

Título em Português: Engenharia de Band-Gap de Nb2O5 para evolução fotocatalítica de H2 com luz solar simulada

Título em Inglês: Nb2O5 Band-Gap Engineering for photocatalytic H2 evolution with simulated sunlight

Autor: Luis Gustavo Tiveron Zampaulo

Instituição: Universidade de São Paulo

Unidade: Instituto de Física de São Carlos

Orientador: Renato Vitalino Gonçalves

Área de Pesquisa / SubÁrea: Física da Matéria Condensada

Agência Financiadora: CNPq - PIBIC

ENGENHARIA DE BAND-GAP DE Nb_2O_5 PARA EVOLUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H_2 COM LUZ SOLAR SIMULADA

Luís Gustavo Tiveron Zampaulo

Renato Vitalino Gonçalves

Universidade de São Paulo

lg.zam@usp.br

Objetivos

Este projeto tem como objetivo estudar a síntese de nanoestruturas de Nb_2O_5 puro e sua dopagem com bismuto para a redução a largura do band gap, a fim de produzir H_2 utilizando luz simulada com filtro AM1.5G.

Além disso, o projeto tem como objetivos específicos:

1. Sintetizar estruturas de Nb_2O_5 ;
2. Dopar o Nb_2O_5 com Bi;
3. Investigação da cristalinidade das nanoestruturas de Nb_2O_5 e Bi- Nb_2O_5 por difração de raios X (XRD);
4. Análise da estrutura eletrônica das nanoestruturas de Nb_2O_5 e Bi- Nb_2O_5 por meio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
5. Investigação da estrutura química por meio da espectroscopia Raman;
6. Investigação da morfologia por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
7. Determinação do band gap via espectroscopia UV-Vis.

Métodos e Procedimentos

Para produzir o pentóxido de nióbio foi utilizado como precursor o oxalato de amoniacal de nióbio (V), de fórmula molecular $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, moído e seguido por um processo de pirólise. Foram realizadas três queimas: a 500 °C por 2h, 600 °C por 2h e 700 °C por 2h. Em todos os casos a taxa de aquecimento foi de 3 °C/min e a taxa de resfriamento foi de 2 °C/min. Posteriormente, o material obtido foi moído e peneirado com uma

peneira de abertura 0.149 mm. Para fins comparativos, uma amostra de Nb_2O_5 99,9999% pura também foi caracterizada.

Ademais, foi realizado a dopagem com bismuto no pentóxido de nióbio a partir de 2 rotas. Para essa etapa, foi utilizada a temperatura T, que seria a qual gerou maior atividade fotoquímica na etapa anterior. As duas etapas trabalhadas foram:

- Rota I: Mistura, num almofariz de ágata, do óxido de nióbio produzido a T com Nitrato de bismuto (III) e posterior queima a T por 2h, com a taxa de aquecimento foi de 3 °C/min e a taxa de resfriamento foi de 2 °C/min. Para essa rota, foram feitas 3 dopagens: 0,5% Bi (Amostra 1), 1% Bi (Amostra 2) e 2% Bi (Amostra 3).

- Rota II: Mistura, num almofariz de ágata, do oxalato de amoniacal de nióbio (V) com Nitrato de bismuto (III) e posterior queima a T por 2h, com a taxa de aquecimento foi de 3 °C/min e a taxa de resfriamento foi de 2 °C/min. Para essa rota, foram feitas 3 dopagens: 0,5% Bi (Amostra 4), 1% Bi (Amostra 5) e 2% Bi (Amostra 6).

Para todos os casos, foi produzido cerca de 1g de amostra, determinado via cálculos estequiométricos e a partir do resultado anterior da análise termogravimétrica.

Para fins comparativos, todas as amostras obtidas foram caracterizadas nos processos de XRD, Espectroscopia Raman, e XPS, MEV, Análise Termogravimétrica e, principalmente, a atividade fotoquímica na geração de H_2 via fotossíntese artificial, com uma lâmpada de 2W, utilizando uma solução com 25g da amostra e 50 mL de água deionizada.

Resultados

Primeiramente, foi analisado apenas as amostras puras, a fim de se buscar a temperatura ideal de calcinação. Em relação a XRD, presente na Figura 1, após analisar os resultados desse teste para as amostras calcinadas a 500 °C, 600 °C e 700 °C no software Crystallographica Search-Match (SIEGRIST; IUCR, 1997), a amostra tratada a 500 °C apresenta uma estrutura pseudohexagonal, referente a fase chamada TT (FREVEL; RINN, 1955). Dessa forma, já é possível concluir que essa amostra apresentará algum tipo de impureza, seja Cl^- , OH^- ou vacâncias, além de esperar que tenha maior fotoatividade. Ademais, quando se aumenta a temperatura para 600 °C, percebeu-se há mudança de fases no composto. Essa mudança passa da fase TT, de estrutura pseudohexagonal, para a fase T, de estrutura ortorrômbica (WARING; ROTH; PARKER, 1973), que possui um difratograma semelhante a fase TT, diferindo apenas na divisão dos picos a 29° e 50° e no aparecimento de picos adicionais de baixa intensidade (FALK, 2017). Ao aumentar ainda mais a temperatura para 700 °C, a fase T se manteve, passando apenas a ser mais cristalino.

