

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE TITÂNIO E TÂNTALO  
DOPADAS POR NITROGÊNIO E SUAS PROPRIEDADES  
FOTOCATALÍTICAS**

**Gustavo Roni Bolzan**

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, junho de 2020.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Gustavo Roni Bolzan

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE TITÂNIO E TÂNTALO**  
**DOPADAS POR NITROGÊNIO E SUAS PROPRIEDADES**  
**FOTOCATALÍTICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química – UFRGS como requisito para obtenção do grau de Doutor em Química.

Prof. Dr. Jairton Dupont  
Orientador

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos  
Coorientador

Porto Alegre, junho de 2020.

A presente tese foi realizada integralmente pelo autor, exceto as colaborações e adaptações as quais serão devidamente citadas, no período de março de 2016 a abril de 2020, no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Jairton Dupont e coorientação do Professor Doutor Marcos José Leite Santos.

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang  
PPGQ UFSM

Prof. Dr. Claudio Radtke  
IQ UFRGS

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenutti  
PPGQ UFRGS

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel  
PPGQ UFRGS

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos  
Coorientador

Prof. Dr. Jairton Dupont  
Orientador

Msc. Gustavo Roni Bolzan

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha família pelo amor, afeto e cuidado em todos os aspectos da vida, sem vocês não teria conseguido.

Ao professor Jairton Dupont pela orientação, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo, e a amizade ao longo desses seis anos.

Ao professor Marcos J. L. Santos pela orientação, paciência, pelas boas discussões, apoio e pela oportunidade de trabalhar conjunto.

Aos professores examinadores das bancas por terem aceito o convite para discutir e engrandecer este trabalho.

Ao Luca pela imensa ajuda nos experimentos, pelo ânimo, pela motivação e principalmente pela amizade.

À Marci, à Graci e à Nathi pela acolhida no laboratório, pela ajuda e as discussões, por dividirem a bancada, mas principalmente pela amizade.

Ao Jesum e ao Gabriel pela imensa ajuda e pelas discussões, mas principalmente pela amizade.

Ao Brunno pela ajuda nos experimentos de eficiência quântica aparente.

Ao Wellington e a Luciane pelos experimentos eletroquímicos.

Aos colegas e amigos que o LAMOCA me deu Brunno, Deô, Gabi, Pedro, Wellington Natália, Duda, Rodrigo, Barbara, Irfan, Vivi, Leandro, Guilherme, Chacón, Janine, Kácris, Lucas, Luciane, Cris, Camila, e aos demais colegas do LAMOCA pelo companheirismo.

Ao Prof. Pedro Migowski pelas discussões.

Ao Prof. Günter Ebelin pelas discussões e docência orientada.

Aos meus irmãos Josiane e Júnior por estarem ao meu lado sempre.

Aos meus pupilos Giovana, Gabrielly e Arthur por suportarem minhas ausências em momentos em que deveria estar presente.

À minha família escolhida Tainan, Alisson, Melissa, Martha, Lílian, Paula, João e Dieison, obrigado pelo carinho, amor e cuidado, por dividirem as alegrias, as dores, por estarem em todas as horas.

Ao meu namorado Vinicius pelo amor e cuidado.

Aos meus avós Marina, Ceci e Runi pelos muitos ensinamentos e apoio.

Aos amigos Chai, Jesa, Madal, Nathana, Wil, Katherine, Thais, Alessandra, Pablo, Karina por fazerem minha vida mais alegre, feliz, leve e divertida.

Ao BubbleBees que é mais que um time é uma volleyfamily em especial Ric, Luiz, Challub, Antônio, Jota, Fipo, Rodrigo, Guigo e Gui.

À Capes pela bolsa de doutorado concedida. À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade.

## DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese àqueles que me fazem desejar e lutar por um mundo melhor, Giovana, Arthur e Gabrielly.*

*Também dedico àqueles que por uma dívida histórica da nossa sociedade são impossibilitados de ter acesso a educação e o desenvolvimento pleno.*

## RESUMO

A presente tese propõe uma metodologia para a síntese para nanopartículas (NPs) de  $\text{TiO}_2$  e nanopartículas de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  dopados por nitrogênio, que são obtidas através de rota química one pot e sustentável via ionogéis. No processo de síntese os líquidos iônicos atuam como molde/agente estabilizante de NPs (Metanosulfonato de 1-metil-3-[2-(2-metoxi(etóxi)etil)]-imidazólio) e como precursor de nitrogênio para a dopagem (solução de Imidazolato de Amônio). NPs de  $\text{TiO}_2$  dopadas com nitrogênio (N-dopadas) com formato aproximadamente esférico apresentam tamanho médio de 10 nm e elevada área de superfície específica de cerca de  $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A fase anatase é demonstrada por DRX, difração de elétrons e espectroscopia Raman. O teor de dopagem de nitrogênio de 0,6 e 0,7% foi determinado por XPS como sendo relativa à dopagem intersticial. Os resultados mostram que a dopagem resultou em mudanças nas propriedades óptico-eletrônicas das NPs de  $\text{TiO}_2$  deslocando a absorção de radiação para região do visível. Este efeito tornou as NPs de  $\text{TiO}_2$  fotocatalisadores mais eficientes para produzir hidrogênio tanto pela fotólise de água pura quanto em solução de metanol. Foram obtidas produções da ordem de  $150 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ , com eficiência quântica aparente ( $\text{EQA}_{400\text{nm}}(\%)$ ) de 0,1%, robustas por, no mínimo, 5 ciclos. NPs de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  N-dopadas apresentaram tamanho médios de 30 nm, com elevada área de superfície específica de até  $301 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Essas NPs foram utilizadas na forma amorfa e foram calcinadas à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  resultando em um sistema cristalino ortorrômbico. O teor de dopagem de nitrogênio de 0,3 a 0,9%at foi determinado por XPS como sendo relativo à dopagem intersticial. A dopagem resultou em um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda, quando comparado ao  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  N-dopado apresentou atividade fotocatalítica máxima para produção de hidrogênio tanto pela fotólise de água em solução de metanol, na ordem de  $1077 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ . Foram obtidas  $\text{EQA}_{400\text{nm}}(\%)$  de 0,2 até 0,6 %, robustas por, no mínimo, 5 ciclos.

## ABSTRACT

The present thesis proposes a methodology of the synthesis for nitrogen doped TiO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles (NPs), which were obtained through a one-pot and sustainable chemical route via ionogels. In the synthesis process, the ionic liquids (1-methyl-3-[2-(2-methoxy(ethoxy)ethyl)-imidazole methanesulfonate) act as template/stabilizing agent for NPs and as a nitrogen precursor for doping (solution of ammonium imidazolate). Nitrogen-doped (N-doped) TiO<sub>2</sub> NPs with an approximately spherical shape showed an average size of 10 nm and a high specific surface area of 160 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. The anatase phase was demonstrated by XRD, electron diffraction and Raman spectroscopy. The nitrogen doping content of 0.6 and 0.7% was determined by XPS, relative to interstitial doping. The results show that the doping resulted in the bathochromic shift in optical-electronic properties of TiO<sub>2</sub> NPs displacing the radiation absorption to the visible region. This effect made the TiO<sub>2</sub> NPs photocatalysts partially efficient to produce hydrogen both by photolysis of pure water and in methanol solution, in the order of 150 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>, with apparent quantum efficiency (AQE<sub>400nm</sub>(%)) of 0.1%, robust for, at least, 5 cycles. N-doped Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> NPs showed an average size of 30 nm, with a high specific surface area of up to 301 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. These NPs were used in amorphous form and were calcined at 700 °C resulting in an orthorhombic crystalline system. The nitrogen doping content of 0.3 to 0.9% at was determined by XPS, relative to interstitial doping. Doping resulted in a bathochromic shift of the absorption edge to greater wavelengths, when compared to pristine Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. N-doped Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> showed highest photocatalytic activity for hydrogen production both by photolysis of methanol solution in water, in the order of 1077 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>, respectively. AQE<sub>400nm</sub>(%) were obtained from 0.2 to 0.6%, robust for, at least, 5 cycles.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. A matéria em escala nanométrica.....	19
2.1.1. Síntese de nanopartículas em líquidos iônicos – Ionogéis .....	21
2.1.2. NPs de óxidos de metais de transição.....	26
2.1.2.1. Absorção de fótons .....	26
2.1.2.2. Separação e transporte de cargas .....	30
2.1.2.3. <i>Water Splitting</i> - Reações químicas em superfície.....	34
3. OBJETIVOS .....	41
3.1. Objetivo Geral .....	41
3.2. Objetivos Específicos:.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	42
4.1. Materiais e procedimentos sintéticos .....	42
4.1.1. Síntese do Alquilante 2-(2-metoxi(etoxi))etilmetanosulfonila .....	42
4.1.2. Síntese do Líquido Iônico Metanosulfonila de 1-metil-3-[2-(2- metoxi(etoxi)etil]-imidazólio. ....	42
4.1.3. Preparação da solução dopante de Imidazolato de Amônio.....	43
4.1.4. Síntese das Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> N-dopados .....	43
4.1.5. Síntese das Nanopartículas de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> N-dopados.....	44
4.2. Métodos de caracterização .....	44
4.3. Testes fotocatalíticos .....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	51
5.1. Síntese do Líquido Iônico Metanosulfonato de 1-metil-3-[2-(2- metoxi(etoxi)etil]-imidazólio.....	51
5.2. Nanopartículas de dióxidos de titânio N-dopados.....	54
5.3. Nanopartículas de óxido de Tântalo N-dopados .....	71
6. CONCLUSÕES .....	89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	90
8. ANEXOS .....	100



## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Semireações de <i>water splitting</i> e potenciais eletroquímicos em pH 0 vs NHE (1) semireação de redução, (2) semireação de oxidação e (3) equação global redox.....	35
<b>Esquema 2.</b> Mecanismo de quatro etapas e quatro elétrons para oxidação da água e produção de oxigênio molecular, o símbolo * representa sítios ativos de superfície e as espécies marcadas com * correspondem a espécies quimissorvidas nos sítios ativos. ....	36
<b>Esquema 3.</b> Mecanismos Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovsky ambos de duas etapas e dois elétrons para redução da água, em condições ácidas, para produção de hidrogênio molecular. O símbolo * representa sítios ativos de superfície e as espécies marcadas com * correspondem a espécies quimissorvidas aos sítios ativos. ....	37
<b>Esquema 4.</b> Síntese do Alquilante 2-(2-metoxi(etoxi))etilmetanosulfonila. ....	42
<b>Esquema 5.</b> Síntese do Líquido Iônico Metanosulfonato de 1-metil-3-[2-(2-metoxi(etoxi)etil)-imidazólio. ....	42
<b>Esquema 6.</b> Síntese das NPs de TiO <sub>2</sub> N-dopadas, via i. preparação com dopagem por NH <sub>4</sub> Im e ii. preparação com dopagem por NH <sub>4</sub> Im e codopagem por Guanidina.....	43
<b>Esquema 7.</b> Síntese das NPs de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> N-dopadas em diferentes quantidades de solução dopante de NH <sub>4</sub> Im 2M.....	44
<b>Esquema 8:</b> Modelo de reator (1) empregado nos testes fotocatalíticos composto de (a) corpo em quartzo tanto o encamisado, com aberturas para fluxo de água para controle de temperatura,(a.b) quanto a capsula de reação (a.a) que é vedada com cabeça de aço (b), na parte superior há septo para coleta de amostras (b.a) e na lateral cânula com conexão a capsula de reação com válvula esfera. Em seguida, é mostrada a configuração dos itens na mesa óptica conforme a legenda.....	49

**Esquema 9.** Estratégia ionosintética sugerida para obtenção de óxidos de metais de transição oxofílicos em meio de  $\text{HMIO}_2 \cdot \text{MeSO}_3$ ..... 53

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação ideal de partículas em "número mágico" de camadas completas, no qual cada átomo tem o número máximo de vizinhos, seguida da porcentagem de átomos de superfície. Respectivos modelos de orbitais moleculares para o crescimento de partículas e a variação de níveis de energia (densidade de estados) entre os sistemas. <sup>41,42</sup> .....	20
<b>Figura 2.</b> Esquema das estratégias e metodologias sintéticas empregadas na síntese de NPs. ....	21
<b>Figura 3.</b> Cátions e ânions mais comuns em LIs encontrados na literatura. ...	22
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática da estrutura bidimensional auto organizada em rede de íons nos LIs. ....	23
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática da estabilização de nanopartículas pela rede de LIs através da formação de camada eletrostática e/ou estérica em torno das NPs.....	24
<b>Figura 6.</b> Influência do número de carbonos na cadeia alquílica do anel imidazol no tamanho das nanopartículas, (adaptada da referencia <sup>59</sup> ). ....	25
<b>Figura 7.</b> Absorção de fóton por NPs semicondutoras (i) bandgap direto para fóton com $h\nu > E_g$ e (ii) bandgap indireto para fóton com $h\nu < E_g$ e $h\nu > E_g$ (adaptado da referencia <sup>70</sup> ). ....	27
<b>Figura 8.</b> Energia de <i>bandgap</i> de semicondutores selecionados, (adaptado da referencia <sup>70</sup> ). ....	28
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática da interface semicondutor-solução antes e depois do equilíbrio e os prováveis fenômenos fotoelétricos, (adaptado da referência <sup>70</sup> ). ....	32
<b>Figura 10.</b> Grau de inflexão de bandas em semicondutores <i>bulk</i> e nanoparticulados, (adaptado da referência <sup>70</sup> ). ....	33

<b>Figura 11.</b> Esquema do processo <i>Water Splitting</i> por NPs semicondutoras de óxidos de metais de transição, (i) absorção de fótons criando o par $e^- / h^+$ , (ii) separação e transporte de cargas aos sítios ativos, (iii) reações redox nos sítios ativos, (adaptado da referência <sup>70</sup> ). .....	35
<b>Figura 12.</b> Termograma do LI HMIO <sub>2</sub> .MeSO <sub>3</sub> . .....	52
<b>Figura 13.</b> Micrografias de MEV de TiNO A: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K. ....	54
<b>Figura 14.</b> Micrografias de MEV de TiNO V: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K. ....	54
<b>Figura 15.</b> Micrografias de MET de TiNO A em magnificações de 500K, 300K e histograma de distribuição de tamanho de partículas. ....	55
<b>Figura 16.</b> Micrografias de MET de TiNO V em magnificações de 500K, 300K e histograma de distribuição de tamanho de partículas. ....	55
<b>Figura 17.</b> Isoterma de adsorção (círculos cheios) e dessorção (círculos vazios) de N <sub>2</sub> , em verde TiNO A e bordô TiNO V respectivamente, e diagrama de distribuição de tamanho de poros. ....	56
<b>Figura 18.</b> Difratomogramas de raios X das nanopartículas de TiNO A e TiNO V e fichas de padrões de TiO <sub>2</sub> (JCPDS no. 21-1272) e (JCPDS no. 76-1940). .....	57
<b>Figura 19.</b> Micrografias de transmissão eletrônica em alta resolução e difração de elétrons da amostra TiNO A. ....	59
<b>Figura 20.</b> Micrografias de transmissão eletrônica em alta resolução e difração de elétrons da amostra TiNO V. ....	59
<b>Figura 21.</b> Espectros Raman das nanopartículas de TiNO A e TiNO V. ....	60
<b>Figura 22.</b> Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em alta resolução nas regiões Ti 2p, O 1s e N 1s das amostras TiO <sub>2</sub> -P25, TiNO A e TiNO V, respectivamente. ....	61

<b>Figura 23.</b> Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis (superior) e Diagramas de Tauc apresentando a energia de bandgap direto (ao centro) e indireto (inferior) de TiO <sub>2</sub> -P25, TiNO A e TiNO V, respectivamente. ....	63
<b>Figura 24.</b> Gráfico Mott–Schottky para determinação do potencial de banda plana das amostras TiNO A e TiNO V.....	64
<b>Figura 25.</b> Teste de estabilidade de ciclos (5) da amostra TiNO A.....	69
<b>Figura 26.</b> Micrografias de MEV do padrão de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K.....	71
<b>Figura 27.</b> Micrografias de MEV de TaON25: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K.....	71
<b>Figura 28.</b> Micrografias de MEV de TaON50: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K.....	72
<b>Figura 29.</b> Micrografias de MEV de TaON100: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K.....	72
<b>Figura 30.</b> Micrografias de MET da Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em magnificações de 100K e 300K. ....	73
<b>Figura 31.</b> Micrografias de MET da TaON25 em magnificações de 300K e 500K. ....	73
<b>Figura 32.</b> Micrografias de MET de TaON50 em magnificações de 300K e 500K. ....	74
<b>Figura 33.</b> Micrografias de MET de TaON100 em magnificações de 300K e 500K.....	74
<b>Figura 34.</b> (a) Isoterma de adsorção (círculos cheios) e dessorção (círculos vazios) de N <sub>2</sub> . ....	75
<b>Figura 35.</b> Difratogramas de Raios X de pó das amostras de óxidos de Tântalo. ....	77

<b>Figura 36.</b> Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em alta resolução na região Ta 4 <i>f</i> das amostras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e TaONs 25, 50 e 100, respectivamente. ....	78
<b>Figura 37.</b> Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em alta resolução na região N 1 <i>s</i> das amostras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e TaONs 25, 50 e 100, respectivamente. ....	79
<b>Figura 38.</b> Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em alta resolução na região O 1 <i>s</i> das amostras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e TaONs 25, 50 e 100, respectivamente. ....	80
<b>Figura 39.</b> Espectros de Reflectância Difusa no UV-Vis das amostras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaON25, TaON50 e TaON100. ....	81
<b>Figura 40.</b> Diagramas de Tauc para determinação do óptica da energia de gap direto das amostras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaON25, TaON50 e TaON100, respectivamente. ....	82
<b>Figura 41.</b> Diagramas de Tauc para determinação do óptica da energia de gap indireto das amostras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaON25, TaON50 e TaON100, respectivamente. ....	83
<b>Figura 42.</b> Teste de estabilidade de ciclos (5) da amostra TaON50. ....	87

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Resultados selecionados da literatura da reação <i>water splitting</i> fotocatalisada por semicondutores de TiO <sub>2</sub> e Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . .....	39
<b>Tabela 2.</b> Restrições utilizadas para <i>fitting</i> do modelo das componentes.....	47
<b>Tabela 3.</b> Caracterização de HMIO <sub>2</sub> .MeSO <sub>3</sub> por RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C. ....	51
<b>Tabela 4.</b> Propriedades texturais determinadas por fisissorção de N <sub>2</sub> .....	56
<b>Tabela 5.</b> Área das componentes da região O 1s dos espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das amostras TiO <sub>2</sub> P25, TiNO A e TiNO V. ....	62
<b>Tabela 6.</b> Propriedades óptico-eletrônicas das NP semicondutoras de oxido de titânio dopadas por nitrogênio TiNO A e TiNO V.....	65
<b>Tabela 7.</b> Performance fotocatalítica das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> N-dopadas sob diferentes condições. ....	66
<b>Tabela 8.</b> Comparação entre a produção de hidrogênio pelas NPs de TiO <sub>2</sub> N-dopadas com a literatura.....	67
<b>Tabela 9.</b> Propriedades texturais por fisissorção de N <sub>2</sub> . ....	76
<b>Tabela 10.</b> Performance fotocatalítica das nanopartículas de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> N-dopados sob diferentes condições.....	83
<b>Tabela 11.</b> Comparativo entre a produção de hidrogênio pelas NPs de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> N-dopadas e a literatura.....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS

BC – Banda de Condução

BET – Teoria e modelo de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller

BJH – modelo de Barrett, Joyner e Halenda

BV – Banda de Valência

$e^-$  – elétron foto excitado

$e^- / h^+$  – par elétron-buraco

CCD – Detector de Carga Acoplada

CVD – técnica de Deposição de Vapor Químico

DFT – Teoria Funcional da Densidade

DLVO – Teoria de estabilização eletrostática proposta por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek

DRX – Difração de Raios X

$E_0$  – Potencial Padrão

$E_g$  – Energia de *Bandgap*

$EQA_{400}(\%)$  - Eficiência Quântica Aparente

ESI – Espectroscopia

FTO - Vidro condutor a base de óxido de estanho dopado com flúor

$HMIO_2 \cdot MeSO_3$  – Metanosulfonato de 1-Metil-3-[2-(2-metoxi(eto)etil)-imidazólio

$h^+$  - buraco foto excitado

$h\nu$  – energia

J – efeitos fotoeletrônicos

LI – Líquido Iônico

LII – Líquidos Iônicos Imidazólios

MBC – Mínimo da Banda de Condução

MBV – Máximo da Banda de Valência

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão



MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

N-dopado – dopado por Nitrogênio

NHE - Eletrodo Normal de Hidrogênio

NH<sub>4</sub>Im – Solução 2M de Imidazolato de Amônio

NP - Nanopartículas

QDs – Quantum Dots

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TCD – Detector por Condutividade Térmica

TGA – Análise Termogravimétrica

TSE – efeito da resistência à tração, *Tensile Strength Effect*

UV-Vis – Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

# 1. INTRODUÇÃO

Considerando o constante aumento da demanda mundial por energia e os efeitos das emissões de CO<sub>2</sub> no aquecimento global, torna-se urgente o desenvolvimento de processos de conversão de energia através de fontes renováveis, que sejam economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis. Entre as tecnologias que têm sido exploradas, as que envolvem conversão de energia solar em energia elétrica, certamente, são as que apresentam maior potencial devido a grande disponibilidade de combustível, a luz solar. Contudo para que estas tecnologias tenham como participar significativamente da matriz energética, um dos grandes desafios a serem superados é como estocar a energia que não será consumida imediatamente.<sup>1,2</sup>

Uma maneira promissora de armazenar energia solar é através da síntese de combustíveis químicos, em particular o hidrogênio que pode armazenar grande quantidade de energia e ser transportado, além de ser inteiramente sustentável e não poluente.<sup>1-3</sup> Desde o trabalho de Fujishima e Honda<sup>4</sup>, demonstrando a possibilidade da quebra da molécula de água assistida pela energia solar, o interesse no desenvolvimento de catalisadores e de dispositivos eficientes e estáveis, para esta aplicação, tem crescido constantemente.<sup>5-12</sup> A transformação de energia solar em hidrogênio combustível ainda não é viável economicamente,<sup>2</sup> principalmente devido aos fotocatalisadores desenvolvidos até o momento (semicondutores) não atenderem a critérios essenciais para conversão energética altamente eficiente. Esses critérios são: (i) absorção de energia na região visível do espectro solar, pois essa é a maior quantidade de radiação solar que chega a crosta terrestre, ii) as bordas das bandas do semicondutor devem, idealmente, transpor o potencial redox da água; (iii) os portadores de carga fotoexcitados devem se separar e migrar para a superfície com o mínimo de recombinação; e (iv) espécies adsorvidas devem ser reduzidas e oxidadas pelos elétrons e buracos fotogerados para produzir H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.<sup>1,3,13</sup> Além dos critérios essenciais, preza-se por questões de viabilidades econômica, ambientais e de escalabilidade, como a utilização materiais semicondutores abundantes e não-

tóxicos. Nesse contexto, a catálise tem um papel fundamental no desenvolvimento da química sustentável moderna, cujo objetivo é o desenvolvimento de processos químicos de mínimo impacto ambiental visando redução e/ou prevenção da poluição.<sup>14,15</sup> Ou ainda, a otimização dos processos químicos já existentes. Os quais são tão importantes quanto o desenvolvimento de novos processos ecologicamente corretos. Ambos dependem muito das melhorias de desempenho dos catalisadores.<sup>14</sup>

Muitos semicondutores tem sido investigados, incluindo  $\text{TiO}_2$ ,<sup>15-17</sup>  $\text{ZnO}$ ,<sup>8,18,19</sup>  $\text{WO}_3$ ,<sup>9,20</sup>  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,<sup>13,21</sup>  $\text{BiVO}_4$ ,<sup>10</sup> calcogenetos metálicos,<sup>22</sup>  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ <sup>12,23</sup> e oxinitretos  $\text{TaON}$ .<sup>24,25</sup> Vários destes materiais tem apresentado propriedades interessantes, mas também apresentam características que impedem sua aplicação de maneira eficiente. A maioria dos semicondutores estáveis são óxidos metálicos como  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , entretanto devido à sua larga energia de *bandgap* estes materiais são fotoativos apenas na região do ultravioleta.<sup>3</sup> Óxidos metálicos como  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnFe}_3\text{O}_4$  embora apresentem pequena energia de *bandgap*, e, portanto, absorvam grande parte do espectro solar, apresentam também potenciais de banda de condução mais positivos do que o potencial de redução de água, e, assim, necessitam da aplicação de um potencial externo para quebra da água.<sup>21,26</sup> Calcogenetos de metais como  $\text{CdS}$  e  $\text{CdSe}$ , têm estruturas de banda ideais para quebra espontânea de água, mas são altamente instáveis sob condições de foto-oxidação da água.<sup>22</sup> Outros candidatos ideais, como os nitretos e oxinitretos de metais sofrem fotocorrosão e foto-oxidação, o que limita sua aplicação em fotólise da água.<sup>4</sup>

Considerando os semicondutores já explorados, duas estratégias tem resultado em melhorias nos materiais para produção de  $\text{H}_2$ ; controle de tamanho de partícula e dopagem.<sup>1,3,27,28</sup> O presente trabalho descreve uma metodologia sustentável para síntese de nanofotocatalisadores de dióxido de titânio e de óxido tântalo dopados por nitrogênio.<sup>16,29,30</sup> A síntese química é realizada *one pot* e tem o controle de tamanho de partícula desempenhado por um líquido iônico *task specific* o Metanosulfonato de 1-Metil-3-[2-(2-metoxi(etoxi)etil)]imidazólio e como precursor de nitrogênio para dopagem utilizado o líquido iônico Imidazolato de Amônio. Os materiais obtidos são caracterizados e aplicados para produção de  $\text{H}_2$  combustível através de processos que envolvem a quebra da molécula da água.

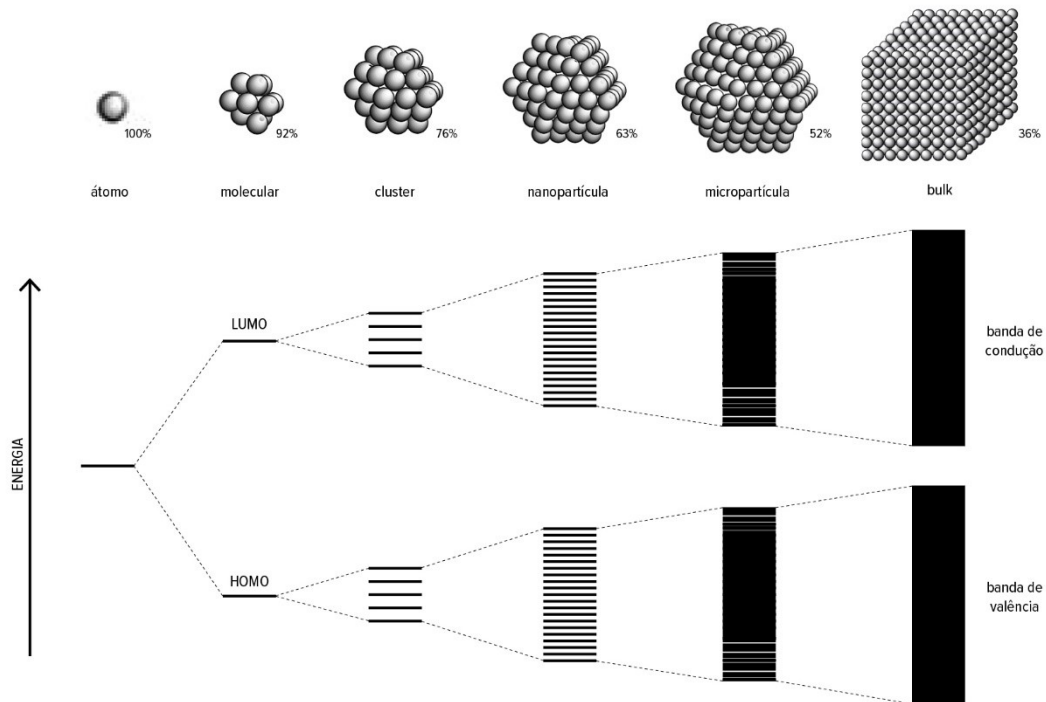
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A matéria em escala nanométrica

Os materiais em nano escala têm atraído atenção desde o final do século passado, devido as suas propriedades físico-químicas surpreendentes.<sup>31</sup> Esses materiais fascinantes vêm sendo objeto de diversas pesquisas e amplamente utilizados em muitos campos como para geração e armazenamento de energia,<sup>32</sup> solução de problemas ambientais,<sup>33</sup> catálise,<sup>34</sup> imagiologia e diagnóstico biológicos<sup>35,36</sup> e nano eletrônica.<sup>37</sup>

Apesar do desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia serem avanços da ciência moderna, nanopartículas (NPs) foram encontradas em objetos medievais como a taça de Lycurgus, feita de vidro rubi, onde foram encontradas NPs de ouro com tamanhos entre 5 - 60 nm.<sup>38</sup> A primeira descrição científica de NPs é do século XIX, "*Experimental relations of gold (and other metals) to light*", de Michael Faraday,<sup>39</sup> onde o autor descreve o desaparecimento de ouro metálico em uma solução, e, a aquisição de propriedades ópticas pela mesma, atribuindo esse efeito às partículas muito pequenas. Desde essa época, já se observava que o tamanho das partículas, nesta magnitude, alterava significativamente suas propriedades.

As propriedades físico-químicas das NPs, ainda não são completamente conhecidas, porém, algumas delas podem apresentar propriedades intermediárias entre as formas molecular/atômica e a forma *bulk* de seus equivalentes, esta relação de dependência entre tamanho de partículas e propriedades óptico-eletrônicas, são exemplificadas na Figura 1.<sup>40</sup> Além disso, NPs podem apresentar propriedades adquiridas pelos efeitos de confinamento quântico e/ou de superfície como ressonância plasmônica em superfície, por exemplo.<sup>33</sup> Diferentemente dos materiais na forma *bulk*, em NPs o papel da superfície e da razão superfície-volume se torna determinante para compreensão das suas propriedades físico-químicas, reatividade e estabilidade.

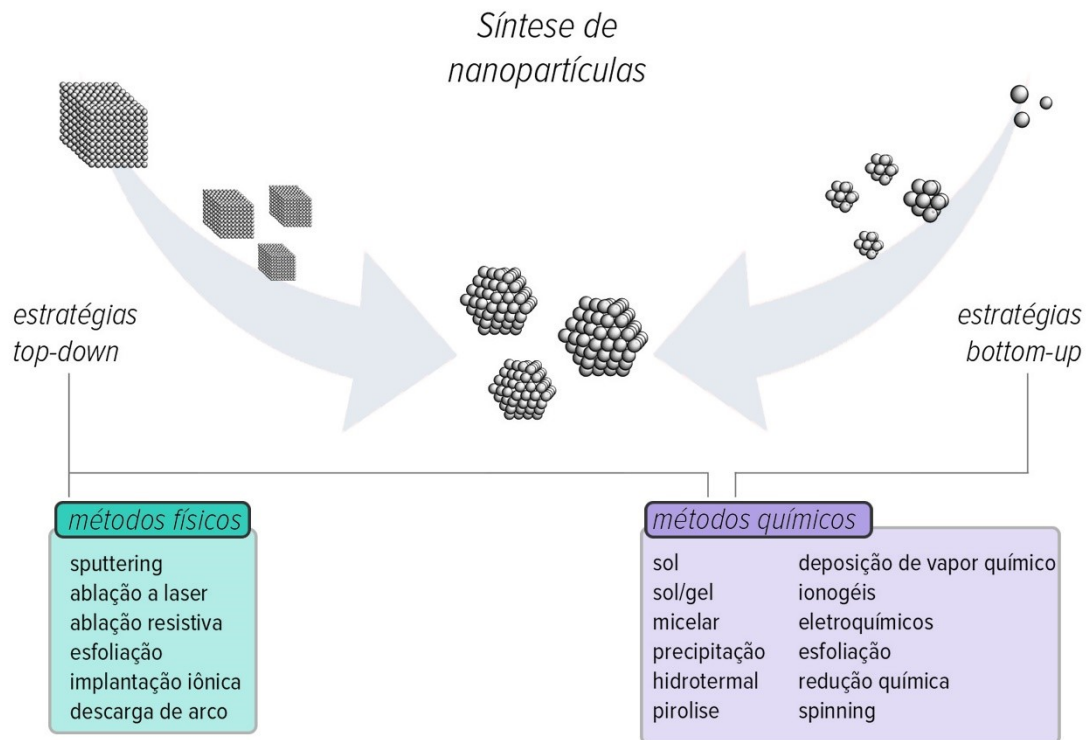


**Figura 1.** Representação ideal de partículas em "número mágico" de camadas completas, no qual cada átomo tem o número máximo de vizinhos, seguida da porcentagem de átomos de superfície. Respectiveis modelos de orbitais moleculares para o crescimento de partículas e a variação de níveis de energia (densidade de estados) entre os sistemas.<sup>41,42</sup>

As NPs existem longe do estado de equilíbrio e exibem alta energia de superfície, são cineticamente controladas impedindo a estabilidade termodinâmica. Assim, requerem estabilização eletrônica e/ou estérea (como revestimento, passivação ou uso de suportes) para impedir a formação do *bulk*, a agregação que leva o mínimo termodinâmico, essa tendência é conhecida como amadurecimento de Ostwald.<sup>43</sup>

A síntese de materiais em nano escala pode ser feita através das técnicas que são classificadas como sendo top-down ou bottom-up (Figura 2). Exemplos de técnicas top-down são *magnetron sputtering*, ablação a laser, ablação resistiva, esfoliação, nas quais a formação das NPs ocorre pela minimização de um precursor na forma de *bulk*, que é reduzido de tamanho, resultando em nanopartículas. Nas técnicas *bottom-up* um precursor atômico/molecular é crescido até a escala nanométrica, por exemplo, processos sol, micelar e sol-gel, precipitação química, síntese hidrotermal, pirólise,

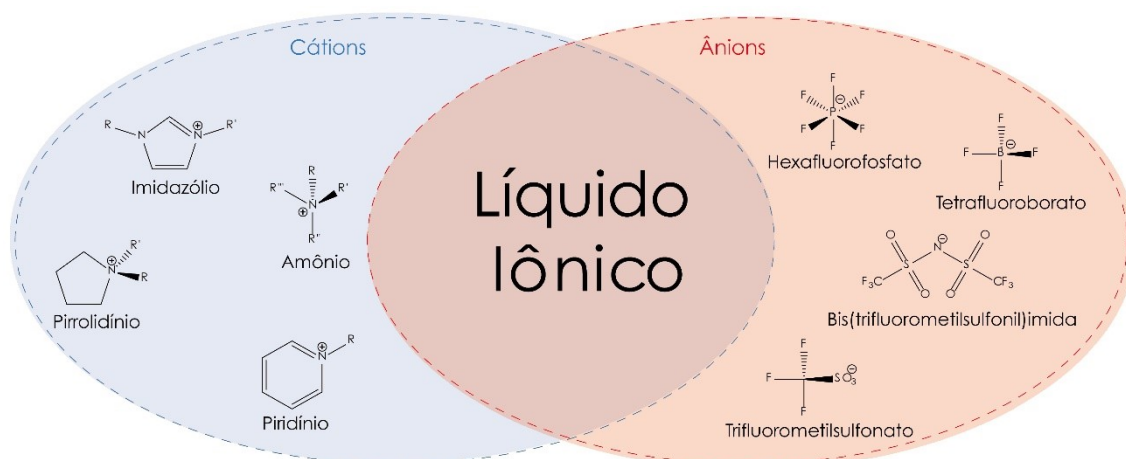
deposição de vapor químico (CVD) e ionogéis, os quais serão abordadas adiante, pela importância no trabalho.<sup>44</sup>



**Figura 2.** Esquema das estratégias e metodologias sintéticas empregadas na síntese de NPs.

### 2.1.1. Síntese de nanopartículas em líquidos iônicos – Ionogéis

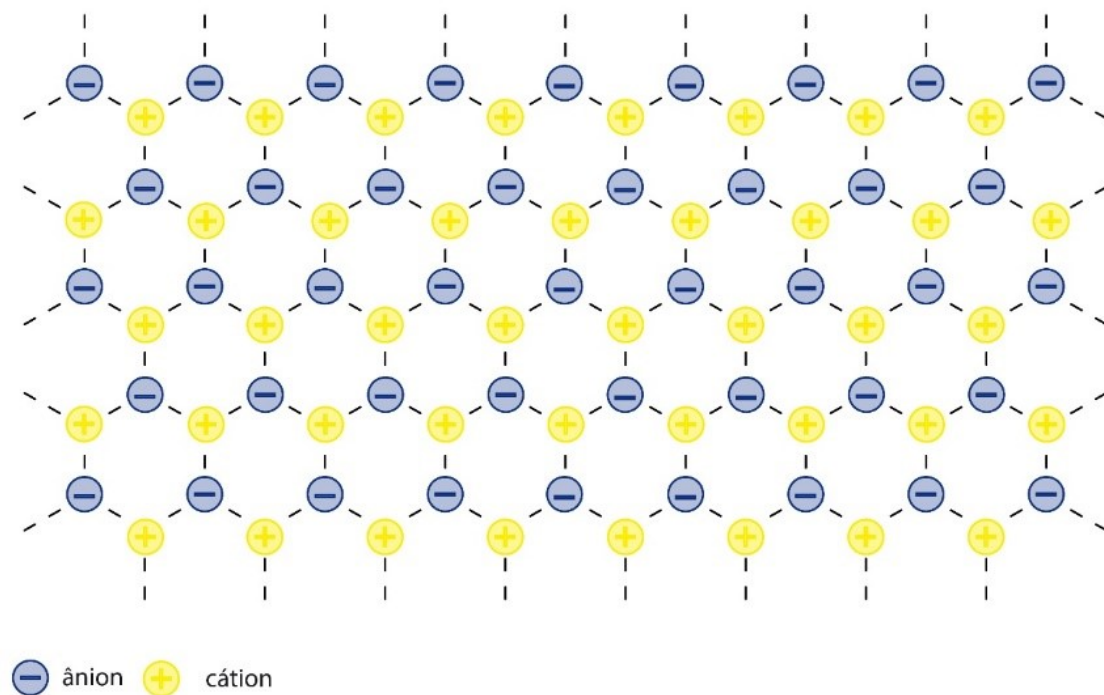
Líquidos iônicos são uma classe de eletrólitos líquidos em temperaturas inferiores à 100°C. Por serem constituídos exclusivamente por íons, estabelecem uma estrutura cristalina iônica covalente e são formados, em sua maioria, por cátion orgânico e ânion inorgânico poliatômico.<sup>45-47</sup> Os cátions e ânions mais comuns encontrados na literatura são os derivados dos cátions imidazólio, pirrolidínio, piridínio e amônio. Dentre os ânions, os mais recorrentes são tetrafluorborato ( $\text{BF}_4^-$ ), hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ), trifluorometilsulfonato ( $\text{F}_3\text{CSO}_3^-$ ) e bis(trifluorometilsulfonyl)imida ( $((\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N}^-)$ ).<sup>47</sup> Os quais estão representados na Figura 3.



