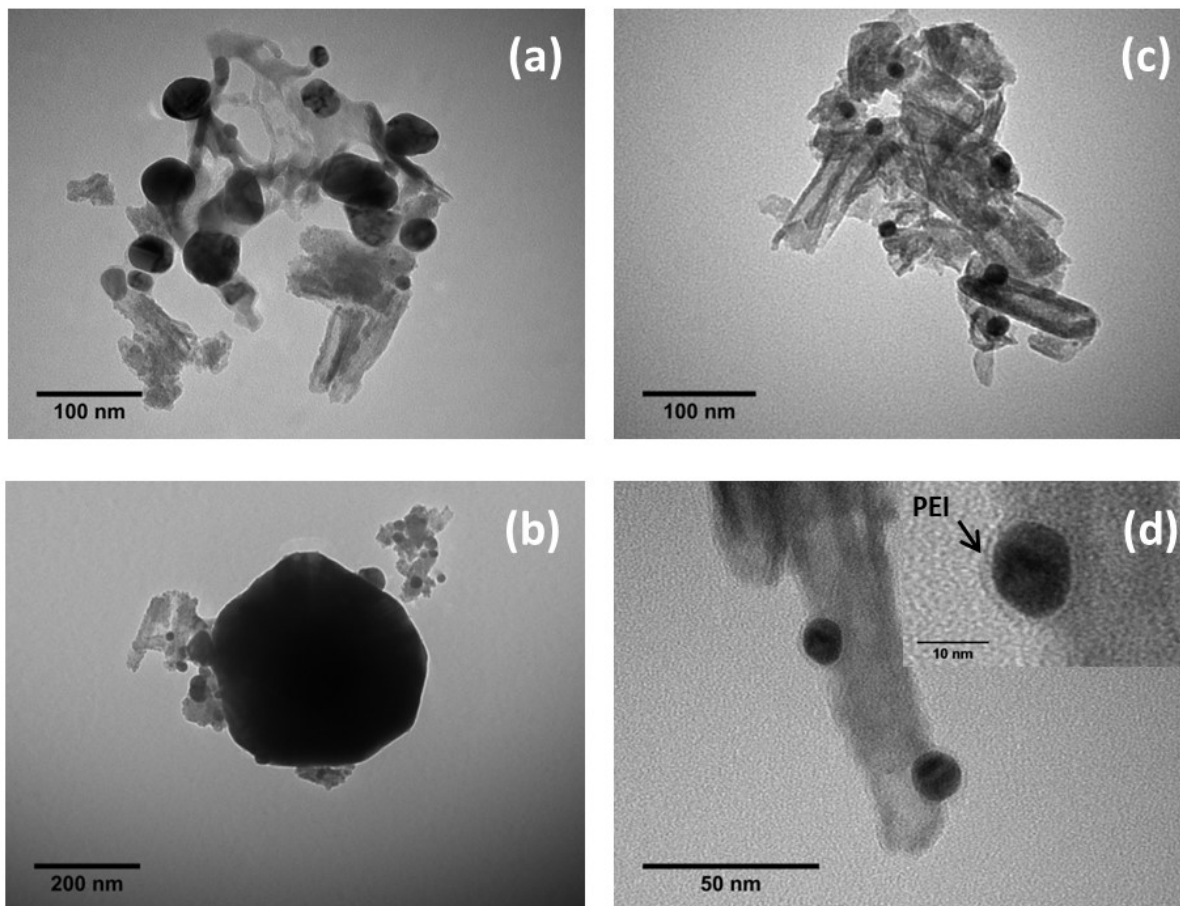


Fonte: O autor, 2022.

Problemas com estabilidade de fotocatalisadores de óxidos metálicos modificados com nanopartículas de Au são bem relatados na literatura, sendo que a perda na fotoatividade se deve por dois fatores principais: a lixiviação do ouro para fase líquida e a aglomeração das partículas (BIAN et al., 2009; PRIMO; CORMA; GARCÍA, 2011). Em vista disto, análises de ICP-OES foram feitas para os dois fotocatalisadores após o primeiro ciclo de irradiação e para a fase líquida desses ensaios, confirmando uma perda de 25-27% de massa de Au da amostra fotodepositada e uma perda menor que 10% para  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$ . Também foram coletadas imagens de MET para os dois fotocatalisadores após o primeiro ciclo de irradiação, Figura 26.