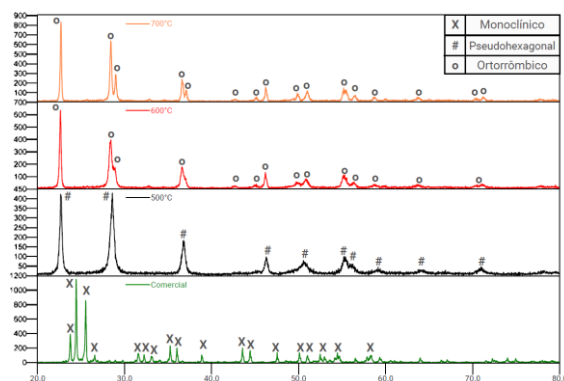


Figura 1: Resultados da difração de raio x para diferentes amostras de Nb_2O_5 em 2θ (graus) vs intensidade (u.a.)

Ao realizar a espectroscopia Raman (Figura 2), confirmou-se as fases encontradas no XRD, com a fase pseudohexagonal possui estruturas mais ordenadas com vibrações de baixa distorção, e as amostras a 600°C e 700°C vibram de forma semelhante, já que possuem a mesma estrutura, diferindo apenas na intensidade, demonstrando o aumento da cristalinidade (FALK, 2017; LOPES, 2013).

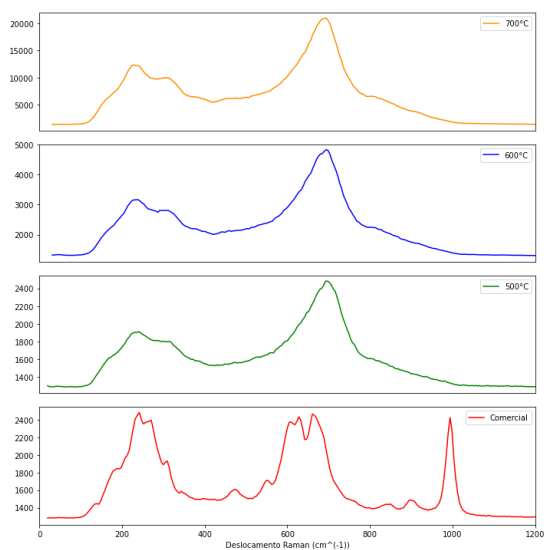


Figura 2: Resultados da espectroscopia Raman

Analisando os espectros do XPS, percebe-se, inicialmente no O 1s, as amostras possuem estrutura eletrônica semelhantes, visto que todas possuem 2 picos: um referente à hidroxila e outro das ligações Nb-O. Também é notável que, com o aumento da temperatura, há um deslocamento químico dos picos para menores energias, devido às mudanças estruturais e de cristalinidade já descritas, que ocorrem nessas amostras com o aumento da temperatura (DASH et al., 2015; GE et al., 2010).

Ademais, os espectros do Nb 3d também apresentam um deslocamento químico para menores valores de energia, que se deve novamente ou a mudanças estruturais ou de cristalinidade, ou até a criação de vacâncias, comum para esse tipo de comportamento. Esse espectro apresentou, em todos os casos, Nb^{5+} e dupletos de separação 2.8 eV (DASH et al., 2015; GE et al., 2010).

Em relação à microscopia eletrônica de varredura, as Figuras 3 a 5 apresentam as fotos obtidas pela análise da microestrutura eletrônica de varredura. Posto isso, percebe-se que, a 500°C, a amostra possui nanopartículas esféricas da ordem de 20 a 30 nm conglomeradas, esperado para fase TT. (LOPES, 2013; TIAGO; TAVARES DA SILVA, 2019).

