

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL EM ÓXIDO DE NIÓBIO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

NIOBIUM OXIDE SURFACE MODIFICATION FOR HYDROGEN PRODUCTION

Adriana Gomes da Rocha adrianagomes101190@hotmail.com

Graduanda em Engenharia Mecânica pela Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).

Sandra Raquel Kunst tessaro.sandra@gmail.com

Doutora em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Novo Hamburgo/Brasil).

Luã Tainachi Mueller panzermueller@gmail.com

Graduando em Engenharia Mecânica pela Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).

Fernando Dal Pont Morisso morisso@feevale.br

Doutor em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre/Brasil). Professor do curso de Farmácia, do curso de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais da Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).

Carlos Leonardo Pandolfo Carone carloscarone@feevale.br

Doutor em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre/Brasil). Professor Adjunto da Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).

César Eduardo Schmitt cezars@feevale.br

Mestre em Ensino de Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre/Brasil). Professor na Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).

Ester Schmidt Rieder esterrieder@gmail.com

Doutora em PhD in Engineering pela University of Birmingham (Birmingham/Grã-Bretanha). Diretora de Pesquisa da Fundação da Universidade Luterana do Brasil (Canoas/Brasil).

Cláudia Trindade Oliveira cto@feevale.br

Doutora em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre/Brasil). Professora do programa de Pós-Graduação da Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).

RT&T | a. 11 | n. 1 | p. 112-137 | jan./jun. 2020

Recebido em: 23 de agosto de 2019 | Aprovado em: 16 de dezembro de 2019

Sistema de Avaliação: Double Blind Review | DOI: <https://doi.org/10.25112/rtt.v11i1.2229>

RESUMO

Na separação fotocatalítica da água podem ser utilizados semicondutores como catalisadores da reação de desprendimento de hidrogênio, sendo que a atividade fotocatalítica do semicondutor depende da área superficial e de sua cristalinidade. Nesse contexto, o Nb_2O_5 diferencia-se como catalisador, uma vez que seu intervalo de *band gap* situa-se entre os intervalos das reações de oxirredução da água e pode ser obtido na forma porosa e cristalina. Com isso, o objetivo deste trabalho é verificar a influência da modificação superficial de Nb_2O_5 , obtido por anodização, para a produção de hidrogênio por meio de fotocátalise. Para tanto, amostras de nióbio foram anodizadas em 0,3 M ácido oxálico + HF, com densidade de corrente de 12,73 mA/cm² por 300 s, e analisadas morfológicamente, quanto à condutividade elétrica e por meio de curvas de polarização catódicas. Os resultados mostraram que a melhor condição de modificação superficial para catalisar a reação de desprendimento de hidrogênio por fotocátalise foi da amostra anodizada até ocorrência de *sparking*, a qual apresentou características de óxido cristalino.

Palavras-chave: Anodização. Nióbio. Fotocatálise.

ABSTRACT

In photocatalytic separation of water semiconductors can be used as catalysts of the hydrogen release reaction, and the photocatalytic activity of the semiconductor depends on its surface area and its crystallinity. In this context, Nb_2O_5 differs as a catalyst, since its band gap is between the ranges of water redox reactions and can be obtained in porous and crystalline form. Thus, the objective of this work is to verify the influence of surface modification of Nb_2O_5 , obtained by anodization, for hydrogen production through photocatalysis. For this purpose, niobium samples were anodized in 0.3 M oxalic acid + HF, with current density of 12.73 mA / cm² for 300 s, and analyzed morphologically for electrical conductivity and cathodic polarization curves. The results showed that the best surface modification condition to catalyze the hydrogen detachment reaction by photocatalysis was from the anodized sample until sparking, which presented crystalline oxide characteristics.

Keywords: Anodizing. Niobium. Photocatalysis.

1 INTRODUÇÃO

A produção de hidrogênio vem ganhando destaque mundial devido a sua grande possibilidade de aplicação, principalmente como fonte de energia renovável. O hidrogênio está presente na água, hidrocarbonetos e em matéria orgânica (SÁ, 2014). O armazenamento e produção de hidrogênio são fundamentais para a economia, podendo ser produzido a partir de fontes de energia primária incluindo carvão, gás natural, resíduos, biomassa, solar, eólica, energia hidrelétrica, energia nuclear. Nesse contexto, a separação fotocatalítica da água tem sido uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio sem a dependência de combustíveis fósseis e sem emissão de gás carbônico (LOPES, 2015).

O processo de fotocatalise foi relatado pela primeira vez por Fujishima e Honda em 1972, em que verificaram a possibilidade de separar a água em H_2 e O_2 , gerando eletricidade através de um semicondutor e luz solar. A fotocatalise é definida como a reação química induzida por fotoirradiação na presença de um catalisador, especificamente um fotocatalisador, e sua função é de acelerar as reações químicas (LIAO, 2012). Para o processo de fotocatalise, óxidos metálicos de TiO_2 têm sido utilizados para remoção de poluentes orgânicos (RIBEIRO, 2012) e utilizados como catalisadores (BITAO, 2013; CHAO, 2013). No entanto, o *band gap* do TiO_2 (~3,2eV) é próximo da faixa de radiação UV utilizado no processo, limitando a energia requerida para ativar o catalisador. Neste caso, catalisadores de TiO_2 geralmente necessitam da presença de cocatalisadores de metais ou de óxidos metálicos para melhorar o seu desempenho (BHATT, 2017).

Com isso, outros semicondutores vêm sendo estudados, com propriedades adequadas para fotocatalise. Entre estes, o óxido de nióbio (Nb_2O_5) vem se destacando, pois apresenta um *band gap* de 3,1 a 3,5 eV, boa estabilidade térmica e química e boas características fotocatalíticas, sendo uma alternativa na separação da água, podendo ser utilizado para promover o efeito de fotocatalise ou como suporte de metais e óxidos (BERGER, 2012; SREETHAWONG, 2012).

No processo de fotocatalise para geração de hidrogênio são utilizados materiais considerados semicondutores de óxidos metálicos, sendo que os mais utilizados são TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , WO_3 , $SrTiO_3$ e Fe_2O_3 . O TiO_2 é utilizado com mais frequência, por ser considerado bastante ativo na fotocatalise de degradação de substâncias orgânicas, na forma de suspensões aquosas (BHATT, 2017). Além da fotocatalise da água, o Nb_2O_5 também tem sido utilizado como catalisador em vários tipos de reações, tais como a esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação. Ele apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta. Esta larga absorção, associada a adequadas propriedades eletrônicas e texturais, o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea (LOPES, 2015). Somado a isso, a atividade fotocatalítica de um material depende da área superficial do

semicondutor, da cristalinidade do material, da natureza e dos grupos/espécies presentes na superfície e da maior exposição de um plano cristalino que possua maior reatividade (PAI, 2013; PRADO, 2008).

O aumento da área superficial do semicondutor pode ser obtido por meio do processo de anodização, para formação de óxidos tipo barreira ou poroso (JEONG, 2014; BIANCHIN, 2017). Dentre os óxidos barreira, ainda é possível a obtenção de óxidos cristalinos por meio do processo de sparking (MARCOLIN, 2018). Nesse processo, inicialmente é formado óxido barreira, o qual funciona como um dielétrico, impondo uma resistência elétrica à passagem de corrente. Com o aumento da espessura do óxido, ocorre quebra do dielétrico. A quebra do dielétrico se manifesta como uma cadeia de centelhas individuais. Estes ocorrem na superfície do óxido deixando uma trilha de óxido espesso e cristalino no filme amorfo tentando encobri-lo completamente (IKONOPISOV, 1977). Durante o fenômeno de quebra do dielétrico, dois estágios foram identificados. No primeiro, ocorre ataque e preenchimento parcial do filme de óxido com a formação de poros e microfissuras e, no segundo estágio ocorre a cristalização, com a degradação das propriedades dielétricas do filme (ALBELLA, 1981; MONTERO, 1987). Portanto, este artigo tem por objetivo verificar a melhor condição superficial de óxido de nióbio por anodização para obtenção de hidrogênio.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio é considerado elemento mais simples da Terra, com apenas um próton e um elétron, sendo, portanto, um portador de energia, não uma fonte de energia. Ele pode armazenar e fornecer energia utilizável, mas não existe na natureza, na forma elementar, somente associado a outros átomos formando compostos. Assim, a forma elementar precisa ser produzida a partir de alguma espécie que o contenha como componente (PETRII, 2009).

