

**Desempeño fotoeletroquímico de nanoestructuras de niobio obtenidas por anodización: efecto de la concentración de glicerol****Desempenho fotoeletroquímico das nanoestructuras de nióbio obtidas por anodização: efeito da concentração de glicerol**

DOI:10.34117/bjdv6n9-715

Recebimento dos originais: 26/08/2020

Aceitação para publicação: 30/09/2020

**Janice Adamski**

Doutora em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS  
Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Endereço: Av. Bento Gonçalves, 9500 Campus do Vale, Setor IV,  
CEP: 91501-970 - Porto Alegre - RS –Brasil  
E-mail: janice\_adki@hotmail.com

**Leonardo Marasca Antonini**

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS  
Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Endereço: Av. Bento Gonçalves, 9500 Campus do Vale, Setor IV,  
CEP: 91501-970 - Porto Alegre - RS – Brasil  
E-mail: leomantonini@gmail.com

**Melisa Olivera**

Engenheira Química pela Universidad de la República - UDELAR  
Instituição: Universidad de la República - UDELAR  
Endereço: Av. General Flores 2124, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Facultad de Química, Montevideo, Uruguay  
E-mail: olivera.melisa@gmail.com

**Cesar Aguzzoli**

Doutor em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS  
Instituição: Universidade de Caxias do Sul – UCS  
Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Petrópolis, CEP: 95070-560 - Caxias do Sul - RS –Brasil  
E-mail: caguzzol@ucs.br

**Roberto Hübler**

Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS  
Instituição: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC-RS  
Endereço: Av. Ipiranga, 6681, Lab. Materiais e Nanociências, Prédio 96A -TECNO PUC.  
C.P. 1429, CEP: 90619-900, Porto Alegre - RS –Brasil  
E-mail: hubler@puers.br

**Andrea De León**

Doutora em Química pela Universidad de la República - UDELAR  
Instituição: Universidad de la República - UDELAR  
Endereço: Av. General Flores 2124, Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Facultad de  
Química, Montevideo, Uruguay  
E-mail: adeleon@fq.edu.uy

**Juan Bussi**

Doutor em Catálise Química pela Universidad Louis Pasteur, França  
Instituição: Universidad de la República - UDELAR  
Endereço: Av. General Flores 2124, Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Facultad de  
Química, Montevideo, Uruguay  
E-mail: jbussi@fq.edu.uy

**Célia de Fraga Malfatti**

Doutora em Ciências dos Materiais pela Universite Paul Sabatier, UPS, França.  
Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Endereço: Av. Bento Gonçalves, 9500 Campus do Vale, Setor IV,  
CEP: 91501-970 - Porto Alegre - RS – Brasil  
E-mail: célia.malfatti@ufrgs.br

**RESUMEN**

Se han realizado muchos estudios sobre el comportamiento de nanotubos de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) para aplicaciones fotocatalíticas. Sin embargo, se han reportado pocos estudios involucrando metales como niobio (Nb). Los óxidos de niobio presentan propiedades catalíticas muy similares a las del  $\text{TiO}_2$ , con la ventaja de que Brasil concentra el 96% de las reservas mundiales de Nb. Procesos que utilizan técnicas electroquímicas como anodización han sido empleados para la obtención de sólidos nanoporosos en metales. En este estudio, las muestras de metales de niobio fueron anodizadas a 90V durante 90 minutos. El electrolito utilizado en la anodización fue una mezcla de glicerol,  $\text{NH}_4\text{F}$  y agua. Las muestras anodizadas fueron tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  por 60 minutos. La caracterización estructural fue realizada por difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido. El desempeño fotoelectroquímico fue evaluado mediante ensayos de fotocorriente en solución de  $\text{KOH}$  0,1 M con diferentes concentraciones de glicerol: 0,1 M y 0,2 M. Se constató la presencia de nanotubos de óxido de Nb luego de la anodización, lo que puede haber contribuido a mejorar el desempeño fotoelectroquímico de los sistemas evaluados. La adición de glicerol a la solución de  $\text{KOH}$  0,1 M contribuye al aumento del desempeño fotoelectroquímico.