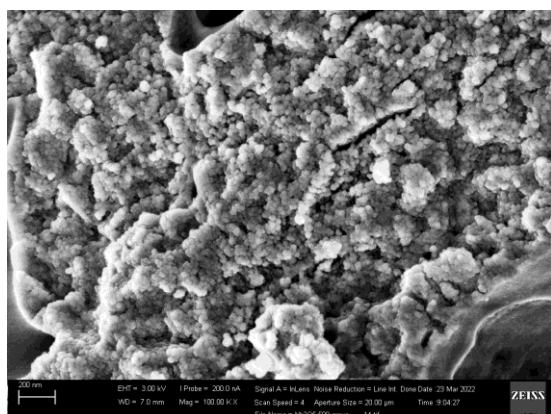


Figura 3: MEV à 500°C

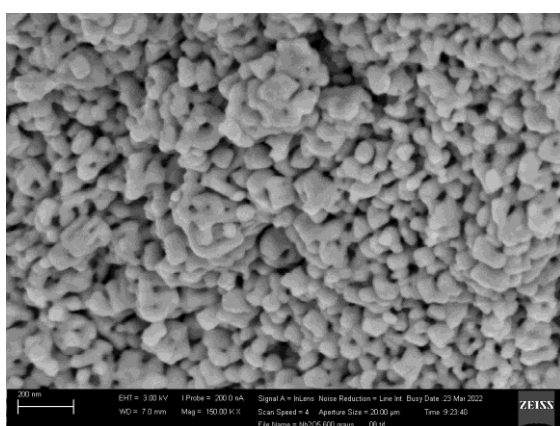


Figura 4: MEV à 600°C

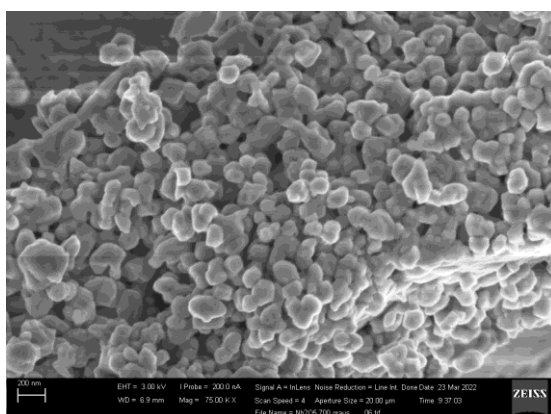


Figura 5: MEV à 700°C

Com o aumento da temperatura, percebe-se que a estrutura continua como um conglomerado de partículas esféricas, entretanto as nanopartículas encontram-se unidas, não sendo então uma esfera regular. Essa união gera partícula da ordem de 50 nm a 600°C e entre 100 e 150 nm a 700°C, conforme visto nas imagens, confirmando que quanto maior a temperatura, mais unidas estarão as partículas, também de acordo com a literatura.

(LOPES, 2013; SATHASIVAM et al., 2017; TIAGO; TAVARES DA SILVA, 2019).

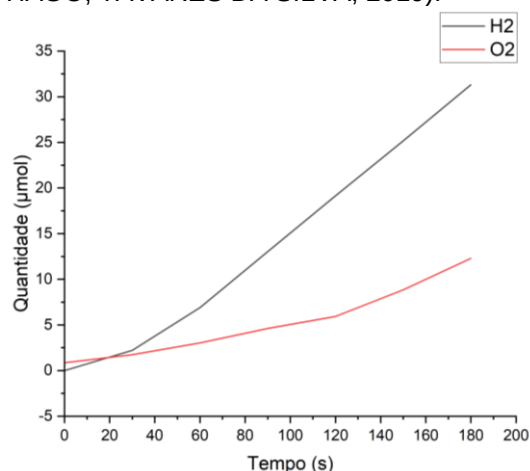


Figura 6: Atividade fotocatalítica na fotossíntese artificial a 500°C

Ao realizar a fotossíntese artificial para geração de hidrogênio a partir de Nb_2O_5 , as Figuras 6 a 8 apresentam os resultados atividade fotoquímica na geração de H_2 via fotossíntese artificial, onde é perceptível que houve atividade considerável apenas a 500°C, apresentando a proporção de geração de oxigênio e hidrogênio mais próxima do esperado, que é 1:2, já que ocorre redução e oxidação da água. As taxas de evolução de O_2 e H_2 , respectivamente, de 9% e 24%.

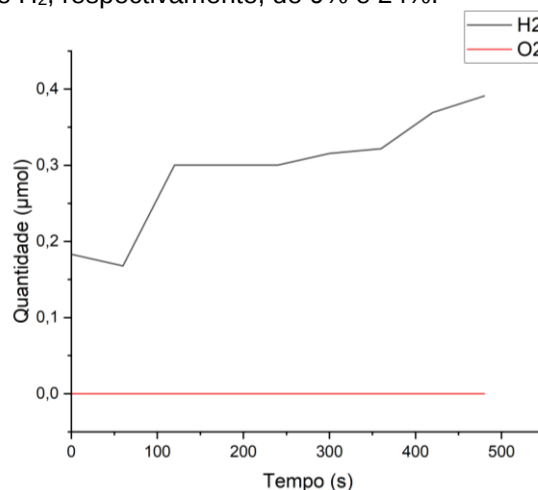


Figura 7: Atividade fotocatalítica na fotossíntese artificial a 600°C

Acima de 600°C há atividade fotocatalítica muito baixa, com nenhuma produção de oxigênio a 600°C e produção de H_2 com taxa de evolução de 0,01 % e produção um pouco maior, mas invertida a 700°C. Dessa forma, já é possível concluir que a presença da fase TT

interferiu positivamente na atividade fotoquímica e a fase T, negativamente.

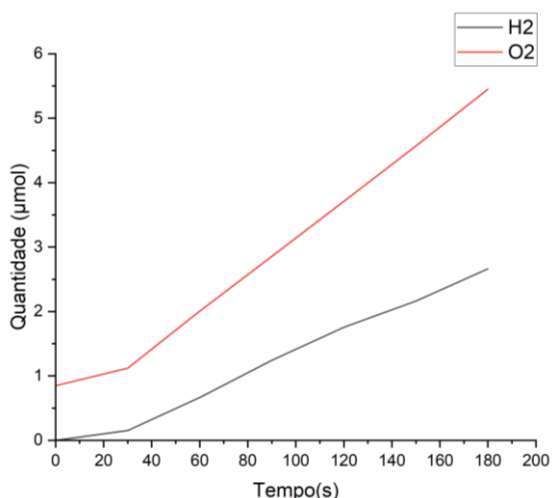


Figura 8: Atividade fotocatalítica na fotossíntese artificial a 700°C

Realizou-se a análise termogravimétrica para entender quanto é a perda de massa em cada uma das amostras, conforme apresentado na Figura 9, a qual mostra que, à 500°C, o Nb₂O₅ apresenta 30% da massa inicial e, a 600°C é perceptível a mudança de fase, que diminui ainda mais a massa, passando a ser 25% da inicial.