O hidrogênio (H) é um elemento químico no grupo I da tabela periódica com o número atômico de 1, peso atômico de 1,00797, peso molecular (H_2) de 2,015 e sua valência é 1. Este elemento reage com certos metais para produzir hidretos. O hidrogênio está presente como um íon carregado negativamente. Pertence ao grupo de gases combustíveis altamente explosivos, possui amplos limites de concentração de combustão, detonação, alta taxa de propagação da chama (8 vezes maior do que o metano) e baixa energia de ignição (14,5 vezes menor do que a do metano) (PETRII, 2009).

Joy *et al.* (2018) relatam que, na forma de combustível, o hidrogênio não apresenta emissão de poluentes quando queimado com oxigênio. É um combustível renovável muito promissor, usado em

veículos, propulsão de naves espaciais, aeronaves e dispositivos. O hidrogênio está presente na água, hidrocarbonetos e em matéria orgânica.

O armazenamento e produção de hidrogênio são fundamentais para a economia, podendo ser produzido a partir de fontes de energia primária incluindo carvão, gás natural, resíduos, biomassa, solar, eólica, energia hidrelétrica, energia nuclear.

No processo de reforma do metano, o hidrogênio é misturado com vapor, passando sobre um leito de catalisador em alta temperatura (700-900 ° C) e alta pressão (1,5-3 MPa) para formar uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (CO), como mostrado nas equações 1 e 2.

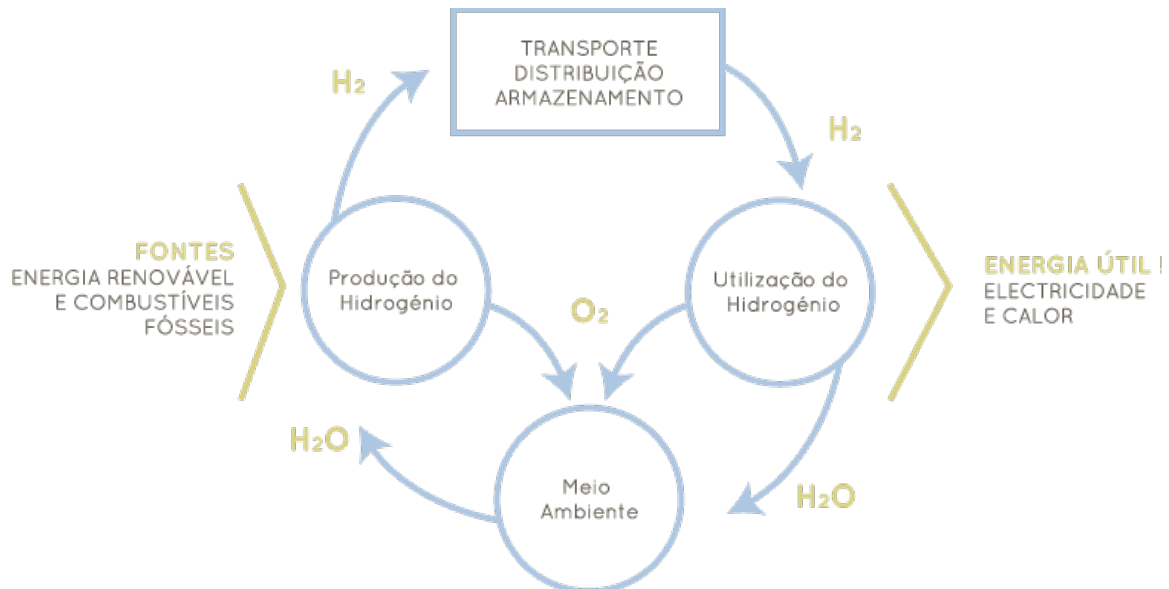


A segunda etapa é a gaseificação do carvão, na qual o carvão oxida parcialmente, a alta temperatura e pressão (~ 5 MPa), e com a ajuda de oxigênio e vapor é produzida uma mistura contendo hidrogênio. Em temperaturas acima de 1000°C e pressões de 1 bar, a maioria do hidrogênio e CO do processo podem ser representados pelas equações 3 e 4 (JOY, 2018).



Os processos termoquímicos e biológicos a partir da biomassa, como plantas e resíduos animais, também têm sido utilizados para produção de hidrogênio como mostra a figura 1. No processo de geração de hidrogênio por pirólise, a biomassa é aquecida rapidamente a uma alta temperatura na ausência de oxigênio para produzir hidrogênio, metano, CO, CO₂, carbono e outros compostos, dependendo da natureza da biomassa (LIAO, 2012).

Figura 1 – Geração de Hidrogênio por fontes renováveis.



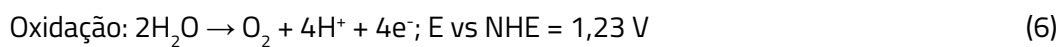
Fonte: DALTON, 2011.

De acordo com a figura 1, o hidrogênio pode ser usado em células de combustível para gerar energia por meio de uma reação química em vez de combustão, produzindo apenas água e calor como subprodutos. O gás pode ser usado em carros, casas, energia portátil, dentre outras aplicações.

Bhatt *et al.* (2017) realizaram estudos sobre a produção de hidrogênio com uso de fontes sustentáveis sem a geração dos gases CO e CO₂. Na divisão fotocatalítica da água, considerada uma das técnicas potenciais para a produção de hidrogênio. Devido ao suprimento abundante de água e luz solar, principalmente no Brasil, esta técnica utiliza fontes solares ou exposição à radiação UV. A produção de hidrogênio por separação fotocatalítica da água possui várias vantagens como maior eficiência, além de ser uma forma mais limpa de gerar hidrogênio sem emitir gases poluentes para o meio ambiente. Tem sido considerada bastante desafiadora, pois trata-se de uma solução definitiva para os problemas de emissão de gases.

Gupta *et al.* (2017) afirmam que fonte de energia solar é considerada bastante promissora, pois é uma fonte independente da localização, comparando com as fontes de energias geradas através de energia eólica e hidrelétrica. A junção de recursos hídricos e luz solar favorece a geração de hidrogênio por meio da separação fotocatalítica da água. A geração de hidrogênio por meio eletroquímico está se tornando uma alternativa viável, pois produz hidrogênio ou oxigênio de alta pureza ($\approx 100\%$). A separação da água por eletrólise requer o desenvolvimento de eletrodos e eletrólitos com catalisadores de baixo custo e

durabilidade a longo prazo. Os eletrodos incluem cátodos para a reação de evolução de hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*) e ânodos para a reação de evolução de oxigênio (OER *Oxygen Evolution Reaction*). As meias reações nos eletrodos são mostradas nas Equação 5 e 6.



Em que: NHE = Eletrodo normal de hidrogênio.

Essas reações ocorrem na superfície do catalisador durante o processo de fotocatalise.

2.2 FOTOCATÁLISE

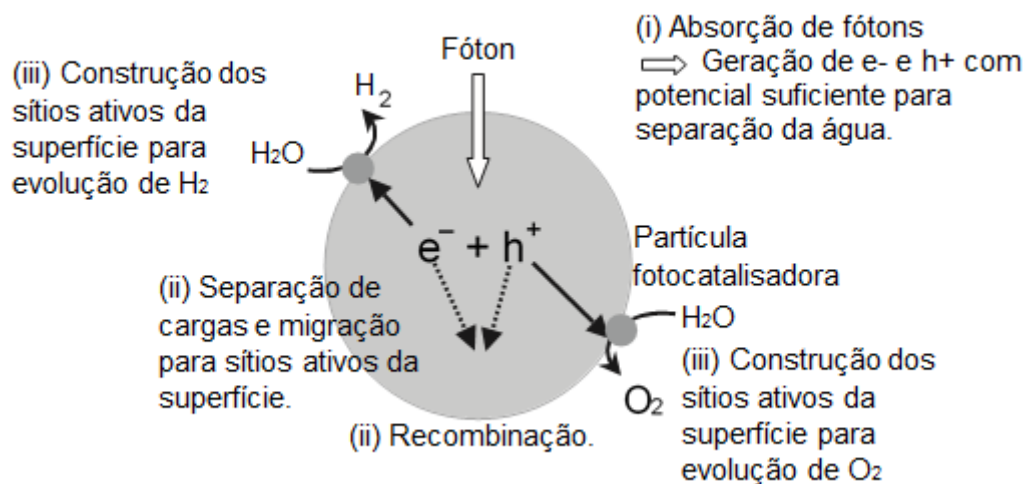
Conforme Liao *et al.* (2012), a fotocatalise é definida como a reação química induzida por fotoirradiação na presença de um catalisador, especificamente um fotocatalisador, e sua função é de acelerar as reações químicas. A fotossíntese é um exemplo de fotocatalise que acontece na natureza, feita pelas plantas, onde a clorofila serve como fotocatalisador.

