



Síntese e caracterização de materiais nióbio (V): estudo de suas propriedades

Letícia A. B. Lima (IC)^{1*}, Iury H. P. Castro (IC)¹, Ivan J. S. Junior (PG)¹, Osmando F. Lopes (PQ)¹, Renata C. Lima (PQ)¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia, MG, Brasil, 38400-902.

*leticia.bizinoto@ufu.br

RESUMO

Neste trabalho obteve-se materiais de óxido de nióbio (Nb_2O_5) puro e dopado com diferentes concentrações de íons Co^{2+} pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas à baixa temperatura e curto tempo de reação, utilizando oxalato amoniacal de nióbio, peróxido de hidrogênio e nitrato de cobalto hexahidratado como precursores. A análise por difração de raios X confirmou a formação da fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 e a espectroscopia Raman indicou intensificação dos modos vibracionais para as amostras dopadas sendo que o aumento da concentração de íons Co^{2+} na rede do óxido promoveu melhor desempenho na produção de hidrogênio demonstrando o potencial do material modificado como fotocatalisador.

Palavras-chave: Nanopartículas, Óxido de nióbio, Íons de metais de transição, Método hidrotérmico, Produção de hidrogênio

Introdução

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor do tipo n de band gap 3,4 eV, conhecido por ser termodinamicamente estável, apresentando baixa toxicidade e alta resistência à corrosão, sendo amplamente utilizado em aplicações tecnológicas, como células solares, sensores, baterias e sistemas de fotocatalise (1). Esse óxido vem sendo estudado como catalisador no processo de reação de evolução hidrogênio (HER), apresentando potencial significativo para a geração de hidrogênio como fonte de energia limpa. A atividade fotocatalítica do Nb_2O_5 depende diretamente de sua estrutura cristalina e das características morfológicas da superfície, as quais podem ser moduladas por meio da dopagem com cátions metálicos, especialmente metais de transição. Essa modificação introduz níveis energéticos intermediários na estrutura eletrônica e favorece a formação de sítios eletroativos, fundamentais para a eficiência da HER. A dopagem com metais de transição, como o cobalto, por exemplo, tem demonstrado potencial para estender a resposta do material ao espectro da luz visível e melhorar significativamente o desempenho na geração de H_2 (2). Nos métodos convencionais, a obtenção da fase desejada de Nb_2O_5 geralmente requer temperaturas superiores a 1000 °C. Em resposta a essas limitações, métodos de síntese inovadores estão sendo continuamente desenvolvidos. Nesse contexto, a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (MAH) surge como uma alternativa eficiente, permitindo a síntese em tempos reduzidos e com aquecimento rápido, uniforme e volumétrico. Além disso, o método MAH possibilita a obtenção de Nb_2O_5 com alta cristalinidade, eliminando a necessidade de tratamentos térmicos posteriores e viabilizando o estudo de suas propriedades estruturais em estados menos cristalinos (3). Diante disso, o aprofundamento e o desenvolvimento de novas rotas de síntese para o Nb_2O_5 puro e dopagem eficiente, são fundamentais para avançar no uso desse material em aplicações sustentáveis, como a fotodegradação de poluentes orgânicos e a produção de hidrogênio verde. Considerando esses aspectos, o trabalho apresentado tem como objetivo sintetizar amostras de Nb_2O_5 puras e dopadas com íons Co^{2+} , por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, avaliando sua estrutura cristalina e seu desempenho fotocatalítico na produção de hidrogênio.

Experimental

Preparação do Nb_2O_5

Para o preparo das soluções foram adicionados 1,5 mmol de oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a 40 mL de água e mantidos em agitação por 15 min. Logo após, foi adicionado 1,1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à solução, a qual foi mantida em agitação por 10 min. Para as amostras dopadas foi adicionado nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações de 2% e 5% em mol de Co^{2+} e submetidas à agitação até dissolução. A solução foi transferida para um recipiente de politetrafluoretileno (Teflon) e inserido no reator, que é selado e em seguida posicionado no interior do micro-ondas através de uma abertura na parte superior de sua carcaça. Após aquecimento sob condições hidrotérmicas à 140 °C por 32 min, o sobrenadante foi extraído do sistema com auxílio de uma pipeta e o material decantado foi lavado com água destilada e álcool etílico e centrifugado por 5 minutos entre cada lavagem. Posteriormente, o material foi transferido para uma placa de Petri e seco em estufa à 60 °C por 20 horas.