**Figura 3.** Cátions e ânions mais comuns em LIs encontrados na literatura.

Os LIs apresentam algumas características ordinárias, pelo fato de serem formados integralmente por espécies iônicas que se inter-relacionam eletrostaticamente (Figura 4), tais como pressão de vapor quase nula, não-inflamabilidade, estabilidades térmica e química. Entretanto, as propriedades físico-químicas dos LIs se singularizam através das diferentes combinações entre os cátions e os ânions, o que os tornam versáteis para múltiplas aplicações.<sup>45,47-49</sup> Além disso, inúmeros cátions podem ser obtidos pela alteração dos substituintes, na Figura 3 representados por R, R', R'' e R''', que modulam a extensão dos domínios polares e apolares para as diversas aplicações de possível interesse.<sup>50</sup>

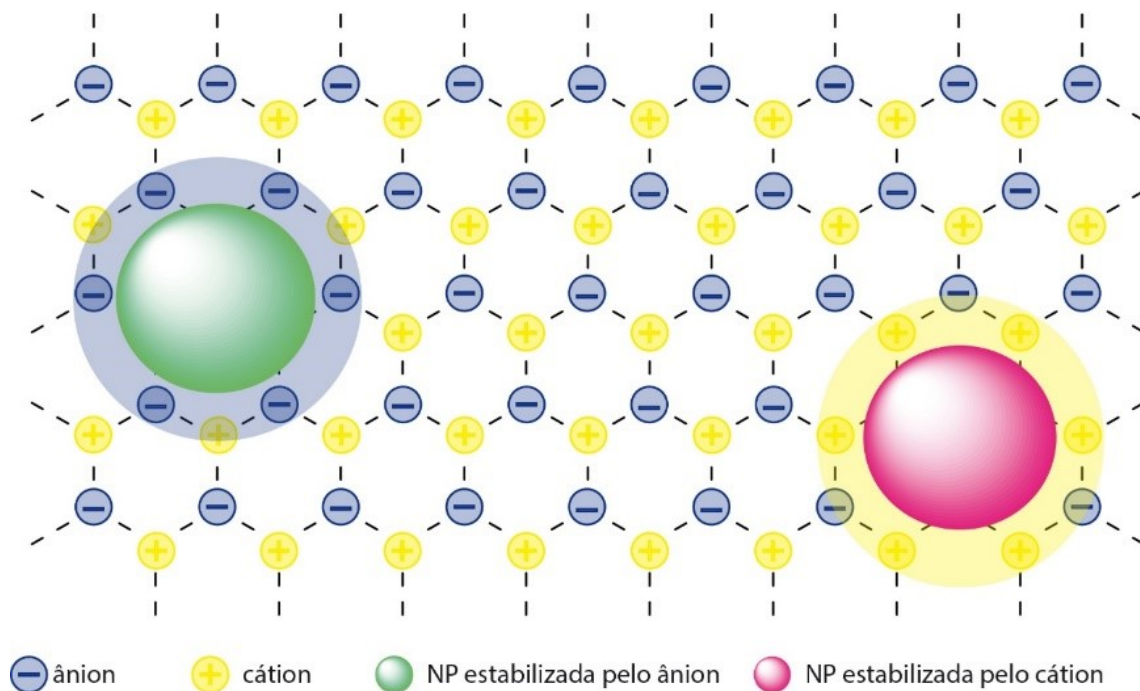
Desde o trabalho pioneiro de Dai e colaboradores,<sup>51</sup> no início deste século, empregando LIs na síntese de nanoesferas de sílica e a denominando como ionogel, os LIs vem sendo utilizados para síntese de diversos nano materiais, como uma alternativa de meio reacional ecológico.<sup>52</sup> Nosso grupo de pesquisa apresentou, em 2002, a síntese de NPs metálicas de Iridio em meio de LIs.<sup>27</sup> Kimizuka reportou a síntese de microesferas ocas de TiO<sub>2</sub> em mistura de LI e tolueno, no mesmo ano.<sup>53</sup> Em 2003, Antonietti sintetizou agregados esféricos de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> auto organizadas.<sup>54</sup> Em 2004, Morris apresentou o conceito de síntese ionotérmica<sup>55</sup> e Taubert o de síntese multifuncional.<sup>56</sup>



**Figura 4.** Representação esquemática da estrutura bidimensional auto-organizada em rede de íons nos LIs.

A literatura vem demonstrando várias vantagens ao se sintetizar materiais utilizando LIs, por tornar os processos mais limpos e ecológicos, além de oferecer formas e tamanhos inacessíveis em outros meios e processos reacionais. Destacam-se por (i) apresentar baixas tensões de interface, que resultam em uma alta taxa de nucleação na formação de nano materiais; (ii) podem formar sistemas de ligação de hidrogênio estendidos no estado líquido, pois, são altamente estruturados (conforme representado na Figura 4), e, portanto, podem moldar e estabilizar a estrutura de produtos (Figura 5); e (iii) meio reacional sintonizável, como alguns líquidos iônicos são imiscíveis com vários solventes orgânicos, podem fornecer uma alternativa polar e não aquosa para sistemas bifásicos. Dessa forma, a aplicação de LIs oferece ampla variedade de possibilidades para a fabricação de nano materiais.

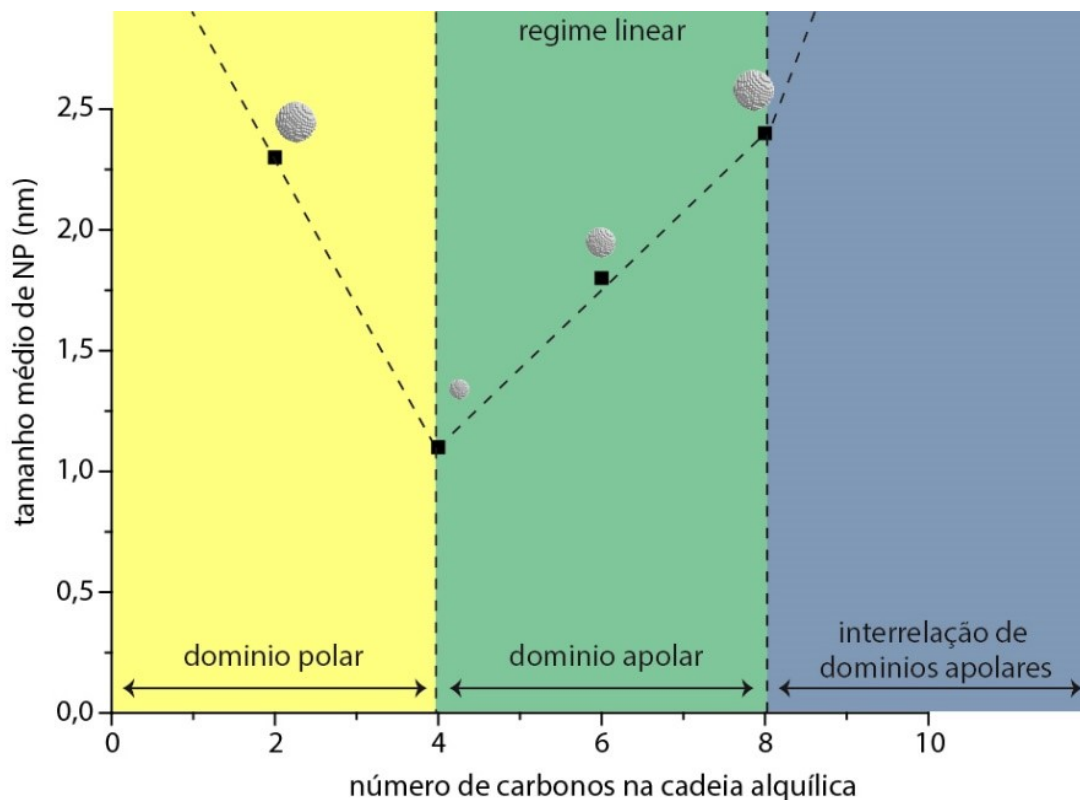




**Figura 5.** Representação esquemática da estabilização de nanopartículas pela rede de LIs através da formação de camada eletrostática e/ou estérica em torno das NPs.

A natureza do LI, seja pelo cátion e/ou pelo ânion, afeta(m) fortemente as suas propriedades físico-químicas, e, portanto, a nucleação, crescimento, estabilização, dissolução, aglomeração e auto organização de nano materiais, isso, devido às várias interações entre o LI e as diferentes espécies em solução.<sup>57</sup> Investigações entre as propriedades dos LIs e o tamanho e forma dos nano materiais são recorrentes na literatura.<sup>56,58-64</sup> Dentre estes, é interessante destacar o trabalho de Santini e colaboradores<sup>59</sup> que demonstra a relação entre o aumento do número de carbonos nas cadeias aquilicas ligadas cátion metilimidazólio em Líquidos Iônicos Imidazólios – LIs de ânion bis(fluorometilsulfonil)imida com o tamanho médio de nanopartículas de Rutênio, apresentado na Figura 6. É interessante notar que em cadeias pequenas (menores que 4 carbonos na cadeia  $C_nH_{2n+1}$ ) há predominância de efeitos dos domínios polares, regida pela estabilização eletrostática pelo cátion e/ou ânion

às NPs, seguem a teoria de estabilização eletrostática DLVO<sup>1,64</sup>. Em cadeias moderadas (de 4 a 8 carbonos) é encontrado o regime linear, no qual o tamanho das NPs é diretamente proporcional a extensão da cadeia alquílica, é regido pelos domínios apolares. Em LILs de cadeias longas (maiores que 8 carbonos) há predominância de interrelações apolares, que regem o tamanho das NPs principalmente por efeitos estéricos. Outra estratégia de estabilização pelo cátion pode ser realizada pela de adição de grupos funcionais à cadeia carbônica de LILs, o que os tornam *task specific*.<sup>64</sup>



**Figura 6.** Influência do número de carbonos na cadeia alquílica do anel imidazol no tamanho das nanopartículas, (adaptada da referência<sup>59</sup>).

Quanto ao efeito do ânion, diversos estudos sistemáticos demonstram dependência do ânion no tamanho e na forma de NPs. Janiak e colaboradores reportaram a síntese de NP de Prata em LILs (ânions:  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) de 1-butil-3-metilimidazólio, nos quais foi observado relação direta entre o volume do ânion e o tamanhos de nanopartículas obtidas.<sup>65</sup> Efeito similar foi encontrado nos reportes de Taubert em NPs de Ouro<sup>66</sup> e de Dupont em NP de Cobalto.<sup>67</sup> Assim,

<sup>1</sup> A teoria DLVO (Boris Derjaguin e Lev Landau, Evert Verwey e Theodoor Overbeek) descreve a estabilização de partículas carregadas pela formação de dupla camada elétrica balanceando forças atrativas e repulsivas em distância de separação.

genericamente, os estudos apontam para uma relação direta entre o volume do ânion e o tamanho das NPs.<sup>65–68</sup>

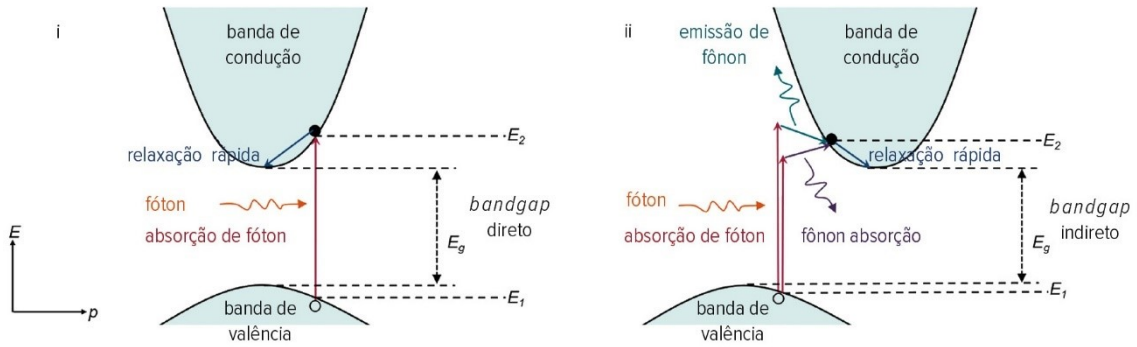
Em suma, a natureza dos cátions e/ou ânions afeta fortemente as propriedades físico-químicas dos LIs e, assim, sua habilidade em formar, modelar e estabilizar NPs.<sup>68,69</sup> Entretanto, a relação entre a estrutura molecular dos LIs e o tamanho e forma das NPs, não são completamente claras na literatura. Assim, investigações sistemáticas ainda são necessárias para o desenvolvimento do campo.

### 2.1.2. NPs de óxidos de metais de transição

NPs de óxidos de metais de transição vem sendo amplamente estudadas nas últimas décadas, principalmente devido às suas propriedades óptico-eletrônicas e catalíticas. Adicionalmente, em sua maioria apresentam elevada estabilidade térmica, química, fotoquímica, eletroquímica apresentam baixos custo e toxicidade.<sup>3,28,42,70–72</sup> Neste trabalho, as NPs de óxidos de metais de transição são aplicadas para reações óptico-eletrocatalíticas, dessa forma, a revisão se concentra no estado da arte dessas propriedades.

#### 2.1.2.1. Absorção de fótons

A irradiação luminosa sob partículas semicondutoras resulta em excitação óptica, nos casos em que a luz incidente possui uma energia igual ou superior ao intervalo de bandas de energia do material. Os elétrons na Banda de Valência (BV) são foto excitados para a Banda de Condução (BC), na escala de tempo de femtossegundos,<sup>73</sup> levando a formação de portadores de carga (elétron ( $e^-$ ) e buraco ( $h^+$ )). Dentre as diversas possíveis transições eletrônicas entre os múltiplos níveis de energia da BV aos múltiplos níveis de energia da BC pela absorção de um fóton com energia apropriada, as que ocorrem com maior probabilidade, conforme o princípio de Franck – Condon, são as transições eletrônicas com melhor sobreposição das funções de onda entre os níveis de energia de um nível de energia ao outro.<sup>74</sup> O rápido relaxamento de elétrons e buracos no Mínimo da BC (MBC) e no Máximo da BV (MBV), respectivamente, que prosseguem a excitação, em escala de tempo semelhante.<sup>70,73</sup>



**Figura 7.** Absorção de fóton por NPs semicondutoras (i) bandgap direto para fóton com  $h\nu > E_g$  e (ii) bandgap indireto para fóton com  $h\nu < E_g$  e  $h\nu > E_g$  (adaptado da referência<sup>70</sup>).

Dois tipos de *bandgap* ocorrem nos semicondutores, o direto e o indireto. No caso de um *bandgap* direto, o momento (vetor de onda) de um elétron no MBV é igual ao de um elétron no MBC, como mostra a Figura 7 (i). Assim, a irradiação por um fóton de energia superior ao *bandgap* (ou seja,  $h\nu \geq E_g$ , onde  $E_g$  é a energia de *bandgap*), promove facilmente um elétron da BV para a BC, com mínima variação de seu momento. Por outro lado, em um semicondutor de *bandgap* indireto, os estados MBC e MBV não têm momento igual. Assim, para conservar o momento, o elétron sofre mudança significativa de momento para ser excitado e produzir um par  $e^-/h^+$  nesse material. Isso ocorre porque o elétron além de interagir com o fóton inicial para obter energia, interage também com o fônon, conhecido como vibração quantizada da rede, que aumenta ou diminui seu momento. Como o elétron, o fóton e o fônon estão todos envolvidos nesse processo de absorção indireta, ele ocorre com uma probabilidade menor e com uma taxa mais lenta que a absorção direta.<sup>42,70</sup>

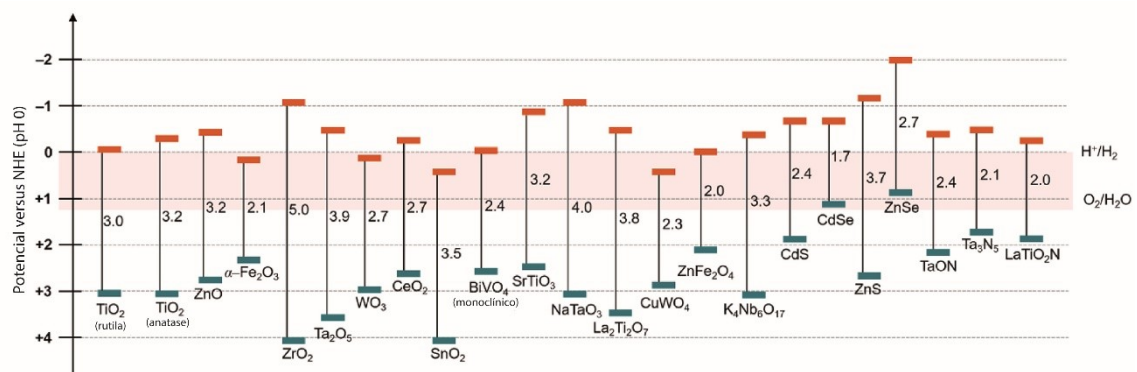
A absorção de luz por uma partícula semicondutora pode ser quantificada com base no coeficiente de absorção do material,  $\alpha(\lambda)$ . Este coeficiente é o somatório de todas as possíveis transições da BV para a BC, para um fóton de energia,  $h\nu = E_2 - E_1$ , como dado na equação:

$$\alpha(h\nu) \propto \sum P_{12} g_V(E_1) g_C(E_2)$$

onde,  $P_{12}$  é a probabilidade da transição de um elétron do estado inicial  $E_1$  para o estado final  $E_2$ , enquanto  $g_V(E_1)g_C(E_2)$  são as densidades de elétrons no inicial e no final estados, respectivamente. O valor de  $\alpha(\lambda)$  varia com as propriedades de absorção intrínsecas do semicondutor, como o bandgap, as posições das

bandas e o tipo de transição. Como o fônon está envolvido na absorção indireta, o coeficiente de absorção para transições indiretas é relativamente menor quando comparado ao das transições diretas. Dessa forma, a luz penetra mais profundamente nos semicondutores indiretos do que os semicondutores diretos. A profundidade de absorção é determinada pelo inverso da absorção  $\alpha(\lambda)^{-1}$ , e, refere-se à distância abaixo da qual a intensidade da luz é reduzida a  $1/e$  da radiação incidente.<sup>28,42,70,73,75,76</sup>

Os óxidos de metais de transição consistem em cátions metálicos com configurações eletrônicas  $d^0$  ( $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $W^{6+}$  e  $Ce^{4+}$ ) ou  $d^{10}$  ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ). Assim, a banda de condução dos óxidos de metal  $d^0$  e  $d^{10}$ , geralmente, é constituída pelos orbitais  $d$  e  $sp$  dos cátions metálicos, respectivamente. Enquanto as bandas de valência são compostas por orbitais  $2p$  do Oxigênio. Os metais do grupo I e II e alguns íons de lantanídeos normalmente não contribuem diretamente para a formação de borda das bandas e simplesmente constroem a estrutura cristalina (por exemplo, como cátions no sítio A em compostos de perovskita -  $ABO_3$ ).<sup>28,42,70,73,75</sup>



**Figura 8.** Energia de *bandgap* de semicondutores selecionados, (adaptado da referencia<sup>70</sup>).

Devido à BV altamente positiva formada pelos orbitais de O  $2p$ , é difícil encontrar semicondutores de óxidos metálicos que apresentem BC suficientemente pequena para absorção de luz visível ( $\lambda > 400$  nm). Na figura 8, são apresentados os valores de energia de bandgap e a posição das bandas de semicondutores selecionados. O desenvolvimento de semicondutores capazes absorver radiação em intervalo estreito de bandas e ampla faixa de absorção de luz é, portanto, um aspecto importante para se obter conversões eficientes de energia solar. No entanto, até o momento, poucos sistemas conseguem atingir

elevada eficiência sob irradiação visível. As estratégias mais empregadas para melhorar a eficiência fotônica na literatura são o controle de BV<sup>77,78</sup>, dopagem,<sup>6,7,79,80</sup> pontos quânticos (QDs),<sup>81</sup> ressonância plasmônica,<sup>82</sup> sensibilização por corantes<sup>82</sup> e construção de esquema Z,<sup>83</sup> será revisado apenas a estratégia de dopagem pela importância no contexto do trabalho.

#### 2.1.2.1.1. Estratégia de dopagem em semicondutores

A estratégia de dopagem consiste em introduzir defeitos na matriz de um semicondutor que podem ser vacâncias de algum dos elementos ou a inserção de outro elemento em pequenas quantidades. É uma estratégia eficaz para modular as propriedades físico-químicas e foto físicas do material como a absorção óptica, características p/n, densidade de carga, mobilidade de carga, separação de carga, tamanho de partícula, cristalinidade, hidrofobicidade, estrutura de superfície, e densidade de defeitos.<sup>3,42,70</sup>

Asahi e colaboradores<sup>80</sup> demonstraram a densidade de estados de TiO<sub>2</sub> anatase dopada com C, N, F, P e S, e observaram que dentre os dopantes estudados o N é o mais eficaz, pois seus orbitais *p* diminuem o intervalo de banda se misturando com os orbitais O *2p*. Além disso, foi observado que a dopagem com S, resulta em baixa incorporação na rede de TiO<sub>2</sub>, devido ao seu grande raio iônico, de modo que a inserção de S na rede requer energia muito maior do que a inserção de N. Quanto a C e P às dopagens apresentaram sobreposição aos estados da BV, pois estes apresentam orbitais muito profundos aos estados da banda de TiO<sub>2</sub>. Em outro exemplo, Nishijima e colaboradores<sup>84</sup> apresentam TiO<sub>2</sub> N e S-dopados, obtidos pelo aquecimento de uma mistura de ureia e tiourea em TiO<sub>2</sub>, que exibiram uma borda de absorção estendida até 600 nm. As energias de *bandgap* para TiO<sub>2</sub> anatase dopada com S ou N e TiO<sub>2</sub> rutila dopado com S ou N foram estimadas em 2,28, 2,58, 2,34 e 2,94 eV, respectivamente.

Chun e colaboradores<sup>85</sup> estudaram a dopagem de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com nitrogênio em substituição a átomos de oxigênio. A comparação de TaON com o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostrou que quando os ânions O<sup>2-</sup> no Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são substituídos pelos ânions N<sup>3-</sup> os potenciais da BV são deslocados para valores mais negativos, em TaON e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Foram apresentados cálculos de DFT das estruturas de banda eletrônica associadas, os quais sugerem que as BV de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaON e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> consistem principalmente em orbitais O *2p*, (O *2p* + N *2p*) e N *2p*, respectivamente. Por

consequente, os espectros de absorção de luz de TaON e Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> são expandidos até 500 e 600 nm, respectivamente.

Choi e colaboradores<sup>81</sup> demonstraram que embora os dopantes possam produzir catalisadores ativos na faixa de luz visível, deve-se notar que eles também podem servir como centros de recombinação para transportadores foto excitados. Dessa forma, o controle sobre o processo e o nível de dopagem devem ser considerados.

#### 2.1.2.2. Separação e transporte de cargas

A eficiência de conversão dos fótons absorvidos em energia elétrica ou química é ditada pela separação e transporte de  $e^-/h^+$  foto excitados (éxcitons), os quais sofrem competição cinética entre a conversão de energia e a recombinação entre si. Para promover a conversão, os portadores de carga foto excitados  $e^-/h^+$  devem ser separados (quebra do éxciton) e transportados para alcançar os sítios ativos de superfície do semiconductor. Normalmente, os éxcitons são tratados de dois modos: o modo Mott-Wannier, para meios de alta constante dielétrica onde se formam éxcitons de grande raio e pequena energia de ligação (na ordem de 0,01 eV), por exemplo, em semicondutores, e, o modo Frenkel, para meios de pequena constante dielétrica se geram éxcitons de pequeno raio e elevada energia de ligação (na ordem de 0,4 a 1 eV), como exemplo de moléculas e polímeros orgânicos. A separação eficiente de  $e^-/h^+$  excitados é realizada quando a energia de ligação do éxciton é rompida e as cargas podem migrar de forma independente. Tendo em vista que, a energia de ligação do éxciton é determinada, principalmente, pelas massas efetivas e constantes dielétricas do meio, e, que essas são dependentes das estruturas eletrônicas dos semicondutores. Os óxidos tendem a ter baixas energias de ligação de éxciton devido às suas altas constantes dielétricas. Assim, a dinâmica dos óxidos é dominada por 'cargas livres'.<sup>70,75,76</sup>

Uma vez separados, os  $e^-, h^+$  fotoinduzidos devem migrar pelo volume do semiconductor para os sítios ativos na superfície. O tempo médio necessário para a aniquilação dos transportadores de carga, é denominado vida útil do transportador,  $\tau$ , um indicador de eficiência. No entanto, a vida útil dos transportadores em semicondutores é tipicamente curta, na escala de picossegundos a nanossegundos, similar à escala de tempo da recombinação.

A capacidade de difusão dos transportadores carga pelo semiconductor é dada pelo coeficiente de difusão ( $D$ ), que, está relacionado à sua mobilidade,  $\mu$ , através da relação de Einstein:<sup>70,75,76</sup>

$$D = \frac{k_B T}{q} \mu$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $q$  é a carga da partícula. A distância média que um transportador difunde antes de recombinar é o comprimento de difusão,  $L$ , e é dada por:

$$L = (D\tau)^{1/2}$$

A estrutura eletrônica do semiconductor determina não só o coeficiente de absorção, mas também a concentração dos portadores de carga, e esses fatores afetam a vida útil do transportador e a extensão de difusão.<sup>73</sup>

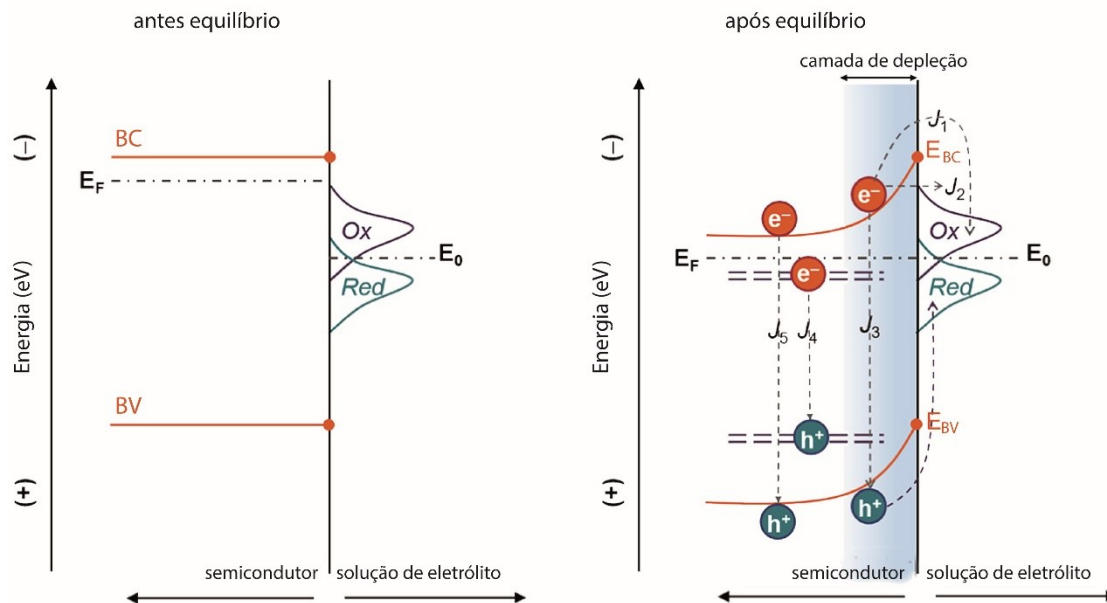
A distribuição no momento de equilíbrio de transportadores é dada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)+1}}$$

onde:  $E = E_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ ,  $f(E)$  é a probabilidade de um estado portador com energia  $E$  estar ocupado em equilíbrio,  $m^*$  é a massa efetiva,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $E_i$  é a energia da borda da banda e  $E_F$  é a energia de Fermi.<sup>70,73</sup>

Em um sistema sem a aplicação de um campo elétrico externo, a ocupação dos estados com momento  $+\hbar k$  é igual a de estados  $-\hbar k$ . Dessa forma, o cancelamento dos momentos não leva a fluxo de corrente, os portadores de carga tendem a se difundir de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração em movimento térmico aleatório. Essa difusão é ineficiente no ponto de vista fotocatalítico, e, portanto, é vital criar gradientes de potencial para acelerar o movimento dos transportadores de carga.<sup>70,75,76</sup>

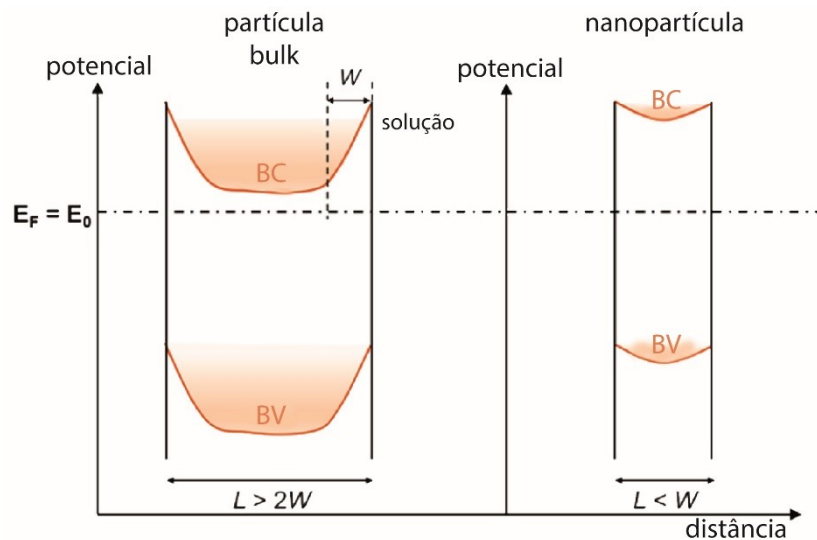




- Ox: distribuição de energia para molécula oxidada (redox)
- Red: distribuição de energia para molécula reduzida (redox)
- $J_1$ : corrente de transferência eletrônica associada a portadores que atravessam a barreira de interface
- $J_2$ : corrente de tunelamento
- $J_3$ : recombinação na região de depleção
- $J_4$ : recombinação via trap (ns- $\mu$ s)
- $J_5$ : recombinação bulk (ps-ns)

**Figura 9.** Representação esquemática da interface semicondutor-solução antes e depois do equilíbrio e os prováveis fenômenos fotoelétricos, (adaptado da referência<sup>70</sup>).

Quando um semicondutor é colocado em contato com um eletrólito, como ilustrado na Figura 9, ou um campo elétrico externo, as cargas próximas à interface do semicondutor fluem para o eletrólito até que a  $E_F$  do semicondutor seja igual ao potencial redox ( $E_0$ ) do eletrólito, preservando as posições da borda da banda. A mobilidade dos portadores de carga gera um campo elétrico próximo à interface, conhecida como região de depleção (ou camada de carga superficial), os buracos foto gerados em um semicondutor migrarão em direção ao eletrólito como resultado da flexão da banda. Esse efeito aumenta a vida útil dos transportadores na região de depleção. Além disso, os elétrons podem ser termicamente ativados (hot elétrons) atravessando a interface e capturando espéciesceptoras do eletrólito,  $J_2$  e  $J_1$ , respectivamente, na Figura 9. Em NPs de semicondutores, o grau de flexão da banda é geralmente menos pronunciado, como mostra a Figura 10. Na qual o raio das partículas é comparável ou ligeiramente menor que a largura da região de depleção, assim, o campo elétrico penetra toda a partícula e minimiza a flexão da banda.<sup>3,70,71</sup>



**Figura 10.** Grau de inflexão de bandas em semicondutores *bulk* e nanoparticulados, (adaptado da referência<sup>70</sup>).