O processo de fotocatalise foi relatado pela primeira vez por Fujishima e Honda em 1972, no qual verificaram a possibilidade de separar a água em H_2 e O_2 , gerando eletricidade através de um semicondutor e luz solar. Com isso, a produção de hidrogênio tem sido relatada como um processo alternativo e de baixo custo na produção de combustível limpo e renovável, impulsionando pesquisas na busca de um semicondutor ideal para a geração de hidrogênio no processo de fotocatalise.

Como o princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (JOY, 2018), a reação é iniciada pela absorção de um fóton de energia apropriada que excita elétrons da banda de valência máxima (BVM) para a banda de condução máxima (BCM) (GUPTA, 2017).

A figura 2 mostra os principais processos em uma reação fotocatalítica.

Figura 2 - Processos em reações fotocatalíticas.



Fonte: Adaptado de Kudo, 2004.

Observa-se, na figura 2, os principais processos em uma reação fotocatalítica.

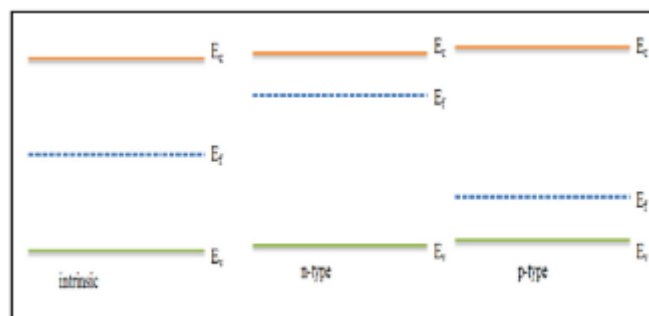
- i. A primeira etapa da reação fotocatalítica é a absorção de fótons para formar pares elétron-buraco. O *band gap* de um fotocatalisador deve ser menor do que 3 eV (> 420nm). No entanto, as posições da banda de condução e valência devem conter o intervalo de energia necessário para os potenciais de oxidação e redução da H₂O, respectivamente.
- ii. O segundo estágio consiste de uma separação de cargas e migração de portadores de carga foto gerados, o qual é intensamente afetado pela estrutura cristalina do catalisador. Quanto maior a cristalinidade, menor é a quantidade de defeitos. Esses defeitos atuam como centros de aprisionamento e recombinação de elétrons e buracos foto gerados, resultando em um decréscimo da atividade fotocatalítica. No entanto, é preferível um alto grau de cristalinidade do que uma grande área superficial, especialmente para uma reação difícil, como a separação da água.
- iii. O terceiro estágio consiste de reações químicas na superfície. O importante nesta etapa é a condição da superfície (contendo sítios ativos) e a quantidade (área superficial). Cocatalisadores como Pt, NiO, e RuO₂ são geralmente utilizados para introduzir sítios ativos para evolução de H₂, pois os níveis das bandas de condução de muitos óxidos fotocatalisadores não são suficientes para reduzir H₂O para produção de H₂ sem um catalisador. Caso o óxido fotocatalisador tenha a banda de valência e a banda de condução no intervalo de oxidação e redução da água, não é necessário um cocatalisador (KUDO, 2004).

Segundo Lopes *et al.* (2015), alguns semicondutores estão sendo estudados como fotocatalisadores heterogêneos na degradação de contaminantes orgânicos. O TiO_2 , especialmente na fase anatásio, é o semiconductor que tem apresentado os melhores resultados devido as suas características físicas e químicas, que incluem elevada área superficial. Outros semicondutores estão sendo utilizados, como o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que apresenta propriedades semelhantes.

2.3 SEMICONDUTORES

Conforme Joy *et al.* (2018), a geração de elétrons promove a redução de H^+ em H_2 no processo de separação fotocatalítica da água, enquanto a geração de buracos favorece a formação de O_2 . Com absorção do fóton, a probabilidade de encontrar elétrons (E_f – Energia de Fermi) situa-se entre a banda de valência e a banda de condução, conforme figura 3.

Figura 3 - Esquema em deslocamento de E_f para semiconductor extrínseco.



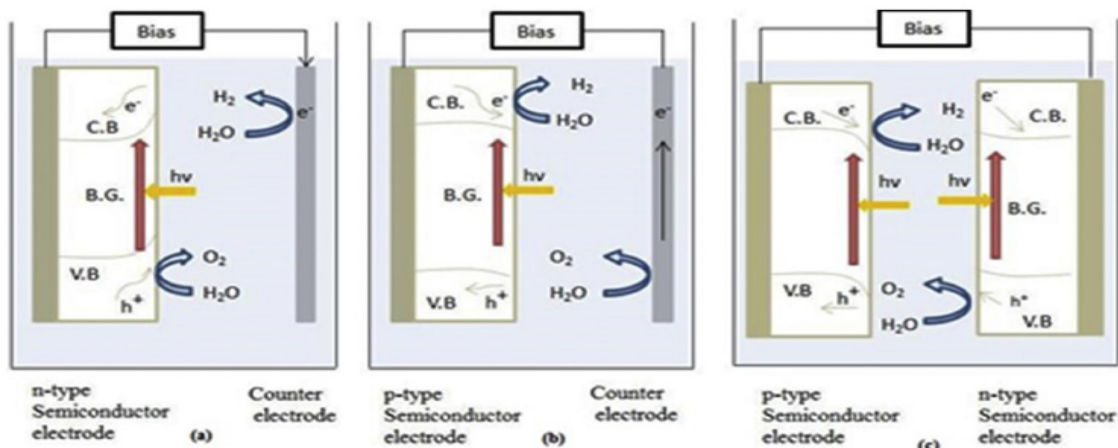
Fonte: (JOY, 2018).

Como mostrado na figura 3, em um semiconductor intrínseco E_f estará localizado exatamente na banda central entre E_c (Energia de Condução ou Banda de Condução) e E_v (Energia de Valência ou Banda de Valência). O equilíbrio na interface pode deslocar o nível de Fermi do semiconductor para combinar com o par redox do eletrólito. Isso resultará na formação de uma região fina de carga espacial perto da superfície do semiconductor e dependendo do tipo de dopante (tipo-n / tipo-p) E_f aproxima-se ou afasta-se de E_c .

Existem dois tipos de semicondutores envolvidos na divisão da água, o tipo-n e tipo-p. A figura 4 mostra dois fotoeletródos diferentes que são combinados, em que a oxidação e redução podem ser feitas simultaneamente e podem utilizar a energia da luz para aumentar a eficiência dos fotogeradores. A energia de Fermi do semiconductor tipo-n é maior do que a do semiconductor tipo-p. Na construção de uma célula solar de silício são empregados os dois tipos de semicondutores, formando uma junção pn. Nesta junção os elétrons livres do lado n passam ao lado p, onde encontram buracos do lado p que

são eliminados, ocorrendo então um acúmulo de elétrons no lado p que passa a ficar negativamente carregado. O processo inverso ocorre no lado n, que se torna positivo. Este acúmulo de cargas aprisionadas na interface de contato cria um campo elétrico que eventualmente leva a um equilíbrio da passagem de cargas de um lado para o outro (AGNALDO, 2006).

Figura 4 - Divisão de água usando semicondutores do tipo-n e do tipo-p.



Fonte: (JOY, 2018).

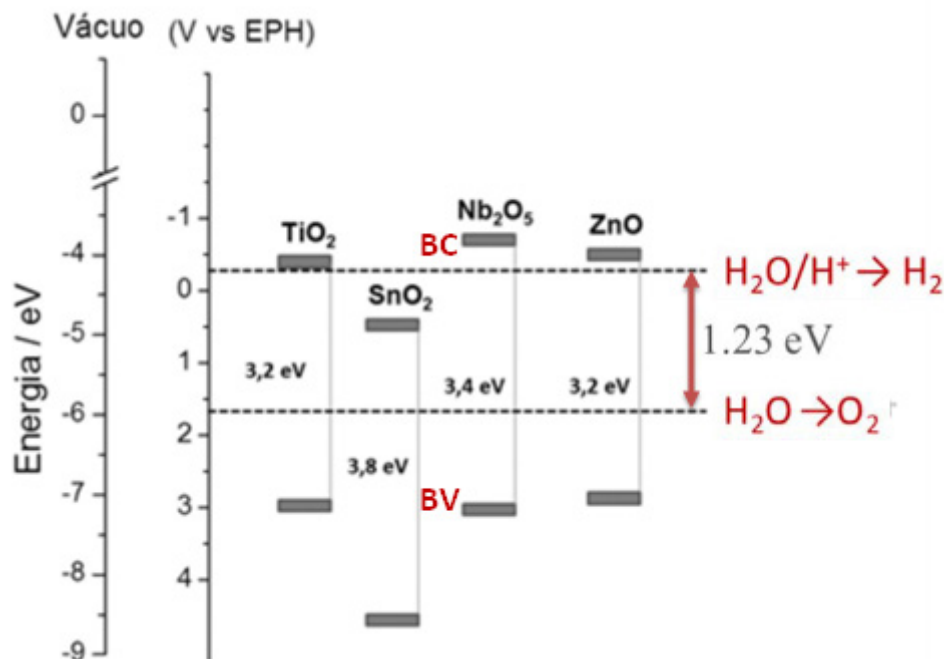
Conforme Liao *et al.* (2012), a presença da irradiação de luz fornece uma energia maior que o *band gap* do fotocatalisador, com isso, ocorre a excitação de um elétron que migra da banda de valência para banda de condução, resultando na formação de um par de elétrons (e^-) e buracos (h^+), os quais reduzem e oxidam quimicamente as espécies na superfície do fotocatalisador, a menos que eles se recombinem sem originar reação química. A estrutura original do fotocatalisador permanece inalterada, com isso, igual quantidade de e^- e h^+ são consumidos para reação química e/ ou recombinação.