**Figura 26** – Imagens de MET dos nanocompósitos  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}1\%(\text{fd})$  (a,b) e do  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$  (c,d) após 8 horas de irradiação em solução aquosa de metanol 20% v/v.

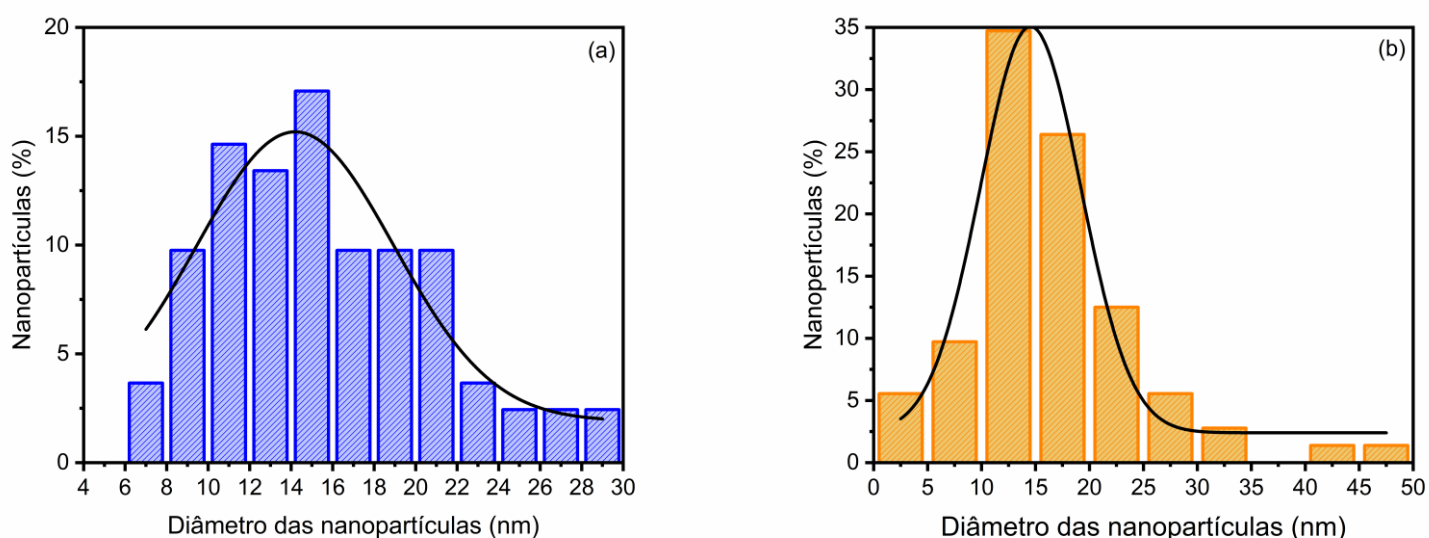


Fonte: O autor, 2022.

A distribuição do diâmetro das nanopartículas de ouro dos dois materiais após ensaio fotocatalítico também foi analisada, e mostrou que as nanopartículas fotodepositadas apresentaram um tamanho médio de  $14,5 \pm 0,4$  nm e as nanopartículas de Au-PEI um tamanho médio de  $14,2 \pm 0,6$  nm, Figura 27 (agregados acima de 50 nm não foram computados, pois não contribuem com a atividade fotocatalítica do composto). Além da diferença de tamanho médio após ciclo de irradiação, também é observado uma queda na homogeneidade do tamanho das nanopartículas fotodepositadas ( $w = 9$  nm), enquanto que para as nanopartículas Au-PEI essa homogeneidade se mantém a mesma que antes da irradiação ( $w = 10$  nm). Com os dados de ICP-OES, as imagens de MET e o aumento de tamanho médio das nanopartículas após primeiro ciclo de irradiação, é observado que o fotocatalisador  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}1\%(\text{fd})$  sofre lixiviação e agregação das nanopartículas de Au, sendo assim os fatores que justificam a alta perda de eficiência fotocatalítica no segundo ciclo. Em contra partida, o fotocatalisador  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{-Au}2\%$  apresentou uma perda por lixiviação muito baixa e nenhum sinal de aglomeração das suas

partículas foi observado, assim a diminuição na produção de  $H_2$  no segundo ciclo pode estar relacionada à deposição de carbono na superfície do ouro, uma vez que resultado similar foi observado para o compósito calcinado.