**Palabras clave:** Niobio, nanotubos, anodización, desempeño fotoelectroquímico, fotocorriente.

**ABSTRACT**

Many studies have been performed about the behavior of  $\text{TiO}_2$  nanotubes for photocatalytic applications. However, few studies have been reported involving metals such as niobium. Niobium oxides have catalytic properties very similar to those of  $\text{TiO}_2$ , with the advantage that Brazil concentrates 96% of world reserves of Nb. Processes that use electrochemical techniques such as anodization, have been used to obtain nanoporous solids in metals. In this study, the niobium metal samples were anodized at 90V for 90 minutes. The electrolyte used in the anodization was a mixture of glycerol,  $\text{NH}_4\text{F}$  and water. The anodized samples were thermally treated at  $450^\circ\text{C}$  in a

N<sub>2</sub> atmosphere for 60 minutes. The structural characterization was carried out by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The photoelectrochemical performance was evaluated by photocurrent tests in 0.1 M KOH solution with different concentrations of glycerol: 0.1 M and 0.2 M. The presence of Nb nanotubes after anodization, which may have contributed to improving the photoelectrochemical performance of the evaluated systems. The addition of glycerol to the 0.1 M KOH solution contributes to the increase of the photoelectrochemical performance.

**Keywords:** Niobium, nanotubes, anodization, photoelectrochemical performance, photocurrent.

## 1 INTRODUCCIÓN

A partir de la década del 50 aumentó mucho la búsqueda de niobio y de aleaciones de niobio, para su utilización en la industria espacial, nuclear, aeronáutica y de nuevas fuentes de energía [1]. Los materiales conteniendo niobio adquirieron interés debido a sus aplicaciones en la industria de alta tecnología, especialmente en los sectores aeroespaciales, como las superaleaciones metálicas, de electrónicos, en los cuales son ampliamente utilizados como microcapacitores; la utilidad prácticamente insustituible de estos materiales en sectores estratégicos hacen del niobio un elemento crucial para el desarrollo industrial en las próximas décadas [2].

Brasil es poseedor de cerca del 96% de las reservas mundiales de niobio, y aunque éste ya es comercializado como aleación de hierro-niobio y óxido de niobio, la Compañía Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM, busca constantemente ampliar su aplicabilidad y utilización en trabajos de investigación y en el desarrollo de nuevos productos, como metales especiales, materiales para la industria automovilística y en otras tecnologías avanzadas [3].

Alrededor de la década del 90, materiales conteniendo niobio comenzaron a ser estudiados para su aplicación en catálisis heterogénea. Varios trabajos de investigación mostraron que distintos compuestos del niobio poseen actividad catalítica, selectividad y estabilidad química en distintos procesos químicos [4-6]. Entre estos procesos se encuentran los fotocatalíticos, que combinan la acción de un material semiconductor y luz para promover la transformación de distintos compuestos químicos a temperatura y presión cercanas a las del ambiente [7]. En estos procesos, el semiconductor es inicialmente excitado por la luz dando lugar a pares electrón-hueco que pueden participar en reacciones de óxido-reducción. Entre las reacciones que han despertado más interés se encuentra la degradación completa de compuestos orgánicos[8] y la producción de hidrógeno por descomposición del agua.

Distintos compuestos de niobio presentan propiedades semiconductoras que le permiten ser utilizados como fotocatalizadores[9]. Sin embargo, aún es bajo el volumen de trabajos dedicados al estudio de sus propiedades fotocatalíticas.

En este trabajo se reporta la síntesis de óxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) nanoestructurado, los efectos de parámetros operacionales que promueven su obtención y la evaluación de sus propiedades fotoelectroquímicas, las cuales están directamente relacionadas con la capacidad para generar pares electrón-hueco mediante su interacción con la luz. Con ello se busca contribuir a la generación de conocimientos sobre la síntesis de nuevos fotocatalizadores y, más en general, a la búsqueda de nuevos materiales de niobio que permitan agregar valor a las reservas del mismo.