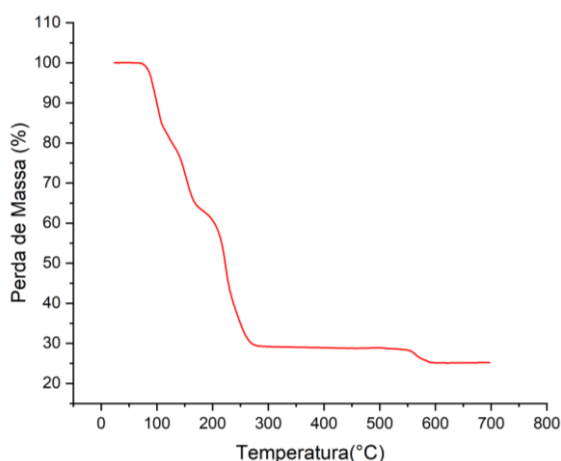


Figura 9: Análise Termogravimétrica do Nb₂O₅

Dessa forma, conclui-se que o Nb₂O₅ calcinado a 500°C, de estrutura pseudo-hexagonal e morfologia de esferas nanométricas possui a melhor eficiência fotoquímica na fotossíntese artificial em comparação com as calcinadas à 600°C e 700°C. A má eficiência dessas duas últimas amostras se deveu a presença da estrutura ortorrômbica, que não favoreceu a

reação, além da morfologia mais aglutinada que à 500°C.

Em relação a dopagem com bismuto, ela foi realizada numa segunda etapa da pesquisa, realizando as mesmas caracterizações descritas anteriormente. A espectroscopia UV-Vis demonstrou que o Nb₂O₅ calcinado a 500°C, que possuía um band gap de 3.34 eV, ao ser dopado, diminuiu seu band gap para 1.8 eV.

Entretanto, as amostras obtidas pela rota I, por meio das análises de XRD e espectroscopia Raman, mudaram de estrutura, passando da pseudo-hexagonal para ortorrômbica. Dessa forma, seu resultado na eficiência fotoquímica para geração de H₂ foi pior.

Por outro lado, as amostras da rota II mantiveram a estrutura pseudo-hexagonal, com espectros de XRD e espectroscopia Raman e morfologia semelhantes à amostra pura. Entretanto, seu resultado também foi inferior em relação à eficiência fotoquímica. A explicação se deve ao observar o XPS, a qual demonstrou uma mudança de Nb⁵⁺ para Nb⁴⁺, além da presença do Bi³⁺, a qual gerou vacâncias na estrutura, causando centros de recombinações que impediram a fotossíntese artificial.

Conclusão

A pesquisa realizada foi capaz de sintetizar o óxido de nióbio (V) sendo que, aquelas amostras calcinadas a 500°C apresentaram eficiência fotoquímica muito maior, com band gap de 3,34 eV, além de uma estrutura pseudo-hexagonal e morfologia esférica que facilitou a reação, ao comparar com as outras amostras, tanto em outras temperaturas de calcinação quanto às dopadas com Bi.

As amostras que não alcançaram elevada eficiência se devem ou à presença da estrutura ortorrômbica ou a presença do Bi, que ocasionou vacâncias, servindo como centros de recombinação para impedir a fotossíntese artificial ou até distorceu ainda mais a estrutura pseudo-hexagonal, que já é instável.

Referências Bibliográficas

DASH, J. K.; CHEN, L.; TOPKA, Michael R.; DINOLFO, Peter H.; ZHANG, L. H.; KISSLINGER, K.; LU, T. M.; WANG, G. C. A simple growth method for Nb₂O₅ films and

their optical properties. **RSC Advances**, [S. l.], 2015.

FALK, Gilberto da Silva. **Síntese E Processamento De Pentóxido De Nióbio E Óxidos Mistos De Nióbio E Titânio Nanoparticulados E Estudo De Suas Propriedades Fotocatalíticas**. 2017. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FREVEL, L. K.; RINN, H. W. Powder Diffraction Standards for Niobium Pentoxide and Tantalum Pentoxide. **Analytical Chemistry**, [S. l.], p. 1329–1330, 1955. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 3 mar. 2022.

GE, Suxiang; JIA, Huimin; ZHAO, Hongxiao; ZHENG, Zhi; ZHANG, Lizhi. First observation of visible light photocatalytic activity of carbon modified Nb₂O₅ nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 20, n. 15, p. 3052, 2010. DOI: 10.1039/b923586h. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b923586h>. Acesso em: 8 maio. 2021.

LOPES, Osmando Ferreira. **Síntese E Caracterização De Nanopartículas De Nb₂O₅ E Estudo De Suas Propriedades Fotocatalíticas**. 2013. Universidade Federal de São Carlos, [S. l.], 2013.

SATHASIVAM, Sanjayan; WILLIAMSON, Benjamin A. D.; ALTHABAITI, Shaeel A.; OBAID, Abdullah Y.; BASAHEL, Sulaiman N.; MOKHTAR, Mohamed; SCANLON, David O.; CARMALT, Claire J.; PARKIN, Ivan P. Chemical Vapor Deposition Synthesis and Optical Properties of Nb₂O₅ Thin Films with Hybrid Functional Theoretical Insight into the Band Structure and Band Gaps. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 9, n. 21, p. 18031–18038, 2017. DOI: 10.1021/acsami.7b00907. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b00907>. Acesso em: 7 maio. 2021.