**Figura 27** – Distribuição do diâmetro das nanopartículas de (a) Au-PEI e das (b) fotodepositadas após ensaio fotocatalítico e suas respectivas gaussianas.



Fonte: O autor, 2022.

Por fim, foi confirmado que o encapsulamento das nanopartículas de Au por PEI promove uma maior fotoestabilidade para o fotocatalisador em relação ao método tradicional de fotodeposição, mantendo AQY e velocidade de produção de  $H_2$  semelhante, a partir de solução aquosa de metanol. As nanopartículas Au-PEI permanecem fortemente ligadas ao hexaniobato como resultado de uma interação eletrostática promovida pelo polímero PEI protonado, mas como consequência há uma perda no sítio catalítico disponível na superfície do Au devido essa camada polimérica. De modo geral, o desempenho inicial dos compósitos Au-PEI/hexaniobato é semelhante às amostras fotodepositadas, no entanto, em longo prazo o Au-PEI/hexaniobato apresenta maior estabilidade evitando aglomeração e lixiviação das nanopartículas de Au, apoiando assim o uso de tal estratégia para construção de nanocompósitos fotocatalíticos robustos.

## 5. Conclusão

Nanopartículas de ouro revestidas com PEI foram adsorvidas no interior de *nanoscrolls* de hexaniobato de forma simples e sustentável. A modificação não provocou mudanças estruturais no hexaniobato, conforme foi confirmado por DRX, FTIR e Raman. Análises de XPS reforçaram que existe uma forte interação entre as nanopartículas de Au-PEI carregadas positivamente e as lamelas de hexaniobato carregadas negativamente, com isso uma efetiva transferência de elétrons para as nanopartículas é alcançada através da excitação do *band gap* do hexaniobato, como pode ser revelado pela técnica de EPR. Tal fato resulta na capacidade do nanocompósito promover a produção de H<sub>2</sub> a partir de solução aquosa de metanol sob irradiação UV a velocidades semelhantes às alcançadas com nanocompósito produzido pelo método tradicional de fotodeposição.

A grande vantagem da nova estratégia proposta pelo presente trabalho é a estabilidade do nanocompósito sob irradiação de longa duração. O polímero PEI na superfície do Au dificulta sua aglomeração e evita sua lixiviação, problemas comumente observados para nanopartículas fotodepositadas, como pode ser observado pelas imagens de MET e as medidas de ICP-OES. No entanto, o esperado aumento na produção de H<sub>2</sub> devido à distribuição mais homogênea e a não aglomeração das nanopartículas é aparentemente limitada pela barreira polimérica que dificulta a difusão dos elétrons até a superfície do ouro. Com tudo, novos nanocompósitos podem ser desenvolvidos por essa estratégia, empregando diferentes iminas com menores pesos moleculares podendo levar a uma otimização desses efeitos e maximização tanto da estabilidade quanto da eficiência fotocatalítica.

## 6. Anexos

### Anexo 1 – Ficha cristalográfica ICDD 4-0784

#### Card Information

Names: Gold  
Gold, syn  
Formula: Au  
PDF Number: 4-784  
Quality: star  
Subfiles: inorganic mineral alloy NBS CP FOR EDU

#### Cell and Symmetry Information

System: cubic      Space Group: Fm-3m (no. 225)  
a: 4.0786  
Density (Dm): 19.300      Density (Dx): 19.302      Z: 4