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1 MATERIALES**

Las láminas de niobio metálico fueron suministradas por la Compañía Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM, (pureza: 99.3% m/m y espesor: 2 mm), de dimensiones de 1 cm  $\times$  1 cm. La limpieza de las láminas fue realizada mediante baño de ultrasonido con agua desionizada, secado con aire frío y limpieza por plasma al aire a 65 W durante 2 minutos.

### **2.2 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE $\text{Nb}_2\text{O}_5$**

Las láminas de niobio fueron utilizadas como electrodo de trabajo y una placa de platino fue utilizada como contraelectrodo. La anodización fue realizada a 90 V y temperatura ambiente, durante 90 minutos. El electrolito empleado en la anodización fue preparado con una mezcla de glicerol, que contiene 1,2% en peso de fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) y 10% de  $\text{H}_2\text{O}$ . Las muestras anodizadas fueron posteriormente tratadas térmicamente en atmósfera de  $\text{N}_2$  a 450 °C durante 60 minutos.

### **2.3 CARACTERIZACIÓN**

La morfología de las muestras fue estudiada mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FEG-SEM) en un equipo TESCAN modelo MIRA3 operado a 15 kV.

La caracterización estructural fue realizada por difracción de rayos X (DRX) con un equipo Philips X-Ray Analytical, con sistema X'Pert-MPD, consola PW3040/00 con tubo de rayos-X PW3373/00, aplicando un potencial de 40kV y corriente de 40 mA. El software X'Pert High Score fue utilizado para el análisis y la interpretación de los resultados.

Las medidas fotoelectroquímicas fueron llevadas a cabo en una celda de cuarzo con tres electrodos: una lámina de niobio anodizada como electrodo de trabajo, una lámina de platino como contraelectrodo y un electrodo de Hg/HgO como electrodo de referencia. La celda está sumergida en un electrolito consistente en una solución de KOH 0,1 M con adición de glicerol de

concentraciones: 0,1 M y 0,2 M. Para la polarización de la celda se utilizó un potenciostato Autolab PGSTAT302N. La iluminación se realizó con luz visible proveniente de una lámpara de Xe de 300W (Oriel) provista de un filtro AM 1.5G. La intensidad de la luz de la lámpara fue determinada mediante calibración con un diodo de Si (Newport) ( $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ). Para las medidas fotoelectroquímicas, la celda se polarizó con una rampa de potencial a partir del potencial de circuito abierto (OCP) hasta 1V, con una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ . La intensidad de la fotocorriente generada se determinó por sustracción de las intensidades medidas en presencia de luz (región clara) y ausencia de luz (región oscura).

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 TRANSITORIO DE DENSIDAD DE CORRIENTE

La Figura 1 presenta el transitorio de densidad de corriente obtenido durante el proceso de anodización. Se evidencia un perfil muy semejante al reportado en la literatura [10] para la formación de nanotubos de óxido de niobio. En los primeros instantes (previo a 1 minuto) ocurre un aumento acentuado de la densidad de corriente, indicando la presencia del mecanismo de disolución del niobio metálico. Luego, la densidad de corriente alcanza un mínimo y un posterior aumento, menos acentuado que el anterior, que indica el comienzo de la formación de los productos del anodizado. Assaud y col. 2015 [11] demostraron que el aumento de la densidad de corriente en virtud de la disminución de la resistencia en la superficie, ocurre como consecuencia del aumento de la porosidad de la capa de anodizado y que esta porosidad está relacionada con la formación de nanotubos de óxido de niobio que aumentan el área superficial. A partir de los 4 minutos de anodización, los valores de densidad de corriente comienzan a disminuir en virtud del espesamiento de la capa de óxido y del aumento de la resistencia eléctrica de la superficie. A partir de ese momento, los valores de densidad de corriente continúan disminuyendo hasta los 30 minutos de anodización, cuando se alcanza una meseta indicando mayor estabilidad. Una relación similar entre los transitorios de densidad de corriente y la formación de nanotubos fue reportada por Antonini [12].