SIEGRIST, T.; IUCR. Crystallographica - a software toolkit for crystallography. **urn:issn:0021-8898**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 418–419, 1997. DOI: 10.1107/S0021889897003026. Disponível em: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?wt0001>. Acesso em: 3 mar. 2022.

TIAGO, Gelson; TAVARES DA SILVA, Santos. **SYNTHESIS OF g-C₃N₄/Nb₂O₅ HETEROSTRUCTURES: STUDY OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES**. 2019. Universidade Federal de São Carlos, [S. l.], 2019.

WARING, J. L.; ROTH, R. S.; PARKER, H. S.

Temperature-Pressure Phase Relationships in Niobium Pentoxide. **Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 77A, n. 6, p. 705, 1973. DOI: 10.6028/JRES.077A.042. Disponível em: [/pmc/articles/PMC6728495/](https://pubs.acs.org/sharingguidelines). Acesso em: 3 mar. 2022.

Nb₂O₅ BAND-GAP ENGINEERING FOR PHOTOCATALYTIC EVOLUTION OF H₂ WITH SIMULATED SUNLIGHT

Luís Gustavo Tiveron Zampaulo

Renato Vitalino Goncalves

University of Sao Paulo

lg.zam@usp.br

Objectives

This project aims to study the synthesis of pure Nb₂O₅ nanostructures and their doping with bismuth to reduce the band gap to produce H₂ using simulated light with an AM1.5G filter.

In addition, the project has the following specific objectives:

1. Synthesize Nb₂O₅ structures ;
2. Doping Nb₂O₅ with Bi;
3. Investigation of the crystallinity of nanostructures of Nb₂O₅ and Bi-Nb₂O₅ by X-ray diffraction (XRD);
4. Analysis of the electronic structure of the nanostructures of Nb₂O₅ and Bi-Nb₂O₅ through X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS);
5. Investigation of the chemical structure through Raman spectroscopy;
6. Investigation of morphology through scanning electron microscopy (SEM);
7. Band gap determination via UV-Vis spectroscopy.

Methods and Procedures

To produce niobium pentoxide, niobium ammonium oxalate (V) was used as a precursor, with molecular formula $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ground and followed by a pyrolysis process. Three firings were performed: at 500 °C for 2h, 600 °C for 2h, and 700 °C for 2h. In all cases, the heating rate was 3 °C/min and the cooling rate was 2 °C/min. Subsequently, the material obtained was ground and sieved with a sieve with an opening of 0.149 mm. For comparative purposes, a sample of 99.9999% pure Nb₂O₅ was also characterized.

In addition, bismuth doping on niobium pentoxide was performed using 2 routes. For this step, the temperature T was used, which would be the one that generated the highest photochemical activity in the previous step. The two stages that worked were:

- Route I: Mixing, in an agate mortar, the niobium oxide produced at T with Bismuth (III) nitrate and subsequent burning at T for 2h, with the heating rate being 3 °C/min and the cooling rate was 2 °C/min. For this route, 3 dopings were performed: 0.5% Bi (Sample 1), 1% Bi (Sample 2) and 2% Bi (Sample 3).

- Route II: Mixing, in an agate mortar, the ammonium oxalate of niobium (V) with bismuth nitrate (III) and subsequent burning at T for 2h, with the heating rate being 3 °C/min and the rate of cooling was 2 °C/min. For this route, 3 dopings were performed: 0.5% Bi (Sample 4), 1% Bi (Sample 5) and 2% Bi (Sample 6).

For all cases, approximately 1g of sample was produced, determined via stoichiometric calculations and from the previous result of the thermogravimetric analysis.

For comparative purposes, all samples obtained were characterized in the processes of XRD, Raman Spectroscopy, XPS, SEM, Thermogravimetric Analysis, and, mainly, the photochemical activity in the generation of H₂ via artificial photosynthesis, with a 2W lamp, using a with 25g of the sample and 50 mL of deionized water.

Results

First, only pure samples were analyzed to find the ideal calcination temperature. About XRD, shown in Figure 1, after analyzing the results of

this test for samples calcined at 500 °C, 600 °C, and 700°C in the Crystallographica Search-Match software (SIEGRIST; IUCR, 1997), the sample treated at 500°C presents a pseudohexagonal structure, referring to the phase called TT (FREVEL; RINN, 1955). Thus, it is already possible to conclude that this sample will present some type of impurity, whether Cl^- , OH^- or vacancies, in addition to expecting it to have greater photoactivity.

Furthermore, when the temperature is increased to 600 °C, a change of phases in the compound was noticed. This change passes from the TT phase, with a pseudohexagonal structure, to the T phase, with an orthorhombic structure (WARING; ROTH; PARKER, 1973), which has a diffractogram similar to the TT phase, differing only in the division of the peaks at 29° and 50° and the appearance of additional low-intensity peaks (FALK, 2017). By further increasing the temperature to 700 °C, the T phase remained, only becoming more crystalline.