#### Instrument Information

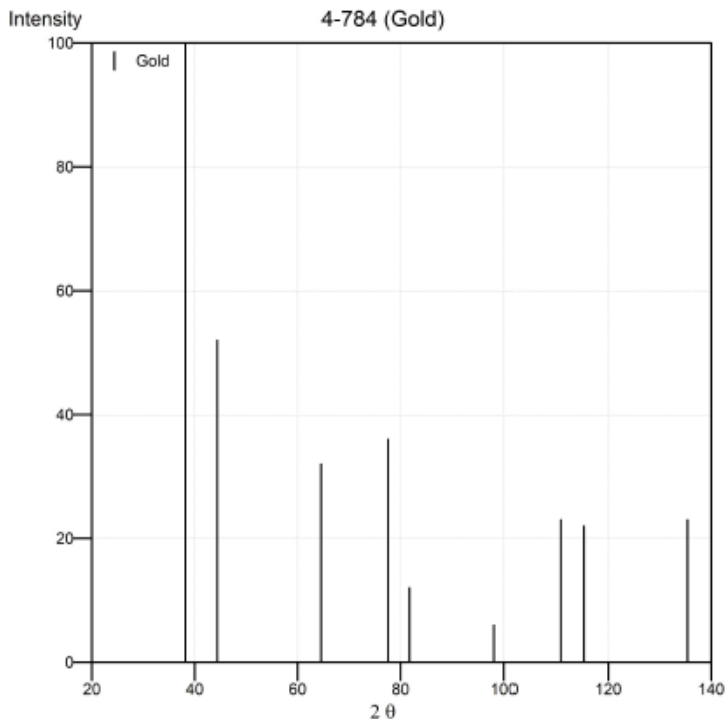
Radiation: CuKα1      Wavelength: 1.54056      Filter: Ni  
Instrument(d): unknown  
Instrument(l): diffractometer I type: unknown

#### Comments and Additional Information

Colour: Yellow metallic  
Melting Point: 1061.6-1063.2  
Source: Sample purified at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA and is about 99.997% Au.  
Temperature: Pattern taken at 26 C.  
Analysis: Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?).  
General: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR#2Re=71.6, Disp.=16, VHN#1#0#0=53-58, Color values=.384, .391, 72.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.  
Optical: B=0.366

#### Literature References

General: Swanson, Tatge. *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539* I 33 (1953)  
Optical: Winchell. *Elements of Optical Mineralogy* 17 ( )



Note : Wavelength of 1.54056 Å used.

#### PeakList

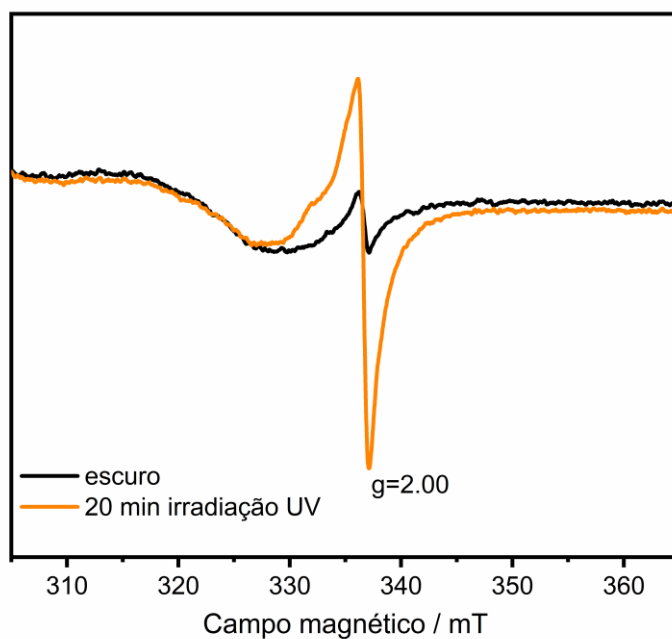
h	k	l	d	I
1	1	1	2.3650	100
2	0	0	2.0390	52
2	2	0	1.4420	32
3	1	1	1.2300	36
2	2	2	1.1774	12
4	0	0	1.0196	6
3	3	1	0.9338	23
4	2	0	0.9120	22
4	2	2	0.8325	23

**Anexo 2** – Parâmetros de ajuste aplicados para os gráficos de XPS dos picos Nb3d e O1s.

	Índice de Pico	Área	Centro Máximo	Altura Máxima	FWHM
<b>Nb 3d</b> <b>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2%</b>	1	16490.00585	207.0619	10469.59469	1.47965
	2	11168.69492	209.77044	7042.4579	1.48986
	3	2662.80495	211.26118	1695.85868	1.47509
	4	4120.26414	208.43727	2650.85585	1.46018
<b>O 1s</b> <b>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Au2%</b>	1	13523.54273	529.68665	7979.35676	1.59217
	2	7670.6479	531.27772	3931.06344	1.83312
	3	2430.89695	532.95053	1201.93433	1.89567
	4	374.62267	527.86361	247.19281	1.42372
<b>O 1s</b> <b>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-esf</b>	1	16911.06794	530.42228	8728.8954	1.82003
	2	3454.81234	532.43241	1708.19974	1.89946
	3	821.7721	528.27443	440.19917	1.75376

Fonte: O autor, 2022.