No processo de fotocatalise para geração de hidrogênio são utilizados materiais considerados semicondutores de óxidos metálicos, sendo que os mais utilizados são TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , WO_3 , $SrTiO_3$ e Fe_2O_3 . O TiO_2 é utilizado com mais frequência, por ser considerado bastante ativo na fotocatalise de degradação de substâncias orgânicas, na forma de suspensões aquosas (LOPES, 2014).

Lacerda *et al.* (2008) avaliaram as possibilidades do uso de Nb_2O_5 como catalisador na preparação de biodiesel. Neste estudo, óleo de soja foi submetido à reação de transesterificação (reação química para obtenção do biodiesel) em diferentes soluções utilizando óxido de nióbio como catalisador em diferentes temperaturas. O pré-tratamento térmico a $200^\circ C$ ocasionou aumento significativo da força ácida e atividade catalítica do Nb_2O_5 considerado um semicondutor tipo-n com *band gap* variando de 3,1 a 4,0 eV.

O diagrama apresentado na figura 5 mostra os valores de energia de *band gap* e os potenciais redox das bandas de valência e condução para os semicondutores TiO_2 , ZnO , SnO_2 e o Nb_2O_5 .

Figura 5 - Bandas de valência e condução.



Fonte: Adaptado de (LOPES, 2014).

Observa-se, na figura 5, a proximidade nos valores relativos de energia das bandas de valência e condução entre TiO_2 e Nb_2O_5 . O potencial da banda de condução do Nb_2O_5 é menor que o potencial de redução da água, e o potencial da banda de valência do Nb_2O_5 é maior que o potencial de oxidação da água, o que mostra que este óxido é capaz de promover as reações de oxirredução pertinentes ao processo fotocatalítico de separação da água (LOPES, 2014).

2.4 NIÓBIO E ÓXIDOS DE NIÓBIO

O nióbio pertence à família 5A da tabela periódica, seu número atômico é 41, e sua massa atômica é 92,9064 u. Quando puro é macio e dúctil, entretanto, impurezas alteram essas propriedades. É o elemento menos eletropositivo da família 5A e seu elétron extra na camada d aumenta fortemente a ligação metal-metal, levando a um alto ponto de fusão, de ebulição e entalpia. Suas características favorecem a aplicação em catálise heterogênea como suporte devido à sua forte ligação com a fase ativa. O nióbio apresenta todos os estados de oxidação de +5 até -1, no entanto, o estado de oxidação +5 é o

mais estável. O elemento possui 5 grandes classes de compostos, a saber, fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos (LOPES, 2014).

O nióbio é considerado um metal de transição com as propriedades de ductilidade, resistência à oxidação a alta temperatura e resistência à corrosão. Ele é caracterizado por ter apenas um isótopo estável, possui uma estrutura cristalina na forma cúbica corpo centrado (CCC). Oxida-se espontaneamente após contato com o ar, produzindo um filme de óxido fino e quimicamente inerte, considerado um metal passivo e não reativo na maioria dos meios aquosos comuns. Com isso, o nióbio metálico, juntamente com o tântalo, é usado em aplicações onde é necessária alta resistência à corrosão. Nióbio é um metal válvula cuja camada de óxido fino inicial pode ser engrossada com polarização anódica. Este crescimento de óxido eletroquímico ocorre através de um alto campo com migração de Nb para fora e de íons de oxigênio para dentro do óxido (JEONG, 2014).

Na forma de óxido, o nióbio pode ser usado em sensores de gás, células solares, implantes, eletrônicos e dispositivos magnéticos e biotecnologia. A excelente resistência à corrosão do nióbio em muitos ambientes é atribuída à presença de um filme de óxido estável (Nb_2O_5), protetor e fortemente aderente. Devido a sua aplicabilidade e alta resistência à corrosão, apesar de seu custo relativamente alto, o nióbio é um material que tem se destacado no panorama científico e tecnológico (JEONG, 2014).

O óxido de nióbio apresenta características como: alto índice de refração, alta constante dielétrica e capacidade de aumentar a transmissão de luz. Por possuir todas estas características, ele pode ser aplicado em lentes para câmeras, revestimento em vidros para telas de computadores, capacitores de cerâmica, fabricação de niobato de lítio para superfícies a base de filtros de ondas acústicas (ALVES, 2015).

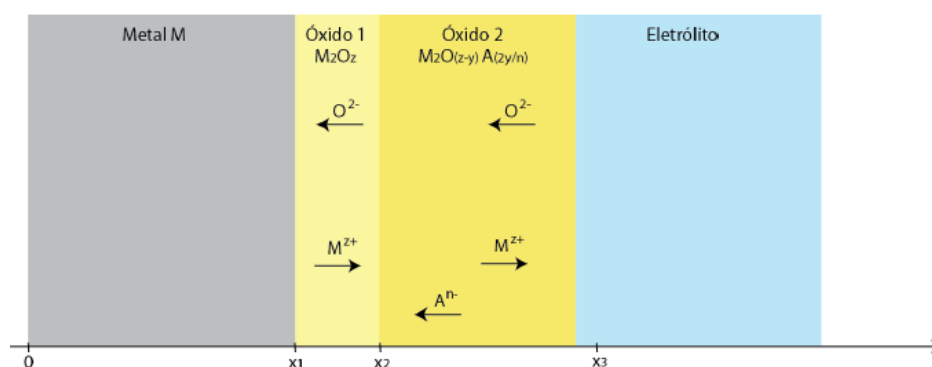
O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor tipo n com *band gap* variando de 3,1 a 4,0 eV. Ele possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, como a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento. Considerado um semicondutor com notáveis propriedades químicas e físicas, pode ser utilizado como adsorvente em sensor de gases, células solares e em componentes eletrocrômicos. Os óxidos de nióbio aumentam acentuadamente a atividade catalítica e prolongam a vida do catalisador quando adicionado em pequenas quantidades. O Nb_2O_5 tem sido utilizado como catalisador em vários tipos de reações, tais como a esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação. Ele apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta. Esta larga absorção, associada a adequadas propriedades eletrônicas e texturais, o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea (LOPES, 2014).

O Nb_2O_5 tem sido essencialmente utilizado para catalisadores e novos materiais, como aço de alta liga, supercondutores, equipamentos médicos, aplicações de dielétrico, capacitor, catalisador, biosensores e células solares (JEONG, 2014). Os óxidos podem ser obtidos por meio do processo de anodização, que permite controlar os parâmetros do processo para formação de óxidos tipo barreira ou poroso.

2.5 ANODIZAÇÃO

A anodização é uma forma eficaz de se produzir óxidos em termos de custo, pureza e conveniência. Normalmente, os óxidos mais populares para as aplicações são formados a partir de alumínio e titânio. O crescimento da camada de óxido anódico está ligado diretamente na migração de íons do eletrólito para o metal e do metal para o eletrólito. A migração desses íons sugere que o óxido formado pela anodização cresce de três formas: metal óxido (óxido puro), óxido puro/óxido contaminado e entre óxido contaminado com ânions do eletrólito e eletrólito. No momento que a camada de óxido anódico se forma, os ânions do eletrólito são incorporados na estrutura do material pela interface do óxido/eletrólito. A camada de óxido transforma-se em duas camadas distintas: um óxido livre de ânions eletrolíticos, que está próximo ao metal, uma camada de óxido contendo íons do eletrólito, que está próximo ao eletrólito, como mostra a figura 6 (OIKAWA, 2009).

Figura 6 - Movimentação dos íons no óxido anódico.