O grande desafio dos fenômenos de estado excitado é a recombinação, os elétrons tendem a cair da BC para a BV, eliminando os buracos, e reduzindo as concentrações dos transportadores de cargas, levando-os de volta aos seus estados fundamentais. Nos fotocatalisadores de semicondutores, os processos de recombinação podem ocorrer via recombinação radiativa (banda a banda,  $J_5$ , na Figura 9). Ou, mais comumente, recombinação através de *traps* no intervalo proibido (estados de defeito ou impureza,  $J_4$ , na Figura 9). O *trapping* é o fenômeno em que elétrons ficam presos nos níveis de energia distribuídos pelo intervalo proibido em uma escala de tempo de picossegundos a nanossegundos em uma variedade de materiais. Rothenberger e colaboradores<sup>86</sup> demonstraram *trapping* de elétrons, em NP de  $\text{TiO}_2$  de 12 nm, na escala de 30 ps. Ravensbergen e colaboradores<sup>87</sup> encontraram escala de tempo de *trapping* de  $e^-$  de 2,5 ns, em filme fino de  $\text{BiVO}_4$ . Godin e colaboradores<sup>88,89</sup> apresentaram tempos  $< 1$  ns, para  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e  $\text{GaN:ZnO}$ , similares ao  $\text{TiO}_2$  escala de ps-ns. Nurlaela e colaboradores<sup>90</sup> apresentaram tempos ultrarrápidos de *trapping* de  $h^+$  na ordem de 10 ps para  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ .

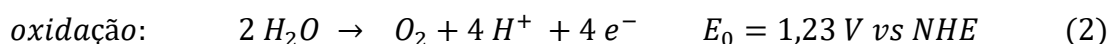
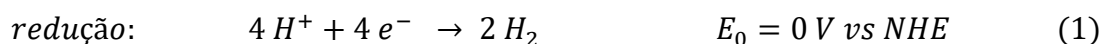
Assim, o aprisionamento de um transportador em um nível de energia superficial próximo à borda da banda pode resultar em separação espacial de elétrons e buracos e prolongar a vida útil da carga para escala de tempo de microssegundos. No entanto, o aprisionamento de carga também diminui a energia e a mobilidade do transportador.<sup>87-91</sup>

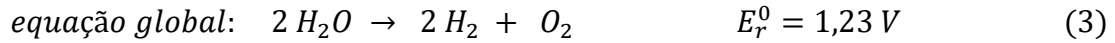
A recombinação banda-banda ( $J_5$ ) é dominante em semicondutores de *bandgap* direto. Por outro lado, em semicondutores de *bandgap* indiretos, a recombinação ocorre predominantemente através de trap ( $J_4$ ), também conhecido como recombinação Shockley-Read-Hall,<sup>92,93</sup> facilitada por uma troca de energia com fônon. A recombinação pode ocorrer via estados da superfície,  $J_3$ , na Figura 9, e esse fenômeno desempenha um papel importante em suspensões de NPs com áreas de superfície elevadas. Quando elétrons fotogerados são removidos por reação de redução mais rapidamente, os buracos são aprisionados, pois reagem mais lentamente. Os buracos aprisionados em estados de superfície, diminuem o potencial na dupla camada de Helmholtz, deflexionando a borda da banda, favorecendo a recombinação.<sup>70</sup>

Diversas estratégias para facilitar a separação e o transporte de cargas são apresentados na literatura, (i) a diminuição das distâncias a superfície, quando se reduz o tamanho da partícula menores distâncias as cargas foto geradas precisam percorrer, aumentando a sua eficiência. (ii) a modulação de defeitos de *trapping* e sítios ativos melhorando a separação de cargas e a performance fotocatalítica. (iii) criação de junções, conjugação de materiais para facilitar o transporte de cargas.<sup>24</sup> (iv) controle de faces ativas podendo melhorar a separação de cargas, e controle de face ativa para catálise.<sup>94</sup>

### 2.1.2.3. *Water Splitting* - Reações químicas em superfície

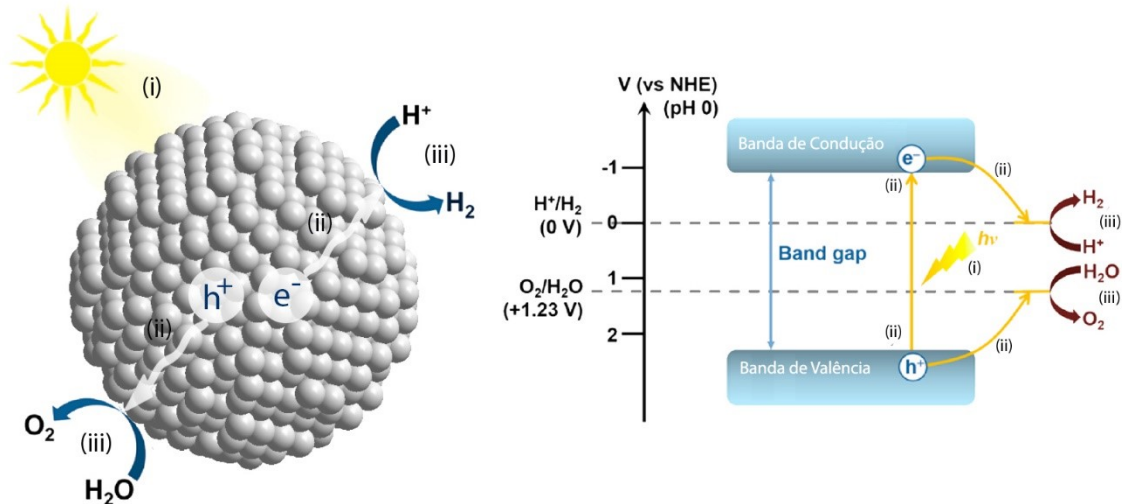
As NP de óxidos de metais de transição são capazes de fotocatalisar diversas reações, entretanto, nesta sessão será discutida a reação de fotólise total água (*water splitting*), dado os objetivos deste trabalho. A fotólise da água pode ser descrita como uma reação de quatro fótons e quatro elétrons para produzir duas moléculas de hidrogênio e uma de oxigênio.<sup>95</sup> As semireações redox e equação global são descritas no Esquema 1.





**Esquema 1.** Semireações de *water splitting* e potenciais eletroquímicos em pH 0 vs NHE (1) semireação de redução, (2) semireação de oxidação e (3) equação global redox.

Através das semireações, do Esquema 1, é possível observar que o potencial de reação é de 1,23 V, e a energia de ativação desta reação é de 238 kJ.mol<sup>-1</sup>, assim, a energia mínima absorvida pelos elétrons deve ser  $\geq 1,23 \text{ V}$ .<sup>95,96</sup>



**Figura 11.** Esquema do processo *Water Splitting* por NPs semicondutoras de óxidos de metais de transição, (i) absorção de fótons criando o par  $e^- / h^+$ , (ii) separação e transporte de cargas aos sítios ativos, (iii) reações redox nos sítios ativos, (adaptado da referência<sup>70</sup>).

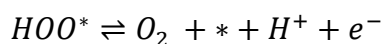
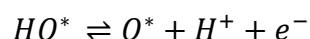
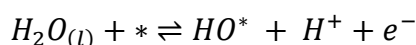
No caso de semicondutores é necessário que a  $E_g$  seja superior à energia de limite reacional. Para que fotocatalisadores semicondutores possam produzir hidrogênio e oxigênio, três processos sequenciais devem ocorrer: (i) a absorção de fótons com valores de energia maiores que o intervalo de banda de semicondutores para excitar elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), criando pares de elétron ( $e^-$ )/ buraco ( $h^+$ ), (ii) a separação e transporte de cargas foto excitadas até sítios ativos nas superfícies das partículas para acumulo; e (iii) o início de reações redox envolvendo essas cargas para gerar hidrogênio e oxigênio. Conforme esquematizado na Figura 11.

Os processos i e ii, foram discutidos nas sessões anteriores, nesta destacaremos as reações redox nas superfícies de fotocatalisadores, serão desprezadas as reações térmicas que eventualmente possam ocorrer.

Na fotocatalise heterogênea existem quatro tipos de reações de transferência de elétrons na superfície do fotocatalisador e as moléculas sorvidas na superfície. (i) reação de transferência de elétrons das moléculas adsorvidas para BC do fotocatalisador (injeção de elétrons excitados para BC), (ii) transferência de elétrons excitados da BC do fotocatalisador para moléculasceptoras (fotorredução de moléculas), (iii) transferência de elétrons de moléculas adsorvidas para buracos excitados na BV do fotocatalisador (captura de buracos), e (iv) transferência de buracos excitados para moléculasceptoras. Dentre essas, serão discutidos os aspectos temporais e mecanísticos dos eventos envolvidos nas reações de tipo (ii) fotorredução da água à H<sub>2</sub> por transferência de elétrons da BC de semicondutores; (iii) transferência de elétrons de álcool (metanol) para buracos da BV de fotocatalisadores e (iv) foto-oxidação da água à O<sub>2</sub> por transferência de buracos excitados.<sup>97</sup>

#### 2.1.2.3.1. Foto-oxidação da água

A foto-oxidação da água pode ser descrita como a transferência de buracos fotogerados da BV à água levando a formação de O<sub>2</sub>. Esse processo é descrito em quatro etapas e cineticamente lento (escala de segundos) quando comparados a produção de H<sub>2</sub> (escala de microssegundos). Com base nos intermediários finais, determinados por eletroquímica, foi proposto um mecanismo de quatro etapas, Esquema 2, até a produção de oxigênio molecular.<sup>70,97</sup>



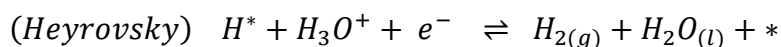
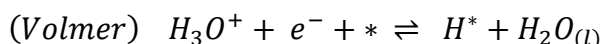
**Esquema 2.** Mecanismo de quatro etapas e quatro elétrons para oxidação da água e produção de oxigênio molecular, o símbolo \* representa sítios ativos de superfície e as espécies marcadas com \* correspondem a espécies quimissorvidas nos sítios ativos.

De acordo com estudos de DFT, a energia de ligação entre HOO\* e HO\* com o sítio ativo apresentaram a mesma escala de grandeza, enquanto O\* apresenta uma ordem de grandeza ao maior, mostrando que a espécie forma dupla ligação com o sítio ativo de superfície.<sup>98</sup> Além dessa ordem de grandeza,

há um excesso adicional nesta energia de ligação que foi atribuído a energia de adsorção, o alto valor energético desse processo, torna a etapa de formação da espécie  $\text{HOO}^*$  lenta, a qual determina a velocidade de reação. Outra característica importante de ser notada é que em cada etapa elementar de oxidação é liberado um próton à solução, equilibrando com o consumo na etapa de redução.<sup>70,97,98</sup>

#### 2.1.2.3.2. Fotorredução da água

A fotorredução da água pode ser descrita como a transferência de elétrons foto excitados da banda de condução para água levando a formação de  $\text{H}_2$ . Esse processo é mais rápido (escala de microssegundos) de a reação de oxidação da água (escala de segundos), dois mecanismos são descritos em condições ácidas, o mecanismo Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovsky apresentados no Esquema 3.<sup>70,97,98</sup>



**Esquema 3.** Mecanismos Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovsky ambos de duas etapas e dois elétrons para redução da água, em condições ácidas, para produção de hidrogênio molecular. O símbolo \* representa sítios ativos de superfície e as espécies marcadas com \* correspondem a espécies quimissorvidas aos sítios ativos.

A formação do estado  $\text{H}^*$  é a etapa que determina o potencial da reação no mecanismo de Volmer-Heyrovsky. Entretanto, a literatura não apresenta consenso quanto a etapa de determinante da velocidade do processo de redução da água. A visão atual é que diferentes faces dos catalisadores metálicos permitem reações por diferentes mecanismos.<sup>70</sup>

#### 2.1.2.3.3. Foto-oxidação de álcoois - metanol

A oxidação de álcoois é dada por transferência de elétrons do álcool para buracos fotogerados na BV do fotocatalisador. Quando agentes de sacrifício são adicionados a reação de *water splitting* é observado um drástico aumento na velocidade de produção de  $\text{H}_2$ . Esse efeito é atribuído a rápida redução de buracos aprisionados (na escala de nanosegundos), cerca de mil vezes mais

veloz que a água ou OH. Dessa forma, com a recombinação comprometida os elétrons foto excitados aprisionados ficam mais disponíveis na superfície do fotocatalisador para realizar a redução da água. Dentre diversos agentes de sacrifício, destacam-se os álcoois em especial o metanol e o etanol, os mais recorrentes na literatura.<sup>95,97</sup>

Neste trabalho, será discutido apenas o mecanismo de oxidação do metanol, por ser o agente de sacrifício utilizado. O mecanismo de foto-oxidação do metanol é bastante discutido na literatura, e, sugerem oxidação direta<sup>99-101</sup> ou indireta (HO•),<sup>98,102</sup> dependente da presença de água e da concentração de oxigênio no meio. Assim, os debates surgem em função dos intermediários, por um lado, algumas pesquisas afirmam a formação de formiato e formaldeído por via indireta. Por outro, que a formação de formaldeído é preferencial por via direta enquanto o formiato é preferencial por via indireta. Em contrapartida, Foo e colaboradores<sup>103</sup> demonstra através de FTIR e espectrometria de massas *in situ* em conjunto com cálculos de DFT o mecanismo na ausência de O<sub>2</sub>, levando ao produto de acoplamento oxidativo dimetilester, enquanto na presença de O<sub>2</sub>, são obtidos formaldeído e formiato.

Por fim, alguns resultados de *water splitting* de fotocatalisadores de Óxidos de Titânio e Tântalo foram selecionados, na vasta literatura, com critérios de relevância na produção fotocatalítica e/ou similaridade com os semicondutores desenvolvidos no trabalho, estes são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resultados selecionados da literatura da reação *water splitting* fotocatalisada por semicondutores de TiO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Entrada	Foto catalisador	Co-catalisador	E <sub>g</sub> (eV)	Reagentes	Produção		Eficiência	Fonte luminosa	Referência
					H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			
1	TiO <sub>2</sub>	Pt, RuO <sub>2</sub>	3,2	água (pH=1.5)	2,8 mL		30±10%	450 W Xe	104
2	TiO <sub>2 (a)</sub>	NaOH, Rh	3,2	água (g)	499 μmol/h			500 W Hg (250-400nm)	105
3	TiO <sub>2 (a)</sub>	Pt	3,2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3 aq.</sub> (pH=11)	568 μmol/h	287 μmol/h		400 W Hg	106
4	TiO <sub>2</sub> (P25)	Pt		água	106 μmol/h	53 μmol/h	1,4 %	250 W Hg	107
5	TiO <sub>2 (a)</sub> :Cr	Pt, RuO <sub>2</sub>		HCl aq. (pH=3)	150 μL/h	30 μL/h		450 W Xe	108
6	TiO <sub>2 (r)</sub>	Pt	3,0	água	3,4 μmol/h	1,6 μmol/h		300 W Xe	109
7	TiO <sub>2</sub> (P25):Br,Cl	Pt		Na <sub>2</sub> SO <sub>3 aq.</sub>	145 μL/h	50 μL/h		450 W Hg	79
8	TiO <sub>2 (a)</sub>			MeOH 30% H <sub>2</sub> O	10 μmol/g.h			300 W Hg	110
9	TiO <sub>2 (a)</sub> /TiN			MeOH 30% H <sub>2</sub> O	120 μmol/g.h			300 W Hg	110
10	N-TiO <sub>2 (a)</sub>			MeOH 30% H <sub>2</sub> O	40 μmol/g.h			300 W Hg	110
11	TiO <sub>2 (a)</sub>	Pt		MeOH 30% H <sub>2</sub> O	95 μmol/g.h			300 W Hg	110
12	TiO <sub>2 (a)</sub> /TiN	Pt		MeOH 30% H <sub>2</sub> O	190 μmol/g.h			300 W Hg	110
13	TiO <sub>2 (a)</sub>			MeOH 30% H <sub>2</sub> O	0 μmol/g.h			300 W Hg (λ>420nm)	110
14	TiO <sub>2 (a)</sub> /TiN			MeOH 30% H <sub>2</sub> O	17 μmol/g.h			300 W Hg (λ>420nm)	110
15	N-TiO <sub>2 (a)</sub>			MeOH 30% H <sub>2</sub> O	~2 μmol/g.h			300 W Hg (λ>420nm)	110
16	TiO <sub>2 (a)</sub>	Pt		MeOH 30% H <sub>2</sub> O	0 μmol/g.h			300 W Hg (λ>420nm)	110
17	TiO <sub>2 (a)</sub> /TiN	Pt		MeOH 30% H <sub>2</sub> O	22 μmol/g.h			300 W Hg (λ>420nm)	110



18	Pt, Cr, Ta doped TiO <sub>2</sub>			O,01M I <sup>-</sup> /IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> aq	11,7 μmol/g.h			420-nm LED	111
19	TiO <sub>2</sub> (r)	Pt	2,7	MeOH 10% aq	932 μmol/g.h		3,5%	Xe (400-780nm)	112
20	TiO <sub>2</sub> (a)		3,4	EtOH 25% aq	1304 μmol/g			240W Hg-Xe	15
21	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiOx	4,0	água	3360 μmol/h	1630 μmol/g.h		450 W Hg	113
22	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /LI*		4,6	EtOH 25% aq	7,2 mmol/g.h		17%	240W Hg-Xe	62
23	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /LI*	Pt	4,6	EtOH 25% aq	9,2 mmol/g.h		22%	240W Hg-Xe	62
24	(MnFe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /LI**		2,06	EtOH 25% aq	2,5 mmol/g.h			240W Xe	114
25	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (am)	NiOx		água	250 μmol/g.h	86 μmol/g.h		450 W Hg	115
26	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (o)	NiOx		água	778 μmol/g.h	388 μmol/g.h		450 W Hg	115
27	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (m)	NiOx		água	1030 μmol/g.h	544 μmol/g.h		450 W Hg	115
28	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (m)	NiOx		Água pH=11	1456 μmol/g.h	845 μmol/g.h		300 W Xe	116
29	N-dopado Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (o,m)		2,4	MeOH 20% aq	1,31 μmol			500 W Xe(410-750nm)	117
30	N-dopado Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (f)		2,4	MeOH 20% aq	0,63 μmol			500 W Xe(410-750 nm)	117

(a) anatase; (am) amorfo; (f) filme fino; (m) mesoporoso; (o) ortorrômbico; (r) rutila; \*LI (cloreto de 1-n-decil-3-metilimidazólio); \*\* Mistura dos LIs (cloreto de 1-n-decil-3-metilimidazólio e cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

Desenvolver metodologia sustentável de síntese para obtenção de nanopartículas de óxidos de metais de transição dopados por nitrogênio, caracterizá-las e avaliar suas performances fotocatalíticas frente a reação de produção de hidrogênio por fotólise da água.

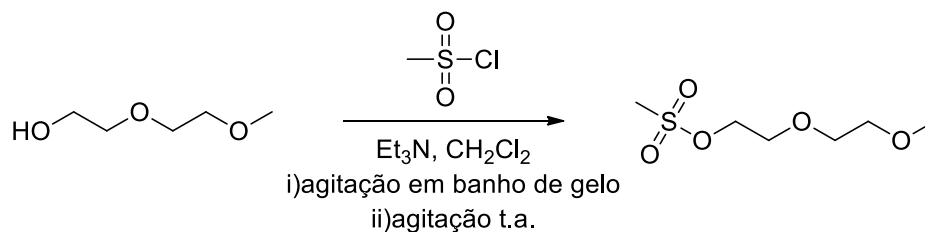
#### 3.2. Objetivos Específicos:

- Obter nanofotocatalisadores de óxido de titânio e de óxido de tântalo dopados por nitrogênio.
- Caracterizar as propriedades físico-químicas dos nanocatalisadores por diferentes técnicas:
  - Caracterização morfológica por MEV e MET.
  - Caracterização textural por fisisorção de nitrogênio.
  - Caracterização estrutural por DRX, METAR e difração de elétrons, espectroscopia Raman e XPS.
  - Caracterização óptico-eletrônicas por Espectroscopia no UV-Visível e eletroquímica.
- Avaliar a capacidade fotocatalítica das nanopartículas para produção de hidrogênio por fotólise da água e comparar os resultados com dados da literatura.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais e procedimentos sintéticos

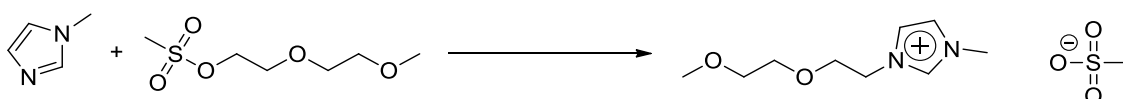
#### 4.1.1. Síntese do Alquilante 2-(2-metoxi(etoxi))etilmetanosulfonila



**Esquema 4.** Síntese do Alquilante 2-(2-metoxi(etoxi))etilmetanosulfonila.

O alquilante 2-(2-metoxi(etoxi))etilmetanosulfonila foi sintetizado de acordo com metodologia conhecida pelo grupo e previamente descrita na literatura.<sup>15,50</sup> O procedimento consiste na mistura de 2-(2-metoxi(etoxi))etanol (120,2 g; 1 mol) e trietilamina (101,2 g; 1 mol) dissolvidos em 900mL de diclorometano. A mistura foi mantida sob vigorosa agitação e em banho de gelo. A essa mistura, mantida em banho de gelo, foi adicionado gota a gota o cloreto de metanosulfonila (114,5 g; 1 mol) dissolvido em 100mL de diclorometano. A suspensão foi mantida sob agitação durante 20 horas. Para isolar o produto foi realizada extração por separação de fases, adicionando-se 300 mL de água deionizada e mantendo agitação 20 minutos. Posteriormente, foram separadas as fases orgânica e aquosa, esse procedimento foi realizado três vezes para garantir a máxima extração. Por fim, a fase orgânica de diclorometano, foi desidratada com o agente secante, sulfato de magnésio, filtrada e seca a pressão reduzida. O produto foi obtido com 98% de rendimento.

#### 4.1.2. Síntese do Líquido Iônico Metanosulfonila de 1-metil-3-[2-(2-metoxi(etoxi)etil]-imidazólio.



**Esquema 5.** Síntese do Líquido Iônico Metanosulfonato de 1-metil-3-[2-(2-metoxi(etoxi)etil]-imidazólio.

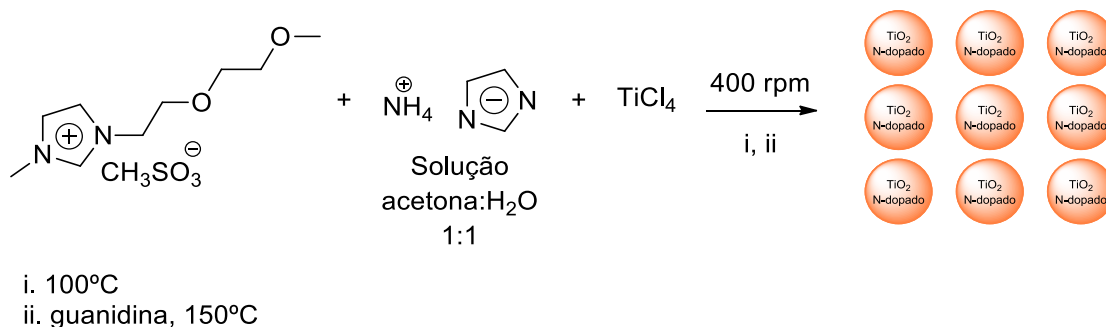
Em um balão de 1 litro contendo metilimidazol previamente destilado (82,11g; 1 mol), sob agitação a temperatura ambiente, foi vertido gota a gota o

alquilante 2-(2-metoxi(etoxi))etilmetanosulfonila (198,23g; 1 mol). Essa mistura foi mantida sobre vigorosa agitação por 24 horas e então aquecida a 60°C por mais 24 horas. O produto foi dissolvido em água deionizada e clarificado por carvão ativo sob agitação durante 1 hora. Posteriormente foi filtrado em celitre e o seco por rotaevaporação e pressão reduzida a 75°C. O produto foi obtido com 92% de rendimento e caracterizado por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, anexos 1 e 2.<sup>50</sup>

#### 4.1.3. Preparação da solução dopante de Imidazolato de Amônio

A solução 2M de imidazolato de amônio de foi preparada em um balão volumétrico de 500 mL, a partir da mistura de hidróxido de amônia (30%) (1,2 mol; 56,8 mL) e imidazol (1 mol; 68,07 g) sob agitação vigorosa à temperatura ambiente até a completa dissolução do imidazol, adicionou-se 250 mL de acetona e o volume final completado com água deionizada, estocada protegida de luz, por papel alumínio.

#### 4.1.4. Síntese das Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> N-dopados



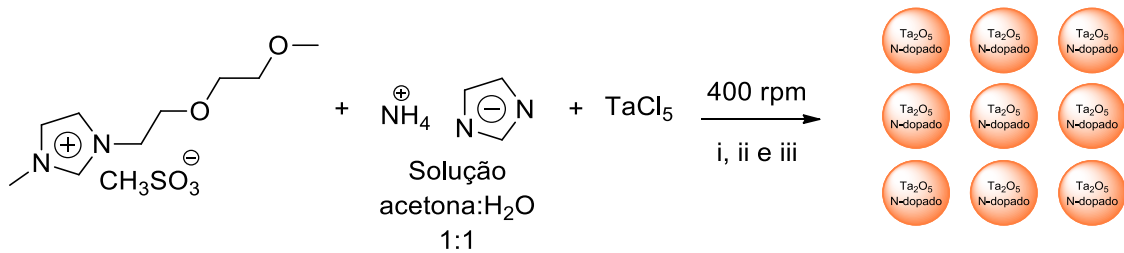
**Esquema 6.** Síntese das NPs de TiO<sub>2</sub> N-dopadas, via i. preparação com dopagem por NH<sub>4</sub>Im e ii. preparação com dopagem por NH<sub>4</sub>Im e codopagem por Guanidina.

Em um schlenk contendo metanosulfonato de 1-metil-3-[2-(2-metoxi(etoxi)etil)-imidazólio (10 mL), seco à 100 °C sob pressão reduzida, foi adicionado tetracloreto de titânio (0,7 mL; 6 mmol), sob atmosfera de argônio. Dois tipos de amostras de TiO<sub>2</sub> dopadas com nitrogênio foram obtidas **TiNO A** e **TiNO V**. A amostra rotulada como **TiNO A** foi obtida pela adição de solução de imidazolato de amônio 2 mol.L<sup>-1</sup> (5 mL; 10 mmol), seguido de agitação por 18 horas à 100 °C. A amostra rotulada como **TiNO V** foi obtida pela adição de

solução de imidazolato de amônio 2 mol.L<sup>-1</sup> (5 mL; 10 mmol) e guanidina (6 mmol; 3,56 mg) mantendo-se agitação constante por 18 horas à 150 °C.

Decorrido o tempo reacional, os sólidos foram isolados da suspensão através da adição de água deionizada e centrifugação. Após secos a 100 °C sob pressão reduzida, ambas as amostras foram tratadas termicamente a 400 °C por 1 hora. Foram lavadas novamente com água, filtradas e secas a 100°C sob pressão reduzida.

#### 4.1.5. Síntese das Nanopartículas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> N-dopados



- i. 2,5 mL de solução dopante (TaON25)
- ii. 5 mL de solução dopante (TaON50)
- iii. 10 mL de solução dopante (TaON100)

**Esquema 7.** Síntese das NPs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> N-dopadas em diferentes quantidades de solução dopante de NH<sub>4</sub>Im 2M.

Em um schlenk contendo metanosulfonato de 1-metil-3-[2-(2-metoxi(etoxi)) etil] -imidazólio (10 mL;), previamente seco à 100 °C sob pressão reduzida, foi adicionado pentacloreto de tântalo (2,15 g; 6 mmol), sob atmosfera de argônio. Em seguida foi adicionada solução de imidazolato de amônio 2 mol.L<sup>-1</sup> (2,5 mL; 5 mmol; 5 mL; 10 mmol; 10 mL 20 mmol), mantendo-se agitação constante por 18 horas a 100 °C. Decorrido o tempo reacional, o sólido foi isolado da suspensão através da adição de água deionizada e centrifugação. Após seca a 100 °C sob pressão reduzida, a amostra foi tratada termicamente a 400 °C durante 1 hora. Foram lavadas novamente com água, filtrada e secas a 100°C sob pressão reduzida.

#### 4.2. Métodos de caracterização

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio <sup>1</sup>H – RMN e Carbono <sup>13</sup>C – RMN foram obtidos no espectrômetro Agilent com resolução de 500 MHz, utilizando D<sub>2</sub>O como solvente. Os deslocamentos químicos foram reportados em partes por milhão (ppm, δ), referenciados com relação ao pico

característico do solvente D<sub>2</sub>O (em 4,79 ppm). Foram utilizadas as siglas: s, de singlete; d, dublete; t, tripleto; p, penteto e m, multiplete.

Termogramas foram obtidos em um instrumento Shimadzu TGA 50H com rampa de aquecimento de 25°C a 1000°C com taxa de 15° C.min<sup>-1</sup>.

#### *Caracterização morfológica*

As amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram preparadas sobre suporte (stub) e fixadas com fita de carbono. As micrografias foram obtidas em microscópio Zeiss, LEO EVO 50HV operando a tensão de 15 kV.

As amostras para análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram preparadas sobre grades de cobre cobertas com filme de carbono (*holey carbon*). As dispersões das NPs foram feitas em isopropanol e submetidas à 1 hora de ultrassom. Após foram gotejadas sobre as grades e o solvente evaporado. As micrografias foram obtidas pelo microscópio JEOL – JEM 1200ExII, operando a tensão de 100 kV. A determinação do tamanho médio foi obtida através de 300 medições de tamanho em escala e assumida a distribuição normal (gaussiana).

#### *Caracterização textural*

Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio, no Equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020. As amostras foram previamente aquecidas à temperatura de 120 °C, sob vácuo, por 12h. As medidas de área superficial específica foram realizadas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), as de diâmetro e de volume dos poros utilizando o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) utilizando Nitrogênio como gás sonda.

#### *Caracterização estrutural*

Análises de Difração de Raios X (DRX) foram obtidas em um difratômetro SIEMENS D500, com geometria Bragg-Bretano, no Instituto de Física da UFRGS. O equipamento foi operado utilizando radiação de cobre (Cu

$K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ), voltagem de 30 kV e uma corrente de 25 mA em uma faixa de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ .

Para análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução (METAR) e Difração de Elétrons foram utilizadas as mesmas grades preparadas para MET, as micrografias foram obtidas pelo microscópio JEOL – JEM 2010, operando a tensão de 100 kV.

Espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Olympus com detector de carga acoplada (CCD), a excitação foi fornecida por radiação de um laser He-Ne de 632,8 nm.

#### Medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS):

Para as amostras de  $Ta_2O_5$  foram realizadas utilizando um instrumento Omicron equipado com analisador hemisférico de alta performance com detector de sete canais, a fonte de raios X utilizada foi Al  $K\alpha$  de emissão monocromática. Os espectros exploratórios foram obtidos com energia de passagem de 50 eV, os espectros em alta resolução de regiões com energia de passagem de 10 eV.

Para amostras de  $TiO_2$  foram realizadas utilizando um instrumento Kratos AXIS Ultra DLD. A pressão da câmara durante as medidas foi de  $5 \times 10^{-9}$  Torr. As varreduras exploratórias (*long scan* - LS) de faixa ampla de energia foram coletadas na energia de passagem de 80 eV no modo de lente de slot híbrido e um tamanho de passo de 0,5 eV. As medidas em alta resolução foram coletadas com energia de passagem 20 eV sobre as faixas de energia adequadas para cada pico, e tempos de coleta de 5 min, tamanhos de passos de 0,1 eV. Um filamento neutralizador de carga foi utilizado para evitar a carregamento da amostra sobre a área irradiada. A fonte de raios X utilizada foi Al  $K\alpha$  de emissão monocromática, corrida a 10 mA e 12 kV (120 W). A faixa de energia para cada "energia de passagem" (resolução) foi calibrada usando o método de calibração de três pontos Kratos Cu  $2p_{3/2}$ , Ag  $3d_{5/2}$  e Au  $4f_{7/2}$ . A função de transmissão foi calibrada usando um método de amostra de ouro limpo para todos os modos de lente e o software gerador de transmissão Kratos no Vision II. Todos os espectros foram referenciados em relação ao sinal do carbono adventício em 284,8 eV. A deconvolução do sinal Ti  $2p$ , a separação do dubleto

produzido pelo efeito spin-orbita foi de 5,7 eV, com relação de áreas (Ti 2p<sub>1/2</sub>/Ti 2p<sub>3/2</sub>) de 1:2 e *line shape* LA(1.1,5,7) utilizado em todas as componentes desse sinal. A deconvolução do sinal Ta 4f, a separação do dubleto produzido pelo efeito spin-orbita foi de 1,9 eV, com relação de áreas de 4:3 (Ta 4f<sub>7/2</sub>/Ta 4f<sub>5/2</sub>) com *line shape* GL (30). Nos demais sinais foram utilizados *line shape* GL (30) e as restrições descritas na Tabela 2. Todos os dados foram adquiridos usando o software SpecsLab2 e processados usando o software CasaXPS.

**Tabela 2.** Restrições utilizadas para *fitting* do modelo das componentes.

Entrada	Tipo	Espécie	Line Shape	Energia de ligação (eV)	Área	Largura à meia altura (eV)
1	Ti 2p	Ti2p <sub>3/2</sub> (IV)	LA (1.1,5,7)			
2	Ti 2p	Ti2p <sub>1/2</sub> (IV)	LA (1.1,5,7)	Ti2p <sub>3/2</sub> +5,72	Ti2p <sub>3/2</sub> x0,50	
3	Ta 4f	Ta4f <sub>7/2</sub> (V)	LG (10)			
4	Ta 4f	Ta4f <sub>5/2</sub> (V)	LG (10)	Ta4f <sub>7/2</sub> +1,91	Ta4f <sub>7/2</sub> x0,75	
5	O 1s	OM	LG (30)			
6	O 1s	HOM	LG (30)			OM x 1
7	O 1s	O <sub>va</sub>	LG (30)			OM x 1
8	O 1s	OC	LG (30)			OM x 1
9	N 1s	intersticial	LG (30)			
10	C 1s	C-C	LG (30)	284,8		
11	C 1s	COC/COH	LG (30)	CC + 1		CC x 1
12	C 1s	OCO	LG (30)	CC + 2		CC x 1
13	C 1s	C=C	LG (30)	CC + 3		CC x 1

### Caracterização óptico-eletrônicas

As propriedades ópticas foram determinadas utilizando espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2450 em modo de Reflectância Difusa, fazendo uma varredura do espectro entre 280 nm e 800 nm.