**Anexo 3** – Espectros de EPR da amostra Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-Pt1%(fd).



Fonte: O autor, 2022.

## 7. Atividades acadêmicas relevantes

- Apresentação do trabalho “Síntese e Avaliação da atividade fotocatalítica de nanocompósitos de niobato modificado com Au” I Workshop do Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos do Triângulo.
- Publicação do trabalho “Highly Stable Au/Hexaniobate Nanocomposite Prepared by a Green Intercalation Method for Photoinduced H<sub>2</sub> Evolution Applications” na revista *ACS Appl. Energy Mater.*

<https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00918>

## 8. Referências

- APRILE, C.; CORMA, A.; GARCIA, H. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 10, n. 6, p. 769–783, 2008. <https://doi.org/10.1039/B712168G>
- BIAN, Z. et al. In situ encapsulation of Au nanoparticles in mesoporous core–shell TiO<sub>2</sub> microspheres with enhanced activity and durability. **Chemical Communications**, n. 25, p. 3789, 2009. <https://doi.org/10.1039/B906421D>
- BIZETO, M. A. et al. Aspectos estruturais relacionados ao processo de troca iônica no niobato lamelar K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1215–1220, dez. 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600013>
- BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L. Structural aspects and thermal behavior of the proton-exchanged layered niobate K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 11, p. 1729–1736, set. 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.05.001>
- BIZETO, M. A.; SHIGUIHARA, A. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Layered niobate nanosheets: Building blocks for advanced materials assembly. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 2512–2525, 2009. <https://doi.org/10.1039/B821435B>
- BIZETO, M. A. Niobatos lamelares: Síntese, caracterização, reatividade e estudo das propriedades luminescentes. 215 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- BUENO, R. et al. Semicondutores heteroestruturados: Uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 1–15, 2019. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>
- CAO, Y. et al. Nano-layered K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> as an efficient photocatalyst for methyl orange degradation: Influence of solution pH and surface-dispersed gold nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 383–384, p. 209–216, mar. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.12.009>
- CARVILLE, N. C. et al. Biocompatible Gold Nanoparticle Arrays Photodeposited on Periodically Proton Exchanged Lithium Niobate. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 2, n. 8, p. 1351–1356, 8 ago. 2016. <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.6b00264>

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 1–2, p. 3–15, jan. 2008.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>

CHEN, Y.-C. et al. Au@Nb@H<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> nanopods with near-infrared active plasmonic hot-electron injection for water splitting. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 232, 16 dez. 2018.

<https://doi.org/10.1038/s41467-017-02676-w>

CHOI, S.; NAM, Y. S. Gold–Titanium Dioxide Half-Dome Heterostructures for Plasmonic Hydrogen Evolution. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, n. 10, p. acsaem.7b00262, 2 out. 2018.

<https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00262>

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review.

**Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

COMPTON, O. C.; OSTERLOH, F. E. Niobate Nanosheets as Catalysts for Photochemical Water Splitting into Hydrogen and Hydrogen Peroxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 1, p. 479–485, 8 jan. 2009. <https://doi.org/10.1021/jp807839b>

D. BRIGGS; M. P. SEAH. **Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy**. London: Wiley & Sons, 1983.

DENG, Q. et al. Exploring optoelectronic properties and mechanisms of layered ferroelectric K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> nanocrystalline films and nanolaminas. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1883, 15 dez. 2017.

<https://doi.org/10.1038/s41598-017-01838-6>

DINÇER, İ.; ZAMFIRESCU, C. **Sustainable Energy Systems and Applications**. Boston, MA: Springer US, 2012.

DJURIŠIĆ, A. B.; LEUNG, Y. H.; CHING NG, A. M. Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. **Materials Horizons**, v. 1, n. 4, p. 400–410, 2014.