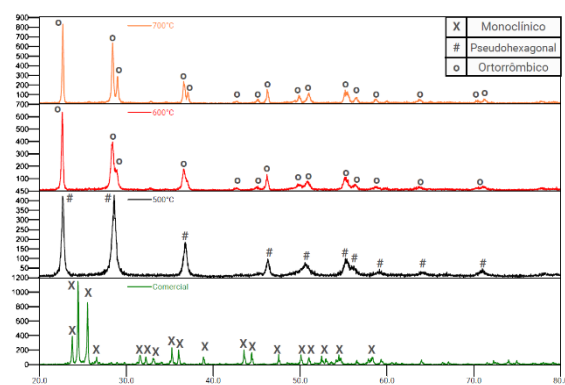


Figure 1: X-ray diffraction results for different samples of Nb_2O_5 in 2θ (degrees) vs intensity (ua)

When performing Raman spectroscopy (Figure 2), the phases found in the XRD were confirmed, with the pseudohexagonal phase having more ordered structures with low distortion vibrations, and the samples at 600°C and 700°C vibrate similarly since they have the same structure, differing only in intensity, demonstrating increased crystallinity (FALK, 2017; LOPES, 2013).

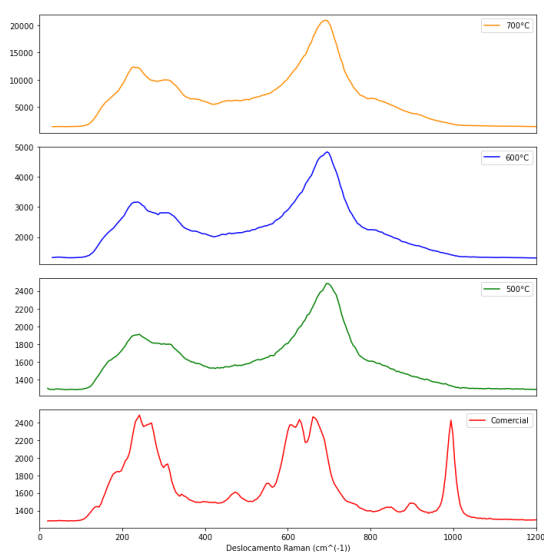


Figure 2: Raman spectroscopy results

Analyzing the XPS spectra, it is noticed, that initially in the O 1s, the samples have similar electronic structures, since they all have 2 peaks: one referring to the hydroxyl and the other to the Nb-O bonds. It is also notable that, with increasing temperature, there is a chemical shift of the peaks to lower energies, due to the structural and crystallinity changes already described, which occur in these samples with increasing temperature (DASH et al., 2015; GE et al., 2015; GE et al., 2010).

Furthermore, the Nb 3d spectra also show a chemical shift towards lower energy values, which is again due to structural or crystallinity changes, or even to the creation of vacancies, common for this type of behavior. This spectrum showed, in all cases, Nb $5+$ and 2.8 eV separation doublets (DASH et al., 2015; GE et al., 2010).

Concerning scanning electron microscopy, Figures 3 to 5 present the photos obtained by analyzing the scanning electron microstructure. That said, it can be seen that, at 500°C, the sample has spherical nanoparticles of the order of 20 to 30 nm conglomerates, expected for the TT phase. (LOPES, 2013; TIAGO; TAVARES DA SILVA, 2019).

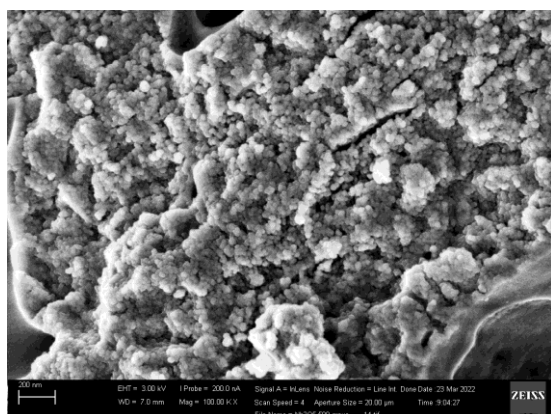


Figure 3: SEM at 500°C

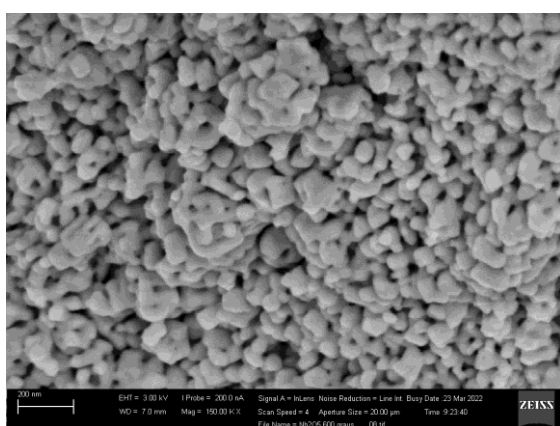


Figure 4: SEM at 600°C

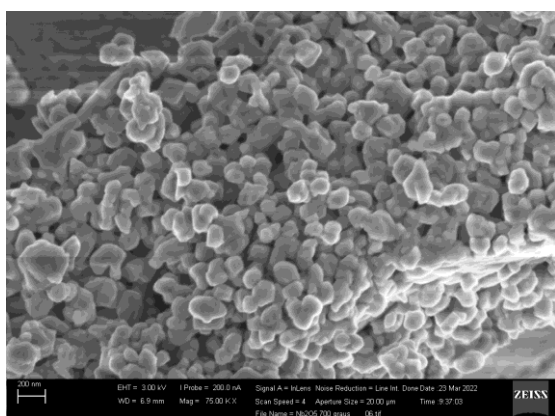


Figure 5: SEM at 700°C

As the temperature increases, it can be seen that the structure continues as a conglomerate of spherical particles, however, the nanoparticles are united, not being a regular sphere. This union generates particles of the order of 50 nm at 600°C and between 100 and 150 nm at 700°C, as seen in the images, confirming that the higher the temperature, the more united the particles will be, also according to the literature. (LOPES,