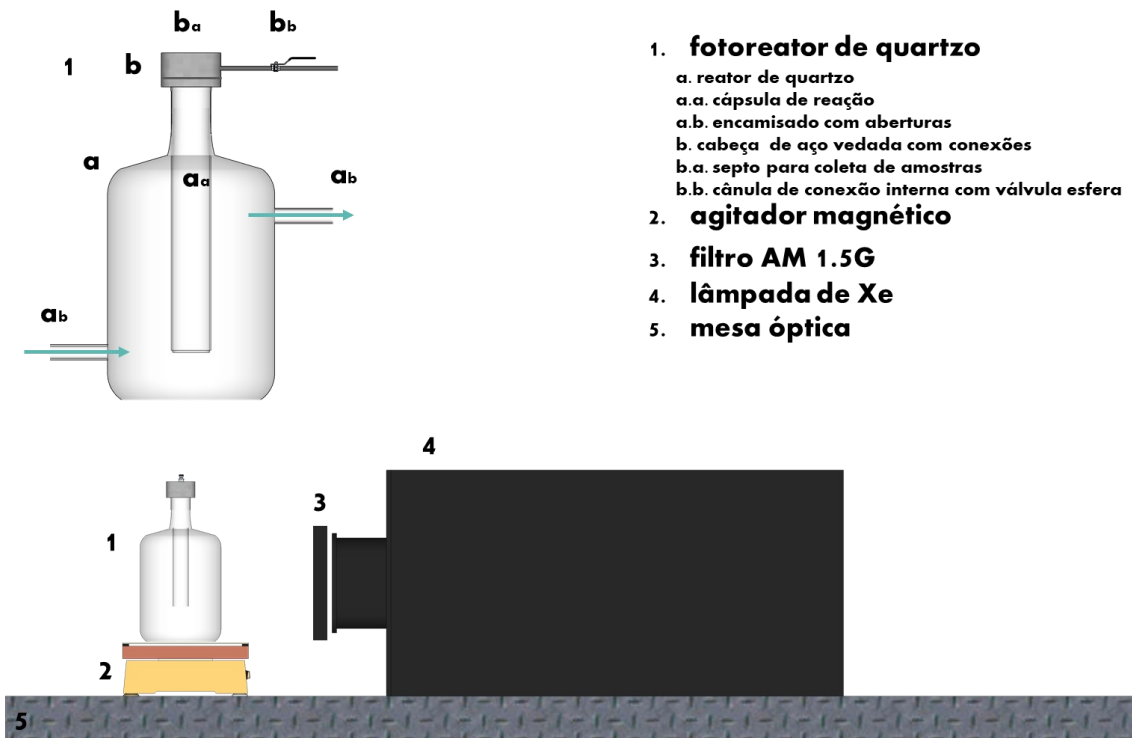
Para determinação do potencial de banda plana foram preparados eletrodos de trabalho, através da dispersão de 2 mg de amostra, 2 mL de água deionizada e 20 µL de solução de Nafion 5% (Sigma Aldrich). A suspensão foi submetida a ultrassom por 30 minutos. Essa suspensão, pingou-se 20 µL sobre área exposta de 1 cm<sup>2</sup> de FTO, foi seco em estufa a 35 °C por 20 minutos. A metodologia empregada foi a técnica Mott–Schottky aplicada a Espectroscopia



de Impedância Eletroquímica (EIS) (varredura de 0,6 a -2,0 V (NHE) nas frequências de 500, 1000, 5000 e 100000 Hz utilizando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M (pH=0) como eletrólito. Os dados foram obtidos no potenciostato Auto-lab/PGSTAT101.

### 4.3. Testes fotocatalíticos

Os testes de performance fotocatalítica de produção de H<sub>2</sub> foram realizados em um reator fotoquímico de quartzo de cilíndrico de duas paredes, a parede externa onde um fluxo de água deionizada mantém a temperatura do sistema em 25 °C, na parede interna onde o sistema reacional selado com uma peça conjunta de um septo e uma válvula esfera. A simulação solar foi realizada com lâmpada de Xe (Cermax) operando a 240W a uma distância fixa de 10 cm do reator. A reação padrão contém suspensão de 10 mg do fotocatalisador em volume de 10 mL, sendo (10mL de água ou 9mL de água + 1mL de metanol). O sistema foi purgado com argônio por 30 min, para remoção de oxigênio e outros gases residuais antes do início da fotólise. Os testes foram realizados por 4 horas de experimento e a evolução acompanhada a cada 1 hora, apresentam a variações como a presença ou ausência de agente de sacrifício (metanol) e iluminação total da lâmpada ou iluminação corrigida pelo filtro AM 1.5G ajustando o espectro da lâmpada ao espectro solar na superfície terrestre.



**1. fotoreator de quartzo**

- a. reator de quartzo
- a.a. cápsula de reação
- a.b. encamisado com aberturas
- b. cabeça de aço vedada com conexões
- b.a. septo para coleta de amostras
- b.b. cânula de conexão interna com válvula esfera

**2. agitador magnético**

**3. filtro AM 1.5G**

**4. lâmpada de Xe**

**5. mesa óptica**

**Esquema 8:** Modelo de reator (1) empregado nos testes fotocatalíticos composto de (a) corpo em quartzo tanto o encamisado, com aberturas para fluxo de água para controle de temperatura, (a.b) quanto a capsula de reação (a.a) que é vedada com cabeça de aço (b), na parte superior há septo para coleta de amostras (b.a) e na lateral cânula com conexão a capsula de reação com válvula esfera. Em seguida, é mostrada a configuração dos itens na mesa óptica conforme a legenda.

*Testes de Eficiência Quântica Aparente (EQA (%))*

Os testes de eficiência quântica aparente (*EQA*(%)) foram realizados em um reator UV-LED de 400 nm, equipado com um foto reator de 43 mL de volume, cujo o fluxo de fótons do sistema foi medido usando a actinometria de ferrioxalato, adaptado da literatura.<sup>118</sup> Três soluções de estoque foram preparadas usando água destilada. A solução estoque A foi preparada por dissolução de 0,967 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,4 \text{ mol. L}^{-1}$ ) em 10 mL de água. A solução estoque de oxalato B foi preparada por dissolução de 2,0 g de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $1,2 \text{ mol. L}^{-1}$ ) em 10 mL de água. A solução estoque C foi preparada por dissolução de 10 mg de 1,10-fenantrolina ( $5,5 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) e 2.245 g de  $\text{NaHCO}_3$  ( $1,65 \text{ mol L}^{-1}$ ) em 10 mL de água. As soluções de estoque A e C foram protegidas da luz. A solução de reação foi preparada por uma mistura de 1,0 mL das soluções A e B, diluída para 20 mL, no escuro, coberta por um balão protegido

por uma folha de alumínio. Em seguida, 10 mL da solução da reação foram transferidos para o foto reator, equipado com uma barra de agitação magnética, e submetidos a irradiação por 30 min. Após a irradiação, foram retirados 0,5 mL da solução da reação, misturados com 0,5 mL da solução estoque C e diluídos para 5 mL com água. Foram obtidos espectros antes e após a irradiação e a absorção a 510 nm, em espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2450 em modo de absorbância, utilizada para quantificação do Fe<sup>2+</sup> formado. O fluxo de fótons foi calculado pela fórmula:

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{V_1 V_3 \Delta A}{V_2 l \varepsilon}$$

onde:  $V_1$  é o volume da solução irradiada (10 mL),  $V_2$  é o volume retirado da solução da reação e  $V_3$  é o volume medido no UV-vis.  $\Delta A$  é a variação da absorbância máxima medida a 510 nm antes e após a irradiação,  $l$  é o comprimento do caminho óptico da cubeta ( $l = 1,0$  cm) e  $\varepsilon$  é o coeficiente de extinção molar de [Fe(phen)]<sup>2+</sup> (11100 L<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> a 510 nm).

O número de fótons incidentes foi calculado pela fórmula:

$$n_{\text{fótons}} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\Phi_{\lambda} t F}$$

Considerando o rendimento quântico da produção de Fe<sup>2+</sup> ( $\Phi_{400} = 1.188$ ),<sup>119</sup>  $t$  o tempo irradiação (30 min) e  $F$  a fração média da luz absorvida ( $F = 1$ ). Determinou-se que esse sistema apresenta um fluxo de fótons  $n_{\text{fótons}} = 2,06 \times 10^6$  einstein.fótons.min<sup>-1</sup>.

Com os dados do fluxo de fótons, a eficiência quântica aparente (EQA(%)) foi calculada pela fórmula abaixo, utilizando a taxa de produção de H<sub>2</sub> ( $n_{H_2}$ ) obtida a partir do ajuste linear da cinética de produção de H<sub>2</sub> em uma função do fluxo de fótons ( $n_{\text{fótons}}$ ).

$$EQA(\%) = \frac{2n_{H_2}(\text{min}^{-1})}{n_{\text{fótons}}(\text{min}^{-1})}$$

Em todos os testes, a quantificação de hidrogênio gerado foi realizada por cromatografia em fase gasosa em um cromatógrafo Agilent 6820 GC equipado com coluna empacotada (1,75m) recheada com Porapak-Q 80/100, utilizando argônio como gás de arraste, e detecção pela condutividade térmica (TCD).

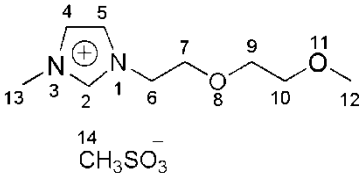
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados em três seções. Primeiramente será apresentada e discutida a síntese e caracterização do líquido iônico bem como seu emprego como meio reacional para as sínteses dos nanofotocatalisadores.

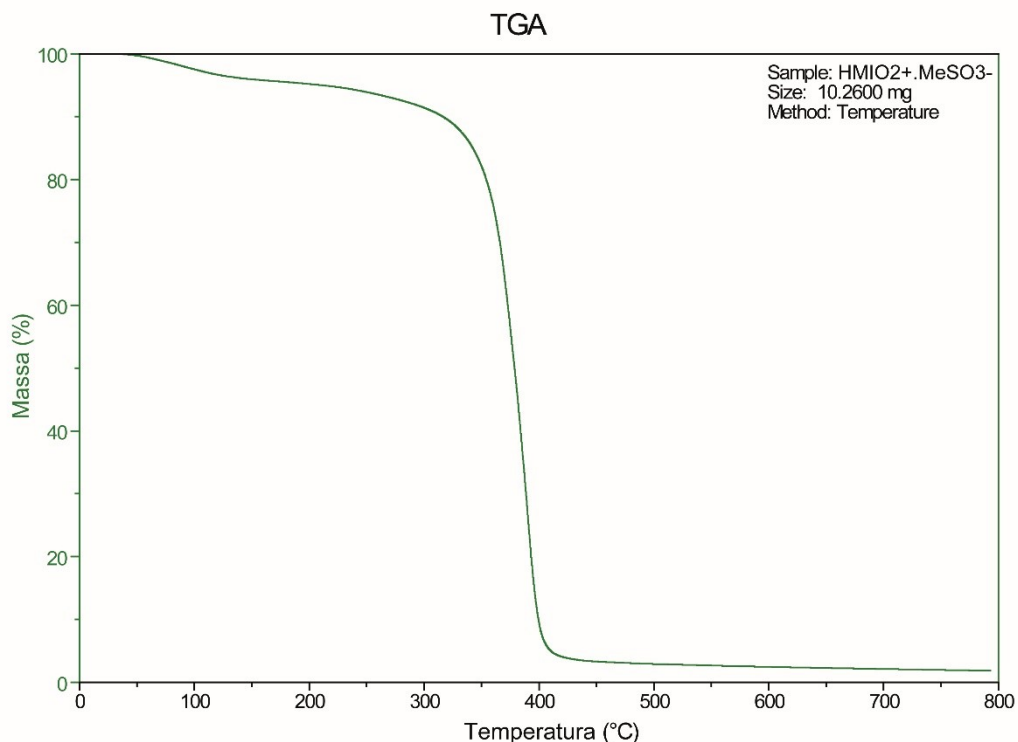
### 5.1. Síntese do Líquido Iônico Metanosulfonato de 1-metil-3-[2-(2-metoxi(etoxi)etil)]-imidazólio

A caracterização do líquido iônico Metanosulfonato de 1-metil-3-[2-(2-metoxi(etoxi)etil)]-imidazólio, representado pela sigla HMIO<sub>2</sub>.MeSO<sub>3</sub>, foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (Tabela 3).<sup>15,50</sup> Os espectros podem ser encontrados nos Anexos 1 e 2.

**Tabela 3.** Caracterização de HMIO<sub>2</sub>.MeSO<sub>3</sub> por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

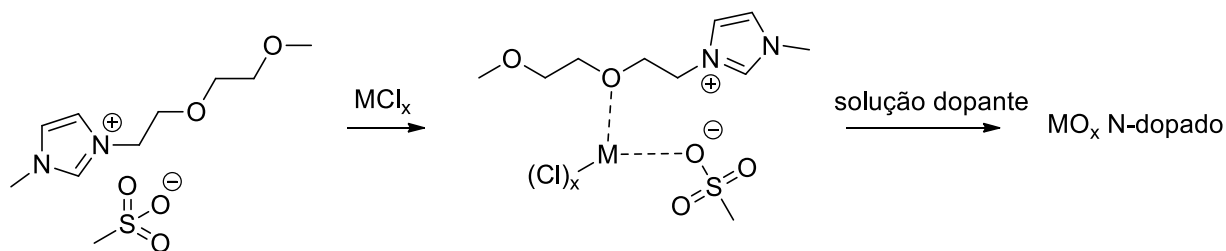
Estrutura Molecular	RMN <sup>1</sup> H	RMN <sup>13</sup> C
	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, D <sub>2</sub> O) δ 8.87 (s, 1H), 7.65 (t, J = 4.0 Hz, 1H), 7.59 (t, J = 4.0 Hz, 1H), 4.51 (t, J = 4.0 Hz, 2H) 4.04 – 3.99 (m, 2H), 4.02 (s, 3H), 3.79 – 3.77 (m, 2H), 3.69 – 3.67 (m, 2H), 3.43 (s, 3H), 2.85 (s, 3H).	<sup>13</sup> C RMN (101 MHz, D <sub>2</sub> O) δ 136.49, 123.54, 122.63, 70.95, 69.49, 68.40, 58.09, 49.10, 38.71, 35.82.

A estabilidade térmica do líquido iônico foi avaliada por análise termogravimétrica (Figura 12). No termograma é possível observar que o LI apresenta estabilidade até ca. 325 °C, sendo observada somente uma pequena perda de massa que pode ser atribuída a desidratação. Em temperaturas superiores a 390°C praticamente não há mais LI, apenas massa residual da degradação, inferior a 5%.



**Figura 12.** Termograma do LI HMIO<sub>2</sub>.MeSO<sub>3</sub>.

A estrutura do LI metanosulfonato de 1-metil-3-[2-(2-metoxi(etoxi)etil)-imidazólio é *task specific*, pois, apresenta dois grupos oxigenados com função éter na cadeia lateral do anel imidazólio, que de acordo com a literatura promovem a síntese de NPs de tamanhos pequenos (menor que 10 nm).<sup>15</sup> Além disso, possui elevada hidrofiliicidade oferecida pelo grupos oxo do ânion metanosulfonato. Esses grupos são importantes para o papel a ser desempenhado na síntese das NPs, destacam-se quando os metais de transição dos precursores de NPs tem características oxofílicas.<sup>15,120</sup> Além da estabilização eletrônica e estérea que regem o controle do tamanho e forma da NPs, o LI pode se coordenar ao precursor metálico contribuindo para sua estabilização na forma de aduto iônico.<sup>62,114</sup> Esta coordenação reduz a taxa de hidrólise, tornando o precursor mais acessível a interação com o agente dopante, conforme representado no Esquema 9.<sup>15,62</sup>



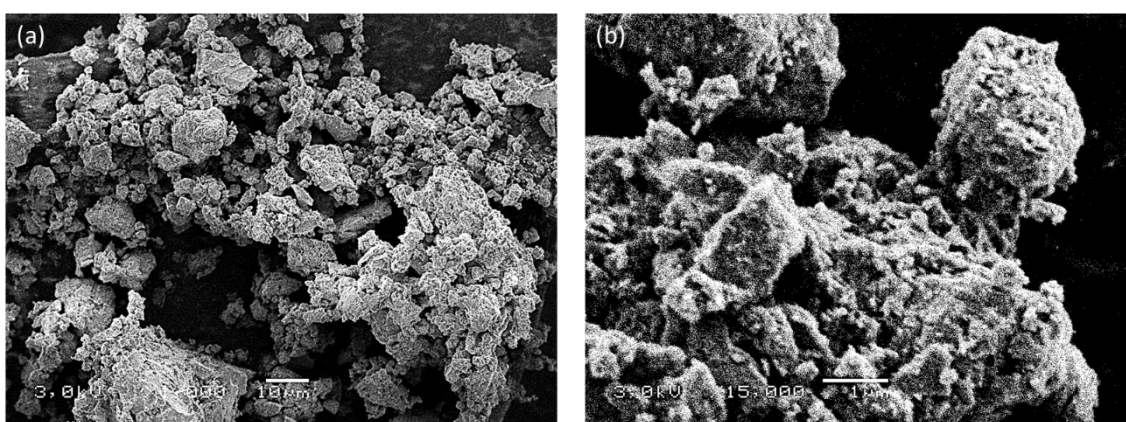
**Esquema 9.** Estratégia ionosintética sugerida para obtenção de óxidos de metais de transição oxofílicos em meio de  $\text{HMIO}_2 \cdot \text{MeSO}_3$ .

Utilizar o líquido iônico imidazolato de amônio,  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{Im}^-$  como agente dopante é uma abordagem inédita, ainda não reportada na literatura. A nossa estratégia parte da utilização da amônia, agente dopante mais recorrente na literatura para dopagem por nitrogênio por métodos físicos.<sup>6,7,11,24,44,70</sup> Propomos uma solução onde a amônia age como base capturando o próton do imidazol formando um sal orgânico em equilíbrio  $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HIm}$  e  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Im}^-$ , tornando assim, a abordagem sintética por via química, com a tentativa de maior facilidade de controle de tamanho, da forma e do teor de dopagem, além de se apresentar como uma alternativa metodológica mais sustentável e menos tóxica.

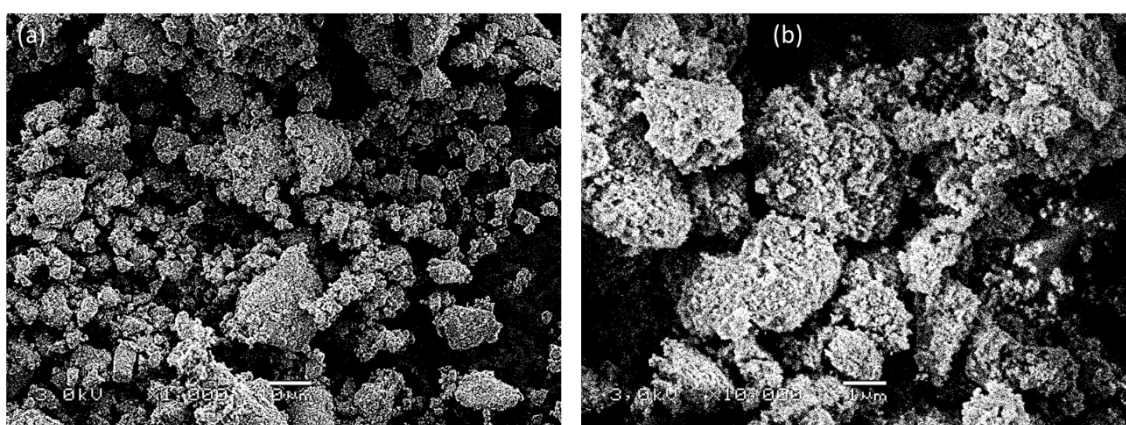
Os resultados obtidos da caracterização das amostras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  dopados por nitrogênio e suas respectivas aplicações para produção de  $\text{H}_2$  serão apresentados nas seções 5.2 para o  $\text{TiO}_2\text{-N}$  e 5.3 para o  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-N}$ .

## 5.2. Nanopartículas de dióxidos de titânio N-dopados

Nas Figuras 13 e 14 são observadas imagens de MEV das amostras de TINO A e TINO V obtidas com magnificações de 1 e 15K. Pode ser observado para as duas amostras, a formação de grandes agregados com diferentes tamanhos que variam de 1 a  $\sim 20\mu\text{m}$ , com superfícies altamente rugosas.



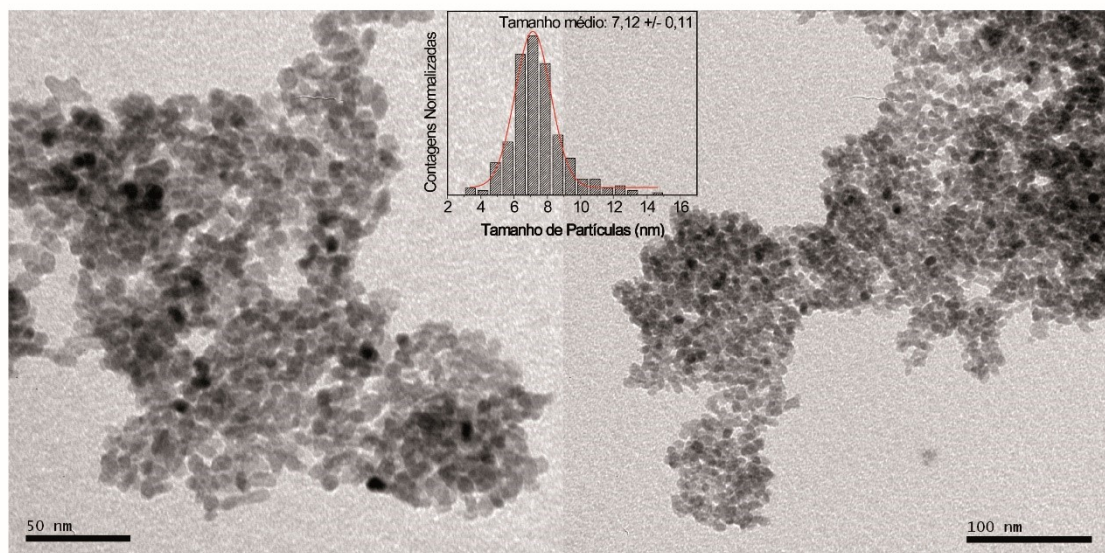
**Figura 13.** Micrografias de MEV de TiNO A: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K.



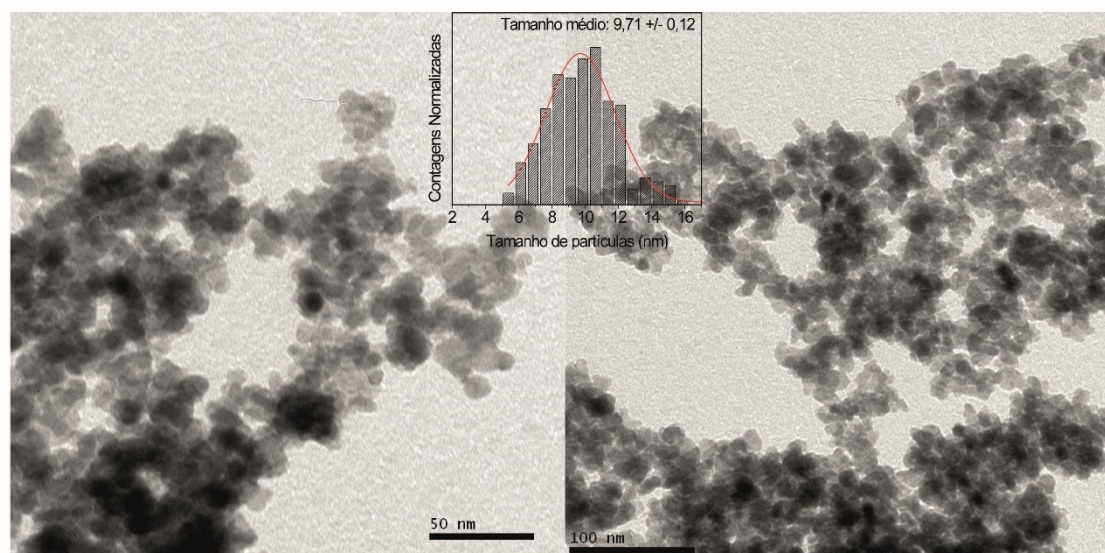
**Figura 14.** Micrografias de MEV de TiNO V: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K.

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão são apresentadas na Figura 15 para o TiNO A e na Figura 16 para TiNO V, assim como seus respectivos histogramas mostrando a distribuição de tamanho de partículas obtido pelo método de contagens (distribuição normal). É possível

observar partículas aproximadamente esféricas, que apresentam tamanho médio de  $7,12 \pm 0,11$  nm para TiNO A e de  $9,71 \pm 0,12$  nm para TiNO V. Estas imagens sugerem fortemente que os agregados observados por MEV, na realidade são constituídos de nanopartículas esféricas menores de 10 nm, que foram desagregados no processo de preparação de amostra para MET.



**Figura 15.** Micrografias de MET de TiNO A em magnificações de 500K, 300K e histograma de distribuição de tamanho de partículas.

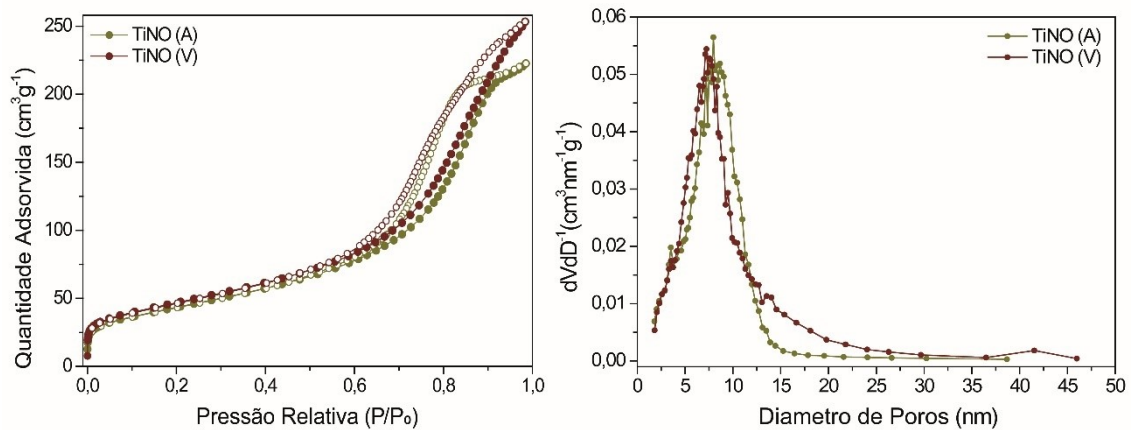


**Figura 16.** Micrografias de MET de TiNO V em magnificações de 500K, 300K e histograma de distribuição de tamanho de partículas.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio apresentadas na Figura 17 apresentam características de sólidos porosos com fraca interação



entre sorvente e sorvato.<sup>121</sup> Aplicando o modelo BET foram determinadas as áreas de superfície específicas (Tabela 4). É possível observar que a presença de ciclos de histerese na região de alto  $P/P_0$ , os quais são associados a condensação capilar nos mesoporos. É interessante considerar, que este tipo de ciclo de histerese podem ser associados a matrizes sólidas de aglomerados ou compactados de esferas regulares e poros de distribuição estreita.<sup>121</sup> Corroborando com o tipo de histerese H1, o diagrama de distribuição de tamanho de poros apresenta distribuição estreita, e, permite a determinação do tamanho médio de poros, pelo modelo BJH, para TiNO A de  $8,1 \pm 0,06$  nm e TiNO V de  $7,3 \pm 0,05$  nm.



**Figura 17.** Isotherma de adsorção (círculos cheios) e dessorção (círculos vazios) de  $N_2$ , em verde TiNO A e bordô TiNO V respectivamente, e diagrama de distribuição de tamanho de poros.

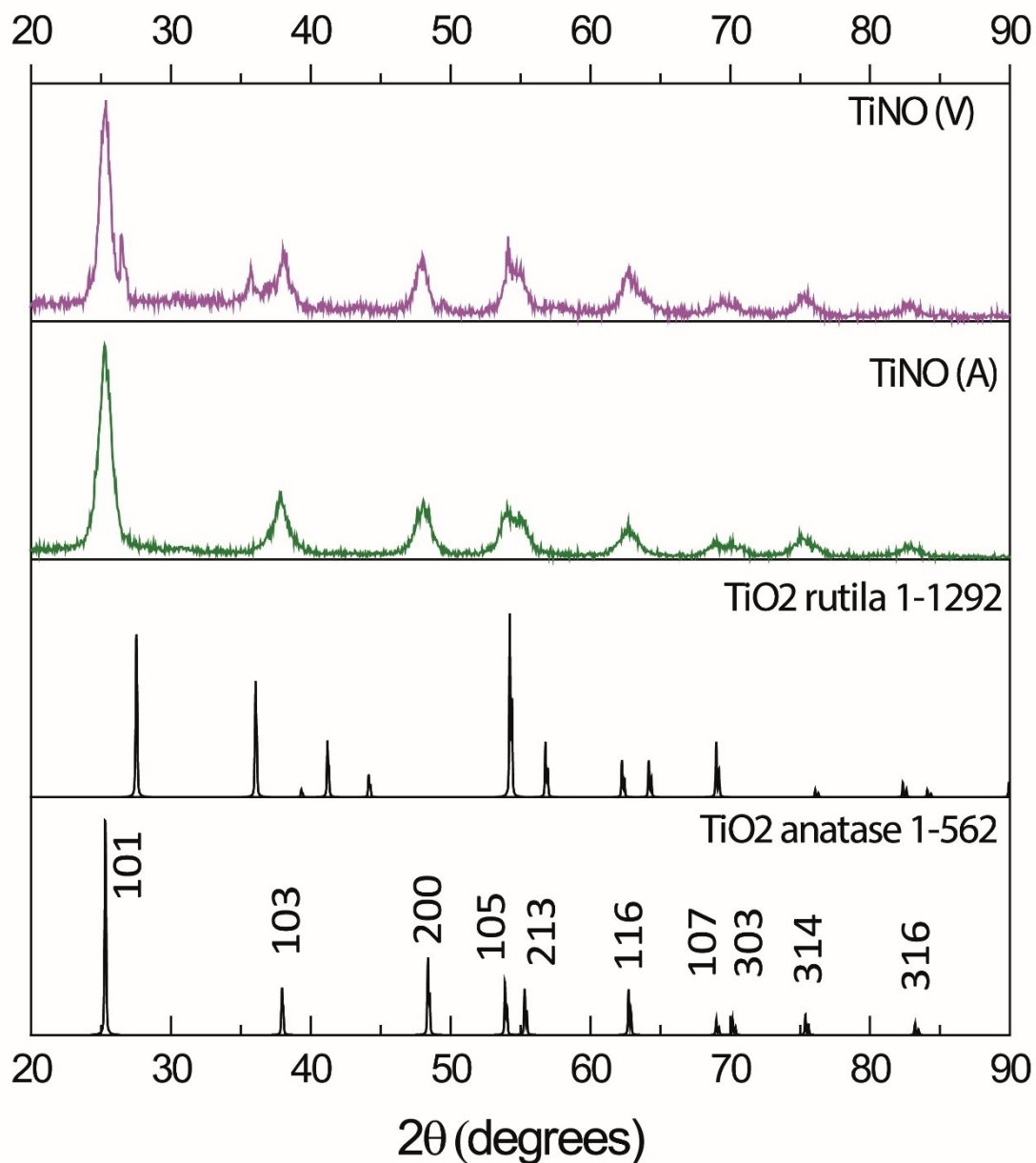
**Tabela 4.** Propriedades texturais determinadas por fisissorção de  $N_2$ .

Entrada	Amostra	Área de superfície BET ( $m^2.g^{-1}$ )	Volume de poro <sup>(a)</sup> ( $cm^3.g^{-1}$ )
1	TiNO - A	$157 \pm 3$	$0.345 \pm 0.001$
2	TiNO - V	$166 \pm 3$	$0.393 \pm 0.001$

(a) determinado pelo modelo BJH (Barrett–Joyner–Halenda).

A caracterização estrutural teve início por análise de Difractometria de raios x (Figura 18).<sup>122</sup> Ao comparar o padrão de difração das amostras utilizando os critérios do método de Hanawalt,<sup>123</sup> pode-se observar elevada similaridade com os sinais de  $TiO_2$  anatase (JCPDS no. 21-1272), onde o pico mais intenso é observado em ca.  $25^\circ$  referente ao plano (101) do sistema cristalino tetragonal, grupo espacial  $I4_1/amd$ . Para TiNO V, além da fase anatase predominante, é

observada também a presença de picos de difração característicos da fase rutilo (JCPDS no. 76-1940), indicando início de transição de fase.



**Figura 18.** Difratogramas de raios X das nanopartículas de TiNO A e TiNO V e fichas de padrões de TiO<sub>2</sub> (JCPDS no. 21-1272) e (JCPDS no. 76-1940).

O alargamento dos sinais das amostras sintetizadas pode ser compreendido como somatório dos efeitos do tamanho das partículas (nanoescala) e da dopagem por nitrogênio. O tamanho médio de domínios cristalinos foi determinado utilizando a Equação de Scherrer:<sup>124</sup>

$$\tau_{hkl} = \frac{K\lambda}{B_{hkl}\cos\theta}$$

onde:  $\tau$  - é o tamanho médio dos domínios cristalinos;

$hkl$  - são os índices de Miller do plano referido;

$K$  - é o fator de forma;

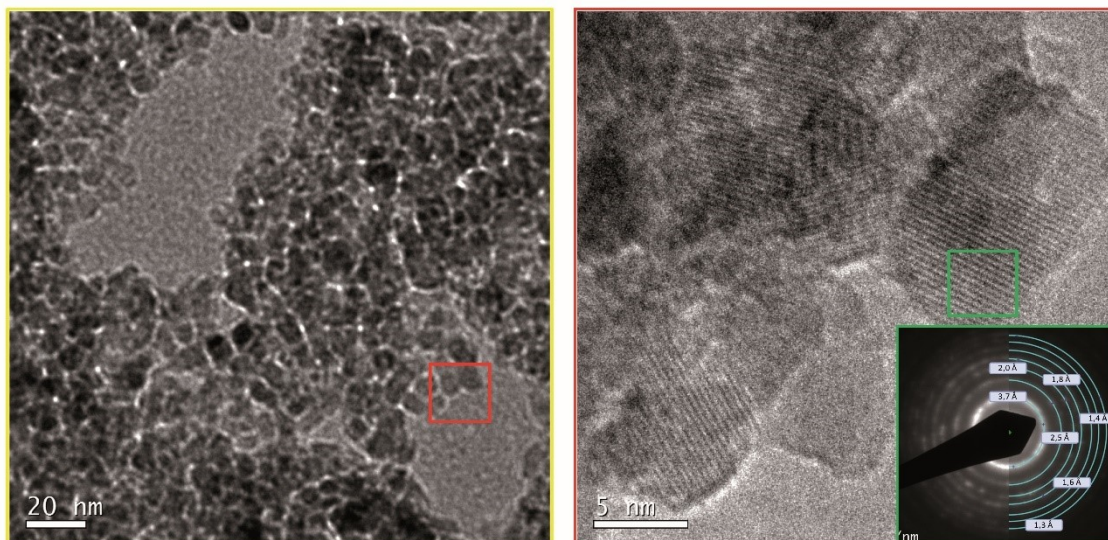
$\lambda$  - é o comprimento de onda dos raios X;

$B$  - é o alargamento do sinal (largura à metade da intensidade máxima (FMHW));

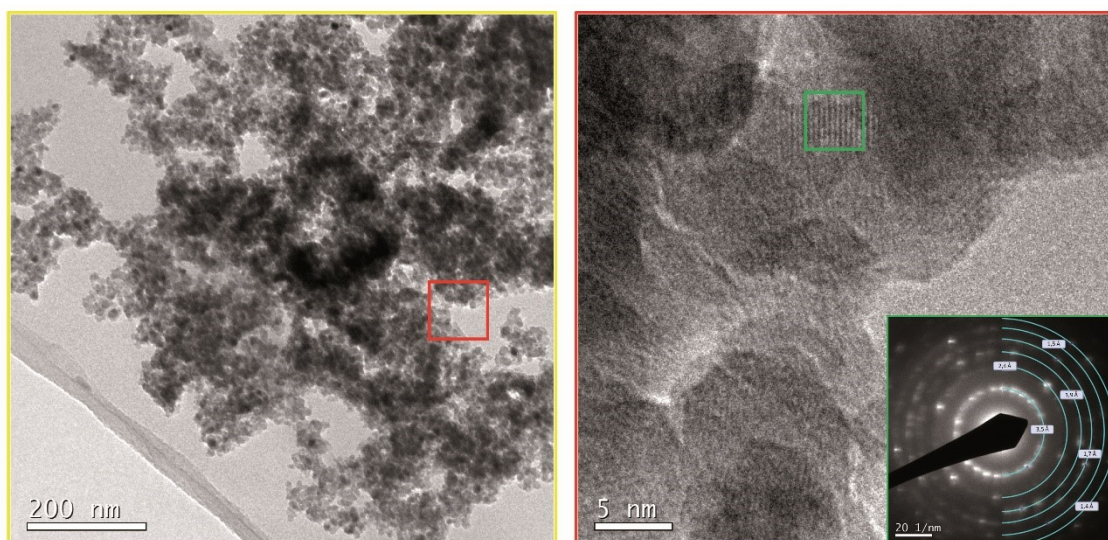
$\theta$  - é o ângulo de Bragg.