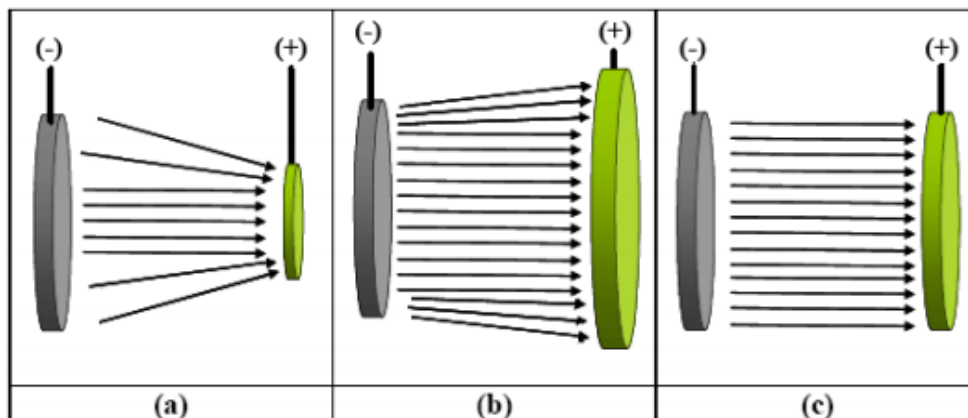
Fonte: GONÇALVES, 2012.

O processo de anodização pode ser feito em duas etapas. A primeira etapa pode ser feita do tipo galvanostática ou potenciostática. Na etapa galvanostática, com aplicação de densidade de corrente constante, ocorre a variação da tensão aplicada durante a anodização, o que resulta em uma taxa de crescimento de óxido constante. No entanto, a tensão aumenta até um valor final, permanecendo constante, enquanto a densidade de corrente tende a um valor nulo. Na etapa potenciostática, com tensão constante, a taxa de crescimento é alta no início e diminui rapidamente com o tempo, devido

à diminuição da corrente. À medida que o filme de óxido cresce do tipo barreira, a taxa de formação do filme diminui, pois a tensão permanece constante, portanto, não sendo mais suficiente para manter a densidade de corrente, que começa a diminuir. Por isso, se a intenção é manter a taxa de formação do filme constante, é necessário aumentar a tensão. Esse aumento de tensão é linear com o tempo para uma corrente constante. Na segunda etapa a espessura do filme de óxido praticamente não aumenta e esta etapa serve para reduzir o número de íons móveis e balancear a estequiometria do óxido, contribuindo para camadas mais uniformes e de melhor qualidade (GONÇALVES, 2012).

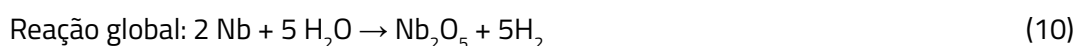
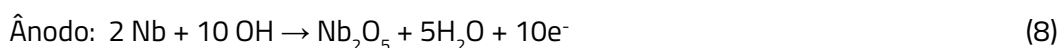
Na oxidação anódica, a tensão aplicada entre os eletrodos (neste caso eletrodo de trabalho e contra-eletrodo) cria-se um campo eletrostático no óxido, que faz com que os íons do metal e do oxigênio migrem através do filme pré-existente ao ar, para então reagirem e formarem o óxido. A reação de formação do filme pode acontecer no interior do óxido e/ou na interface óxido-eletrólito. O movimento dos íons é promovido pelo potencial elétrico, o qual é maior em regiões onde o óxido é mais fino. Dessa maneira, forma-se uma camada bastante uniforme. Devido a esse mecanismo, o processo de anodização é considerado auto regenerador, como mostra a figura 7 (GONÇALVES, 2012.).

Figura 7 - Campo elétrico entre o ânodo e o cátodo em uma célula eletrolítica.



Fonte: GONÇALVES, 2012.

O processo de anodização inicia com a formação de íons da reação da equação (7). Os íons OH^- são atraídos para o ânodo reagindo com o metal de acordo com a reação da equação (8), formando o óxido, liberando água e fornecendo elétrons para o circuito (GONÇALVES, 2012). Os íons H^+ são atraídos para o cátodo, o qual recebe os elétrons fechando o circuito e formando o gás hidrogênio (9). Globalmente, ocorre a reação da equação (10), com a formação de óxido no ânodo e com a liberação de gás hidrogênio no cátodo.



O crescimento do óxido pode ocorrer em estruturas de duas camadas, uma interna correspondente a NbO_x ($x \approx 1$), com espessura inferior a 1 nm (valor típico de 0,6 nm), independentemente do método de preparação, e outra externa de Nb_2O_5 , que tem uma espessura que depende do tempo e varia de acordo com o método de preparação.

O processo de anodização pode originar a formação de dois tipos de camadas de óxidos, as quais estão diretamente ligadas ao eletrólito a ser utilizado no processo: uma camada de óxido barreira (não porosa) com uniformidade de espessura e uma camada de óxido porosa contendo poros em dimensões de micro ou nanoescala.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O nióbio puro (99,8%) na forma de chapa plana foi fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Amostras de nióbio foram cortadas em dimensões 1,5 x 2,5 cm, e lixadas com lixas d'água de carvão de silício (SiC) na seguinte sequência de granulometria: # 600, 800, 1200, 2400 e 4000. Antes da anodização, as amostras foram decapadas em solução de 60% de ácido nítrico (HNO_3) + 40% de ácido fluorídrico (HF), por aproximadamente 10 segundos, com agitação, limpas com água destilada deionizada e imersas no banho de anodização. A fonte de tensão utilizada é de 300 V – 0,5 A, conectada a um computador com software para registro dos dados. As anodizações foram feitas em modo galvanostático com aplicação de densidade de corrente de $12,73 \text{ mA/cm}^2$ e em modo galvanostático-potenciostático com aplicação de $12,73 \text{ mA/cm}^2$ e 100 V. Os eletrólitos utilizados nas anodizações eram 0,3 M ácido oxálico sem e com adição de 1% HF. Todas as anodizações foram realizadas em tempos de 300 s para cada eletrólito, à temperatura ambiente (BIANCHIN, 2017). A tabela 1 mostra a nomenclatura das amostras com respeito à condição de anodização.

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras de acordo com às condições de anodização.

Amostra	Eletrólito	Densidade de Corrente	Potencial	Tempo
Nb puro	-	-	-	-
Nb-GP	0,3 M de ácido oxálico	12,73 mA/cm ²	100 V	300 s
Nb-G	0,3 M de ácido oxálico	12,73 mA/cm ²	Sem limite limilimitepotencial	300 s
Nb-GP-1%	0,3 M de ácido oxálico + 1% HF	12,73 mA/cm ²	100 V	300 s

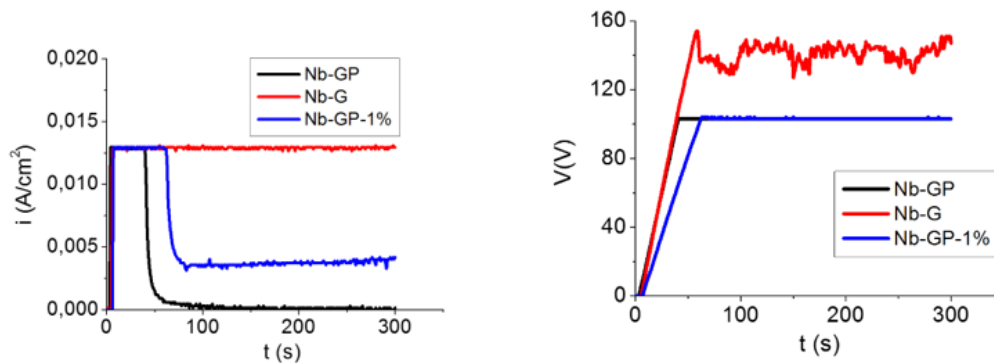
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na tabela 1, Nb puro refere-se à amostra não anodizada, G e P correspondem a modo galvanostático e potenciostático, respectivamente, e 1% corresponde ao eletrólito contendo 1% de HF. As medidas de condutividade elétrica das amostras foram feitas pelo método de 4 pontas, em que foram utilizados um multímetro agilent, 6 dígitos, e uma fonte de tensão de 30 V. As análises eletroquímicas das amostras foram feitas com uso de um potenciostato AUTOLAB PGSTAT302, em solução desaerada de 0,5M H₂SO₄, com borbulhamento de N₂ por 1h antes das medidas experimentais. Esta solução foi escolhida para garantir a completa produção de hidrogênio sem interferência do oxigênio. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (SCE) e o contra eletrodo foi de platina. A polarização catódica foi feita com aplicação de - 1 V a partir do potencial de corrosão, com varredura de 10 mV/s, sem e com radiação de luz na faixa de radiação UV. Para as determinações eletroquímicas com incidência de luz, a célula eletrolítica foi colocada no interior de uma câmara que possibilitava o controle da incidência de luz. Nesta câmara, foi inserida uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W, que irradia no intervalo de comprimento de onda entre 310 - 780 nm. Devido à potência da lâmpada, a temperatura da câmara foi mantida em 40 ± 2°C com auxílio de um sistema de refrigeração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 8 mostra os transientes de potencial e de densidade de corrente das amostras de nióbio anodizadas em 0,3 M ácido oxálico sem e com adição de 1% HF.