2013; SATHASIVAM et al., 2017; TIAGO; TAVARES DA SILVA, 2019) .

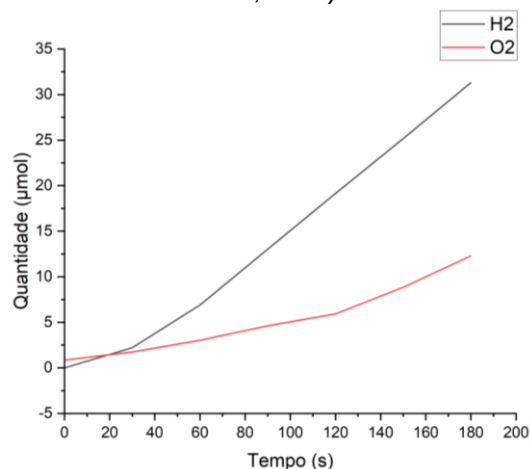


Figure 6: Photocatalytic activity in artificial photosynthesis at 500°C

When performing artificial photosynthesis to generate hydrogen from Nb_2O_5 , Figures 6 to 8 present the results of photochemical activity in the generation of H₂ via artificial photosynthesis, where it is noticeable that there was a considerable activity only at 500°C, showing the generation ratio of oxygen and hydrogen closer to the expected, which is 1:2, as water reduction and oxidation occurs. O₂ and H₂ evolution rates, respectively, were 9% and 24%.

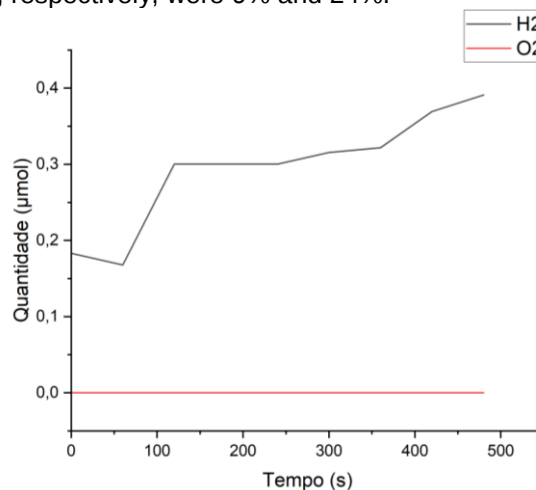


Figure 7: Photocatalytic activity in artificial photosynthesis at 600°C

Above 600°C there is very low photocatalytic activity, with no oxygen production at 600°C and H₂ production with an evolution rate of 0.01% and slightly higher production, but inverted at 700°C. Thus, it is already possible to conclude that the presence of the TT phase interfered positively

with the photochemical activity and the T phase, negatively.

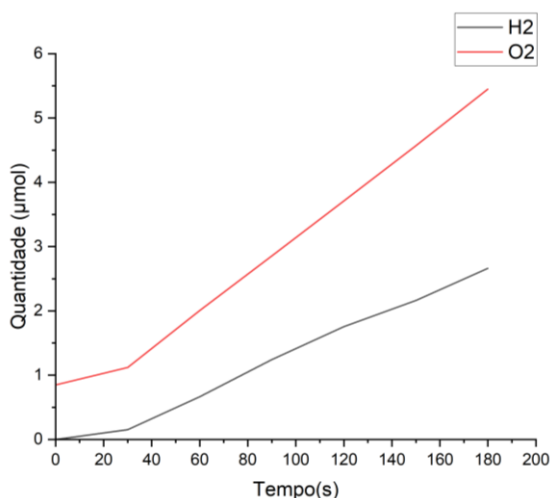


Figure 8: Photocatalytic activity in artificial photosynthesis at 700°C

Thermogravimetric analysis was performed to understand the mass loss in each of the samples, as shown in Figure 9, which shows that, at 500°C, Nb₂O₅ presents 30% of the initial mass and, at 500°C, the Nb₂O₅. At 600°C, the phase change is noticeable, which further decreases the mass, becoming 25% of the initial mass.