Considerando o fator de forma,  $K$ , como esférico, foram obtidos tamanhos médios de  $\tau_{101} = 7,5 \text{ nm}$  e  $\tau_{101} = 9,2 \text{ nm}$  para TiNO A e TiNO V, respectivamente. É possível observar que os valores obtidos pela Equação de Scherrer e os valores obtidos pelo método de contagens ( $7,12 \pm 0,11 \text{ nm}$  e  $9,71 \pm 0,12 \text{ nm}$  para TiNO A e TiNO V respectivamente) apresentam concordância.

Através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e de difração de elétrons foi possível observar a presença de planos cristalinos. A Figura 19 apresenta as micrografias da amostra TiNO A em diferentes ampliações, onde é possível observar a presença do plano cristalino 101 ( $d_{101} = 3,6 \text{ \AA}$ ). Na imagem de difração de elétrons é possível a identificação dos planos cristalinos pela determinação das distâncias interplanares dos círculos concêntricos, os quais conferem com os dados da difratometria de raios x:  $d_{101} = 3,7 \text{ \AA}$  ( $25,3^\circ \text{ ca.}$ );  $d_{103} = 2,5 \text{ \AA}$  ( $37,9^\circ \text{ ca.}$ );  $d_{200} = 2,0 \text{ \AA}$  ( $48,5^\circ \text{ ca.}$ );  $d_{105} = 1,8 \text{ \AA}$  ( $53,9^\circ \text{ ca.}$ );  $d_{213} = 1,6 \text{ \AA}$  ( $55,3^\circ \text{ ca.}$ );  $d_{116} = 1,4 \text{ \AA}$  ( $62,7^\circ \text{ ca.}$ ) e  $d_{107} = 1,3 \text{ \AA}$  ( $70,4^\circ \text{ ca.}$ ). A Figura 20 apresenta as micrografias da amostra TiNO V em diferentes ampliações, sendo possível observar o plano 101 ( $d_{101} = 3,5 \text{ \AA}$ ). Na imagem de difração de elétrons foram identificados planos cristalinos que estão de acordo os dados da difratometria de raios x:  $d_{101} = 3,7 \text{ \AA}$  ( $25,3^\circ \text{ ca.}$ );  $d_{103} = 2,5 \text{ \AA}$  ( $37,9^\circ \text{ ca.}$ );  $d_{200} = 2,0 \text{ \AA}$  ( $48,5^\circ \text{ ca.}$ );  $d_{105} = 1,8 \text{ \AA}$  ( $53,9^\circ \text{ ca.}$ );  $d_{213} = 1,6 \text{ \AA}$  ( $55,3^\circ \text{ ca.}$ );  $d_{116} = 1,4 \text{ \AA}$  ( $62,7^\circ \text{ ca.}$ ) e  $d_{107} = 1,3 \text{ \AA}$  ( $70,4^\circ \text{ ca.}$ ).



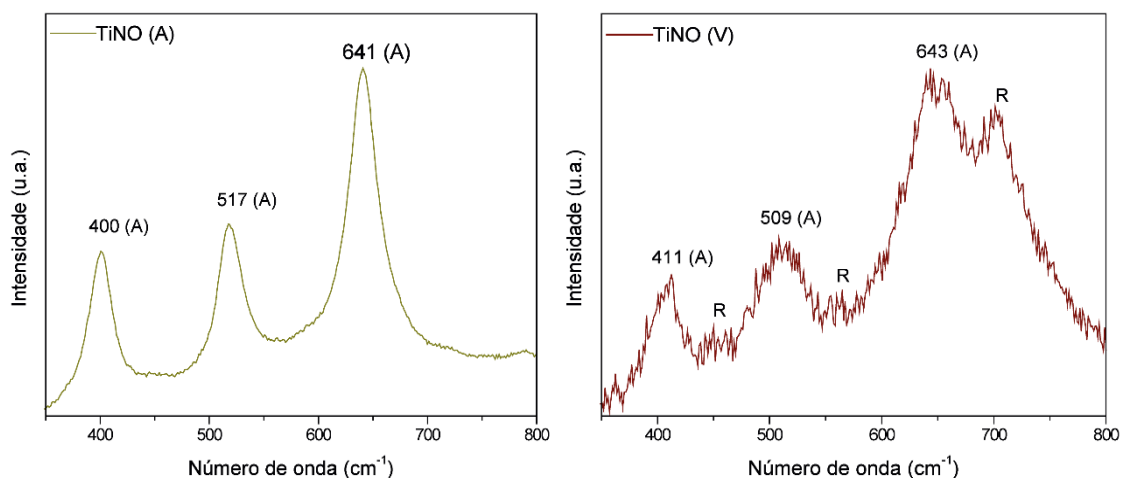
**Figura 19.** Micrografias de transmissão eletrônica em alta resolução e difração de elétrons da amostra TiNO A.



**Figura 20.** Micrografias de transmissão eletrônica em alta resolução e difração de elétrons da amostra TiNO V.

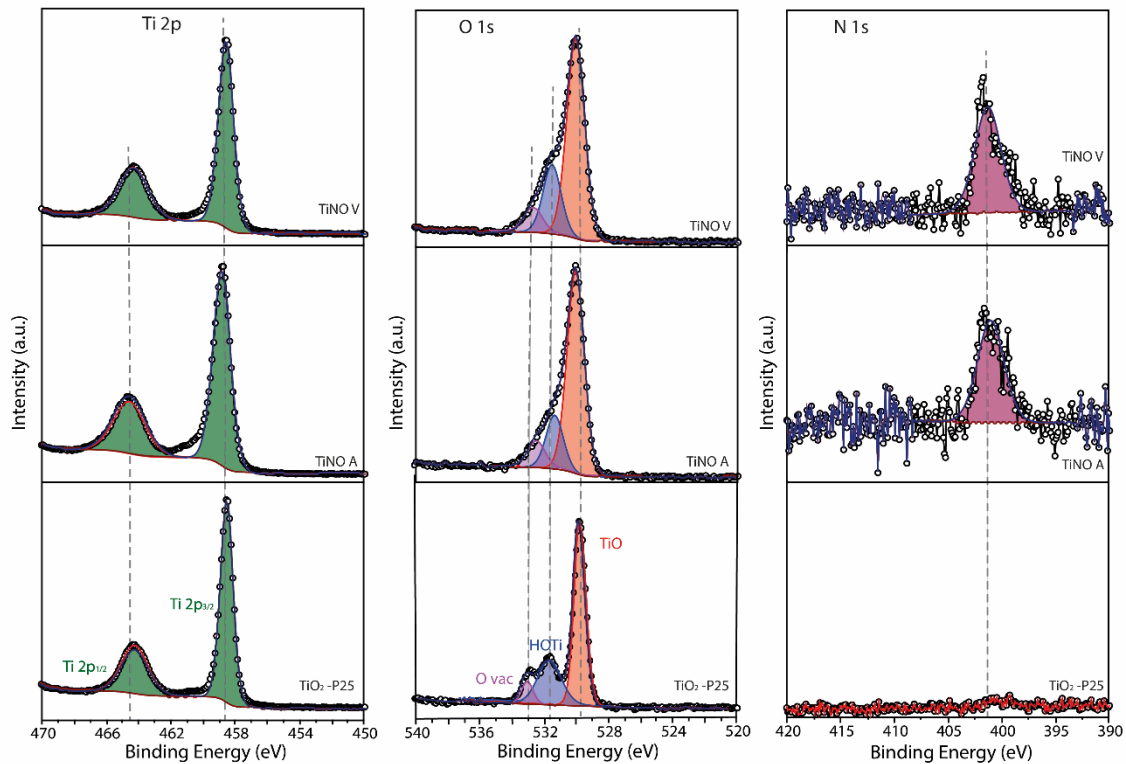
No espectro Raman da amostra TiNO A (Figura 21) é possível observar a presença dos três sinais característicos da fase anatase em ca. de 400, 520 e 640  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídos aos modos vibracionais  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}+B_{1g}$  e  $E_g$ , respectivamente.<sup>125</sup> No espectro da amostra TiNO V, também é possível observar sinais característicos da fase anatase, contudo, corroborando com os dados de DRX, são observados também modos de vibração  $E_g$  (448  $\text{cm}^{-1}$ ),  $A_{1g}$  (612  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $R_{2g}$  (727  $\text{cm}^{-1}$ ) característicos da fase rutila.<sup>125</sup> Adicionalmente em ambos os espectros se observa certa curvatura na linha de base. Esse fenômeno

está associado a emissão (por fenômenos de fluorescência/fosforescência) nos comprimentos de onda de excitação do laser He-Ne (632,8 nm).



**Figura 21.** Espectros Raman das nanopartículas de TiNO A e TiNO V.

Espectros de XPS foram obtidos com a finalidade de conhecer os ambientes químicos dos componentes desses catalisadores, e, verificar as possíveis mudanças através da incorporação de nitrogênio na estrutura cristalina. Primeiramente foram realizados os espectros exploratórios (Anexo 3), nos quais é possível observar apenas os sinais correspondentes aos elementos de interesse. Na Figura 22 são apresentados os espectros em alta resolução das regiões Ti  $2p$ , O  $1s$  e N  $1s$ . Na região Ti  $2p$  é possível observar a presença de um sinal desdobrado em Ti  $2p_{1/2}$  e Ti  $2p_{3/2}$ , que apresentam razão de área 1:2 (Ti  $2p_{1/2}$ /Ti  $2p_{3/2}$ ) e relação de posição Ti  $2p_{1/2}$  = Ti  $2p_{3/2}$  + 5,72 eV.<sup>126,127</sup> Em ambas as amostras há apenas os sinais referentes ao Ti na sua forma oxidada (IV), assim, pode-se inferir que o ambiente químico próximo ao Ti não foi alterado significativamente pela incorporação de nitrogênio.



**Figura 22.** Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em alta resolução nas regiões Ti 2*p*, O 1*s* e N 1*s* das amostras TiO<sub>2</sub>-P25, TiNO A e TiNO V, respectivamente.

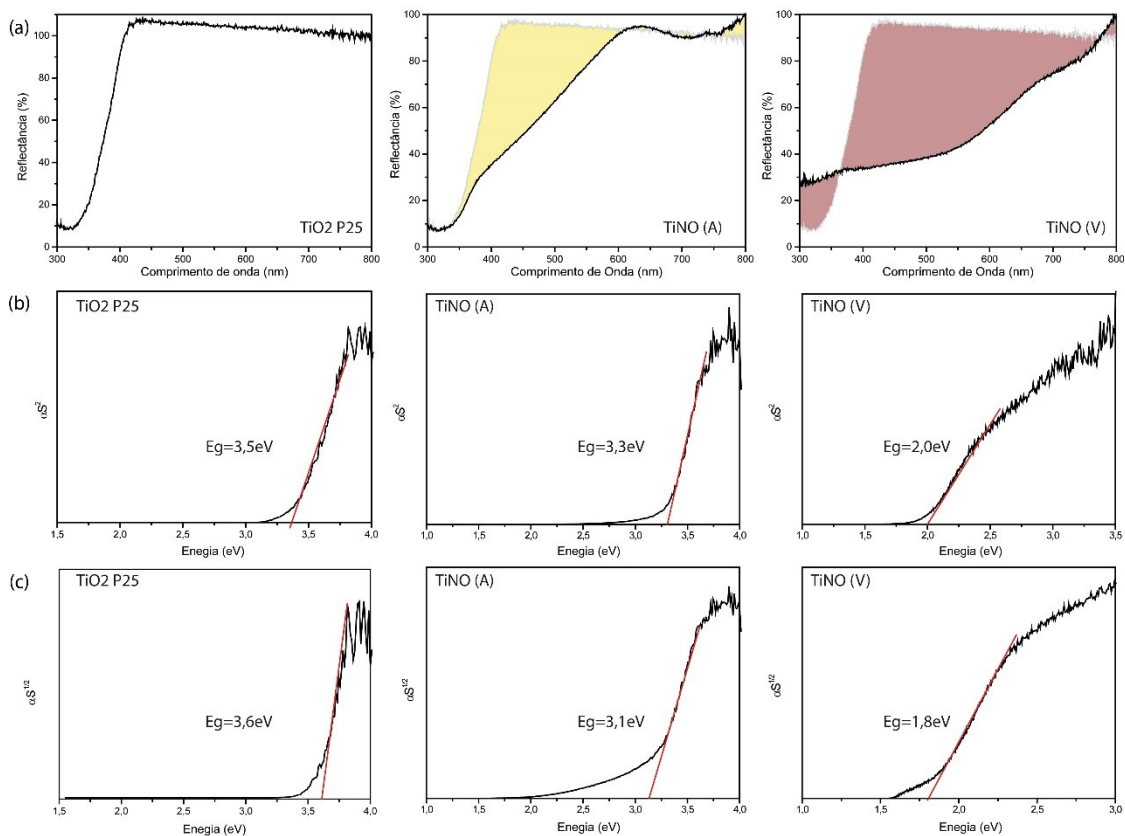
De acordo com a literatura, a inserção de nitrogênio dopante na estrutura cristalina de TiO<sub>2</sub> pode ocorrer de forma substitucional (Ti-N em ~395 eV) ou intersticial (N-O-Ti e/ou Ti-N-O em ~400 eV).<sup>17,128–133</sup> Na região N 1*s*, observa-se o aparecimento de sinal em  $\cong$  400 eV que indica a incorporação de nitrogênio intersticial com teores de 0,6 em %at para TiNO A e de 0,7 %at para TiNO V. A Tabela 5 mostra os dados obtidos dos espectros que exploram em alta resolução a região O 1*s* (Figura 22). Nesta região são observados sinais de diferentes espécies de oxigênio, que são comuns em óxidos de metais de transição. Na região de baixa energia de ligação (529 a 530,6 eV) correspondente a componentes MT-O<sub>2</sub>, íons O<sub>2</sub><sup>-2</sup>. Entre 530,6 e 531,1 eV são atribuídos a espécies MT-O-H ou peróxidos, íons OH<sup>-</sup>. As espécies de compensação de defeitos estruturais de superfície, O<sub>vac</sub>, íons O<sup>-</sup>, aparecem em 531,1 e 532 eV aproximadamente.<sup>134</sup> Assim, é possível observar duas tendências ao compararmos as áreas das amostras TiNO A e TiNO V com TiO<sub>2</sub>-P25. A primeira é relativa às razões de área O<sub>vac</sub>/ Ti-O que decresce significativamente, indicando que os defeitos de O<sub>vac</sub> foram diminuídos no processo sintético. A

segunda é relativa às proporções de áreas Ti-OH/ Ti-O que também decresce quando comparadas às razões do TiO<sub>2</sub> P-25 utilizado como referência. Através dos espectros em alta resolução a região C 1s (Anexo 4 e 5) revela que a amostra TiNO V, cujo processo sintético foi auxiliado pela decomposição da guanidina, apresentou codopagem por C (0,6 %at) em teor similar ao de N, por isso, na sessão seguinte onde foram preparadas amostras de óxido de tântalo não foi utilizado guanidina. Ainda, pela análise combinada das regiões em alta resolução Ti 2p, N 1s e O 1s é possível inferir que a dopagem por nitrogênio reduz o teor de defeitos de oxigênios vacantes nas estruturas.<sup>17,133</sup> Adicionalmente foi demonstrado que a inserção de N intersticial não altera significativamente a estrutura cristalina, nem o ambiente químico das componentes de Ti 2p, porém afeta a composição das estruturas de defeitos em O 1s.

**Tabela 5.** Área das componentes da região O 1s dos espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das amostras TiO<sub>2</sub> P25, TiNO A e TiNO V.

Entrada	Amostra	Área das componentes da região O 1s (%)		
		O-Ti	HO-Ti	O <sub>vac</sub>
1	TiO <sub>2</sub> P25	62,9	29,6	7,5
2	TiNO A	73,3	19,4	7,2
3	TiNO V	69,4	24,0	6,5

Nos espectros de reflectância difusa, Figura 23 (a), é possível observar claramente que o perfil de absorção das amostras de TiNO A e TiNO V é diferente do perfil de absorção de TiO<sub>2</sub>. Este comportamento está diretamente relacionado com a dopagem por nitrogênio, que resulta na criação de estados intermediários de energia e em modos de absorção na região do visível. Adicionalmente pode se observar que a dopagem parece ter sido maior na amostra TiNO V.<sup>62,135</sup>

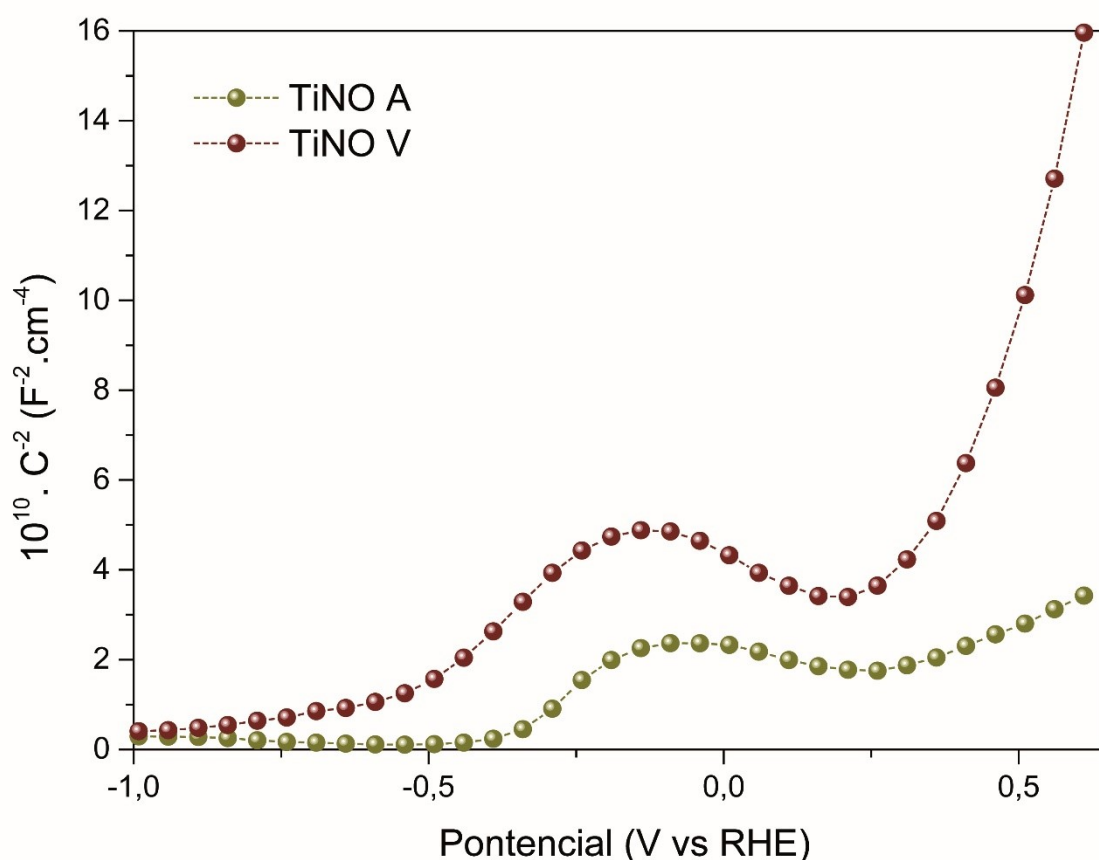


**Figura 23.** Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis (superior) e Diagramas de Tauc apresentando a energia de bandgap direto (ao centro) e indireto (inferior) de TiO<sub>2</sub>-P25, TiNO A e TiNO V, respectivamente.

A partir dos espectros foram obtidos os Diagramas de Tauc, pela transformação da reflectância em absorptividade específica, pela equação de Kubelka-Munk. Assim, a plotagem de  $\alpha S^2$  e  $\alpha S^{1/2}$  em função da energia permite a obtenção da Energia de *bandgap* ( $E_g$ ) direto pela extrapolação da reta do salto de absorptividade em  $\alpha S^2$ , da mesma forma para  $E_g$  indireto em  $\alpha S^{1/2}$ .<sup>62,135</sup> Nos diagramas de Tauc, Figura 23 (b) e (c), respectivamente, observa-se a energia mínima necessária a absorção de fótons. Quando comparadas ao *bulk* TiO<sub>2</sub> (380 nm;  $E_g = 3,5$  eV) com TiNO A absorção direta ocorre em 374 nm ( $E_g = 3,3$  eV) e com TiNO V em 623 nm ( $E_g = 2,0$  eV) é possível perceber discreta variação na energia de absorção aproximando à região visível. Também é possível observar que a  $E_g$  indireto é menor nas amostras TiNO A, indicando que essa transição é favorecida frente a direta. Essa modificação apesar de sutil, pode ser considerada, pois, supera os efeitos de confinamento quântico em nano escala, que deveriam aumentar a energia de absorção ( $E_g$ ) pela maior separação entre a BV e BC.<sup>62,135</sup>



As NPs de TiO<sub>2</sub> N-dopadas foram avaliadas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para montagem de um gráfico de Mott–Schottky e determinação dos potenciais de banda plana ( $E_{BP}$ ). Na Figura 24, observa-se a região linear (entre 0,25 e 0,6 V vs NHE) sendo possível afirmar, pelo coeficiente angular dessa região linear, que ambas as amostras se enquadram como semicondutores do tipo n (coeficiente angular > 0), nos quais a energia do nível de Fermi é próxima a banda de condução. Assim, pela extrapolação da região linear foram obtidos os potenciais de banda plana, apresentados na Tabela 6, os quais podem ser assumidos como potencial da banda de condução.<sup>136–138</sup>



**Figura 24.** Gráfico Mott–Schottky para determinação do potencial de banda plana das amostras TiNO A e TiNO V.

Com a finalidade de facilitar a compreensão mais ampla das propriedades óptico-eletrônicas dos materiais sintetizados, os valores de potencial de banda plana foram tabelados juntamente com os dados obtidos pelos diagramas de Tauc na Tabela 6.

**Tabela 6.** Propriedades óptico-eletrônicas das NP semicondutoras de oxido de titânio dopadas por nitrogênio TiNO A e TiNO V.

Entrada	Amostra	Potencial de banda plana (V) <sup>(a)</sup>	$E_g$ óptico (V) <sup>(b)</sup>	Potencial da BV (V) <sup>(c)</sup>	$N_D$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>(d)</sup>
1	TiNO A	-0,0745	3,3	3,2	$9,6 \times 10^{25}$
2	TiNO V	0,2878	1,8	2,1	$9,8 \times 10^{23}$

<sup>(a)</sup> obtido pelo método Mott–Schottky dos dados de EIS; <sup>(b)</sup> obtido pelo método Tauc nos dados de UV-Vis; <sup>(c)</sup> obtido pela diferença  $E_{BV} = E_g + E_{BC}$ , onde a  $E_{BP}$  é aproximada à  $E_{BC}$ ; <sup>(d)</sup> número de portadores de carga obtido pelo método Mott–Schottky c.a. 5000 Hz.

Na Tabela 6 foi aproximado o potencial de banda de plana ao potencial de banda de condução<sup>137,138</sup>, e assim, foi possível obter o potencial da banda de valência, permitindo a construção do diagrama de potenciais para cada amostra. Podemos, então, descrever o diagrama de potenciais das amostras como: banda de condução (BC), de ambas as amostras, muito próxima a 0 V. Os potenciais de banda de valência (BV) há uma diferença significativa para TiNO A próximo a 3,2 V e para TiNO V a 2,1 V. Logo, pode-se dizer que ambos os catalisadores podem ser utilizados para reação de produção de hidrogênio promovida pela luz, pois, apresentam  $E_g$  superior a 1,23V e posições de borda das bandas que transpõem os potenciais redox da água.

#### *Atividade fotocatalítica*

A avaliação da performance fotocatalítica para produção de H<sub>2</sub> foi realizada utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio operando a 240 W. Diferentes condições de iluminação foram avaliadas: (i) espectro total da lâmpada e (ii) com filtro que ajusta o espectro da lâmpada a condições solares na superfície terrestre (filtro AM 1.5G). Em cada sistema de iluminação foram realizados testes em (i) água pura, e (ii) na presença de agente de sacrifício (metanol 10% aquoso). O resultado desses testes, feitos em duplicadas, para as NPs de TiNO e TiO<sub>2</sub>-P25, são apresentados na Tabela 7. Analisando comparativamente os dados observa-se que a produção de H<sub>2</sub> é maior em todos os testes com agente de sacrifício e irradiação total. É interessante observar que produção de TiNO A de 151  $\mu\text{mols.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  (entrada 5) é maior que o dobro da produção da TiO<sub>2</sub>-P25 nas mesmas condições. Adicionalmente a performance fotocatalítica de TiNO A nos testes com agente de sacrifício e radiação ajustada

ao espectro solar (entrada 6) é comparável à produção da TiO<sub>2</sub>-P25, em ampla radiação e agente de sacrifício (entrada 1). Esses dados revelam, juntamente com o número de portadores de cargas excitadas ( $N_D$ , na Tabela 6), que a criação de estados intermediários, pela incorporação de N, aumentou a formação de estados excitados responsáveis pela redução da água, ou seja, o ajuste da absorção de fótons aprimorou a formação de portadores de carga excitados melhorando performance fotocatalítica em condições que a luz solar chega à superfície terrestre.

**Tabela 7.** Performance fotocatalítica das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> N-dopadas sob diferentes condições.

Entrada	Catalisador	Ag. Sacrifício	Radiação	Produção de H <sub>2</sub> (μmol. g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
1	TiO <sub>2</sub> -P25	MeOH	Xe 240W	66
2	TiO <sub>2</sub> -P25	MeOH	Xe 240W/UV AM 1.5G	26
3	TiO <sub>2</sub> -P25	-	Xe 240W	0
4	TiO <sub>2</sub> -P25	-	Xe 240W/UV AM 1.5G	0
5	TiNO A	MeOH	Xe 240W	151
6	TiNO A	MeOH	Xe 240W/UV AM 1.5G	75
7	TiNO A	-	Xe 240W	82
8	TiNO A	-	Xe 240W/UV AM 1.5G	0
9	TiNO V	MeOH	Xe 240W	60
10	TiNO V	MeOH	Xe 240W/UV AM 1.5G	5
11	TiNO V	-	Xe 240W	0
12	TiNO V	-	Xe 240W/UV AM 1.5G	0

Para TiNO V a produção de H<sub>2</sub> é de 60 μmols. g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> quando utilizado agente de sacrifício em ampla radiação (entrada 9), e de 5 μmols. g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> quando utilizado agente de sacrifício e radiação ajustada (entrada 10). Sem adição de agente de sacrifício, não houve produção de H<sub>2</sub>, indicando que neste caso a incorporação de N e C não foi tão efetiva, diminuído a  $E_g$  e facilitando os processos de recombinação, menor número de portadores de carga foto excitados ( $N_D$ , na Tabela 6). Assim, apesar de apresentar absorção na região do

visível, elevada área de superfície e permitir acesso aos sítios ativos, a reação de redução é inferior à do material utilizado como referência.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados dos catalisadores desenvolvidos no presente trabalho e os resultados obtidos de catalisadores similares previamente descritos na literatura.

**Tabela 8.** Comparação entre a produção de hidrogênio pelas NPs de TiO<sub>2</sub> N-dopadas com a literatura.

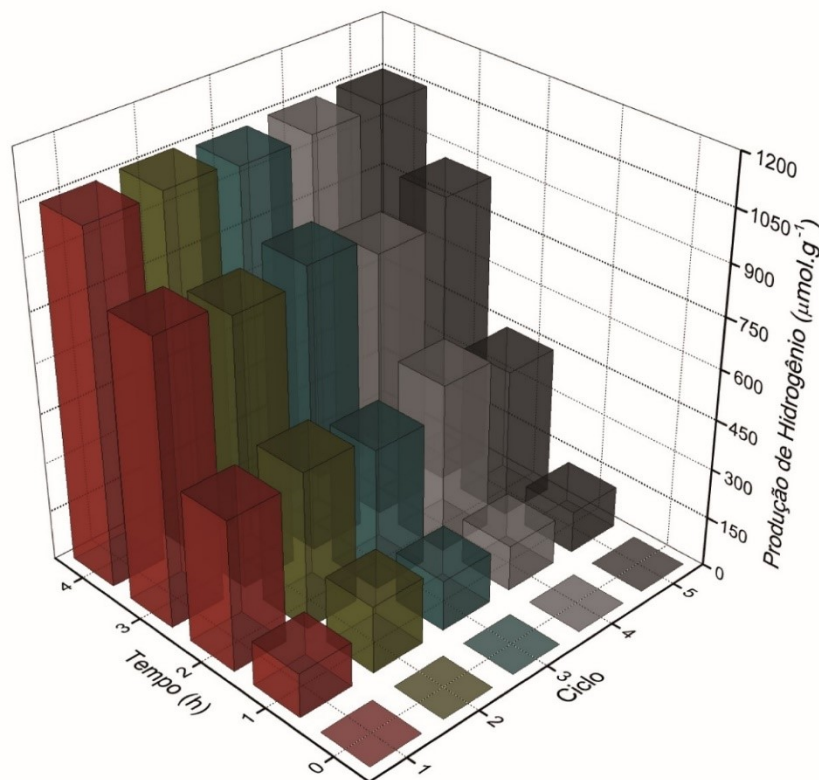
Entrada	Foto catalisador	Reagentes	Produção H <sub>2</sub> (μmol. g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Fonte luminosa	Referência
1	TiO <sub>2(a)</sub> /TiN	MeOH 30% H <sub>2</sub> O	120	Hg 300W	110
2	N-TiO <sub>2(a)</sub>	MeOH 30% H <sub>2</sub> O	40	Hg 300W	110
3	TiNO A	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	151	Xe 240W	a
4	TiNO V	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	60	Xe 240W	a
5	TiO <sub>2(a)</sub> /TiN	MeOH 30% H <sub>2</sub> O	17	Hg 300 W (λ>420nm)	110
6	N-TiO <sub>2(a)</sub>	MeOH 30% H <sub>2</sub> O	~2	Hg 300 W (λ>420nm)	110
7	TiNO A	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	75	Xe 240W (AM 1.5G)	a
8	TiNO V	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	4,5	Xe 240W (AM 1.5G)	a

<sup>a</sup> Resultados deste trabalho.

Nas entradas 1 a 4 é possível observar os resultados obtidos de testes empregando espectro total das fontes luminosas é possível observar que no presente trabalho utilizamos menor potência luminosa e menor quantidade de agente de sacrifício e obtivemos maior produção de H<sub>2</sub>. Contudo deve-se ressaltar que nas entradas 1 e 2, foi utilizada lâmpada de mercúrio como fonte de luz, que não simula a irradiação solar. O TiNO A que é capaz de produzir quantidade de hidrogênio similar ao catalisador com estrutura mais complexa tipo *core-shell* TiO<sub>2</sub>/TiN (entrada 1) e até mesmo a este catalisador decorado com Pt (entrada 12, da Tabela 1). Nos testes com condições luminosas mais próximas as condições solares na crosta terrestre (entradas 5 a 8), tanto TiNO A

quanto TiNO V apresentam produção muito superior que TiO<sub>2</sub> N-dopado reportado (entrada 6). O catalisador TiNO A apresenta produção de 4,5 vezes mais que o TiO<sub>2</sub>/TiN *core-shell* e 3,4 que o TiO<sub>2</sub>/TiN decorado com Pt, (entrada 17, da Tabela 1). A produção de hidrogênio realizada pelo TiNO A nessas condições luminosas ainda é superior que o TiO<sub>2</sub> N-dopado reportado em condições de iluminação total da lâmpada (entrada 2). Dessa forma, os resultados deste trabalho se tornam altamente relevantes, pois, apresentam performance fotocatalítica superior ou, no mínimo, similar aos apresentados na literatura utilizando condições reacionais mais brandas tanto em luminosidade quanto em teor de agente de sacrifício e sem uso de metais nobres como co-catalisadores.

A estabilidade fotocatalítica foi avaliada através de testes de reciclo para amostra TiNO A e através de testes para medir a eficiência quântica aparente para a evolução de H<sub>2</sub> (EQA<sub>H2</sub>(%)), utilizando os fotocatalisadores TiNO A e TiNO V como fotocatalisadores em soluções 10% de metanol em água. Para os testes de reciclo foram empregadas as mesmas condições dos testes com agente de sacrifício (metanol 10% em água) e iluminação com Xe 240W. Ao final de cada ciclo de 4 horas o sistema foi purgado com argônio. Os testes de estabilidade (Figura 25) mostram que o perfil de produção de hidrogênio do fotocatalisador TiNO A é robusto por, pelo menos, cinco ciclos de recarga, uma vez que sua atividade não diminui significativamente ao total de 20 horas de iluminação.



**Figura 25.** Teste de estabilidade de ciclos (5) da amostra TiNO A.

Para as medidas de actinometria, utilizadas para medir o fluxo de fótons (para detalhes na sessão 4.3 Testes Fotocatalíticos, em 4. Materiais e Métodos), assumiu-se que os rendimentos quânticos deste actinômetro são iguais a 1,18 para o comprimento de onda 400 nm.<sup>119</sup> Os resultados de  $EQA_{H_2}(\%)$  obtidos para  $TiO_2$ -P25 de 0,12 %, TiNO A de 0,12 % e TiNO V de 0,09 %, o perfil de reação é mostrado no Anexo 6. Ainda assim, resultados fotocatalíticos são bastante entusiasmantes tendo em vista que a produção de  $H_2$  por catalisadores de  $TiO_2$  na literatura reporta valores de em média  $100 \mu\text{mols.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  para fotocatalisadores com co-catalisadores de metais nobres e agente de sacrifício.<sup>139</sup> Além disso, a elevada N-dopagem de TiNO V despertou nosso interesse para a dopagem de óxidos de maior  $E_g$  como o Óxido de Tântalo.