Figura 8 - Transientes de Potencial e densidade de corrente das amostras de nióbio anodizadas em 0,3 M ácido oxálico com adição de HF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se, de acordo com a figura 8, que as três amostras apresentam um aumento do potencial com o tempo até o potencial atingir 100V (Nb-GP e Nb-GP-1%) e 200 V (Nb-G), gerando uma constante ($\partial V/\partial t$) chamada taxa de anodização. A taxa $\partial V/\partial t$ medida para as amostras Nb-GP e Nb-G (sem adição de HF) foi de 2,677 V/s. Bianchin *et al.* (BIANCHIN, 2017) anodizaram em condições semelhantes às deste trabalho e obtiveram uma taxa de anodização de 3,41 V/s. Outro estudo mostrou que o nióbio anodizado em 1M ácido acético em modo galvanostático-potenciostático (10 mA/cm², 100 V) apresentou $\partial V/\partial t$ de 2,22 V/s. O valor obtido está de acordo com aqueles encontrados por outros pesquisadores, uma vez que a taxa de anodização, $\partial V/\partial t$, é aproximadamente proporcional à corrente aplicada durante o processo anódico, podendo variar de 0,1 a 10 vezes o valor da mesma (YOUNG, 1961). Observa-se, em Nb-GP, que a densidade de corrente cai a um valor quase nulo após o potencial atingir 100V, identificando a formação do óxido barreira, em que toda a corrente é utilizada para a formação do filme (OIKAWA, 2009). Entretanto, na amostra Nb-G (figura 8), o potencial aumenta linearmente até aproximadamente 200 V, indicando o início do *sparking* e consequente cristalização do óxido (YOUNG, 1961), e a partir desse valor $\partial V/\partial t$ diminui, e a densidade de corrente mantém-se constante em aproximadamente 4 mA/cm².

A mudança na inclinação da curva de potencial em função do tempo durante a formação do óxido é devida à recuperação parcial de defeitos no filme, produzidos quando inicia a quebra do óxido (MARCOLIN, 2018). O fenômeno de *sparking* ocorre como uma quebra mecânica do óxido que pode originar a quebra elétrica do mesmo e vice-versa. Os autores descreveram que a quebra mecânica ocorre quando a tensão no óxido ultrapassa sua resistência mecânica, devido à diferença de volume entre o óxido e o metal base. Este processo provoca ruptura, esfoliação e perda de aderência entre o óxido e o substrato. No entanto,

essas quebras podem acontecer simultaneamente, dificultando a correta identificação do fenômeno (MARCOLIN, 2018).

Já a amostra contendo HF, Nb-GP-1%, apresentou $\partial V/\partial t$ de 1,85 V/s, aproximadamente 40% menor do que as demais amostras (2,677 V/s), ao atingir 100 V, em que se observa um decaimento da densidade de corrente mantendo-se constante em aproximadamente 4 mA/cm². Isto é característico da formação de óxido poroso, indicando a dissolução do filme durante a sua formação causada pela adição de HF (BIANCHIN, 2017; PERILLO, 2015). A Figura 9 ilustra as micrografias da morfologia das amostras de nióbio antes e após a anodização.

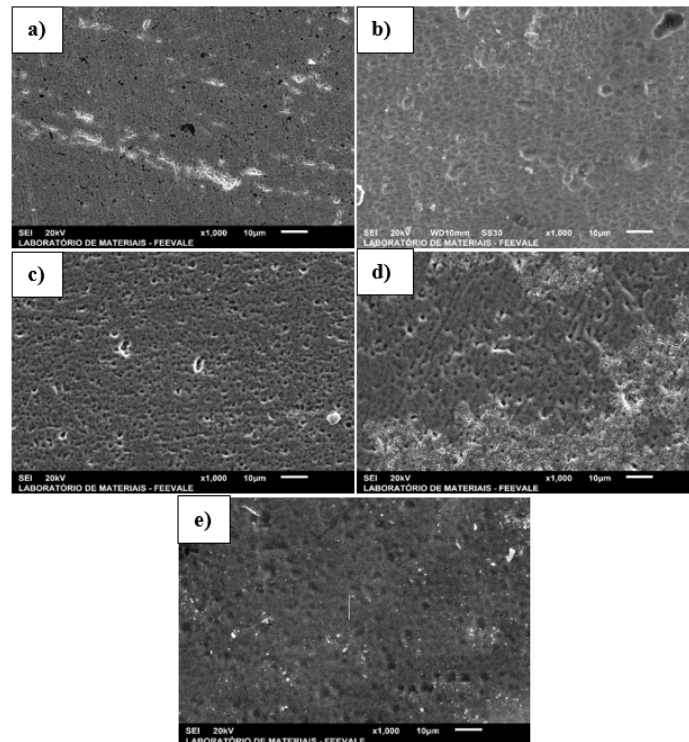
Observa-se que a amostra lixada e polida, figura 9-a, apresenta uma superfície irregular com riscos oriundos do processo de preparação da superfície, o que já era esperado. Após o processo de decapagem, figura 9-b, a amostra apresenta a formação de cavidades esféricas decorrentes do ataque químico durante o processo de decapagem (BIANCHIN, 2017).

A amostra Nb-GP (figura 9-c), apresenta uma superfície irregular com defeitos de diâmetro aproximadamente menor do que 1 μ m. De acordo com os transientes de anodização, figura 1, esta amostra apresenta característica de formação de óxido barreira. Além disso o eletrólito ácido oxálico não ataca quimicamente o óxido, sendo esta uma das características para a formação de óxido poroso (KOWALSKIA, 2013), o que não foi encontrado para esta amostra.

Somado a isso, óxidos barreira apresentam espessura da ordem de nanômetros copiando a superfície metálica, o que indica que os defeitos observados são decorrentes das cavidades esféricas originadas durante o processo de decapagem. Na amostra Nb-G, observam-se menor quantidade de defeitos superficiais, decorrentes do crescimento do óxido durante o *sparking*, porém com uma taxa de crescimento menor, em que se observou diminuição de $\partial V/\partial t$. Além disso, notam-se pequenas trilhas com caminhos orientados ao longo da superfície do óxido, indicando a cristalização localizada do óxido (MARCOLIN, 2018).

A amostra Nb-GP-1%, figura 9-e, apresenta uma superfície irregular, porém com menor quantidade de defeitos superficiais, os quais se apresentam mais homogêneos, comparada à Nb-GP. De acordo com os transientes de anodização, a densidade de corrente neste óxido não é nula ao final do processo, indicando formação do óxido seguido de dissolução, o que explicaria a menor quantidade de defeitos e o aspecto mais homogêneo.

Figura 9 - Morfologia das amostras de nióbio, sendo: a) lixada e polida, b) decapada e anodizadas em 0,3 M ácido oxálico, c) Nb Barreira (Nb-GP), d) Nb Sparking (Nb-G) e e) Nb Poroso (Nb-GP-1%).