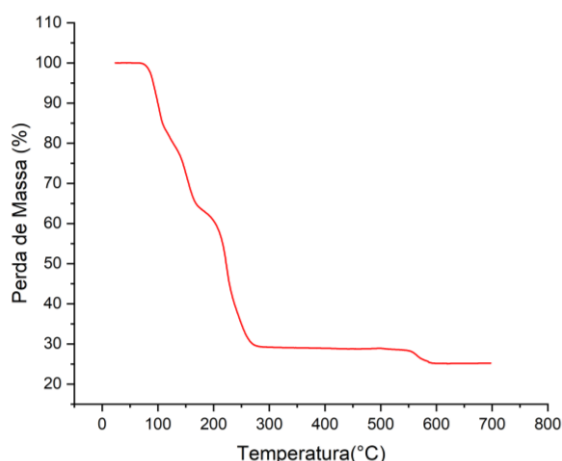


Figure 9: Thermogravimetric Analysis of Nb₂O₅

Thus, it can be concluded that Nb₂O₅ calcined at 500°C, with a pseudo-hexagonal structure and nanometric sphere morphology, has the best photochemical efficiency in artificial photosynthesis compared to those calcined at 600°C and 700°C. The poor efficiency of these last two samples was due to the presence of the orthorhombic structure, which did not favor the

reaction, in addition to the more agglutinated morphology than at 500°C.

Regarding doping with bismuth, it was carried out in the second stage of the research, performing the same characterizations described above. UV-Vis spectroscopy showed that Nb₂O₅ calcined at 500°C, which had a band gap of 3.34 eV, when doped, decreased its band gap to 1.8 eV.

However, the samples obtained by the route I, through XRD analysis and Raman spectroscopy, changed their structure, going from pseudo-hexagonal to orthorhombic. Thus, its result in the photochemical efficiency for H₂ generation was worse.

On the other hand, the samples of route II maintained the pseudo-hexagonal structure, with XRD spectra and Raman spectroscopy and morphology similar to the pure sample. However, its result was also inferior in photochemical efficiency. The explanation is due to the observation of XPS, which demonstrated a change from Nb⁵⁺ to Nb⁴⁺, in addition to the presence of Bi³⁺, which generated vacancies in the structure, causing recombination centers that prevented artificial photosynthesis.

Conclusion

The research carried out was able to synthesize niobium oxide (V) and those samples calcined at 500°C showed much higher photochemical efficiency, with a band gap of 3.34 eV, in addition to a pseudo-hexagonal structure and spherical morphology that facilitated the reaction, when comparing with the other samples, both at other calcination temperatures and those doped with Bi.

The samples that did not reach high efficiency are due either to the presence of the orthorhombic structure or the presence of Bi, which caused vacancies, serving as recombination centers to prevent artificial photosynthesis, or even further distorted the pseudo-hexagonal structure, which is already unstable.

Bibliographic references

DASH, JK; CHEN, L.; TOPKA, Michael R.; DINOLFO, Peter H.; ZHANG, LH; KISLINGER, K.; LU, TM; WANG, GC A simple growth method for Nb₂O₅ films and their optical properties. **RSC Advances**, [S. l.], 2015.

FALK, Gilberto da Silva. **Synthesis And Processing Of Niobium Pentoxide And Mixed Oxides Of Niobium And Titanium Nanoparticulates And Study Of Their Photocatalytic Properties**. 2017. Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FREVEL, LK; RINN, HW Powder Diffraction Standards for Niobium Pentoxide and Tantalum Pentoxide. **Analytical Chemistry**, [S. l.] , p. 1329–1330, 1955. Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Access on: 3 Mar. 2022

GE, Suxiang; JIA, Huimin; ZHAO, Hongxiao; ZHENG, Zhi; ZHANG, Lizhi. First observation of visible light photocatalytic activity of carbon modified Nb₂O₅ nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.] , v. 20, no. 15, p. 3052, 2010. DOI: 10.1039/b923586h. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b923586h>. Access on: 8 May. 2021.

LOPES, Osmando Ferreira. **Synthesis and Characterization of Nb₂O₅ Nanoparticles and Study of Their Photocatalytic Properties** . 2013. Federal University of São Carlos, [S. l.] , 2013.

SATHASIVAM, Sanjayan; WILLIAMSON, Benjamin AD; ALTHABAITI, Shaeel A.; OBAID, Abdullah Y.; BASAHEL, Sulaiman N.; MOKHTAR, Mohamed; SCANLON, David O.; CARMALT, Claire J.; PARKIN, Ivan P. Chemical Vapor Deposition Synthesis and Optical Properties of Nb₂O₅ Thin Films with Hybrid Functional Theoretical Insight into the Band Structure and Band Gaps. **ACS Applied Materials & Interfaces** , [S. l.] , v. 9, no. 21, p. 18031–18038, 2017. DOI: 10.1021/acsami.7b00907. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b00907>. Accessed on: 7 May. 2021.

SIEGRIST, T.; IUCR Crystallographica - a software toolkit for crystallography. **urn:issn:0021-8898** , [S. l.] , v. 30, no. 3, p. 418–419, 1997. DOI: 10.1107/S0021889897003026. Available at: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?wt0001>. Access on: 3 Mar. 2022

TIAGO, Gelson; TAVARES DA SILVA, Santos. **SYNTHESIS OF g-C₃N₄/Nb₂O₅ HETEROSTRUCTURES: STUDY OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES**. 2019. Federal University of São Carlos, [S. l.] , 2019.

WARING, JL; ROTH, RS; PARKER, HS Temperature-Pressure Phase Relationships in Niobium Pentoxide. **Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry**, [S. l.] , v. 77A, no. 6, p.

705, 1973. DOI: 10.6028/JRES.077A.042. Available at: <https://pmc/articles/PMC6728495/>. Access on: 3 Mar. 2022