<https://doi.org/10.1039/C4MH00031E>

DURST, J. et al. New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 7, p. 2255–2260, 2014.

<https://doi.org/10.1039/C4EE00440J>



FIEP. Brasil tem a maior reserva ativa de n3bio, s3o cerca de 98,4% do total mundial. Dispon3vel em: <https://www.fiepr.org.br/boletins-setoriais/6/especial/brasil-tem-a-maior-reserva-ativa-de-niobio-sao-cerca-de-984-do-total-mundial-2-32022-413487.shtml>

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, jul. 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

FURUKAWA, S. et al. Reaction mechanism of selective photooxidation of hydrocarbons over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 39, p. 19320–19327, 2011. <https://doi.org/10.1021/jp207316f>

GASPERIN, M.; LE BIHAN, M.-T. Un niobate de rubidium d'un type structural nouveau: Rb<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 83–89, jun. 1980. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90550-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90550-2)

GHOBADI, T. G. U. et al. Strategies for Plasmonic Hot-Electron-Driven Photoelectrochemical Water Splitting. **ChemPhotoChem**, v. 2, n. 3, p. 161–182, 2018. <https://doi.org/10.1002/cptc.201700165>

GIL, J. J. et al. Efficient ZnS–ZnO/ZnAl-LDH composite for H<sub>2</sub> production by photocatalysis. **Renewable Energy**, v. 145, p. 124–132, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.001>

HAM, S.; CHOI, D.; JANG, D.-J. Photodeposition of gold nanoparticles on ZnS nanobelts for enhanced dye decomposition. **Materials Research Bulletin**, v. 116, p. 32–39, ago. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.012>

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 235, n. 1203, p. 518–536, 12 jun. 1956. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0102>

HE, Y. Q. et al. A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption, resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 13–14, p. 2861–2866, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.10.035>

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical**

**Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

HORA MACHADO, A. E. et al. Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion. In: **Solar Radiation**. [s.l.] InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/34849>

HUMAYUN, M. et al. Modification strategies of TiO<sub>2</sub> for potential applications in photocatalysis: a critical review. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 2, p. 86–102, 3 abr. 2018. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1440324>

ICONE - Energia. Quais são as principais fontes de energia usadas no Brasil?. Disponível em: <https://iconeenergia.com.br/fontes-de-energia-usadas-no-brasil/>

IEA. Electricity Market Report. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/electricity-market-report-january-2022/executive-summary>

IEA. Data and statistics. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>

IRENA. Solar energy data. Disponível em: <https://www.irena.org/solar>

JEHNG, J.-M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 7, p. 100–107, 1991. <https://doi.org/10.1021/cm00013a025>

KANDIEL, T. A.; ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructures: a route to minimize Pt loading on titania photocatalysts for hydrogen production. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 45, p. 20155, 2011. <https://doi.org/10.1039/C1CP22612F>

KASPRZAK, A. et al. Conjugation of polyethylenimine and its derivatives to carbon-encapsulated iron nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, n. 104, p. 85556–85567, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA17912B>

KERBER, S. J. et al. The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: General patterns from hydroxides to hydrogen bonding. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 14, n. 3, p. 1314–1320, maio 1996. <https://doi.org/10.1116/1.579947>

KOITO, Y. et al. Structure-Activity Correlations for Brønsted Acid, Lewis Acid, and Photocatalyzed