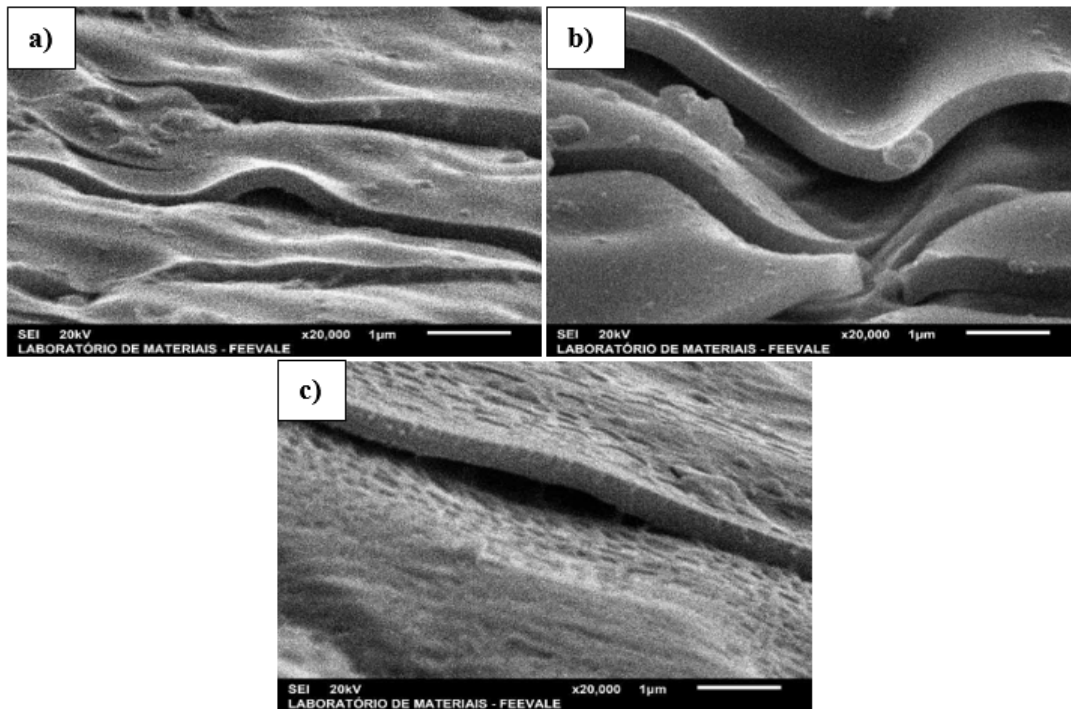
Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 10 ilustra a seção transversal das amostras dos óxidos de nióbio anodizados por meio de microscopia eletrônica da varredura (MEV) em 0,3 M ácido oxálico sem e com adição de HF.

Observa-se, na amostra Nb-GP, figura 10-a, que o óxido apresenta aparentemente espessura homogênea em todo o metal base, o que é característico da formação de óxido barreira, em que o mesmo copia a superfície do metal. A espessura medida para esta amostra foi de 261 nm.

Na amostra Nb-G observa-se também óxido com espessura aparentemente homogênea. No entanto, a figura 10-b não mostra a incidência de *sparking*. A espessura da amostra foi de 383,40 nm, aproximadamente 46% maior que a amostra Nb-GP. Este comportamento é característico da ocorrência de *sparking* em que ocorre fusão localizada do óxido com conseqüente cristalização do mesmo. Além disso, o óxido ainda continua crescendo após a ocorrência de *sparking*, o que pode ser comprovado na mudança de inclinação, $\partial V/\partial t$, do transiente de anodização, figura 8, concordando com as imagens de MEV (figura 9) em que se observa menor incidência de defeitos superficiais.

Figura 10 - Seção transversal dos óxidos de nióbio anodizados, sendo: a) Nb Barreira (Nb-GP), b) NbSparking (Nb-G) e c) Nb Poroso (Nb-GP-1%).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra Nb-GP-1% mostra um óxido aparentemente homogêneo com porosidade na interface externa, o que está de acordo com a dissolução ocasionada pela adição de HF ao eletrólito e com a formação de poros (BIANCHIN, 2017; KOWALSKIA, 2013). A espessura medida para esta amostra foi de 344 nm, aproximadamente 31% maior que a amostra Nb barreira (Nb-GP). No entanto, deve-se levar em consideração que esta amostra apresentou menor $\partial V/\partial t$ do que Nb-GP, o que indica que houve um processo de dissolução durante a formação do óxido, característico da formação de óxido poroso.

A equação (11) foi utilizada para calcular a taxa de produção do óxido e a taxa de dissolução do óxido devido à adição de HF.

$$\text{Taxa de produção do óxido} = \frac{\text{Espessura}}{\text{Tempo até atingir 100V}} \quad (11)$$

A Tabela 2 mostra os valores de espessura medidos ao MEV, bem como as taxas de produção e de dissolução do óxido devido à adição de HF.

Tabela 2 - Valores de espessuras dos óxidos.

Amostra	Tempo até o potencial atingir 100V	Espessura	Taxa produção	Taxa dissolução
Nb-GP	37s	261±11 nm	7,05nm/s	X
Nb-G	X	383±40 nm	X	X
Nb-GP-1%	54s	344±20 nm	6,37nm/s	0,68nm/s

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o cálculo dos valores de taxa de produção da Tabela 2, foi considerado que o crescimento dos óxidos não foi significativo após o potencial atingir 100 V. A taxa de produção do óxido foi calculada dividindo a espessura observada ao MEV pelo tempo até o potencial atingir 100V. A taxa de dissolução foi calculada diminuindo o valor da taxa de produção do Nb-GP pelo valor da taxa de produção do Nb-GP-1%. Observa-se que as amostras NG-P-1% apresenta taxa de dissolução, o que concorda com a formação de óxido poroso nesta amostra em função do HF presente no eletrólito (KOWALSKIA, 2013).

As análises de condutividade elétrica foram obtidas por meio do método de "4 pontas" e foram feitas em amostras sem e com incidência de radiação UV, por meio de exposição à lâmpada de 400W. Os resultados de condutividade elétrica estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Medidas de condutividade elétrica das amostras de Nb.

Amostra	Medida da condutividade elétrica ($10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$)	
	Ausência de luz	Incidência de radiação UV
Nb	1,59	1,55
Nb-GP	0,55	0,35
Nb-G	1,89	19,1
Nb-GP-1%	1,13	0,88

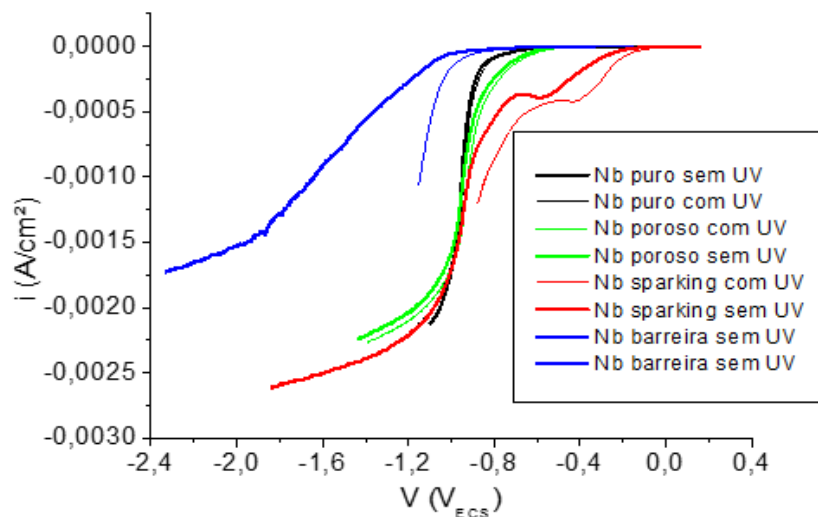
Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a tabela 3, observa-se que as amostras anodizadas assemelham-se à amostra não anodizada, apresentando praticamente a mesma ordem de grandeza, $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$, com exceção da amostra Nb-G. Neste caso, como os filmes de óxidos são muito finos, pode-se supor que o valor medido seja o do metal base. No entanto, para Nb-G ocorre aumento da condutividade elétrica em uma ordem de grandeza com incidência de radiação UV, passando de $1,89 \times 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ para $19,1 \times 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Medidas de condutividade elétrica em V_2O_5 cristalino (orthorhombica) mostraram que ocorre aumento da

condutividade elétrica com o aumento da temperatura. Para Nb-G, a incidência de radiação UV também causa aumento de temperatura, portanto, o comportamento verificado para esta amostra está de acordo com a cristalização da mesma ocorrida durante o *sparking*.

A análise eletroquímica para a produção de hidrogênio está sendo ilustrada na figura 11 com as curvas de polarização catódica das amostras de nióbio puro e anodizado sem e com adição de HF, em solução 0,5 M H₂SO₄ desaerada, com varredura de 10 mV/s.

Figura 11 - Polarização catódica das amostras de Nb puro e anodizado em solução 0,5M H₂SO₄ desaerada com varredura de 10 mV/s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No início da curva, figura 11, as amostras apresentam densidade de corrente praticamente nula a partir do potencial de corrosão, indicando o equilíbrio do sistema em que a reação de oxidação possui a mesma velocidade que a reação de redução. Com o afastamento do potencial de corrosão para potenciais negativos, observa-se uma diminuição da densidade da corrente, indicando a evolução de hidrogênio.

Observa-se que a amostra Nb sparking (Nb-G) apresenta potencial de evolução de hidrogênio maior em comparação às demais amostras. Além disso, a incidência de radiação UV nesta amostra desloca a curva de despreendimento de hidrogênio para potenciais mais positivos. O processo de sparking gera uma fusão localizada no óxido levando a cristalização do mesmo. Esse comportamento foi observado de acordo com a condutividade elétrica medida para esta amostra. Conforme Kudo, Kato e Tsuji (OIKAWA, 2009) apontam que materiais cristalinos favorecem o processo de fotocatalise.