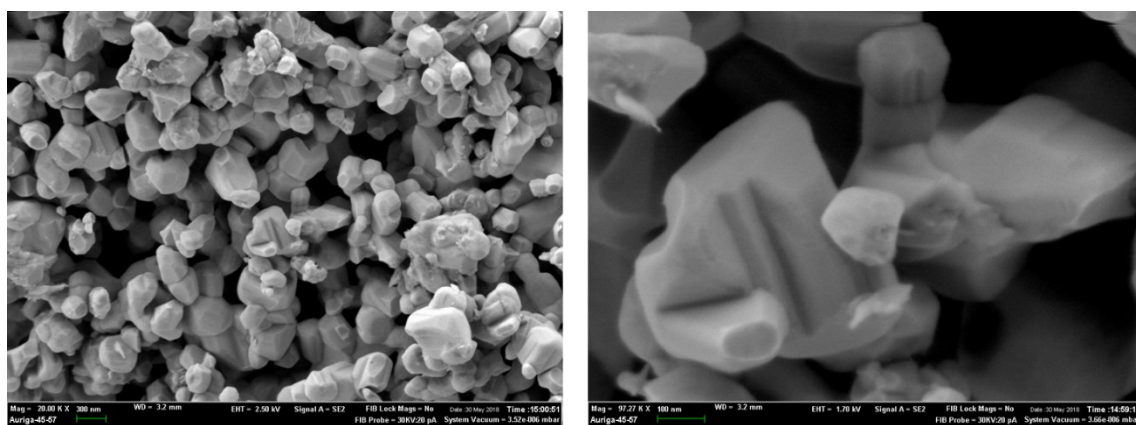
#### *Conclusão parcial para as amostras de $TiO_2$ dopadas por nitrogênio*

Nanopartículas de  $TiO_2$  dopadas por nitrogênio foram obtidas com tamanho próximos a 10 nm, superfícies altamente rugosas e apresentando áreas de superfícies na ordem de  $160 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . O precursor de nitrogênio utilizado para obtenção de TiNO A e TiNO V apresenta leve influência no sistema cristalino de

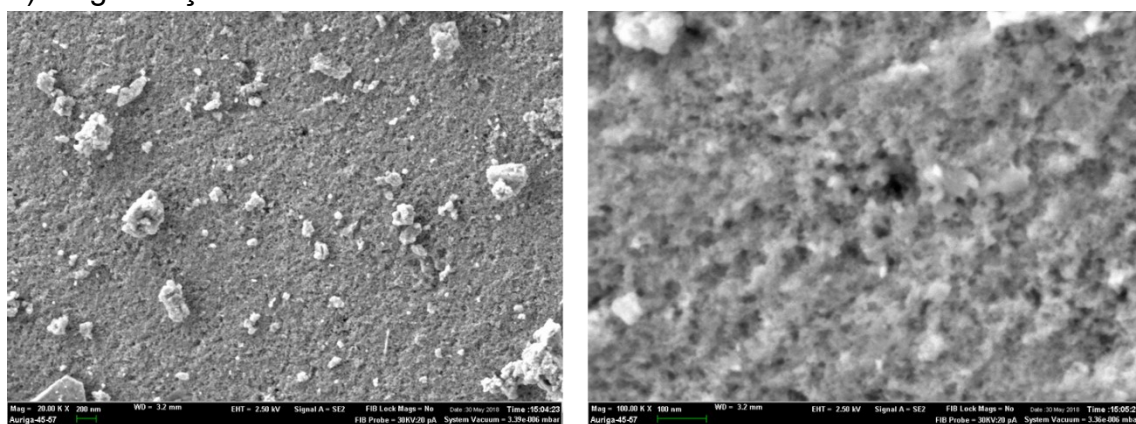
TiO<sub>2</sub> resultando em somente fase anatase em TINO A e predominância de anatase com pequena fração de rutila em TINO V. Demonstrou-se que a inserção de nitrogênio ocorreu de forma intersticial na estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub> na ordem de 0,6 a 0,7%at. A dopagem resultou em melhora significativa da performance fotocatalítica e estabilidade dos catalisadores frente a reação de produção de hidrogênio promovida pela luz. Portanto, a metodologia de síntese proposta permite tanto a dopagem quanto o controle da forma e tamanho de semicondutores de óxidos dopados por nitrogênio.

### 5.3. Nanopartículas de óxido de Tântalo N-dopados

A caracterização morfológica dos óxidos de tântalo dopados por nitrogênio foi realizada por microscopia de varredura e de transmissão. Pode se observar nas Figuras 26, 27, 28 e 29 diferenças como o tamanho de partícula e rugosidades das superfícies entre os sólidos sintetizados (TaON25, 50 e 100 ver esquema 7, secção 4.1.5) e a amostra padrão de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Enquanto a amostra padrão é formada por partículas grandes e bem definidas com superfícies lisas, as amostras sintetizadas apresentam agregados de partículas muito pequenas formando superfícies de elevada rugosidade e indícios de presença de poros. Adicionalmente a quantidade de solução de dopante, liquido iônico imidazolato de amônio, não parece afetar a morfologia das amostras.

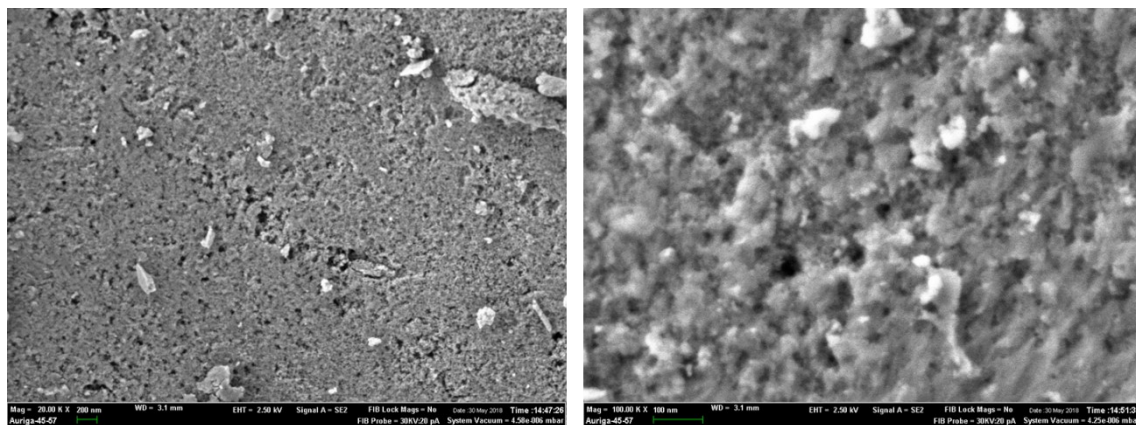


**Figura 26.** Micrografias de MEV do padrão de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K.

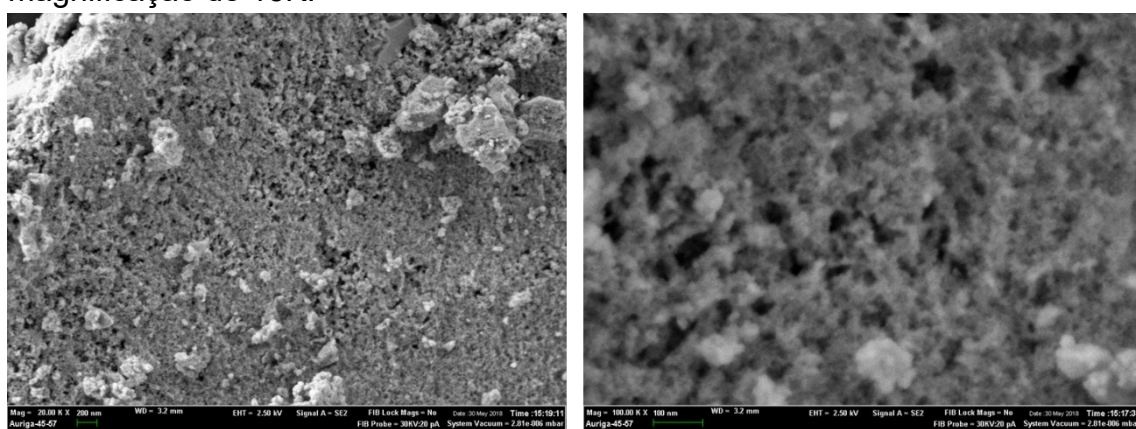


**Figura 27.** Micrografias de MEV de TaON25: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K.



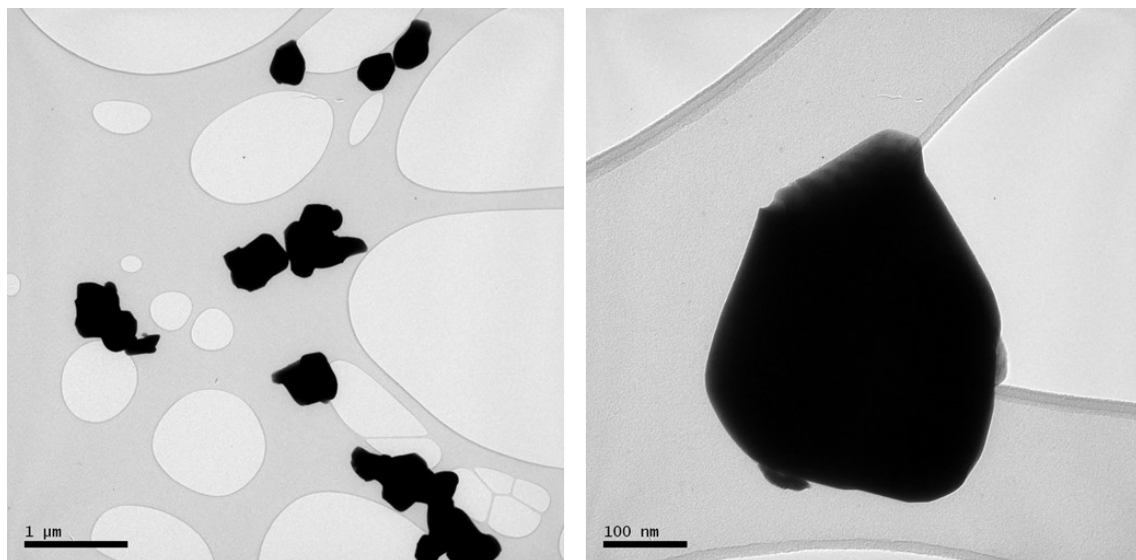


**Figura 28.** Micrografias de MEV de TaON50: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K.

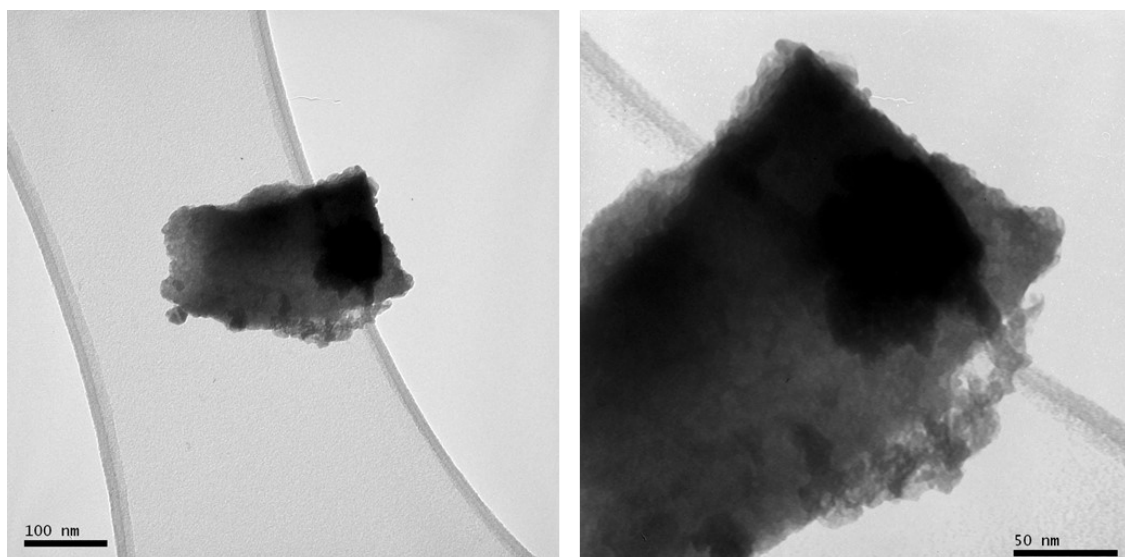


**Figura 29.** Micrografias de MEV de TaON100: em a) magnificação de 1K b) magnificação de 15K.

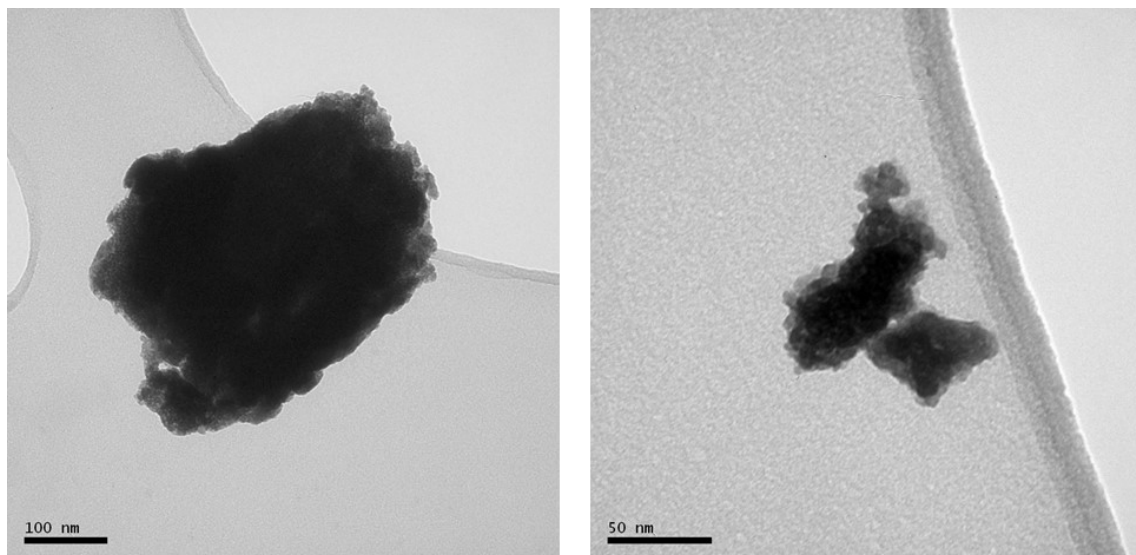
Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (Figuras 30 a 34) pode ser observado que a amostra padrão de  $Ta_2O_5$  apresenta partículas grandes ( $\sim 300$  nm) com superfícies regulares. Nas imagens das amostras de TaON são agregados com cerca de 150 nm, formados por partículas muito pequenas (2-5 nm) que se organizam de forma irregular apresentando superfícies rugosas com fendas e poros.



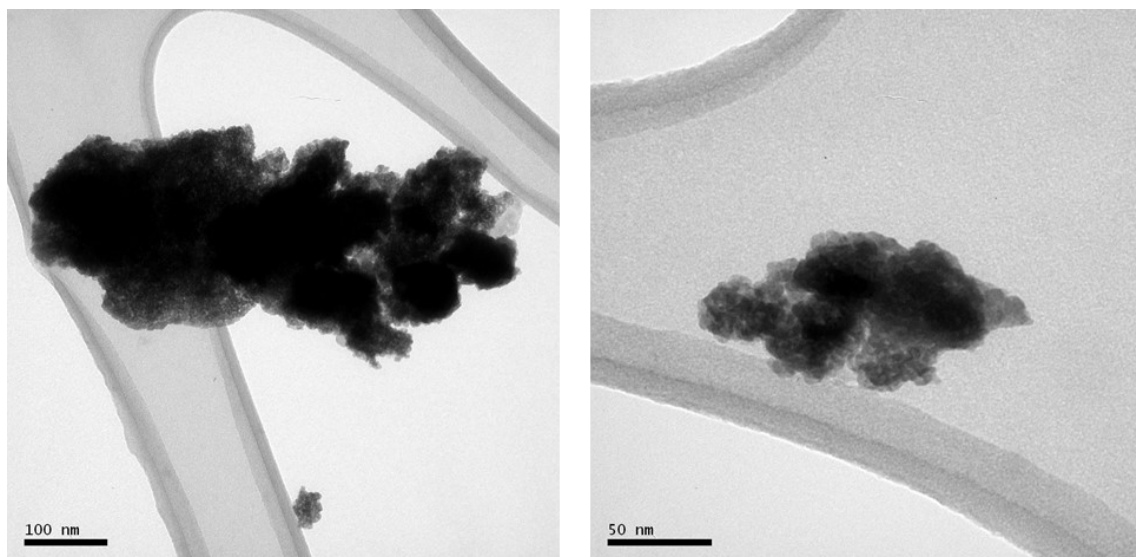
**Figura 30.** Micrografias de MET da  $Ta_2O_5$  em magnificações de 100K e 300K.



**Figura 31.** Micrografias de MET da  $TaON_{25}$  em magnificações de 300K e 500K.



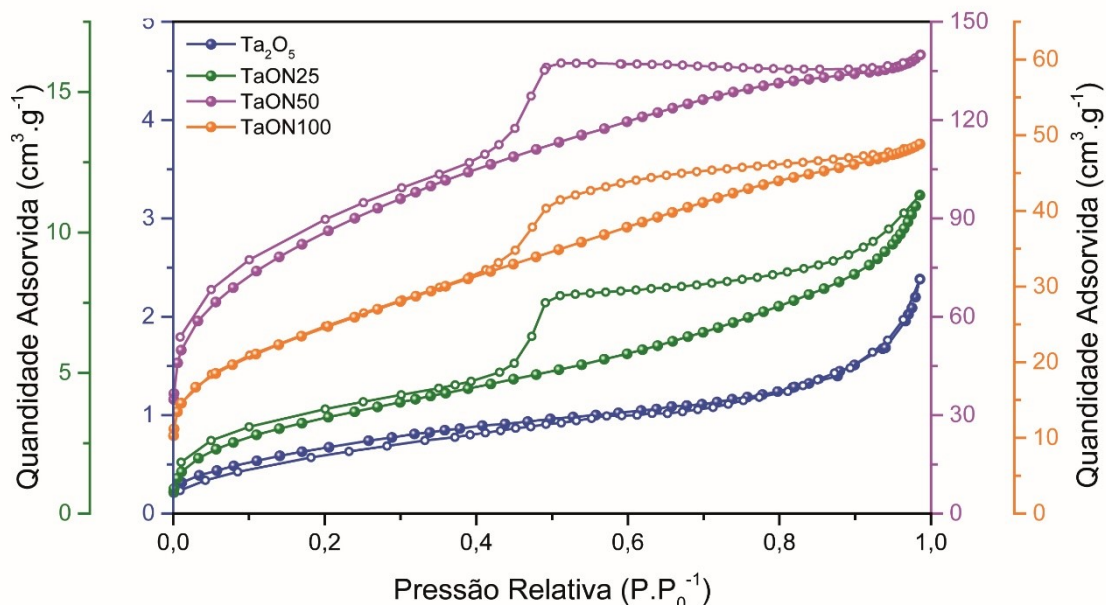
**Figura 32.** Micrografias de MET de TaON50 em magnificações de 300K e 500K.



**Figura 33.** Micrografias de MET de TaON100 em magnificações de 300K e 500K.

As propriedades texturais dos TaONs foram investigadas por fisissorção de  $N_2$  (Figura 34 e Tabela 9). A amostra padrão de  $Ta_2O_5$  apresenta um perfil de isoterma característica de sólidos de baixa área superficial. A adsorção tem um aumento acentuado na faixa de alta pressão relativa como efeito de condensação de multicamadas. As amostras de TaON25, TaON50 e TaON100 apresentam um perfil de isotermas de adsorção cujo aumento abrupto na região de baixa pressão relativa pelo efeito de preenchimento de microporos, e, então, comporta-se com um perfil de adsorção multicamada e condensação capilar em

alta pressão, o que sugere a existência de mesoporos e macroporos. Além disso, nas amostras sintetizadas é possível observar ciclos de histerese, que em geral são associados a condensação capilar nos mesoporos. Entretanto, os histereses encontradas nas amostras sintetizadas são associadas a matrizes complexas de poros, cujo efeito é similar a uma rede de poros.



**Figura 34.** (a) Isoterma de adsorção (círculos cheios) e dessorção (círculos vazios) de N<sub>2</sub>.

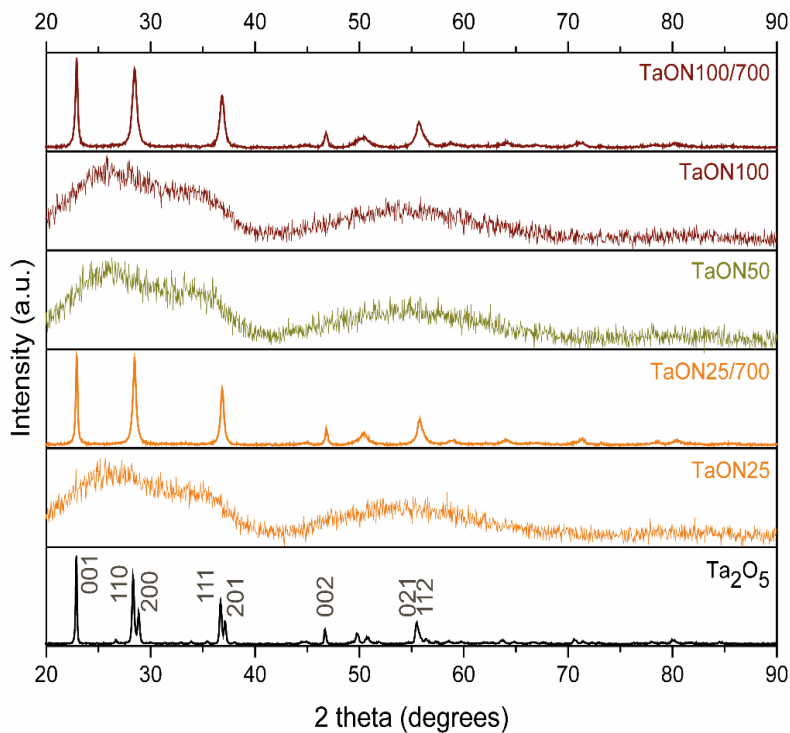
É interessante observar a região íngreme do laço de dessorção, que leva ao ponto de fechamento inferior, em torno 0,4 a 0,5 ( $P/P_0$ ). Para esse fenômeno, a explicação mais aceita é o efeito da resistência à tração (TSE, *Tensile Strength Effect*) que é atribuído à instabilidade da condensação do menisco para poros em torno de 4 nm (microporos) ou menores. Esse fenômeno de instabilidade é causado pela elevada energia de adsorção nas paredes dos poros levando a aumento da resistência à tração na fase adsorvida. Além disso, como as amostras possuem um sistema de poros complexo, de supermicroporos a macroporos, a rede de poros também experimenta esse efeito de resistência à tração. Assim, durante o processo de dessorção, os poros maiores interconectados devem esvaziar os poros com diâmetro menor, um efeito em cadeia sobre a rede de poros. Na presença de poros do tipo tinteiro esse efeito pode ser acentuado.<sup>121,140</sup> Dessa forma, é comprometida a medida direta de volume e diâmetro dos poros pelo método BJH. Uma abordagem mais complexa é necessária para essa determinação.

**Tabela 9.** Propriedades texturais por fisissorção de N<sub>2</sub>.

Entrada	Amostra	Área de superfície BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.6 ± 0.5
2	TaON 25	12.7 ± 0.4
3	TaON 50	301 ± 3
4	TaON 100	88 ± 2

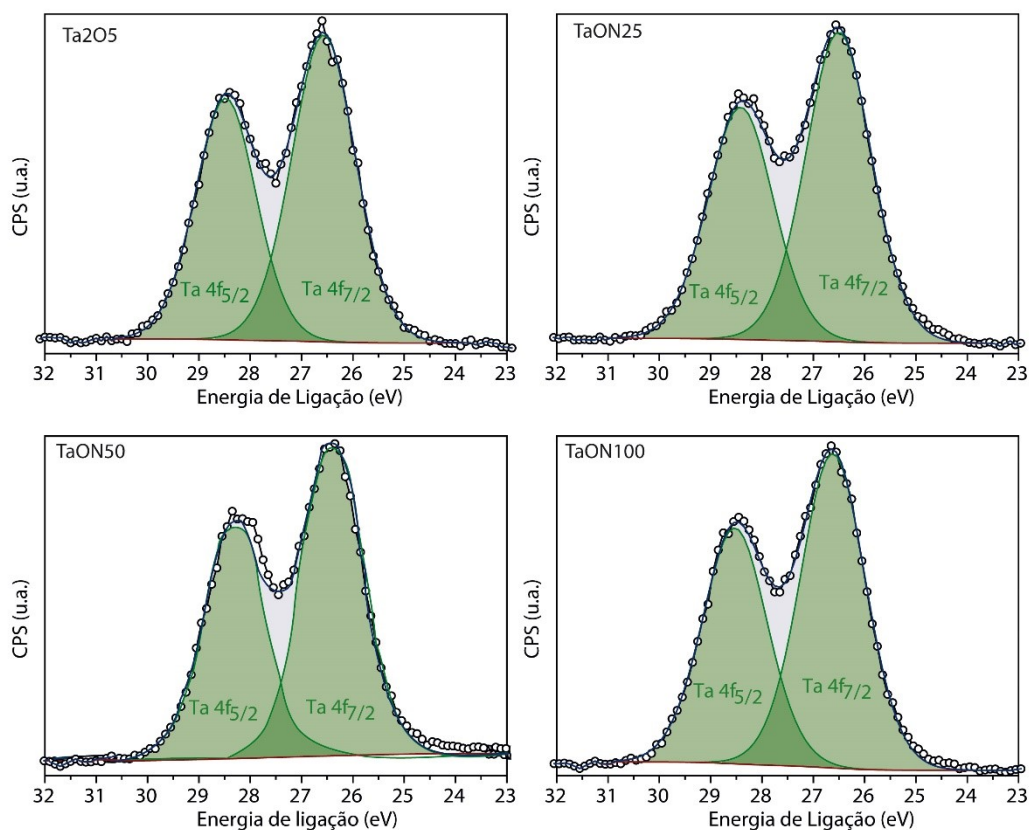
Com base nestes resultados podemos inferir que a metodologia sintética empregando o LI HMIO<sub>2</sub>.MeSO<sub>3</sub> eleva a área de superfície em todas as amostras (Tabela 9), com destaque para a amostra TaON50 onde foi encontrada a melhor condição de concentração levando a área de superfície mais de cem vezes maior que a amostra comercial. Nas amostras TaON25 e TaON100 observa-se o efeito de concentração do LI na eficiência do molde, de mais concentrado a mais diluído, respectivamente. Além disso, ressalta-se que a aplicação do LI HMIO<sub>2</sub>.MeSO<sub>3</sub> como molde para a produção de nanopartículas e/ou agregados de NPs com elevada estrutura de poros e área de superfície específica. Em nossas amostras, no mínimo quatro vezes maior que a comercial.

Os difratogramas (Figura 34) foram comparados utilizando os critérios do método de Hanawalt,<sup>123,124</sup> sendo observada elevada similaridade com os sinais de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do sistema cristalino ortorrômbico de grupo espacial C2mm (JCPDS no. 89-2843), com o padrão de difração da amostra Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> padrão.<sup>141</sup> Como as amostras de TaON são amorfas, as amostras TaON 25 e TaON 100 foram calcinadas a 700°C (na Figura 34 são mostrados os difratogramas TaON25/700 e TaON100/700). É possível reconhecer nas amostras de TaON estruturas de óxido de tântalo ortorrômbico. Fica clara a reprodução dos sinais em distância interplanar e intensidade. O sinal mais intenso, em 22,8° referente ao plano (001), foi utilizado para determinação do tamanho médio de domínios cristalinos utilizando a Equação de Scherrer:<sup>124</sup> Assim, considerando o fator de forma como esférico, obtiveram-se tamanhos médios de  $\tau_{001} = 56,4 \text{ nm}$  para **Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**,  $\tau_{001} = 36,8 \text{ nm}$  para **TaON25/700** e  $\tau_{001} = 28,2 \text{ nm}$  para **TaON100/700**.



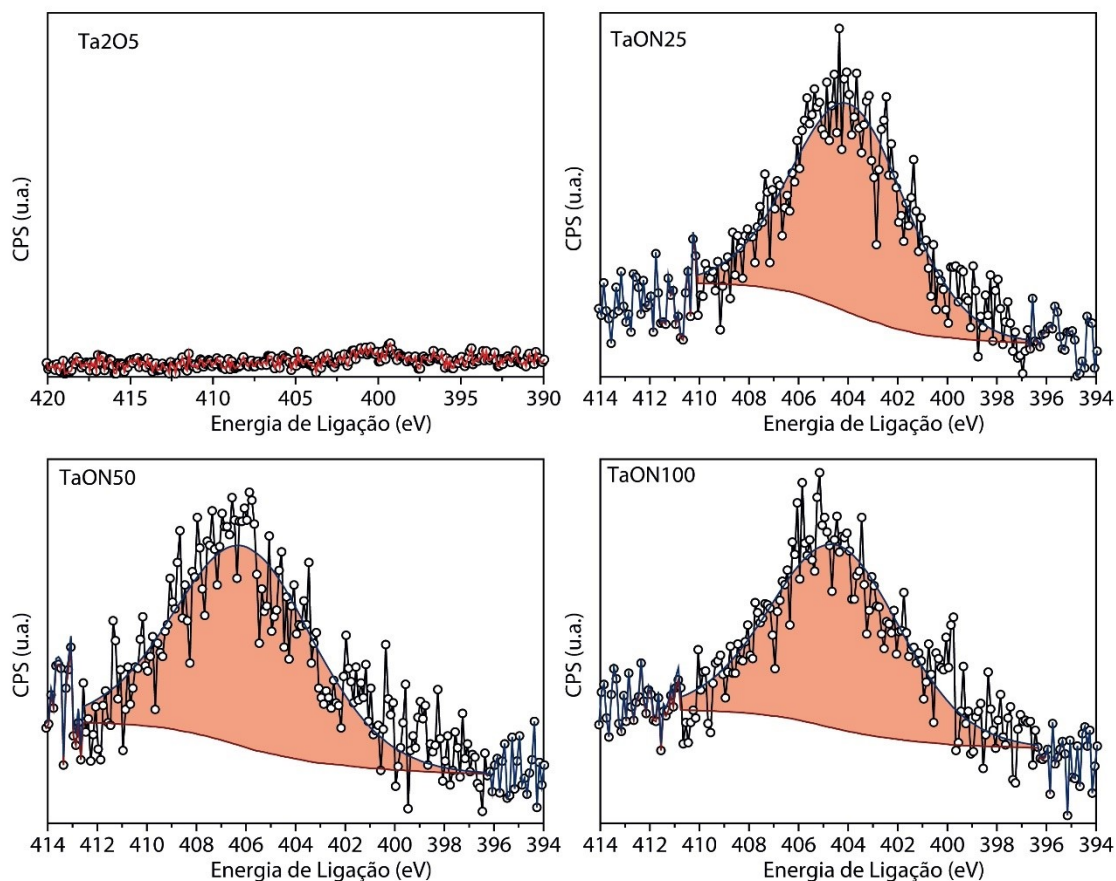
**Figura 35.** Difratogramas de Raios X de pó das amostras de óxidos de Tântalo.

Nos espectros exploratórios de XPS (Anexos 7 e 9) é possível verificar a pureza das amostras e observar as regiões que serão apresentadas em alta resolução com o modelo de ajuste de componentes deconvoluídas para interpretação. Primeiramente, foi investigada a região Ta  $4f$  em alta resolução e o modelo de ajuste de componentes foi aplicado, os dados tratados são apresentados na Figura 36.



**Figura 36.** Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em alta resolução na região Ta  $4f$  das amostras de  $Ta_2O_5$  e TaONs 25, 50 e 100, respectivamente.

A região Ta  $4f$  apresenta o perfil de um sinal desdobrado pelo efeito conhecido como spin-orbital, gerando as componentes Ta  $4f_{5/2}$  e Ta  $4f_{7/2}$ , no ajuste de componentes foram fixados os parâmetros de relações de áreas 4:3 (Ta  $4f_{7/2}$ :Ta  $4f_{5/2}$ ), e relação de posição Ta  $4f_{5/2}$  = Ta  $4f_{7/2}$  + 1,91 eV.<sup>126,127</sup> Analisando os espectros é possível observar que não há variação nas energias de ligação, indicando que os ambientes químicos próximos aos átomos de Tântalo não sofrem alterações significativas e se mantém no estado de oxidação V.<sup>126,127</sup> Em seguida, foi avaliada a presença de nitrogênio dopante nas amostras, para isso a região N  $1s$  foi medida em alta resolução, o modelo de ajustes de componentes foi aplicado e os dados tratados são apresentados na Figura 37. Nas regiões de orbitas do tipo s, devido a elevada simetria, não há efeitos de desdobramento.

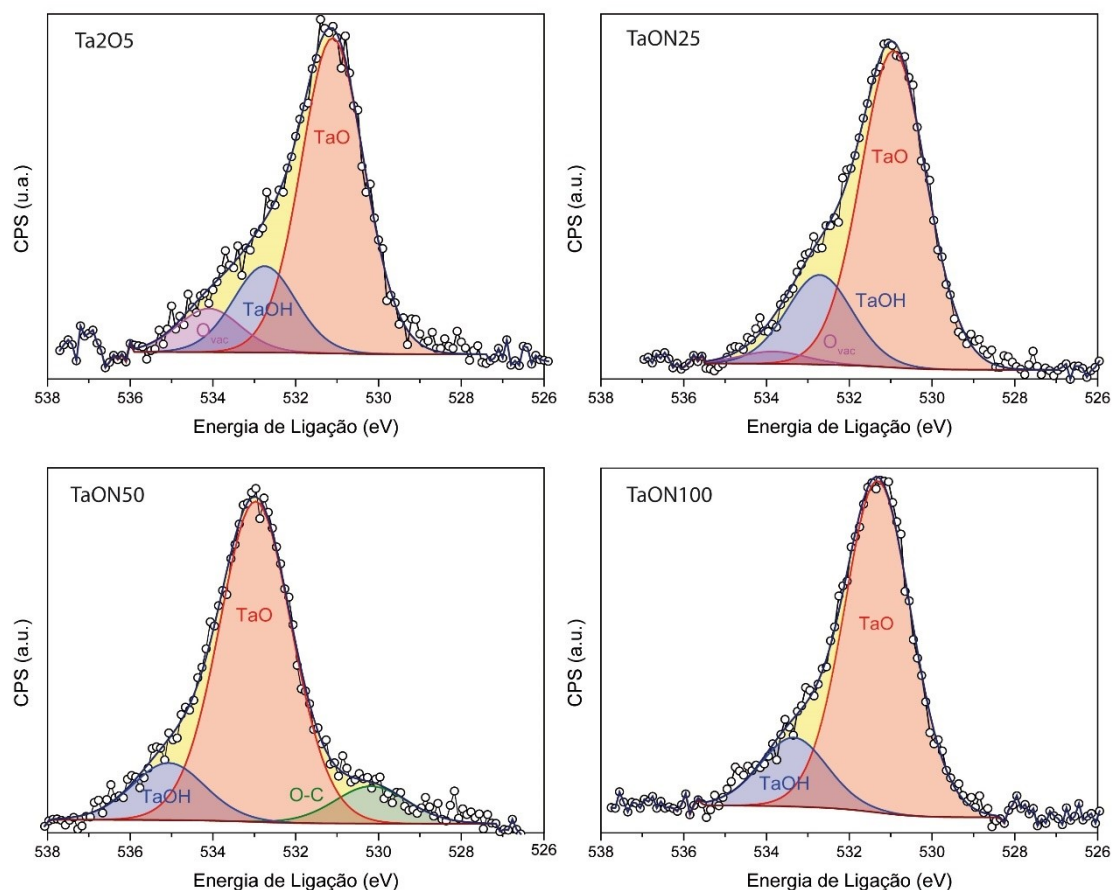


**Figura 37.** Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em alta resolução na região N 1s das amostras de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TaONs 25, 50 e 100, respectivamente.