#### 3.2. DRX

En la Figura 2 se presentan los resultados de DRX de la lámina anodizada. En la muestra sin tratamiento térmico solo se observan picos característicos de niobio metálico ( $\text{Nb}^\circ$ ) en  $2\theta = 38,1^\circ$ ,  $55,3^\circ$  y  $69,3^\circ$ , de acuerdo con los patrones de difracción JCPDS N° 00-002-1108. En la muestra tratada térmicamente se observan picos de  $\text{Nb}^\circ$  de menor intensidad y otros correspondiente a

pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). El pico en  $2\theta = 54,4^\circ$  es asociado al plano (102) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de estructura cristalina pseudo-hexagonal [13,14]. Los picos en  $2\theta = 53^\circ$  y  $66^\circ$  pueden corresponder a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  con estructura de octaedro distorsionado, de acuerdo a lo reportado por Chan y col. 2017 en muestras de niobio tratadas térmicamente por encima de  $500^\circ\text{C}$  [13]. El pico alrededor de  $2\theta = 37^\circ$  puede asignarse a una estructura de bipirámide pentagonal de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que fue también observada mediante DRX para muestras tratadas térmicamente. No fueron encontrados picos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por debajo de  $30^\circ$  de acuerdo con lo reportado por Galstyan y col. 2014 [15]. Picos en  $2\theta = 27,1^\circ$  atribuido a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (100) y en  $2\theta = 21,5^\circ$  correspondiente a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrómbico fueron encontrados por Wei y col. 2012 [16]. Todos los picos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostrados en la Figura 2 presentaron baja intensidad, lo que puede estar relacionado con el pequeño espesor del film de óxido obtenido por el proceso de anodización.

**Figura 1.** Transitorios de densidad de corriente de la muestra anodizada.

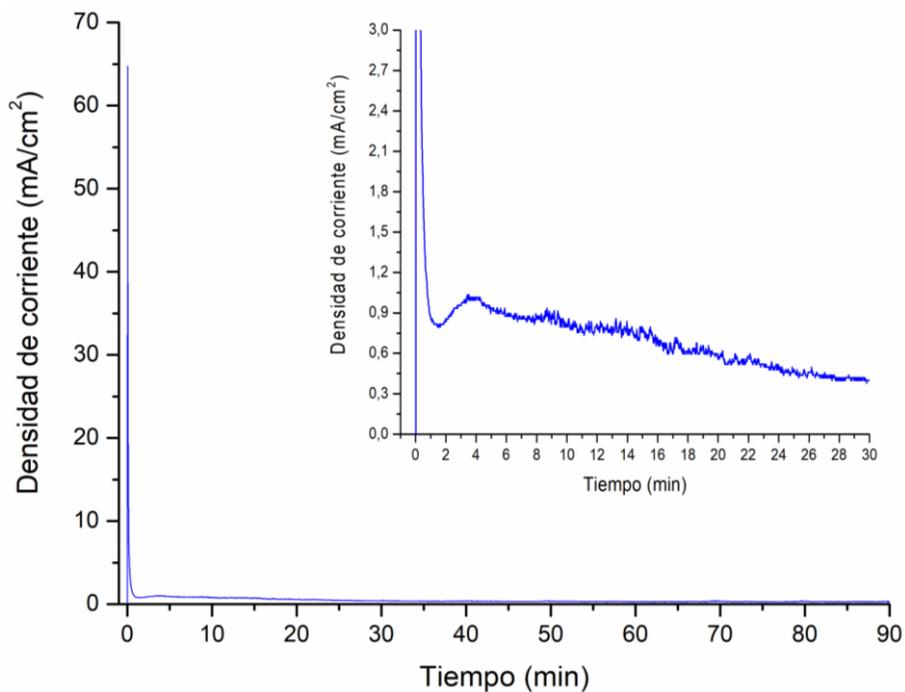
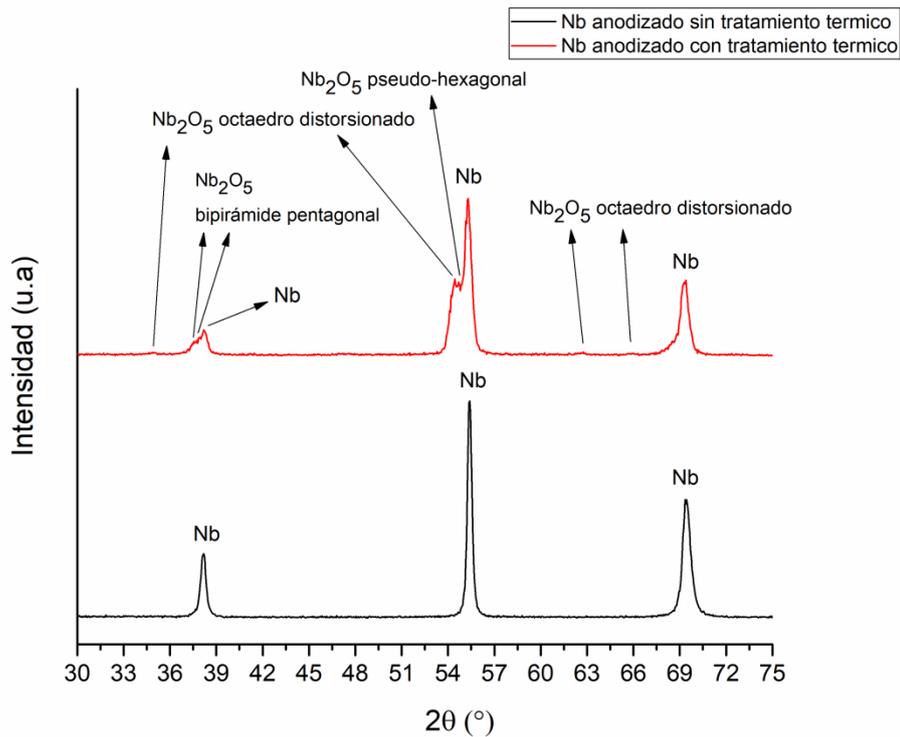