Teste para produção de gás hidrogênio

Na produção fotocatalítica de H_2 foi utilizado um reator de 10 mL sobre um agitador magnético e conectado a um banho termostaticado. O reator foi exposto à radiação proveniente de uma lâmpada de xenônio de 300 W, durante 30 min. A produção de H_2 foi monitorada em intervalos de 1 hora durante 5 horas, por meio de um cromatógrafo gasoso, utilizando o argônio como gás de arraste.

Resultados e Discussão

A análise por difração de raios X (DRX) da amostra pura de Nb_2O_5 confirmou-se a formação do óxido de nióbio na fase cristalina de interesse, apresentando estrutura pseudo-hexagonal, compatível com dados reportados na literatura. Esse resultado evidencia que as condições de síntese empregadas foram adequadas para a obtenção da fase desejada do material, mesmo em temperaturas relativamente baixas. Resultados de Raman dos materiais são apresentados na Figura 1.



Referências

1. Santos, L. P. S.; Silva, J. R.; Oliveira, M. A.; Oliveira, L. C. A.; Leite, E. R., *Ceram. Int.* **2021**, 47, 20048.
2. Zhang, Z.; Zhang, X.; Jiao, L.; Liu, Q.; Sun, Y., *Mater. Chem. Phys.* **2024**, 302, 130254.
3. Wang, Y.; Xie, K.; Xu, H.; Liu, H., *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 422, 213399.

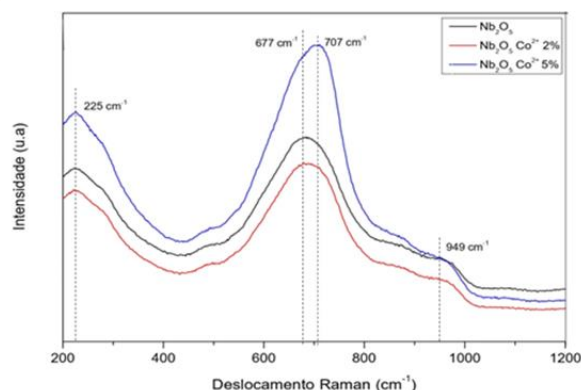


Figura 1. Espectros Raman dos materiais de óxido de nióbio.

Os espectros revelaram bandas vibracionais na região de 677 a 707 cm^{-1} características das ligações Nb–O, na região próxima a 949 cm^{-1} um ombro referente ao estiramento Nb=O na superfície da estrutura do óxido pode ser observado, sendo a intensidade desse pico diretamente proporcional ao grau de desordem estrutural e a quantidade de grupos ácidos presentes no material. Observou-se também vibrações na região de 225 cm^{-1} correspondentes ao estiramento Nb–O–Nb e um aumento na intensidade desses picos para as amostras dopadas com íons Co^{2+} . A partir do estudo das avaliações das atividades fotocatalíticas para produção de hidrogênio, observou-se a maior eficiência para a amostra dopada com 5% em mol de Co^{2+} .

Conclusões

As amostras de Nb_2O_5 dopadas com íons Co^{2+} apresentaram resultados promissores na produção de hidrogênio quando comparadas à amostra de óxido de nióbio puro. Esse resultado indica que a incorporação de cobalto na estrutura do óxido contribui de forma positiva para a atividade fotocatalítica do material, evidenciando sua eficiência na otimização do desempenho do semicondutor na reação de evolução de hidrogênio.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo nº 314815/2023-6) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, processo nº APQ-01661-22) pelo apoio financeiro.