Analisando os espectros é possível verificar que a quantidade de nitrogênio na amostra de referência Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial é inferior ao limite de detecção da técnica. Já nas amostras TaON 25, 50 e 100 apresentam sinal referente a incorporação de nitrogênios dopantes.<sup>17,133</sup> Além disso, pela energia em que os sinais são apresentados eles podem ser atribuídos a nitrogênios incorporados de forma intersticial na matriz, informação que corrobora com manutenção da energia de ligação das componentes da região de Ta 4*f*. Os teores de dopante obtido pela quantificação por XPS foram de 0,3%at, 0,6%at e 0,9%at para TaON25, TaON50 e TaON100, respectivamente. A região O 1*s* foi investigada em alta resolução, como no orbital *s* não há desdobramento, as componentes são atribuídas a diferentes ambientes químicos que esses elétrons provêm. Nesta região são observados sinais de diferentes espécies de oxigênio, comuns em óxidos de metais de transição. Na região de baixa energia de ligação (529 a 530,6 eV) correspondente a componentes MT-O<sub>2</sub>, íons O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Entre 530,6



e 531,1 eV são atribuídos a espécies MT-O-H ou peróxidos, íons  $\text{OH}^-$ . As espécies de compensação de defeitos estruturais de superfície,  $\text{O}_{\text{vac}}$ , íons  $\text{O}^-$ , aparecem em 531,1 e 532 eV aproximadamente.<sup>134</sup> Os espectros obtidos e tratados dessa região são apresentados na Figura 38.

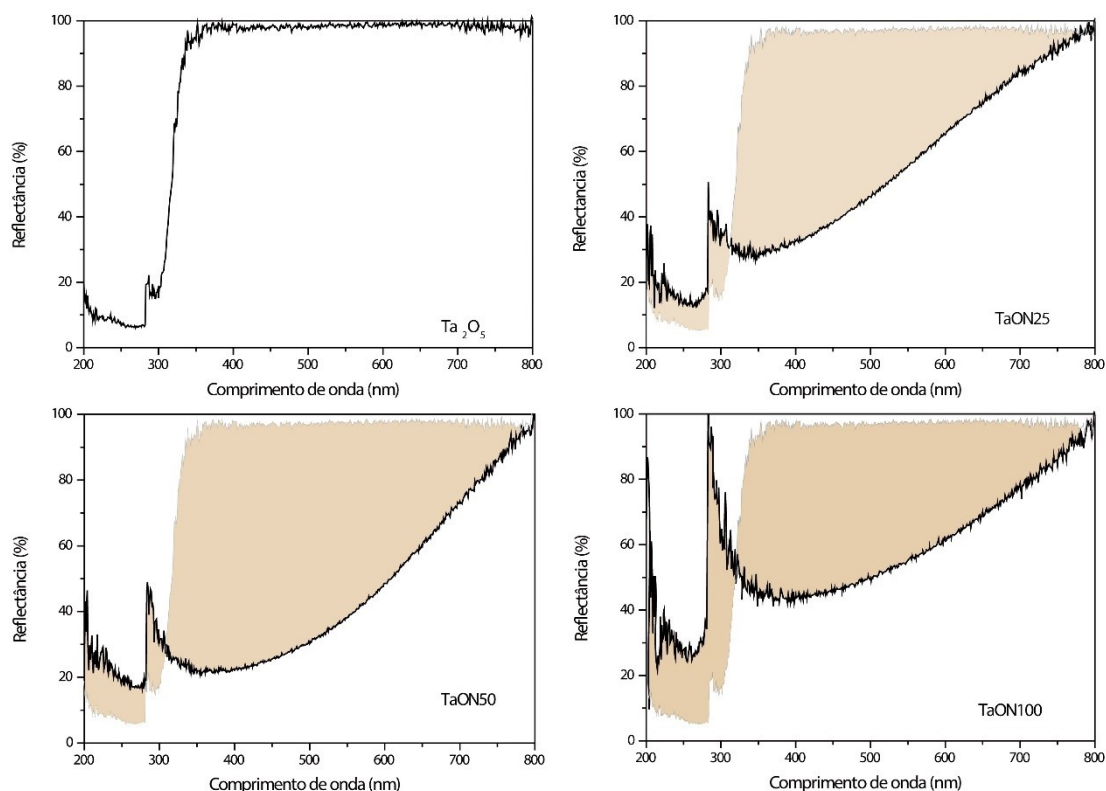


**Figura 38.** Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em alta resolução na região O 1s das amostras de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e TaONs 25, 50 e 100, respectivamente.

É possível observar com clareza uma variação significativa dentre as componentes de oxigênio nas quatro amostras. Na amostra  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  comercial são apresentadas as três principais componentes estruturais TaO, TaOH e  $\text{O}_{\text{vac}}$  em ordem decrescente de áreas, comumente apresentada nas estruturas de óxidos.<sup>5,9</sup> Nas amostras sintetizadas, a relação entre os sinais varia de catalisador para catalisador. Na amostra TaON25 o mesmo padrão de áreas dos sinais de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  é observado. Ressalta-se, na amostra TaON50, que a componente de área majoritária é TaOH, o que pode oferecer melhor atividade catalítica, tendo em vista que hidróxidos em superfície são mais ativos, que óxidos. Também, é possível notar a presença de componente O-C, em baixo

teor, provavelmente de CO<sub>2</sub> sorvido na superfície, levando em consideração sua elevada área superficial. Outra observação importante é ausência da componente O<sub>vac</sub> nas amostras TaON50 e TaON100, indicando menor número de defeitos nas estruturas.

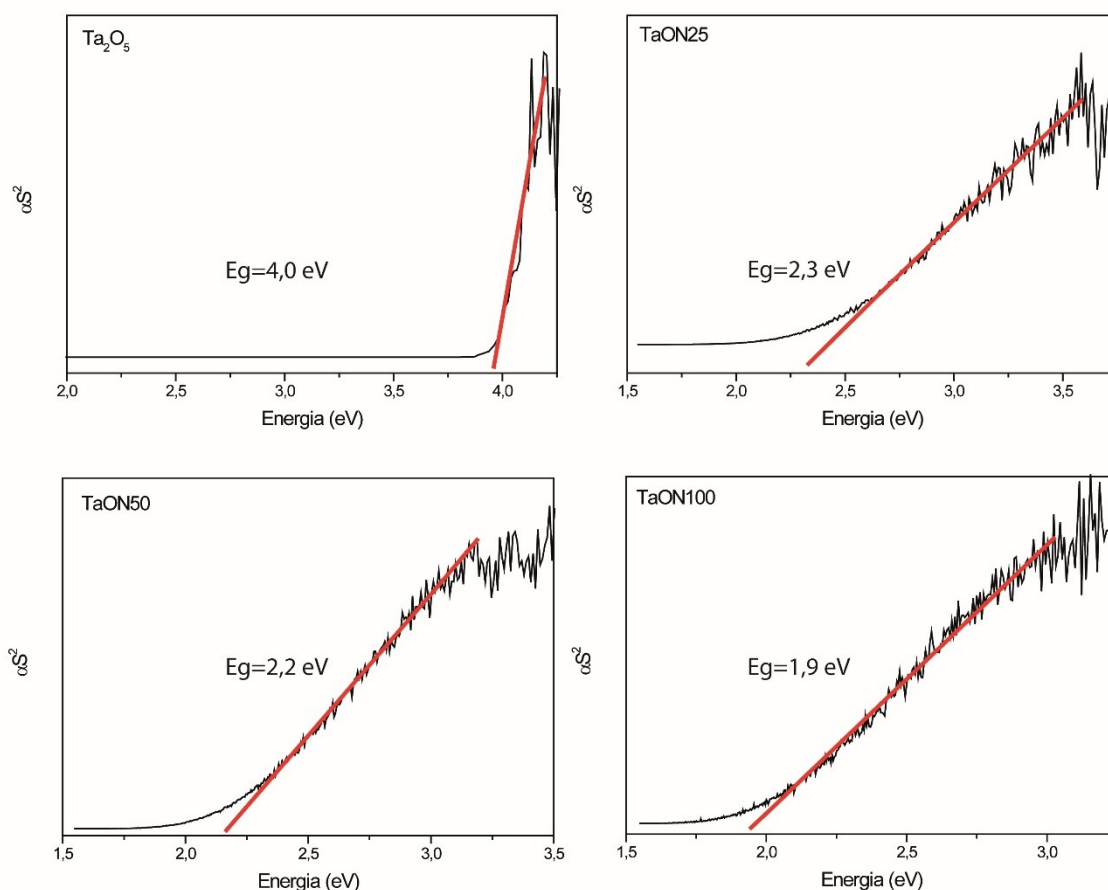
A caracterização das propriedades ópticas para elucidação da interação das amostras com a luz foi realizada pela Espectroscopia no UV-Vis. Os espectros de reflectância difusa mostram o perfil de absorção de energia luminosa. Na Figura 39 são grafadas as diferenças de absorção entre as amostras sintetizadas (dopadas com nitrogênio) e a amostra Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, é evidente a mudança indicando o efeito da dopagem nas estruturas, em todas as amostras ocorre absorção ocorre já na região do visível, diferentemente da amostra comercial, onde a absorção ocorre apenas na região do ultravioleta.



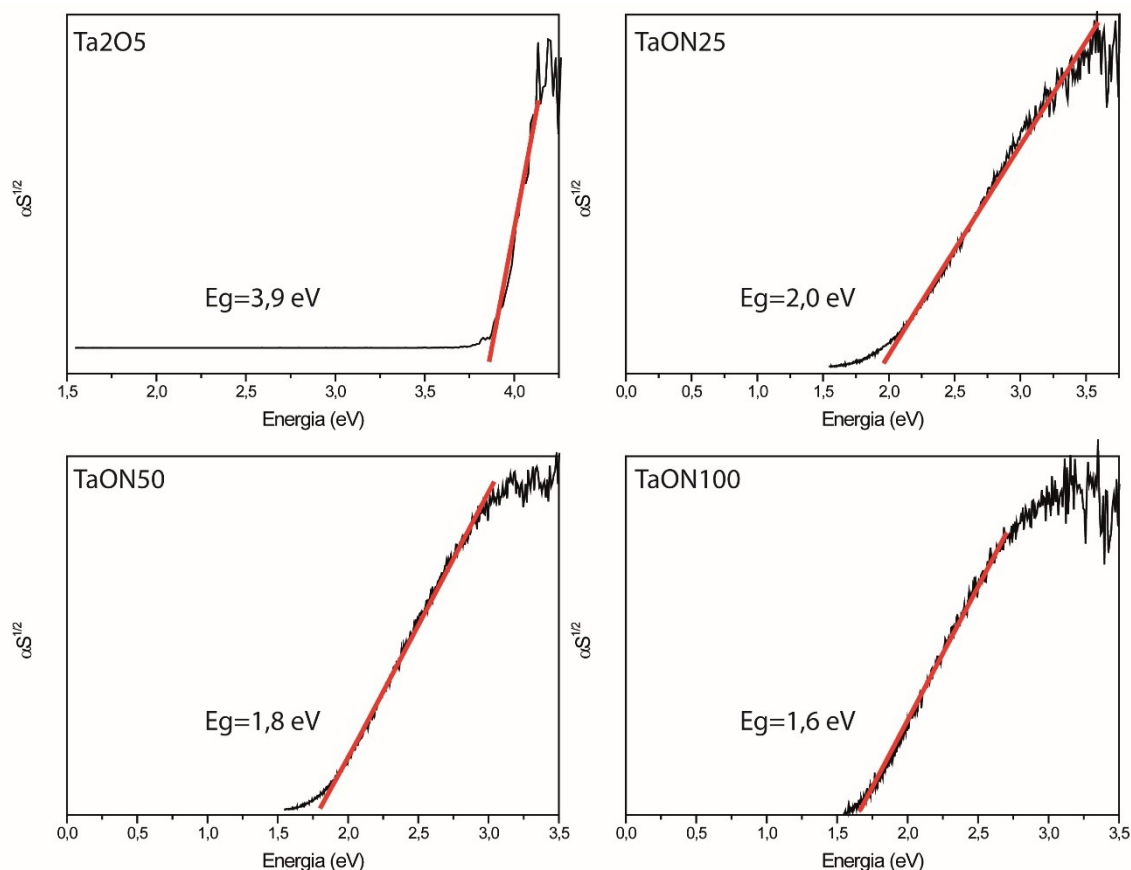
**Figura 39.** Espectros de Reflectância Difusa no UV-Vis das amostras de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaON25, TaON50 e TaON100.

A partir desses dados foram obtidos os Diagramas de Tauc, pela transformação da reflectância em absorptividade específica, pela equação de Kubelka-Munk, seguida da plotagem de  $\alpha S^2$  e  $\alpha S^{1/2}$  em função da energia. Os diagramas de Tauc,  $\alpha S^2$  e  $\alpha S^{1/2}$  obtidos, são apresentados nas Figuras 40 e 41,

respectivamente. Pela extrapolação da reta do salto de absorvidade foram obtidos a energia de *bandgap* ( $E_g$ ) direto em  $\alpha S^2$ , e  $E_g$  indireto em  $\alpha S^{1/2}$ .<sup>62,135</sup> Analisando os diagramas, foram obtidas  $E_g$  direto é de 4,0 eV para o *bulk* Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, para as amostras sintetizadas a energia mínima necessária a absorção de fótons são de 2,3 eV (TaON 25); 2,2 eV (TaON 50) e 1.9 eV (TaON 100). Foram observadas reduções significativas nas  $E_g$  revelando que o efeito da N-dopagem supera os efeitos de confinamento quântico em causado pela nano escala e aproximaram a energia de *gap* para a região visível. Observando as energias de *gap* indireto são de 3,9 eV (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); 2,0 eV (TaON25); 1,8 eV (TaON50) e 1.6 eV (TaON100) em todas as amostras foi observado o decréscimo no valor de energia em relação ao *bandgap* direto. Assim, é possível inferir que em todas as estruturas as transições indiretas, assistidas por fônons, são favorecidas energeticamente frente as diretas, característica que é recorrente na literatura.



**Figura 40.** Diagramas de Tauc para determinação do óptica da energia de gap direto das amostras de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaON25, TaON50 e TaON100, respectivamente.



**Figura 41.** Diagramas de Tauc para determinação do óptica da energia de gap indireto das amostras de  $Ta_2O_5$ , TaON25, TaON50 e TaON100, respectivamente.

#### Atividade fotocatalítica

Os testes foram realizados em suspensão de 10 mg de fotocatalisador em um volume total de 10 mL, sob iluminação de lâmpada de Xe 240W em diferentes condições de luz: (i) iluminação total da lâmpada ou (ii) iluminação ajustada pelo (filtro AM 1.5G) a espectro solar em condições de superfície terrestre) e ainda foi avaliada a presença ou ausência de agente de sacrifício (metanol). Os resultados são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Performance fotocatalítica das nanopartículas de  $Ta_2O_5$  N-dopados sob diferentes condições.

Entrada	Catalisador	Produção de $H_2$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Ag. Sacrifício <sup>(a)</sup>	Radiação <sup>(b)</sup>
1	$Ta_2O_5$	456	MeOH	Xe 240W
2	$Ta_2O_5$	35	MeOH	Xe 240W+AM 1.5G
3	$Ta_2O_5$	26	-	Xe 240W
4	$Ta_2O_5$	0	-	Xe 240W+AM 1.5G

## Resultados e Discussões

5	TaON25	1112	MeOH	Xe 240W
6	TaON25	31	MeOH	Xe 240W+AM 1.5G
7	TaON25	23	-	Xe 240W
8	TaON25	0	-	Xe 240W+AM 1.5G
9	TaON50	1077	MeOH	Xe 240W
10	TaON50	103	MeOH	Xe 240W+AM 1.5G
11	TaON50	14	-	Xe 240W
12	TaON50	0	-	Xe 240W+AM 1.5G
13	TaON100	1089	MeOH	Xe 240W
14	TaON100	10	MeOH	Xe 240W+AM 1.5G
15	TaON100	16	-	Xe 240W
16	TaON100	0	-	Xe 240W+AM 1.5G

(a) composição do volume de 10mL é de 9mL de água e 1mL de metanol; (b) as diferentes condições luminosas são amplo espectro da lâmpada de Xe 240W e ajuste do espectro ao espectro solar na superfície terrestre pelo filtro AM 1.5G.

Ao comparar as entradas 1-4 com dados do fotocatalisador Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> padrão com as entradas 5-16 com dados dos fotocatalisadores de TaON, é possível observar que a fotogeração de hidrogênio pelos catalisadores de TaON é maior que o dobro da produção gerada pelo fotocatalisador comercial, nos testes com agente de sacrifício e iluminação total (entradas 1, 5, 9 e 13). Para os testes com agente de sacrifício e iluminação corrigida pelo filtro AM 1.5G (entradas 2, 6, 10 e 14) é observada que o catalisador TaON50 apresenta fotogeração de hidrogênio três vezes maior. Sugerimos que este material apresenta ajuste do E<sub>g</sub> para região do visível, com energia ainda para suprir a demanda da energia de ativação em conjunto com a elevada área de superfície que permite contato com mais moléculas a serem reduzidas. A amostra TaON25, apesar de apresentar absorção de fótons eficiente na região do visível apresenta menor área de superfície permitindo poucas moléculas em contato para a fotorredução. Já a amostra TaON100 apresenta E<sub>g</sub> muito pequena para suprir a demanda energética da reação e sua energia de ativação, em contra partida apresenta área de superfície mediana entre as amostras, o que torna mediana sua produção de hidrogênio. A produção de hidrogênio utilizando apenas água é muito pequena, devido a lenta etapa de iniciação. Assim como os catalisadores

de TaON apresentam atividade levemente menor que do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> padrão, sugerimos que a etapa de iniciação se tornou ainda mais lenta, ou ainda, que a dopagem gera níveis de energia nos quais os elétrons excitados ficam presos (*trap*) e perdem a potência de atividade, ou ainda, que os elétrons e buracos foto excitados não possuem energia suficiente para suprir a energia de ativação de reação.

A Tabela 11 mostra uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com resultados obtidos de sistemas similares previamente descritos na literatura.

**Tabela 11.** Comparativo entre a produção de hidrogênio pelas NPs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> N-dopadas e a literatura.

Entrada	Fotocatalisador	Reagentes	Produção H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )	Fonte luminosa	Referência
1	Ta <sub>2</sub> O <sub>5(a)</sub> /LI	EtOH 25% H <sub>2</sub> O	7200	Hg-Xe 240W	<sup>62</sup>
2	N-Ta <sub>2</sub> O <sub>5 (o,m)</sub>	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	1,3	Xe 500W (410-750nm)	<sup>117</sup>
3	N-Ta <sub>2</sub> O <sub>5 (f)</sub>	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	0,63	Xe 500W (410-750nm)	<sup>117</sup>
4	TaON25	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	1112	Xe 240W	<sup>a</sup>
5	TaON25	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	31,3	Xe 240W (AM 1.5G)	<sup>a</sup>
6	TaON50	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	1077	Xe 240W	<sup>a</sup>
7	TaON50	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	103,7	Xe 240W (AM 1.5G)	<sup>a</sup>
8	TaON100	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	1089	Xe 240W	<sup>a</sup>
9	TaON100	MeOH 10% H <sub>2</sub> O	10,1	Xe 240W (AM 1.5G)	<sup>a</sup>

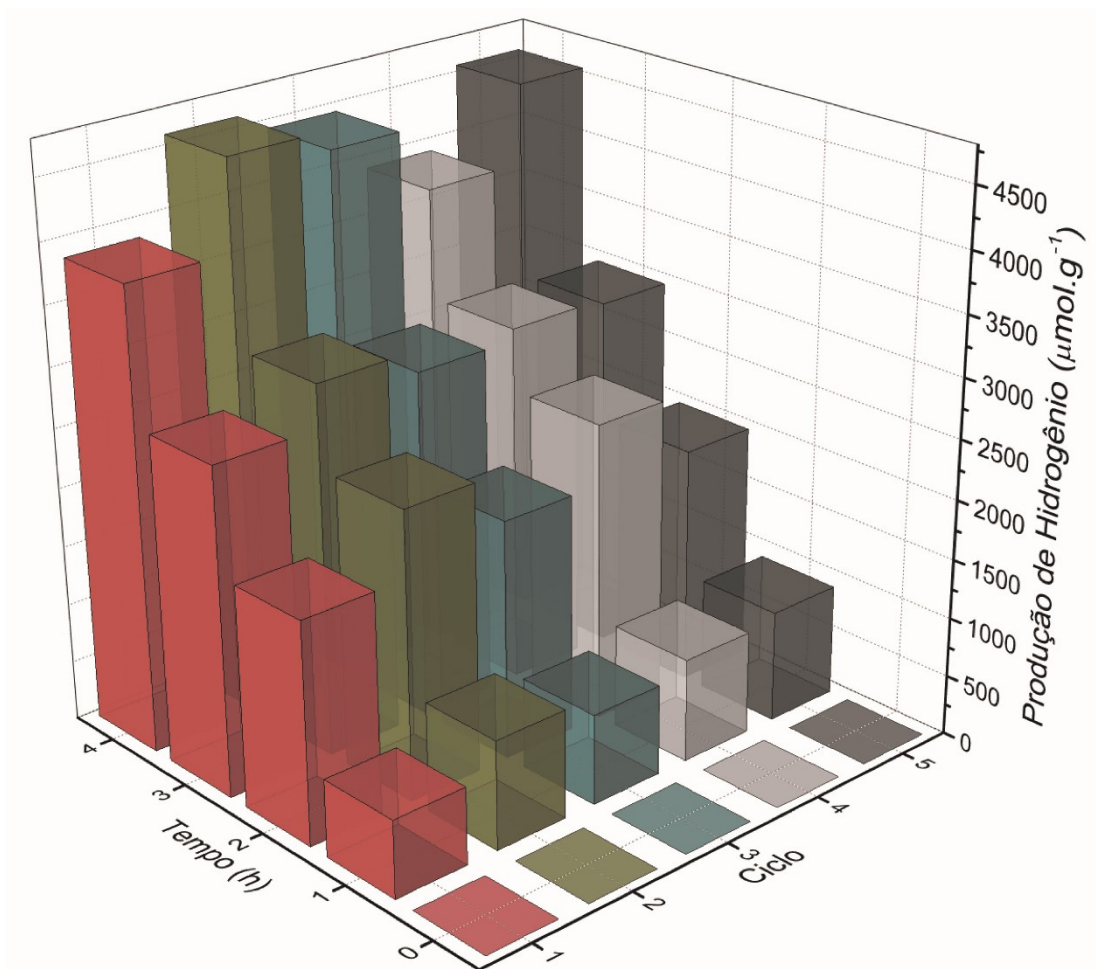
<sup>a</sup> Resultados deste trabalho.

Analisando a tabela, primeiramente devemos considerar que as fontes de excitação na entrada 1 tem linhas de emissão muito mais intensas na região de excitação das amostras, já nas entradas 2 e 3 apesar de utilizar a mesma lâmpada que a empregada neste trabalho, a potência utilizada é maior que o dobro. Em seguida, deve-se notar a diferença na quantidade de agente de sacrifício empregada, na entrada 1 é 2,5 vezes mais concentrada, além disso,

essas NPs tem tamanho muito pequeno e utilizam LI como estabilizante, não formando agregados em solução e assim a produção de hidrogênio é favorecida, outro fator que deve ser considerado é que parte de montante de hidrogênio produzido pode ser proveniente da fotodegradação dessas moléculas dessa suspensão. Já nas entradas 2 e 3 a concentração de agente de sacrifício é igual.

Tendo isso em vista, os foto catalisadores deste trabalho apresentam produção de hidrogênio 7 vezes inferior ao Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> disperso em LI, entrada 1. Essa diferença pode ser atribuída tanto ao favorecimento das condições luminosas, quanto pela maior concentração de agente de sacrifício. Entretanto, neste trabalho não há evidência de ajuste de propriedades absortivas trabalhar em condições solares na superfície terrestre. Quando comparados com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> N-dopados (entradas 2 e 3), todos os nossos catalisadores, apresentam produção muito superior, 1000 vezes maior, apesar da vantagem em potência luminosa empregada. Revelando que as modificações na estrutura eletrônica e na morfologia dos fotocatalisadores sintetizados no trabalho são muito superiores (entradas 4, 6 e 8). Nos testes com condições luminosas mais próximas as condições solares na crosta terrestre (filtro AM 1.5G), (entradas 2, 3, 5, 7 e 9), percebe-se que todos os nossos catalisadores, apresentam produção superior, TaON25 de 24 vezes, TaON50 de 80 vezes e TaON100 de 8 vezes maiores, quando comparados a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> N-dopados cristalino e mesoporoso reportado (entrada 2). Atribuímos a melhoria na produção de hidrogênio, frente a esse catalisador, deve-se, além de um melhor ajuste das posições das bandas e *bandgap*, ao efeito de área de superfície, pois o aumento da atividade fotocatalítica em nossas amostras é proporcional ao aumento da área de superfície específica, o que torna mais acessível os sítios ativos para que a redução ocorra.

Para avaliar a estabilidade fotocatalítica a amostra TaON50 foi submetida a 5 ciclos de iluminação em soluções 10% de metanol em água. Para os testes de reciclo foram empregadas as mesmas condições luminosas (lâmpada Xe 240W), ao final de cada ciclo de 4 horas o sistema foi purgado com argônio, o resultado desses testes é apresentado na Figura 42. Os testes de estabilidade mostram que o perfil de produção de hidrogênio do fotocatalisador TaON50 é robusto pelo menos por cinco ciclos de recarga, uma vez que sua atividade não diminui significativamente num total de 20 horas de iluminação.



**Figura 42.** Teste de estabilidade de ciclos (5) da amostra TaON50.

Para as medidas de actinometria, utilizadas para medir o fluxo de fótons (para detalhes na sessão 4.3 Testes Fotocatalíticos, em 4. Materiais e Métodos), assumiu-se que os rendimentos quânticos deste actinômetro são iguais a 1,18 para o comprimento de onda 400 nm.<sup>119</sup> Os resultados de  $\text{EQA}_{\text{H}_2}(\%)$  obtidos para  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  de 3,7 %, TaON25 de 10,3 %, TaON50 de 16,5 % e TaON100 de 5,0 %, o perfil de reação é mostrado no Anexo 10. Assim, os resultados fotocatalíticos são bastante entusiasmantes tendo em vista que a produção de  $\text{H}_2$  por catalisadores de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  na literatura reporta valores em média  $1000 \mu\text{mol.s}^{-1}$  para fotocatalisadores com cocatalisadores de metais nobres.

#### *Conclusão parcial para as amostras de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ dopadas com Nitrogênio*

A caracterização revelou que os catalisadores apresentam escala nanométrica, tamanho próximos a 30 nm, com superfícies altamente rugosas, apresentando áreas de superfícies de até  $300 \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Também foi observado que



as amostras sintetizadas se apresentam na forma amorfa e quando aquecidas à 700 °C apresentam sistema cristalino ortorrômbico. Demonstrou-se que a inserção de nitrogênio ocorreu de forma intersticial na matriz de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dopando a estrutura na ordem de 0,3 a 0,9%at. Avaliou-se a mudança das propriedades ópticas revelando efeito batocrômico na absorção típica do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, na região do ultravioleta, para região do visível. Evidenciou-se os efeitos de tamanho e da dopagem influenciaram a performance fotocatalítica, estabilidade e rendimento frente a reação de produção de hidrogênio promovida pela luz. Demonstrando que a metodologia sintética proposta permite controle tanto da dopagem quanto a forma e tamanho de semicondutores de óxidos dopados por nitrogênio.

## 6. CONCLUSÕES

Nanopartículas de óxidos de metais de transição ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) dopadas por nitrogênio foram obtidas através de síntese ionogel, na qual o papel do LI  $\text{HMIO}_2 \cdot \text{MeSO}_3$  foi demonstrado como eficiente para gerar NPs menores a 30 nm com elevadas áreas de superfície específica. Também, evidenciou-se como apropriado agente dopante a solução de LI  $\text{NH}_4\text{Im}$ . NPs de  $\text{TiO}_2$  N-dopadas, na fase anatase, foram obtidas com tamanhos médios inferiores a 10 nm e com elevadas áreas de superfície específica ( $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). A dopagem por nitrogênio em teores de 0,6 e 0,7 %at na forma intersticial resultou em melhorias nas propriedades ópticas e no desempenho fotocatalítico em comparação a amostras de  $\text{TiO}_2$  padrão. NPs de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  N-dopadas foram obtidas com tamanhos próximos a 30 nm e áreas de superfície de até  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A incorporação de 0,3 a 0,9%at de nitrogênio de forma intersticial promoveu efeito batocromico nas propriedades de absorção típicas do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , permitindo atividade fotocatalítica em condições solares da crosta terrestre. Ambos sistemas TINO e TaON se mostraram eficientes para produção de hidrogênio por fotólise da água. Contudo, as NPs de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  N-dopadas são mais eficientes que as de  $\text{TiO}_2$  N-dopadas, quando na presença de agente de sacrifício (MeOH), em condições solares da superfície da Terra e em amplo espectro da lâmpada de Xe. Este resultado está provavelmente associado a maior área de contato para os sítios ativos de redução e por apresentarem elétrons mais energeticamente ativos (termalizados). Nos testes em água pura a amostra TiNO A é mais ativa que as de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  N-dopadas em condições de amplo espectro da lâmpada, devido ao melhor ajuste da energia de absorção de fótons, tornando o processo mais veloz. Quando comparadas com fotocatalisadores similares, previamente descritos na literatura, as amostras obtidas no presente trabalho apresentam ótimos resultados. Portanto este trabalho demonstrou uma nova rota de síntese sustentável para obtenção de NP de óxidos de metais de transição dopadas por nitrogênio, utilizando LIs para controle morfológico ( $\text{HMIO}_2 \cdot \text{MeSO}_3$ ) e como agente dopante inédito, a solução de  $\text{NH}_4\text{Im}$ .

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Barber, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (1), 185–196.
- (2) Krol, R. van de.; Grätzel, M. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*; van de Krol, R., Grätzel, M., Eds.; Electronic Materials: Science & Technology; Springer US: Boston, MA, 2012; Vol. 102.
- (3) Wang, Z.; Li, C.; Domen, K. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48 (7), 2109–2125.
- (4) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238 (5358), 37–38.
- (5) Yu, X.; Li, W.; Li, Z.; Liu, J.; Hu, P. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 217, 48–56.
- (6) Liu, W. S.; Huang, S. H.; Liu, C. F.; Hu, C. W.; Chen, T. Y.; Perng, T. P. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 459, 477–482.
- (7) Suzuki, T. M.; Saeki, S.; Sekizawa, K.; Kitazumi, K.; Takahashi, N.; Morikawa, T. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 202, 597–604.
- (8) Wu, Y.; Zeng, S.; Dong, Y.; Fu, Y.; Sun, H.; Yin, S.; Guo, X.; Qin, W. *RSC Adv.* **2018**, 8 (21), 11395–11402.
- (9) Tian, H.; Cui, X.; Zeng, L.; Su, L.; Song, Y.; Shi, J. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (11), 6285–6293.
- (10) Wang, S.; Chen, P.; Bai, Y.; Yun, J.-H.; Liu, G.; Wang, L. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (20), 1800486–1800493.
- (11) Abdel Haleem, A.; Majumder, S.; Perumandla, N.; Zahran, Z. N.; Naruta, Y. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (37), 20093–20100.
- (12) Wang, Z.; Inoue, Y.; Hisatomi, T.; Ishikawa, R.; Wang, Q.; Takata, T.; Chen, S.; Shibata, N.; Ikuhara, Y.; Domen, K. *Nat. Catal.* **2018**, 1 (10), 756–763.
- (13) Pawar, G. S.; Tahir, A. A. *Sci. Rep.* **2018**, 8 (1), 3501–3509.
- (14) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (10), 3667–3692.

- (15) Krishnappa, M.; Souza, V. S.; Ganganagappa, N.; Scholten, J. D.; Teixeira, S. R.; Dupont, J.; Thippeswamy, R. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (49), 17624–17630.
- (16) Koslowski, U.; Ellmer, K.; Bogdanoff, P.; Dittrich, T.; Guminskaya, T.; Tributsch, H. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2006**, *24* (6), 2199–2205.
- (17) Ananpattarachai, J.; Kajitvichyanukul, P.; Seraphin, S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168* (1), 253–261.
- (18) Machín, A.; Cotto, M.; Duconge, J.; Arango, J. C.; Morant, C.; Pinilla, S.; Soto-Vázquez, L.; Resto, E.; Márquez, F. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *353*, 385–394.
- (19) Sang, H. X.; Wang, X. T.; Fan, C. C.; Wang, F. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (2), 1348–1355.
- (20) Paik, T.; Cargnello, M.; Gordon, T. R.; Zhang, S.; Yun, H.; Lee, J. D.; Woo, H. Y.; Oh, S. J.; Kagan, C. R.; Fornasiero, P.; Murray, C. B. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (8), 1904–1910.
- (21) Tahir, A. A.; Upul Wijayantha, K. G.; Saremi-Yarahmadi, S.; Maznar, M.; McKee, V. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (16), 3763–3772.
- (22) Wolff, C. M.; Frischmann, P. D.; Schulze, M.; Bohn, B. J.; Wein, R.; Livadas, P.; Carlson, M. T.; Jäckel, F.; Feldmann, J.; Würthner, F.; Stolarczyk, J. K. *Nat. Energy* **2018**, *3* (10), 862–869.
- (23) Asakura, Y.; Higashi, T.; Nishiyama, H.; Kobayashi, H.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Minegishi, T.; Hisatomi, T.; Katayama, M.; Yamada, T.; Domen, K. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2* (1), 73–78.
- (24) Pei, L.; Wang, H.; Wang, X.; Xu, Z.; Yan, S.; Zou, Z. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (27), 8949–8955.
- (25) Xiao, M.; Wang, S.; Thaweesak, S.; Luo, B.; Wang, L. *Engineering* **2017**, *3* (3), 365–378.