Figura 2. Resultados de DRX de la muestra anodizada.

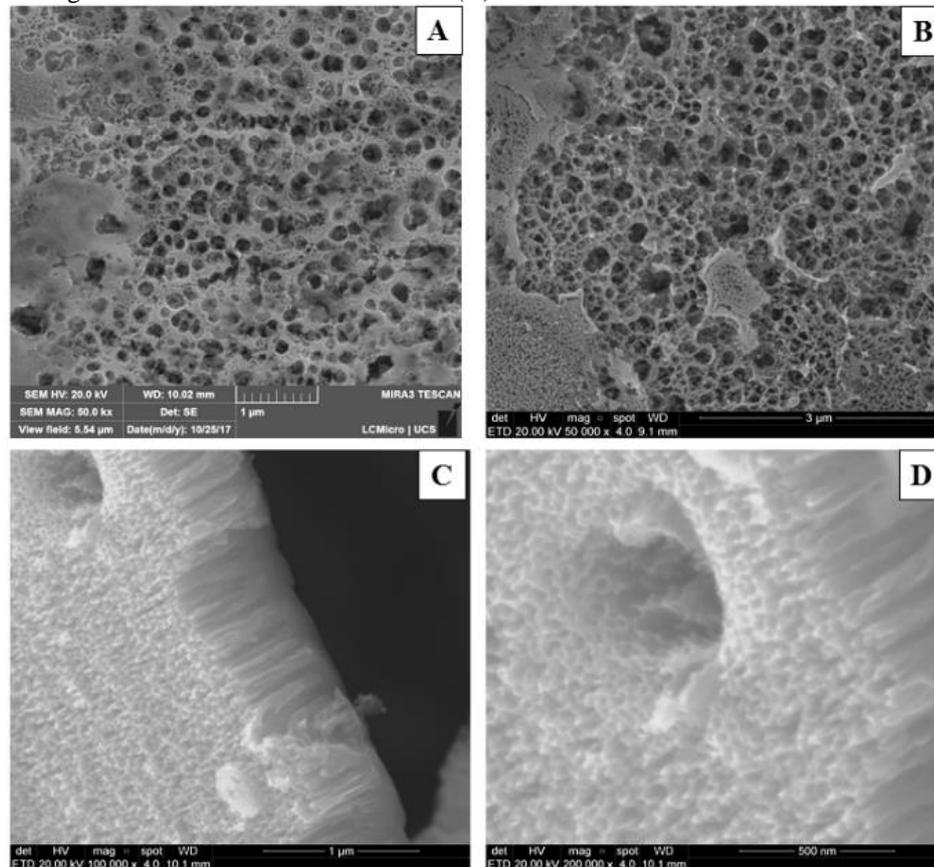


De acuerdo a estos resultados, el anodizado de la lámina de niobio metálico produce  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorfo. Luego, el tratamiento térmico promueve la formación de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cristalino que recubre la superficie de la lámina.

### 3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En la Figura 3 se muestran las imágenes FEG-SEM de la lámina de niobio anodizado (A) y de la lámina anodizada y tratada térmicamente (B). Se observa una superficie altamente porosa y que no experimenta modificaciones apreciables luego del tratamiento térmico. En las Figuras 3C y 3D están representadas las imágenes FEG-SEM de la vista lateral de la muestra donde se observan los nanotubos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  formados luego del proceso de anodización. Los nanotubos tienen una longitud en el orden de los 500 nm y un diámetro interno en el orden de los 30 nm. Una morfología de nanotubos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (producto de la anodización) semejante a la observada en este trabajo ha sido reportada por Sieber y col. [10]. La formación de nanotubos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es lo que confiere la gran porosidad a la capa de anodizado, lo cual es coherente con el transitorio de densidad de corriente durante el inicio del anodizado (Figura 1).

**Figura 3.** Imágenes FEG-SEM de la superficie de la lámina de niobio anodizada: (A) vista superior sin tratamiento térmico; (B) vista superior con tratamiento térmico; (C) vista lateral de la capa de nanotubos luego de la anodización; (D) ampliación de la región con nanotubos de óxido de Nb (D).



La formación de una superficie micro y nanoporosa también contribuye al aumento del área superficial, lo cual es de gran importancia para la potencial utilización de las láminas anodizadas en procesos fotocatalíticos. Baik y col. [17] han reportado que superficies con elevada área superficial conllean mejores respuestas fotocatalíticas. Según los autores, pequeños cambios en las propiedades estructurales (diámetro de poro y espesor de pared) y en el estado químico, pueden aumentar la cantidad de vacancias de oxígeno, resultando en un aumento de la densidad de fotocorriente.

### 3.4 ENSAYOS FOTOELECTROQUÍMICOS

Los resultados de las medidas fotoelectroquímicas se muestran en la Figura 4. En todos los ensayos se aprecia el progresivo aumento de la densidad de fotocorriente al aumentar el potencial aplicado, lo cual confirma la capacidad de la capa de nanotubos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para generar pares electrón-hueco, como resultado de su exposición a la luz visible. También se aprecia que, para todo el rango de potencial aplicado (hasta 1 V), los valores de densidad de fotocorriente aumentan