Já o óxido poroso (Nb-G-1%), apesar de apresentar comportamento inferior ao Nb sparking (Nb-G), apresenta evolução de hidrogênio em potenciais maiores que amostra Nb puro e Nb barreira (Nb-GP). No entanto, esperava-se que este óxido apresentasse comportamento contrário ao esperado, uma vez que a medida de condutividade elétrica apontou para o óxido menos condutor. Por outro lado, de acordo com os gráficos de anodização e os resultados de morfologia ao MEV, essa amostra apresenta porosidade em comparação às amostras de Nb puro e Nb barreira (Nb-GP), o que pode ter contribuído para o comportamento observado. Para esta amostra a incidência de radiação UV parece não ter tido efeito.

O Nb puro apresenta maior potencial de desprendimento de hidrogênio que o Nb barreira (Nb-GP). Como o Nb puro é um metal, não é um semicondutor, esperava-se que o Nb barreira (Nb-GP) apresentasse comportamento contrário ao observado. Por outro lado, a incidência de radiação UV parece não ter efeito no Nb puro, no entanto desloca o potencial do Nb barreira (Nb-GP) para valores mais positivos. Como o Nb barreira (Nb-GP) apresenta óxido amorfo, o comportamento deste óxido sem a incidência de radiação é de material isolante. No entanto, por tratar-se de um semicondutor, a incidência de radiação provoca um comportamento mais condutor assemelhando-se ao Nb puro.

CONCLUSÕES

Os transientes obtidos no processo de anodização, bem como as análises de morfologia e seção transversal deixam evidente a formação de três modificações superficiais para o Nb₂O₅. Apesar dos valores de condutividade elétrica para os três tipos de óxidos serem menores do que a medida para o Nb puro, a amostra Nb sparking (Nb-G) apresentou maior condutividade elétrica entre os óxidos, o que confirma o processo de cristalização.

As curvas catódicas para desprendimento de hidrogênio mostraram que o óxido formado até a ocorrência de sparking apresentou potencial de evolução de hidrogênio maior em comparação às demais amostras. Além disso, a porosidade formada durante a anodização parece ter favorecido o desprendimento de hidrogênio em comparação às amostras Nb barreira (Nb-GP) e Nb puro, apesar da radiação UV parece não ter tido efeito na amostra Nb poroso (Nb-GP-1%).

Portanto, a melhor condição de modificação superficial de Nb₂O₅ para catalisar a reação de desprendimento de hidrogênio é a anodização até a ocorrência de sparking com incidência de radiação UV, seguida de porosidade superficial.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (SDECT), bem como à FAPERGS, CAPES, CNPq, ao Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale e ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfície - INCT.

REFERÊNCIAS

AGNALDO, J. Células solares de TiO_2 sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p.77-84, 2006.

ALBELLA, J. M.; MONTERO, I.; FERNANDEZ, M.; MARTINEZ-DUART, J.M. Postbreakdown reanodization of tantalum. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 11, p. 525-530, 1981.

ALVES, A. R.; COUTINHO, A. R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v.18, p.106-112, 2015.

BERGER, L.; MÄHNE, H.; KLEMM, V. *et al.* Thermally activated crystallization of Nb_2O_5 grown on Pt electrode. **Applied Physics A**, v. 108, p. 431-437, abr. 2012.

BHATT, M. D.; LEE, J. S. Nanomaterials for photocatalytic hydrogen production: from theoretical perspectives. **Rsc Advances**, v. 7, n. 55, p.34875-34885, jul. 2017.

BIANCHIN, A. C. V.; MALDANER, G. R.; FUHR, L. T.; BELTRAMI, L. V. R.; Malfatti, C. de F.; RIEDER, E. S., ... OLIVEIRA, C. T. A Model for the Formation of Niobium Structures by anodization. **Materials Research**, vol. 20, n. 4, p.1010-1023, mai. 2017.

BITAO, X.; CHANGRONG, W.; JUNYAN, L.; BAOXIN, C.; BAOXUE Z.; ZHIYAN, Z. Highly-ordered dye-sensitized TiO_2 nanotube arrays film used for improving photoelectrochemical electrodes. **Science China Chemistry**, v. 56, n. 1, p.101-105, out. 2013.

CHAO, W.; DA, C.; GUANGXING, P.; SHU, L.; XIANI, H.; YUEXIANG, H.; KANGYING, S.; JINGHONG, L. Controllable synthesis of well-ordered TiO_2 nanotubes in a mixed organic electrolyte for high-efficiency photocatalysis. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 11, p.2373-2380, jul. 2012.

DALTON, G.J., LEWIS, T. Metrics for measuring job creation by renewable energy technologies, using Ireland as a case study, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 15, Issue 4, p. 2123-2133, 2011.

GONÇALVES, R. V. **Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização:**

Um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio. 2012. 137 f. Monografia (Especialização) - Curso de Física, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GUPTA, U., RAO, C. Hydrogen generation by water splitting using MoS₂ and other transition metal dichalcogenides. **Nano Energy**, v. 41, p.49-65, 2017.

IKONOPISOV, S. Theory of Electrical Breakdown During Formation of Barrier Anodic Films. **Electrochimica Acta**, v. 22, p. 1077-1082, 1977.

JEONG, B.-Y.; JUNG, E.-H.; KIM, J.-H. Fabrication of superhydrophobic niobium pentoxide thin films by anodization. **Applied Surface Science**, v. 307, p.28-32, jul. 2014.

JOY, J., MATHEW, J., GEORGE, S. C. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 10, p.4804-4817, 2018.

KOWALSKIA, D., KIMB, D., SCHMUKIA, P. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. **Nano Today**, v. 8, n. 3, p. 235-264, jun. 2013.

KUDO, A., KATO, H., TSUJI, I. Strategies for the Development of Visible-light-driven Photocatalysts for Water Splitting. **Chemistry Letters**, v. 33, n. 12, p. 1534-1539, 2004.

LACERDA J. V. *et al.* **Estudos sobre o uso de óxido de nióbio (V) - Nb₂O₅ na preparação de biodiesel.** Sociedade Brasileira de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.

LOPES, O. F. *et al.* Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do nb₂o₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, São Paulo, v.38, n. 1, p.106-117, 2015.

LIAO, Chi-hung; HUANG, Chao-wei; WU, Jeffrey C. S. Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water Splitting. **Catalysts**, v. 2, n. 4, p.490-516, 17 out. 2012.

MARCOLIN, P.; LONGHI, M.; CAIO L., ZINI, L. P.; BELTRAMI, L. V. R.; SILVA, J. C.; MORISSO, F. D. P.; KUNST, S. R.; OLIVEIRA, C. T. Obtaining niobium oxides in acetic acid with addition of HF. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 15, n. 1, p. 35-42, 2018.

MONTERO, I.; FERNANDEZ, M.; ALBELLA, J. M. Pore Formation During the Breakdown Process in Anodic Ta₂O₅ Films. **Electrochimica Acta**, v.32, p.171-174, 1987.

OIKAWA, Y.; MINAMI, T.; MAYAMA, H.; TSUJII, K.; FUSHIMI, K.; AOKI, Y.; SKELDON P.; THOMPSON, G.E.; HABAZAKI, H. Preparation of self-organized porous anodic niobium oxide microcones and their surface wettability. **Acta Materialia**, v.57, p.3941-3946, 2009.

P. C. RIBEIRO, *et al.* Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 2, p. 988-996, 2012.

PAI, Y.-H.; FANG, S.-Y. Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ photocatalysts with CuO, NiO and Pt cocatalyst for hydrogen production by light-induced water splitting. **Journal of Power Sources**, v. 230, n. 1, p.321-326, mai. 2013.

PERILLO, P. M.; RODRÍGUEZ, D. F. Anodization growth of self-organized ZrO₂ nanotubes on zircaloy-4. **Evaluation of the photocatalytic activity**, V. 20, p. 627-635, 2015.

PETRII, O. A. Chemistry, electrochemistry, and electrochemical applications|Hydrogen. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, [s.l.], p.751-761, 2009.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. (2008). Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3, p. 219–224, ago. 2008.

SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol–gel process. **Materials Letters**, v. 78, n. 1, p.135-138, jul. 2012.

VASCONCELOS DE SÁ, L.R.; CAMMAROTA, M.C.; FERREIRA-LEITÃO V. S. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia – aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 5, p.857-867, 2014.

YOUNG, L. **Anodic Oxid Films**. Londres: Academic Press, 1961. 337 p.