- (26) Rajaambal, S.; Sivaranjani, K.; Gopinath, C. S. *J. Chem. Sci.* **2015**, *127* (1), 33–47.
- (27) Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (16), 4228–4229.
- (28) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 253–278.
- (29) Kohlrausch, E. C.; Zapata, M. J. M.; Gonçalves, R. V.; Khan, S.; Vaz, M. de O.; Dupont, J.; Teixeira, S. R.; Leite Santos, M. J. *RSC Adv.* **2015**, *5* (123), 101276–101286.
- (30) Drygaś, M.; Czosnek, C.; Paine, R. T.; Janik, J. F. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (13), 3122–3129.
- (31) Xu, L.; Liang, H. W.; Yang, Y.; Yu, S. H. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (7), 3209–3250.
- (32) Sun, M.; Dong, H.; Dougherty, A. W.; Lu, Q.; Peng, D.; Wong, W.-T.; Huang, B.; Sun, L.-D.; Yan, C.-H. *Nano Energy* **2019**, *56*, 473–481.
- (33) Zhou, L.; Tan, Y.; Wang, J.; Xu, W.; Yuan, Y.; Cai, W.; Zhu, S.; Zhu, J. *Nat. Photonics* **2016**, *10* (6), 393–398.
- (34) Bolzan, G. R.; Abarca, G.; Gonçalves, W. D. G.; Matos, C. F.; Santos, M. J. L.; Dupont, J. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (6), 1365–1372.
- (35) Jia, T.; Xu, J.; Dong, S.; He, F.; Zhong, C.; Yang, G.; Bi, H.; Xu, M.; Hu, Y.; Yang, D.; Yang, P.; Lin, J. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (37), 8618–8633.
- (36) Eixenberger, J. E.; Anders, C. B.; Wada, K.; Reddy, K. M.; Brown, R. J.; Moreno-Ramirez, J.; Weltner, A. E.; Karthik, C.; Tenne, D. A.; Fologea, D.; Wingett, D. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (28), 24933–24944.
- (37) He, T.; Shi, Q.; Wang, H.; Wen, F.; Chen, T.; Ouyang, J.; Lee, C. *Nano Energy* **2019**, *57*, 338–352.
- (38) Leonhardt, U. *Nat. Photonics* **2007**, *1* (4), 207–208.
- (39) Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.

- (40) Watzky, M. A.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (43), 10382–10400.
- (41) Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *145* (1–2), 1–44.
- (42) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 69–96.
- (43) Gommers, C. J. *Nanoscale* **2019**, *11* (15), 7386–7393.
- (44) Reiss, P.; Carrière, M.; Lincheneau, C.; Vaure, L.; Tamang, S. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10731–10819.
- (45) Seddon, K. R. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68* (4), 351–356.
- (46) Dupont, J.; De Souza, R. F.; Suarez, P. a Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (10), 3667–3692.
- (47) Freemantle, M. *An Introduction to Ionic Liquids*; 2010.
- (48) Dupont, J.; Suarez, P. a Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (21), 2441–2452.
- (49) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic liquids in Synthesis*; 2002; Vol. 7.
- (50) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (1–2), 243–248.
- (51) Dai, S.; Ju, Y. H.; Gao, H. J.; Lin, J. S.; Pennycook, S. J.; Barnes, C. E. *Chem. Commun.* **2000**, No. 3, 243–244.
- (52) Le Bideau, J.; Viau, L.; Vioux, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 907–925.
- (53) Nakashima, T.; Kimizuka, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (21), 6386–6387.
- (54) Zhou, Y.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (49), 14960–14961.
- (55) Cooper, E. R.; Andrews, C. D.; Wheatley, P. S.; Webb, P. B.; Wormald, P.; Morris, R. E. *Nature* **2004**, *430* (7003), 1012–1016.
- (56) Taubert, A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (40), 5380–5382.

- (57) Li, Z.; Jia, Z.; Luan, Y.; Mu, T. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2008**, *12* (1), 1–8.
- (58) Sobota, M.; Happel, M.; Amende, M.; Paape, N.; Wasserscheid, P.; Laurin, M.; Libuda, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (22–23), 2617–2621.
- (59) Gutel, T.; Santini, C. C.; Philippot, K.; Padua, A.; Pelzer, K.; Chaudret, B.; Chauvin, Y.; Basset, J. M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (22), 3624–3631.
- (60) Babucci, M.; Uzun, A. *J. Mol. Liq.* **2016**, *216*, 293–297.
- (61) Qadir, M. I.; Weillhard, A.; Fernandes, J. A.; De Pedro, I.; Vieira, B. J. C.; Waerenborgh, J. C.; Dupont, J. *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1621–1627.
- (62) Souza, V. S.; Scholten, J. D.; Weibel, D. E.; Eberhardt, D.; Baptista, D. L.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7469–7475.
- (64) Marquardt, D.; Xie, Z.; Taubert, A.; Thomann, R.; Janiak, C. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (33), 8290–8293.
- (65) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (1), 14–16.
- (66) Khare, V.; Li, Z.; Manton, A.; Ayi, A. A.; Sonkaria, S.; Voelkl, A.; Thünemann, A. F.; Taubert, A. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (7), 1332–1339.
- (67) Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Gelesky, M. A.; Teixeira, S. R.; Dos Santos, A. C. B.; Souza-Aguiar, E. F.; Dupont, J. *ChemSusChem* **2008**, *1* (4), 291–294.
- (68) Dupont, J.; Kollár, L. *Ionic liquids (ILs) in organometallic catalysis*; 2015; Vol. 51.
- (69) Duan, X.; Ma, J.; Lian, J.; Zheng, W. *CrystEngComm* **2014**, *16* (13), 2550–2559.
- (70) Wang, Q.; Domen, K. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 919–985.
- (71) Talapin, D. V.; Lee, J. S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (1), 389–458.
- (72) Heuer-Jungemann, A.; Feliu, N.; Bakaimi, I.; Hamaly, M.; Alkilany, A.;

- Chakraborty, I.; Masood, A.; Casula, M. F.; Kostopoulou, A.; Oh, E.; Susumu, K.; Stewart, M. H.; Medintz, I. L.; Stratakis, E.; Parak, W. J.; Kanaras, A. G. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (8), 4819–4880.
- (73) Takanabe, K. *ACS Catal.* **2017**, *7* (11), 8006–8022.
- (74) Gupta, V. P. In *Principles and Applications of Quantum Chemistry*; Elsevier, 2016; pp 291–337.
- (75) Hisatomi, T.; Takanabe, K.; Domen, K. *Catal. Letters* **2015**, *145* (1), 95–108.
- (76) Takanabe, K. In *Solar Energy for Fuels*; Tüysüz, H., Chan, C. K., Eds.; Springer International Publishing, 2015; Vol. 371, pp 73–103.
- (77) Merenda, A.; Kong, L.; Fahim, N.; Sadek, A.; Mayes, E. L. H.; Hawley, A.; Zhu, B.; Gray, S. R.; Dumée, L. F. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (4), 1951–1963.
- (78) Suzuki, A.; Hirose, Y.; Nakao, S.; Hasegawa, T. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (24), 8789–8794.
- (79) Luo, H.; Takata, T.; Lee, Y.; Zhao, J.; Domen, K.; Yan. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (5), 846–849.
- (80) Asahi, R. *Science (80-. )*. **2001**, *293* (5528), 269–271.
- (81) Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (51), 13669–13679.
- (82) Tandon, B.; Ghosh, S.; Milliron, D. J. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (18), 7752–7760.
- (83) Miseki, Y.; Sayama, K. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (23), 1–15.
- (84) Nishijima, K.; Kamai, T.; Murakami, N.; Tsubota, T.; Ohno, T. *Int. J. Photoenergy* **2008**, *2008*, 1–7.
- (85) Chun, W. J.; Ishikawa, A.; Fujisawa, H.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kawai, M.; Matsumoto, Y.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (8),



- 1798–1803.
- (86) Rothenberger, G.; Moser, J.; Graetzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (26), 8054–8059.
- (87) Ravensbergen, J.; Abdi, F. F.; van Santen, J. H.; Frese, R. N.; Dam, B.; van de Krol, R.; Kennis, J. T. M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (48), 27793–27800.
- (88) Godin, R.; Wang, Y.; Zwijnenburg, M. A.; Tang, J.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (14), 5216–5224.
- (89) Godin, R.; Hisatomi, T.; Domen, K.; Durrant, J. R. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (38), 7546–7555.
- (90) Nurlaela, E.; Wang, H.; Shinagawa, T.; Flanagan, S.; Ould-Chikh, S.; Qureshi, M.; Mics, Z.; Sautet, P.; Le Bahers, T.; Cánovas, E.; Bonn, M.; Takanebe, K. *ACS Catal.* **2016**, *6* (7), 4117–4126.
- (91) Vequizo, J. J. M.; Matsunaga, H.; Ishiku, T.; Kamimura, S.; Ohno, T.; Yamakata, A. *ACS Catal.* **2017**, *7* (4), 2644–2651.
- (92) Hall, R. N. *Phys. Rev.* **1952**, *87* (2), 387–387.
- (93) Shockley, W.; Read, W. T. *Phys. Rev.* **1952**, *87* (5), 835–842.
- (94) Li, R.; Zhang, F.; Wang, D.; Yang, J.; Li, M.; Zhu, J.; Zhou, X.; Han, H.; Li, C. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 1432.
- (95) da Silva, P. M. Nanotubos de TiO<sub>2</sub> aplicados a geração de H<sub>2</sub> a partir da fotólise da água: desenvolvimento de novas metodologias de deposição de cocatalisadores metálicos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- (96) Jafari, T.; Moharreri, E.; Amin, A.; Miao, R.; Song, W.; Suib, S. *Molecules* **2016**, *21* (7), 900–929.
- (97) Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66* (6–7), 185–297.
- (98) Liao, P.; Keith, J. A.; Carter, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (32),

- 13296–13309.
- (99) Chuang, C. C.; Chen, C. C.; Lin, J. L. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (13), 2439–2444.
- (100) Wu, W. C.; Chuang, C. C.; Lin, J. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (36), 8719–8724.
- (101) Araña, J.; Doña-Rodríguez, J. M.; Cabo, C. G. i; González-Díaz, O.; Herrera-Melián, J. A.; Pérez-Peña, J. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *53* (4), 221–232.
- (102) Micic, O. I.; Zhang, Y.; Cromack, K. R.; Trifunac, A. D.; Thurnauer, M. C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (28), 7277–7283.
- (103) Foo, G. S.; Hu, G.; Hood, Z. D.; Li, M.; Jiang, D. E.; Wu, Z. *ACS Catal.* **2017**, *7* (8), 5345–5356.
- (104) Duonghong, D.; Borgarello, E.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (16), 4685–4690.
- (105) Yamaguti, K.; Sato, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1985**, *81* (5), 1237–1246.
- (106) Sayama, K.; Arakawa, H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93* (8), 1647–1654.
- (107) Tabata, S.; Nishida, H.; Masaki, Y.; Tabata, K. *Catal. Letters* **1995**, *34* (1–2), 245–249.
- (108) Borgarello, E.; Kiwi, J.; Graetzel, M.; Pelizzetti, E.; Visca, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (11), 2996–3002.
- (109) Maeda, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (75), 8404.
- (110) Yu, X.; Zhao, Z.; Sun, D.; Ren, N.; Ding, L.; Yang, R.; Ji, Y.; Li, L.; Liu, H. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (47), 6056–6059.
- (111) Tanigawa, S.; Irie, H. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *180*, 1–5.
- (112) Li, L.; Yan, J.; Wang, T.; Zhao, Z.-J.; Zhang, J.; Gong, J.; Guan, N. *Nat.*

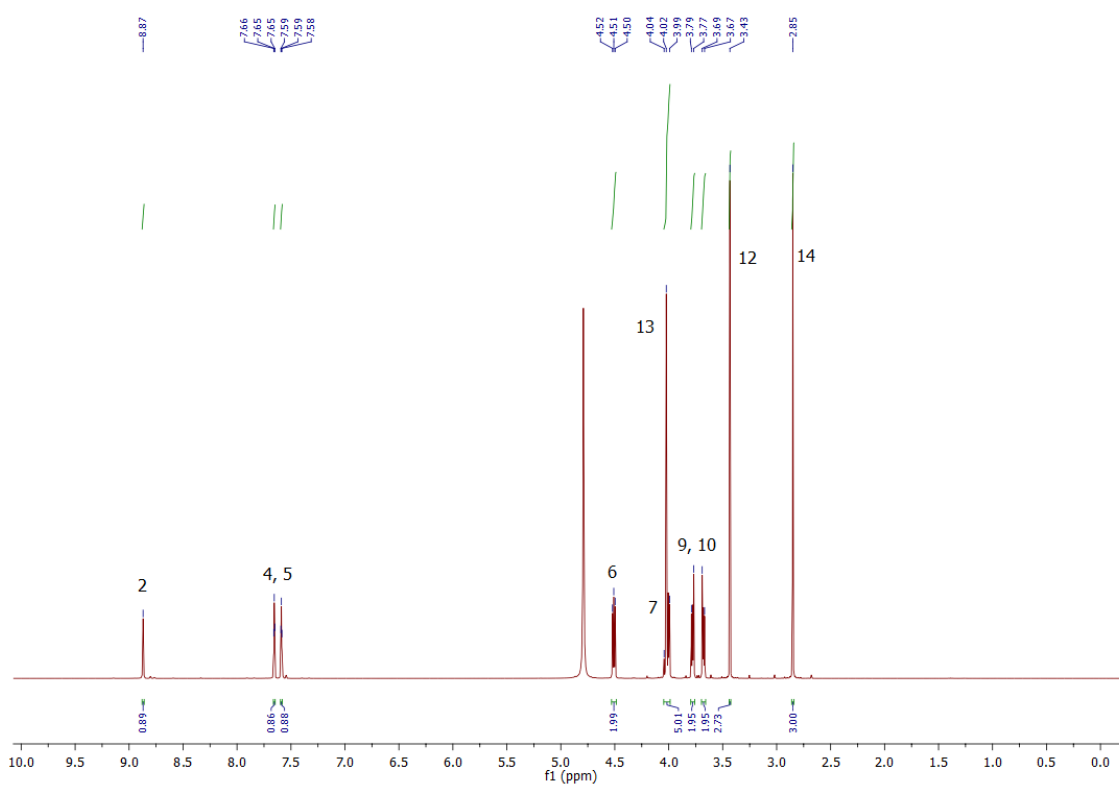
- Commun.* **2015**, *6* (1), 5881–5891.
- (113) Noda, Y.; Lee, B.; Domen, K.; Kondo, J. N. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (16), 5361–5367.
- (114) Manjunath, K.; Souza, V. S.; Ganganagappa, N.; Scholten, J. D.; Teixeira, S. R.; Dupont, J.; Thippeswamy, R. *New J. Chem.* **2016**, *41* (1), 326–334.
- (115) Takahara, Y.; Kondo, J. N.; Takata, T.; Lu, D.; Domen, K. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (4), 1194–1199.
- (116) Guo, L.; Hagiwara, H.; Ida, S.; Daio, T.; Ishihara, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (21), 11080–11086.
- (117) Suzuki, T. M.; Nakamura, T.; Saeki, S.; Matsuoka, Y.; Tanaka, H.; Yano, K.; Kajino, T.; Morikawa, T. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (47), 24584–24590.
- (118) Nguyen, T. N.; Kampouri, S.; Valizadeh, B.; Luo, W.; Ongari, D.; Planes, O. M.; Züttel, A.; Smit, B.; Stylianou, K. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (36), 30035–30039.
- (119) Demas, J. N.; Bowman, W. D.; Zalewski, E. F.; Velapoldi, R. A. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85* (19), 2766–2771.
- (120) MIYAKE, Y.; KONDO, T. *J. Chem. Eng. JAPAN* **2001**, *34* (3), 319–325.
- (121) Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619.
- (122) Hanawalt, J. D.; Rinn, H. W.; Frevel L.K. *Chem. Anal.* **1938**, *10* (9), 457–512.
- (123) Warren, B. E. *J. Appl. Phys.* **1941**, *12* (5), 375–384.
- (124) Uvarov, V.; Popov, I. *Mater. Charact.* **2007**, *58* (10), 883–891.
- (125) Balachandran, U.; Eror, N. G. *J. Solid State Chem.* **1982**, *42* (3), 276–282.
- (126) Briggs, D. *Surf. Interface Anal.* **1981**, *3* (4), v–v.
- (127) Hofmann, S. *Auger-and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science A User-Oriented Guide*; Springer Science & Business Media, Ed.;

Springer Science & Business Media, 2012.

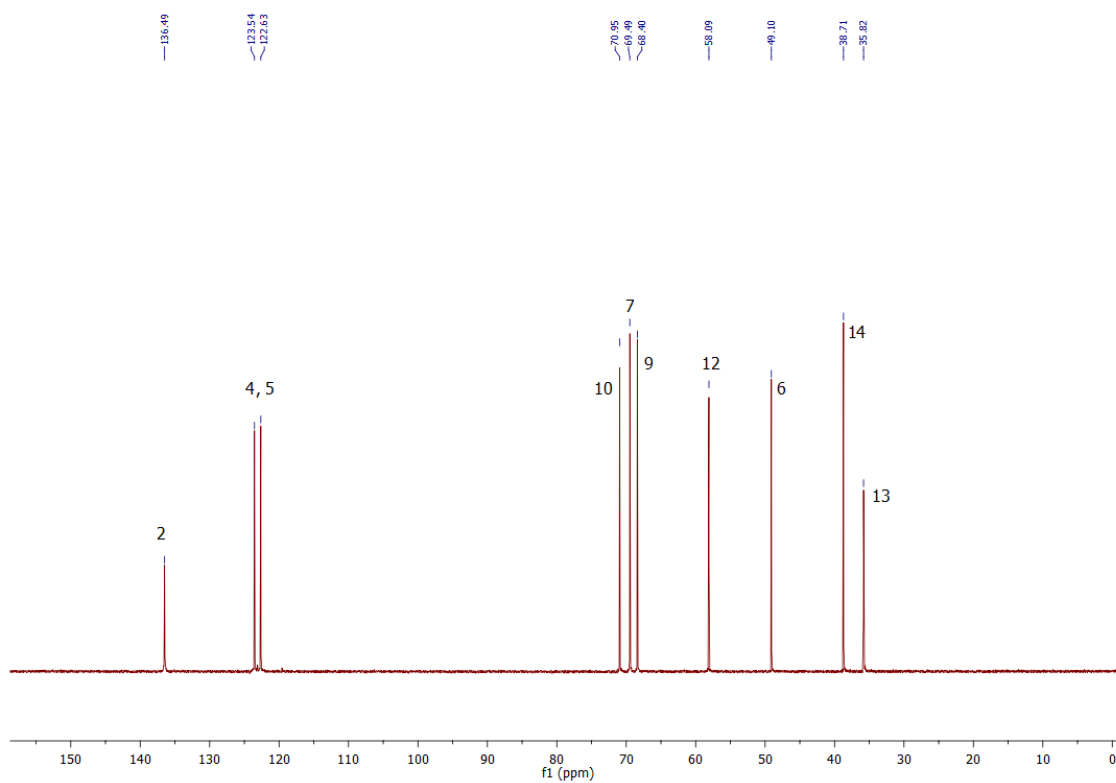
- (128) Peng, F.; Cai, L.; Yu, H.; Wang, H.; Yang, J. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181* (1), 130–136.
- (129) Sun, S.; Chi, Q.; Zhou, H.; Ye, W.; Zhu, G.; Gao, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (7), 3553–3559.
- (130) Zhao, W.; Liu, S.; Zhang, S.; Wang, R.; Wang, K. *Catal. Today* **2019**, *337*, 37–43.
- (131) Kovalevskiy, N.; Selishchev, D.; Svintsitskiy, D.; Selishcheva, S.; Berezin, A.; Kozlov, D. *Catal. Commun.* **2020**, *134*, 105841–105847.
- (132) Wang, J.; Tafen, D. N.; Lewis, J. P.; Hong, Z.; Manivannan, A.; Zhi, M.; Li, M.; Wu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (34), 12290–12297.
- (133) Wang, J.; Tafen, D. N.; Lewis, J. P.; Hong, Z.; Manivannan, A.; Zhi, M.; Li, M.; Wu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (34), 12290–12297.
- (134) Dupin, J.-C.; Gonbeau, D.; Vinatier, P.; Levasseur, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (6), 1319–1324.
- (135) Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (45), 16646–16654.
- (136) Beranek, R. *Adv. Phys. Chem.* **2011**, *2011* (IV), 1–20.
- (137) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. W. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (4), 685.
- (138) Baccaro, A.; Gutz, I. *Quim. Nova* **2017**, *41* (3), 326–339.
- (139) Tentu, R. D.; Basu, S. *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *5* (1), 56–62.
- (140) Qi, L.; Tang, X.; Wang, Z.; Peng, X. *Int. J. Min. Sci. Technol.* **2017**, *27* (2), 371–377.
- (141) Lehivec, K. *J. Less-Common Met.* **1964**, *27* (1037).

## 8. ANEXOS

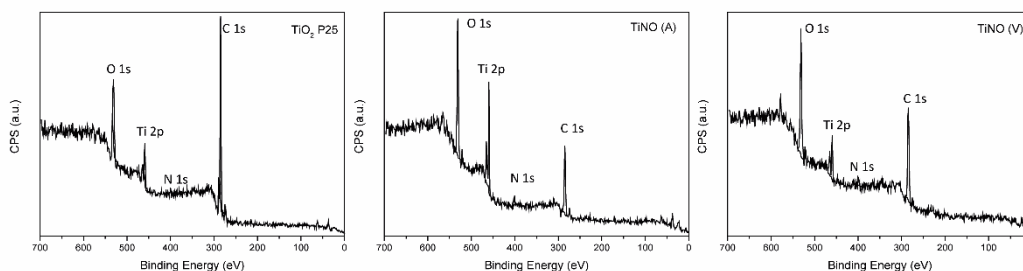
Anexo 1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 25 °C) em  $\text{D}_2\text{O}$ .



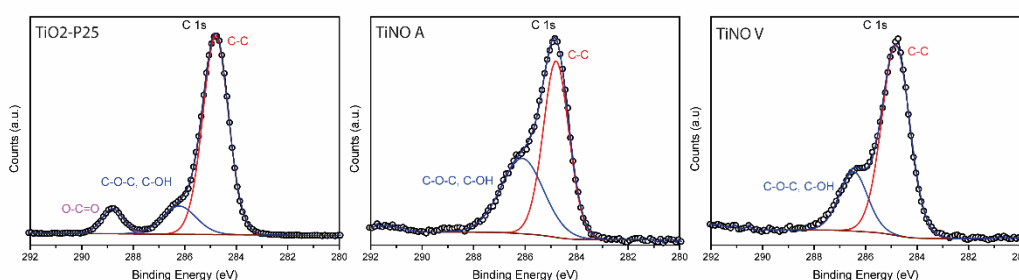
Anexo 2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz, 25 °C) em  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Anexo 3.** Espectros exploratórios de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) de TiO<sub>2</sub> P25, TiNO A e TiNO V, respectivamente.



**Anexo 4.** Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em alta resolução na região C 1s das amostras TiO<sub>2</sub> P25, TiNO A e TiNO V, respectivamente.

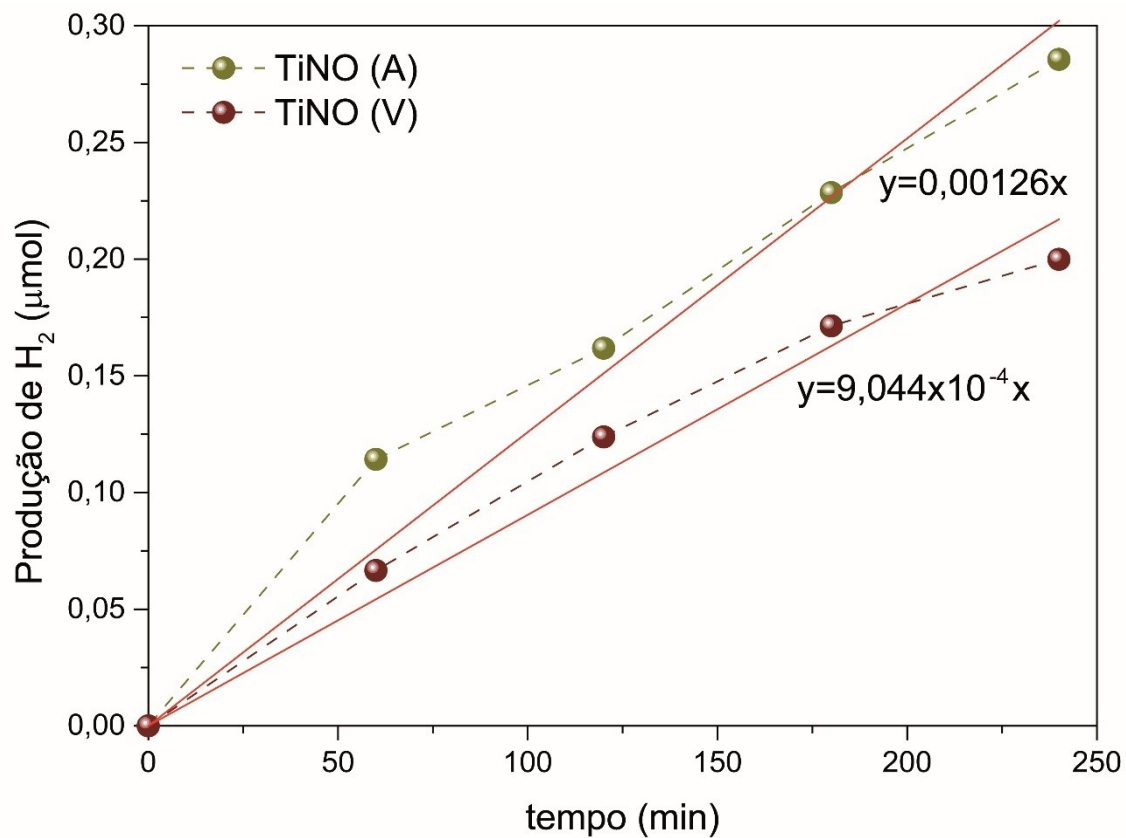


**Anexo 5.** Características das regiões e componentes do modelo aplicado as amostras de óxidos de titânio.

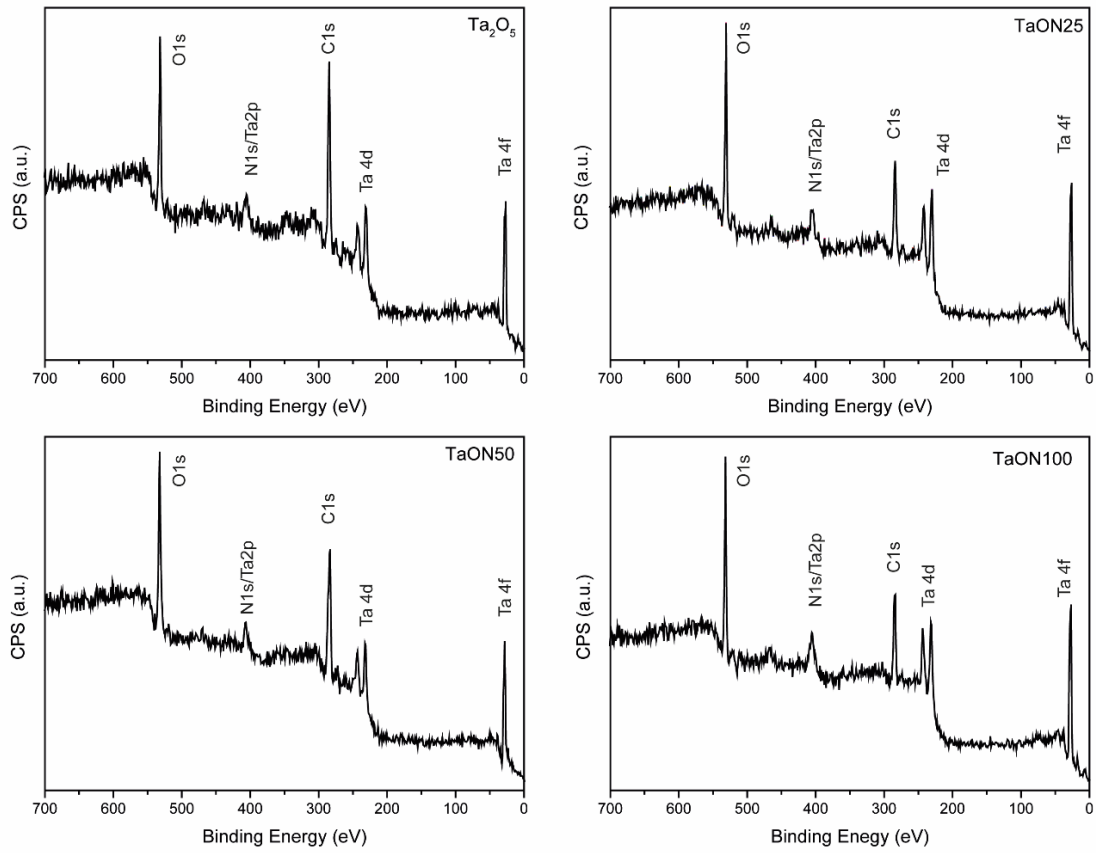
Entrada	Amostra	Região	Componente	Posição (eV)	FMHW (eV)	Área (%)
1	TiO <sub>2</sub> -P25	Ti 2p	2p <sub>1/2</sub> (IV)	464,25	1,95	33,30
2	TiO <sub>2</sub> -P25	Ti 2p	2p <sub>3/2</sub> (IV)	458,53	0,94	66,70
3	TiNO A	Ti 2p	2p <sub>1/2</sub> (IV)	464,59	2,27	33,31
4	TiNO A	Ti 2p	2p <sub>3/2</sub> (IV)	458,84	1,29	66,69
5	TiNO V	Ti 2p	2p <sub>1/2</sub> (IV)	464,31	2,10	33,30
6	TiNO V	Ti 2p	2p <sub>3/2</sub> (IV)	458,58	1,12	66,70
7	TiO <sub>2</sub> -P25	O 1s	TiO	529,82	1,33	67,62
8	TiO <sub>2</sub> -P25	O 1s	TiOH	532,04	1,33	19,19
9	TiO <sub>2</sub> -P25	O 1s	O <sub>vac</sub>	533,54	1,33	13,18
10	TiNO A	O 1s	TiO	530,03	1,26	73,29
11	TiNO A	O 1s	TiOH	531,34	1,26	19,47
12	TiNO A	O 1s	O <sub>vac</sub>	532,47	1,26	7,24
13	TiNO V	O 1s	TiO	530,02	1,31	69,39
14	TiNO V	O 1s	TiOH	531,50	1,31	24,05

15	TiNO V	O 1s	O <sub>vac</sub>	532,68	1,31	6,56
16	TiO <sub>2</sub> -P25	N 1s	-	-	-	-
17	TiNO A	N 1s	intersticial	401,04	2,89	100
18	TiNO V	N 1s	intersticial	401,33	2,89	100

**Anexo 6.** Perfil de produção de hidrogênio em testes de EQA(%) para as amostras TiNO A e TiNO V, e suas taxa de produção de H<sub>2</sub>.

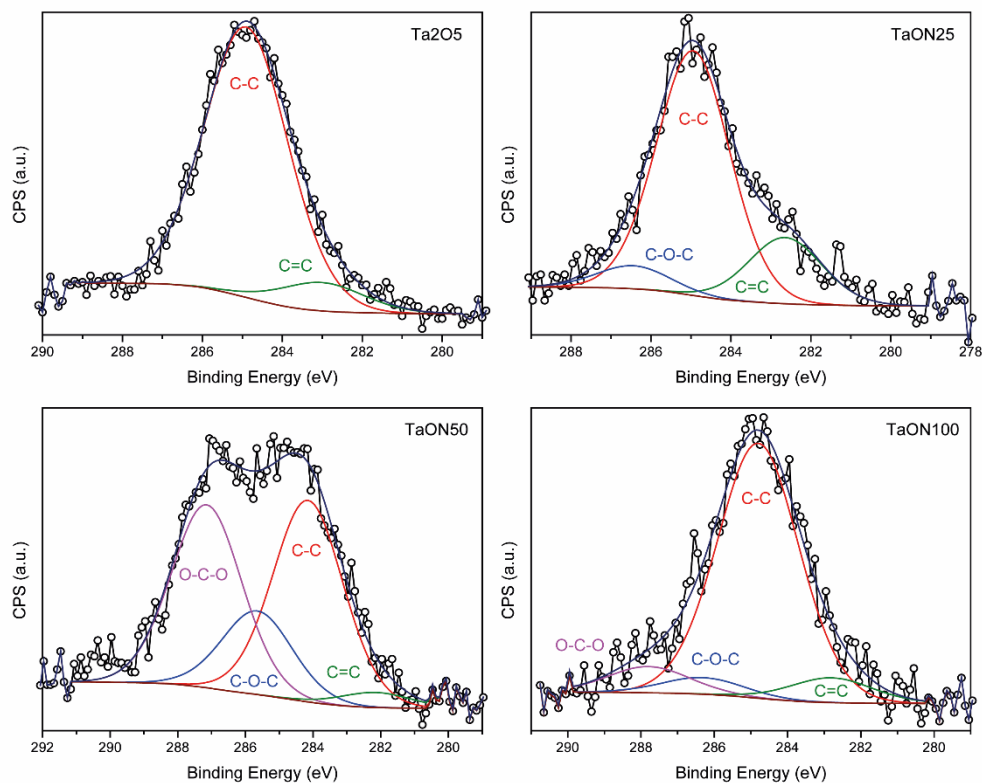


**Anexo 7.** Espectros exploratórios de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TaONs 25, 50 e 100, respectivamente.





**Anexo 8.** Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em alta resolução na região C 1s das amostras de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TaONs 25, 50 e 100, respectivamente.



**Anexo 9.** Características das regiões e componentes do modelo aplicado as amostras de óxidos de tântalo.

Entrada	Amostra	Região	Componente	Posição (eV)	FMHW (eV)	Área (%)
1	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta 4f	4f <sub>5/2</sub> (V)	28,45	1,39	42,86
2	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta 4f	4f <sub>7/2</sub> (V)	26,58	1,46	57,14
3	TaON25	Ta 4f	4f <sub>5/2</sub> (V)	28,41	1,51	42,86
4	TaON25	Ta 4f	4f <sub>7/2</sub> (V)	26,50	1,51	57,14
5	TaON50	Ta 4f	4f <sub>5/2</sub> (V)	28,37	1,43	42,86
6	TaON50	Ta 4f	4f <sub>7/2</sub> (V)	26,46	1,44	57,14
7	TaON100	Ta 4f	4f <sub>5/2</sub> (V)	28,52	1,49	42,86
8	TaON100	Ta 4f	4f <sub>7/2</sub> (V)	26,62	1,49	57,14
9	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O 1s	TaO	531,10	1,79	70,80
10	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O 1s	TaOH	532,75	1,79	19,39
11	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O 1s	O <sub>vac</sub>	534,10	1,79	9,80

12	TaON25	O 1s	TaO	530,93	1,87	75,67
13	TaON25	O 1s	TaOH	532,71	1,87	21,42
14	TaON25	O 1s	O <sub>vac</sub>	533,84	1,87	2,93
15	TaON50	O 1s	TaO	532,12	2,07	77,23
16	TaON50	O 1s	TaOH	534,22	2,07	13,78
17	TaON50	O 1s	OC	529,33	2,07	8,99
18	TaON100	O 1s	TaO	531,31	1,90	82,77
19	TaON100	O 1s	TaOH	533,34	1,90	17,23
20	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N 1s	-	-	-	-
21	TaON25	N 1s	intersticial	403,94	5,38	100
22	TaON50	N 1s	intersticial	405,21	6,52	100
23	TaON100	N 1s	intersticial	404,50	6,11	100

**Anexo 10.** Perfil de produção de hidrogênio em testes de EQA(%) para as amostras Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaON25, TaON50 e TaON100, e suas taxa de produção de H<sub>2</sub>.