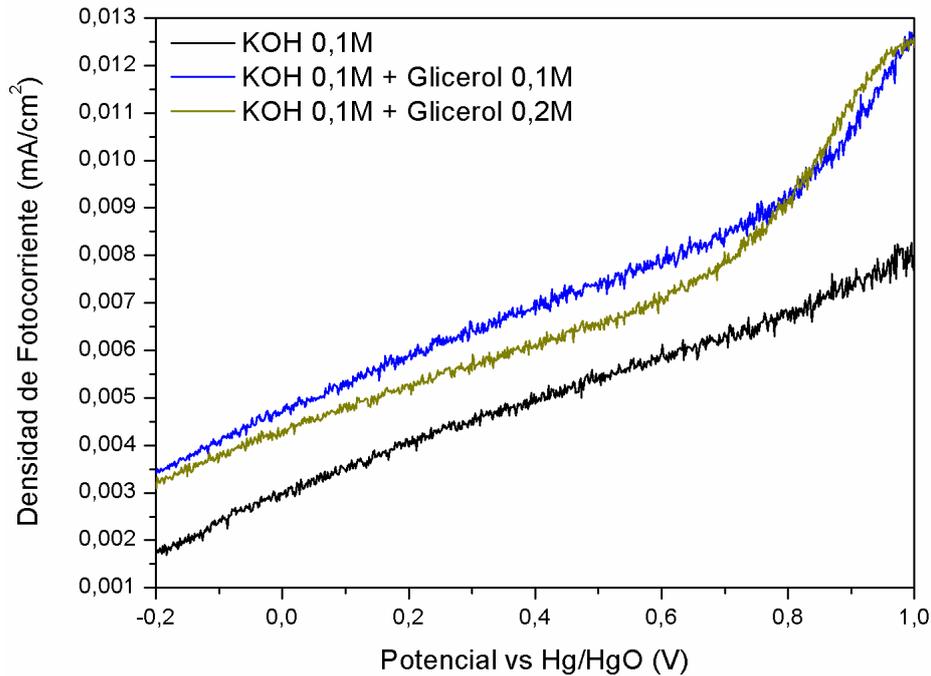
con la adición de glicerol en la solución del electrolito. El aumento es casi de un 100% para el potencial más bajo (-0,2 V) y decrece al aumentar el potencial hasta casi un 50% para el potencial más alto (1 V). Estos resultados ponen de manifiesto la influencia del glicerol en el aumento de la capacidad del sistema para generar fotocorriente. En ausencia de glicerol, la fotocorriente está asociada a la descomposición del agua que ocurre en contacto con los pares electrón-hueco del semiconductor (nanotubos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y conduce a la producción de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> de acuerdo a las siguientes semi-reacciones:



El efecto positivo del glicerol sobre el aumento de la fotocorriente se atribuye a que el glicerol es más fácilmente oxidable que el agua, por lo que presenta una mayor tendencia a ceder electrones al material semiconductor, contribuyendo de esa forma al aumento de electrones disponibles y a prevenir la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados. Una más fácil adsorción del glicerol sobre la superficie de los nanotubos puede también facilitar los procesos de transferencia de electrones en la interfase electrodo-solución. Estos resultados coinciden con los encontrados empleando nanotubos de TiO<sub>2</sub> por Palmas y col. [18], quienes reportaron que la presencia de glicerol puede favorecer la transferencia de cargas en la interfase TiO<sub>2</sub>-solución, lo cual favorece el aumento de densidad de fotocorriente. Los mismos autores reportaron que la influencia de la adición de glicerol depende fuertemente de las condiciones experimentales empleadas para la síntesis de los nanotubos, lo cual determina la concentración de vacancias de oxígeno y, junto con ello, la conductividad eléctrica y la velocidad de transferencia de carga [19,20]. En estos trabajos los autores lograron observar un aumento en el desempeño fotoelectroquímico de más del 100% [20].

Cuando se comparan los resultados con las dos concentraciones de glicerol utilizadas, se aprecia que únicamente por encima de 0,8 V el sistema con la concentración de glicerol 0,2 M presentó valores de densidad de fotocorriente mayores a la de 0,1 M. Por debajo de dicho potencial, los menores valores de densidad de fotocorriente en relación al sistema con adición de 0,1 M de glicerol pueden relacionarse con la presencia de puentes de hidrógeno con el agua, impidiendo que el glicerol esté libre para actuar como agente de sacrificio para prevenir la recombinación de electrones y huecos fotogenerados.

**Figura 4.** Voltamograma de barrido lineal de las muestras de Nb anodizadas y tratadas térmicamente resultante de la diferencia entre la región clara y la región oscura.



Más allá de los resultados aquí obtenidos, es probable que para potenciales anódicos superiores a 1 V se facilite la descomposición del glicerol, para suministrar electrones para el proceso de descomposición del agua con producción simultánea de hidrógeno.