- Reactions of Exfoliated Crystalline Niobium Oxides. **ChemCatChem**, v. 9, n. 1, p. 144–154, 9 jan. 2017. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601131>
- KUDO, A. et al. Nickel-loaded  $K_4Nb_6O_{17}$  photocatalyst in the decomposition of  $H_2O$  into  $H_2$  and  $O_2$ : Structure and reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 120, n. 2, p. 337–352, dez. 1989. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90274-1)
- KUO, P.-L.; CHEN, C.-C.; JAO, M.-W. Effects of Polymer Micelles of Alkylated Polyethylenimines on Generation of Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 19, p. 9445–9450, 1 maio 2005. <https://doi.org/10.1021/jp050136p>
- LAN, J. et al. Enhancing photocatalytic activity of one-dimensional  $KNbO_3$  nanowires by Au nanoparticles under ultraviolet and visible-light. **Nanoscale**, v. 3, n. 12, p. 5161, 2011. <https://doi.org/10.1039/C1NR10953G>
- LI, D. et al. Niobate nanoscroll composite with  $Fe_2O_3$  particles under moderate conditions: Assembly and application research. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 136–143, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02120K>
- LI, R. et al. Preparation of PEI/CS aerogel beads with a high density of reactive sites for efficient Cr(VI) sorption: Batch and column studies. **RSC Advances**, v. 7, n. 64, p. 40227–40236, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7RA06914F>
- LIN, H.; SHIH, C. Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M=Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped  $TiO_2$  for hydrogen production by photocatalytic water splitting. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 411, p. 128–137, jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.026>
- LINIC, S. et al. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles. **Nature Materials**, v. 14, n. 6, p. 567–576, 20 jun. 2015. <https://doi.org/10.1038/nmat4281>
- MAĆZKA, M. et al. Raman and IR spectra of  $K_4Nb_6O_{17}$  and  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  single crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 2, p. 209–213, fev. 2011. <https://doi.org/10.1002/jrs.2668>
- MAEDA, K. et al. Niobium oxide nanoscrolls as building blocks for dye-sensitized hydrogen production from water under visible light irradiation. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 21, p. 6770–6778, 2008. <https://doi.org/10.1021/cm801807b>

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 4, p. 237–268, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170015>

MUBEEN, S. et al. An autonomous photosynthetic device in which all charge carriers derive from surface plasmons. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 247–251, 24 abr. 2013. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.18>

NAKATO, T.; KASAI, T. Preparation of au-loaded niobate nanosheets and their plasmon-driven photochemical reaction. **Materials Letters**, v. 65, n. 23–24, p. 3402–3404, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.064>

NAKATO, T.; KURODA, K.; KATO, C. Photochemical behavior of intercalation compounds of layered niobates with methylviologen. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3–4, p. 471–478, 1993. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80087-H](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80087-H)

NICODEM, D. E.; AQUILERA, O. M. V. Standardization of the potassium ferrioxalate actinometer over the temperature range 5 – 80 °C. **Journal of Photochemistry**, v. 21, n. 2, p. 189–193, jan. 1983. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(83\)80022-7](https://doi.org/10.1016/0047-2670(83)80022-7)

NIE, J. et al. New insights into the plasmonic enhancement for photocatalytic H<sub>2</sub> production by Cu–TiO<sub>2</sub> upon visible light illumination. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 7, p. 5264–5273, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7CP07762A>

NUNES, B. N.; BAHNEMANN, D. W.; PATROCINIO, A. O. T. Efficient Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution by Hexaniobate Nanosheets Grafted with Copper Nanoclusters. **ChemPhotoChem**, n. e202100272, 3 fev. 2022. <https://doi.org/10.1002/cptc.202100272>

NUNES, B. N.; BAHNEMANN, D. W.; PATROCINIO, A. O. T. Photoinduced H<sub>2</sub> Evolution by Hexaniobate Sheets Grafted with Metal Ions: The Fate of Photogenerated Carriers. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 4, p. 3681–3692, 26 abr. 2021. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00128>

NUNES, B. N.; PATROCINIO, A. O. T.; BAHNEMANN, D. W. Influence of the preparation

- conditions on the morphology and photocatalytic performance Pt-modified hexaniobate composites. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 31, n. 39, 2019. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab2c5e>
- NUNES, B. N. **Preparação e avaliação fotocatalítica de hexaniobatos lamelares e seus filmes finos obtidos por *layer-by-layer***. 2017. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
- OSHIMA, T. et al. Intercalation of Highly Dispersed Metal Nanoclusters into a Layered Metal Oxide for Photocatalytic Overall Water Splitting. **Angewandte Chemie**, v. 127, n. 9, p. 2736–2740, 23 fev. 2015. <https://doi.org/10.1002/anie.201411494>
- OSTERLOH, F. E. Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 35–54, 1 jan. 2008. <https://doi.org/10.1021/cm7024203>
- ÖZER, N. et al. Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 36, n. 4, p. 433–443, abr. 1995. <https://doi.org/10.1016/0927-0248%2894%2900197-9>
- PRIMO, A.; CORMA, A.; GARCÍA, H. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, n. 3, p. 886–910, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0CP00917B>
- RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders. **Materials Letters**, v. 58, n. 21, p. 2658–2663, ago. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.045>
- ROY, N. et al. Recent Improvements in the Production of Solar Fuels: From CO<sub>2</sub> Reduction to Water Splitting and Artificial Photosynthesis. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 92, n. 1, p. 178–192, 15 jan. 2019. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180250>
- SAYAMA, K. et al. Photocatalytic decomposition of water over platinum-intercalated potassium niobate (K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 3, p. 1345–1348, 1 fev. 1991. <https://doi.org/10.1021/j100156a058>
- SCARAVELLI, R. C. B. et al. Direct synthesis of coated gold nanoparticles mediated by polymers with amino groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 114–121, maio 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.01.058>

- SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 8 out. 2014. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- SHIGUIHARA, A. L. **Hexaniobato lamelar: Estudo de esfoliação e intercalação**. 2004. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- SHIGUIHARA, A. L.; BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L. Exfoliation of layered hexaniobate in tetra(n-butyl)ammonium hydroxide aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 295, n. 1–3, p. 123–129, mar. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.040>
- SHIGUIHARA, A. L. **Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros**. 2010. 182 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- SHUANG, S. et al. Surface Plasmon Enhanced Photocatalysis of Au/Pt-decorated TiO<sub>2</sub> Nanopillar Arrays. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 26670, 24 jul. 2016. <https://doi.org/10.1038/srep26670>
- SILVA, C. H. B. et al. Spectroscopic, morphological and electrochromic characterization of layer-by-layer hybrid films of polyaniline and hexaniobate nanoscrolls. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 28, p. 14052, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2JM31531A>
- SINGH, K. et al. Investigation of Gd-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres for environmental remediation and energy applications. **Applied Surface Science**, v. 489, n. March, p. 883–892, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.253>
- SOUZA, E. C. C. Thermal Stability and Spectroscopic Assessment of Brönsted Sites in Solid Acid-Layered Niobates. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 40, p. 24426–24435, 10 out. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07087>
- TAKATA, T. et al. Recent progress of photocatalysts for overall water splitting. **Catalysis Today**, v. 44, n. 1–4, p. 17–26, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00170-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00170-9)
- TEIXEIRA, P. R. et al. Photochemically-assisted synthesis of non-toxic and biocompatible gold nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 148, p. 317–323, dez. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.09.002>

- WANG, F. et al. Analysis of the Promoted Activity and Molecular Mechanism of Hydrogen Production over Fine Au–Pt Alloyed TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 7, p. 3924–3931, 2 jul. 2015. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00623>
- WANG, Z.; LI, C.; DOMEN, K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 7, p. 2109–2125, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8CS00542G>
- XIA, C. et al. Rational Design of Metal Oxide-Based Heterostructure for Efficient Photocatalytic and Photoelectrochemical Systems. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 12, p. 2008247, 2021. <https://doi.org/10.1002/adfm.202008247>
- XU, R. et al. Preparing sodium alginate/polyethyleneimine spheres for potential application of killing tumor cells by reducing the concentration of copper ions in the lesions of colon cancer. **Materials**, v. 12, n. 9, 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12091570>
- YAN, L. et al. Catalytic activity of gold nanoparticles supported on KNbO<sub>3</sub> microcubes. **Catalysis Today**, v. 224, p. 140–146, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.033>
- YAO, B. et al. Surface Engineering of Nanomaterials for Photo-Electrochemical Water Splitting. **Small**, v. 15, n. 1, p. 1803746, 2018. <https://doi.org/10.1002/sml.201803746>
- YIN, L. et al. MXenes for Solar Cells. **Nano-Micro Letters**, v. 13, n. 1, p. 1–17, 2021. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00604-8>
- ZHANG, G. et al. Hydrothermal preparation and photocatalytic properties of sheet-like nanometer niobate K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 5–6, p. 1471–1474, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.095>
- ZHOU, D. et al. Hydrogen Generation from Water Splitting on TiO<sub>2</sub> Nanotube-Array-Based Photocatalysts. **Energy Technology**, v. 3, n. 9, p. 888–895, set. 2015. <https://doi.org/10.1002/ente.201500145>