Todos estos resultados demuestran que los nanotubos de óxido de niobio aquí estudiados son materiales con propiedades semiconductoras útiles para procesos de generación de fotocorriente en celdas fotoelectroquímicas. Así mismo, su uso para la producción de hidrógeno por descomposición de agua también puede ser de interés, tanto en sistemas fotoelectroquímicos como en reactores fotocatalíticos también basados en el empleo de materiales semiconductores.

#### 4 CONCLUSIONES

El proceso de anodización de láminas de niobio metálico condujo a la formación de una superficie micro y nanoporosa, con presencia de nanotubos de óxido de niobio. Los nanotubos obtenidos presentaron una longitud aproximada de 500 nm y un diámetro interno de 30 nm. Luego de un tratamiento térmico de las láminas anodizadas no se observaron alteraciones en la morfología de las muestras, aunque sí se produjo la formación de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalino. Los nanotubos de óxido de niobio sintetizados presentan propiedades semiconductoras con capacidad de generar pares electrón-hueco mediante exposición a una fuente de luz visible. Como electrodos de trabajo en sistemas fotoelectroquímicos, las láminas anodizadas promueven la descomposición del agua,

acompañado de la generación de fotocorriente y producción de hidrógeno y oxígeno. El agregado de glicerol a la solución del electrolito favorece la eficacia del proceso aumentando la fotocorriente debido a su contribución a los procesos de generación de electrones y disminución de recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados.

### AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue desarrollado con sustento de entidades del gobierno brasilero dedicadas a la formación de recursos humanos (CAPES), CAPES/UDELAR (047/2013), CAPES/PNPD, CAPES/PROEX, FAPERGS e CNPq. Nos gustaría también agradecer a LCMIC-UCS.

Agradecemos a la Compañía Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM por el suministro de las muestras de Nb.

### REFERENCIAS

- [1] A.G.S. Silva, *Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais*, (2007) 113.
- [2] O.F. Lopes, V.R. Mendonça, F.B.F. Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro, *Química Nova* 38 (2015) 106.
- [3] J.M.G. Lima. Contrato nº 48000.003155/2007-17, *Relatório Técnico 20-Perfil de Mineração do Nióbio, Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia, Ministério de Minas e Energia*, 2010.
- [4] K. Tanabe, *Catalysis Today* 8 (1990) 1.
- [5] M. Ziolek, *Catalysis Today* 78 (2003) 47.
- [6] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J.N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 4224.
- [7] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735.
- [8] K.A.A. Carneiro, L.R. Sousa, V. S. Fraga, R.F. Santos, V. H. S. Utuni, A.P.Silva, A.S. Deus, *Brazilian Journal of Development* 6 (2020) 5451-54579.
- [9] K. Tanabe, *Catalysis Today* 78 (2003) 65.
- [10] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 97.
- [11] L. Assaud, J. Schumacher, A. Tafel, S. Bochmann, S. Christiansen, J. Bachmann, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 8450.

- [12] L. M. Antonini, *Dissertação Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2012.
- [13] X. Chan, T. Pu, X. Chen, A. James, J. Lee, J.B. Parise, D.H. Kim, T. Kim, *Catalysis Communications* 97 (2017) 65.
- [14] X. Liu, R. Yuan, Y. Liu, S. Zhu, J. Lin, X. Chen, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 6276.
- [15] V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *CrystEngComm* 16 (2014) 10273.
- [16] W. Wei, K. Lee, S. Shaw, P. Schmuki, *Chemical Communications* 48 (2012) 4244.
- [17] J.-S. Baik, G. Yun, M. Balamurugan, S.K Lee, J.-H. Kim, K.-S. Ahn, S.H. Kang, *Journal of the Electrochemical Society* 163, (2016) H1165.
- [18] S. Palmas, A. Pozzo, M. Mascia, A. Vacca, R. Matarrese, *International Journal of Photoenergy* (2012) Article ID 914757.
- [19] S. Palmas, A.M. Polcaro, J. Rodríguez Ruiz, A. Da Pozzo, M. Mascia, A. Vacca, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 6561.
- [20] S. Palmas, A. Da Pozzo, M. Mascia, A. Vacca, P. C. Ricci, R. Matarrese, *Journal of Solid State Electrochemistry* 16(2012) 2493.