

## SÍNTESE DE $TiNb_2O_7$ POR ROTA HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS VISANDO APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA

RENATO DE GOUVEIA CANTONEIRO<sup>1</sup>; GUSTAVO DA SILVA DALENOGARE<sup>2</sup>;  
JOÃO LUCAS MACHADO DOS SANTOS<sup>3</sup>; VINÍCIUS PEREIRA DIAS<sup>4</sup>; SERGIO  
DA SILVA CAVA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [renatogouveia2@outlook.com](mailto:renatogouveia2@outlook.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [gustavodalenogare@gmail.com](mailto:gustavodalenogare@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [joaol.machados@outlook.com](mailto:joaol.machados@outlook.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [viniciusdiassvp@gmail.com](mailto:viniciusdiassvp@gmail.com)

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – [sergio.cava@ufpel.edu.br](mailto:sergio.cava@ufpel.edu.br)

### 1. INTRODUÇÃO

O Brasil detém a maior reserva de nióbio do mundo, sendo responsável por cerca de 90% da produção mundial do minério, possuindo aplicações nos mais variados setores, incluindo seu uso na produção de superligas aplicadas na indústria civil, automobilística e naval, bem como em aplicações em cerâmicas finas como em capacitores, materiais com aplicações ópticas e componentes utilizados em equipamentos eletrônicos. (FALK, 2017)

Dentre os óxidos deste elemento, diversas pesquisas apontam um crescente uso do pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) nas áreas citadas por conta de suas propriedades que se mostraram propícias para aplicações mais específicas como uso do material como catalisador de diversas etapas reacionais, semicondutor em células de Grätzel e fotocatalisador em sistemas de catálise (FALK, 2017).

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é um material amplamente estudado em que as propriedades se assemelham bastante com as encontradas no  $Nb_2O_5$ , e por conta disso dividem aplicações como catalisadores de reações, em células solares, na produção de hidrogênio e em geração de energia elétrica (DIEBOLD, 2003).

A aplicabilidade para ambos os óxidos se dá por conta de suas características por serem semicondutores do tipo n, apresentando um band gap na faixa de 3.0 – 3.4 eV, dependendo de variantes cristalográficas, boa estabilidade térmica e química, baixa toxicidade e alta seletividade, que são características almejadas em materiais visando aplicações em fotocatalise (FALK, 2018; FALK, 2017).

Dentre as rotas de síntese disponíveis, a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (HAM) tem se destacado pelas vantagens e beneficiamentos conquistados durante o método, em especial na síntese de nanopartículas. O aquecimento mais uniforme dos precursores propiciado pelas micro-ondas, frente ao aquecimento convencional, possibilita uma redução considerável no tempo e temperatura reacional, bem como uma economia energética diante dos menores tempos reacionais, sendo ambientalmente mais limpa e com maiores rendimentos. Com isso, a HAM é uma rota alternativa segura, rápida e de baixo custo que possibilita a obtenção de diferentes tipos de materiais com variadas propriedades estruturais e morfológicas assegurando o composto final de qualquer prejuízo decorrente do método (FALK, 2019) (PINATTI, 2014).

Diante disso, a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas foi utilizada neste trabalho para a produção do  $TiNb_2O_7$ , bem como as caracterizações físico-químicas necessárias para o completo entendimento do comportamento do material e suas propriedades.

### 2. METODOLOGIA

A metodologia do presente trabalho utilizou a proporção de 1:1 em relação ao precursor de nióbio para o precursor de titânio. A síntese ocorreu colocando 0,01 mol de cloreto de nióbio ( $\text{NbCl}_5$ ) em 30 mL de água destilada, contidos em um béquer de 100 mL com agitação magnética constante por 5 minutos, após o tempo de homogeneização, 0,01 mol isopropóxido de titânio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ) foi adicionado a esta solução, que permaneceu sob agitação por mais 10 minutos.

No final do tempo de agitação a suspensão foi carregada em uma célula de autoclave com capacidade máxima de 110 mL feita de politetrafluoretileno, onde foi então selada e ajustada em forno micro-ondas para iniciar a síntese hidrotérmica, onde permaneceu por 15 minutos, atingindo uma temperatura de  $180^\circ\text{C}$  e uma pressão básica de 10 bar. No final, o material foi lavado com água destilada para se equilibrar o pH (aproximadamente  $\text{pH} = 7$ ) e seco em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas.

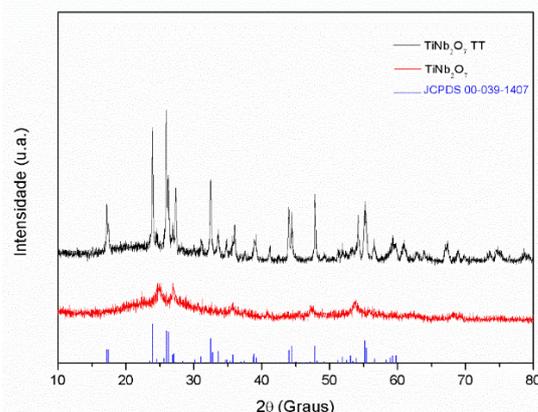
Ao final do período de síntese, o material obtido é um precursor de tamanho nanométrico amorfo (TNO), que para o refino micro estrutural o material foi aquecido em mufla a  $1000^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, depois resfriado em forno (TNO-TT).

Após finalizada a rota de síntese, o pó foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman (RAMAN), e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os padrões de DRX de TNO e TNO-TT são mostrados na Figura 1, o difratograma referente ao TNO apresentou uma característica majoritariamente amorfa, como já indicado na literatura para rotas de síntese parecidas. (ISE, 2018; AGHAMOHAMMADI, 2022). O tratamento térmico aplicado na amostra seguindo o estudo de (ISE, 2018) se mostrou eficiente, apresentando um difratograma com picos característicos da fase monoclinica do  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , segundo ficha cristalográfica de número JCPDS 00-039-1407. (OLIVEIRA, 2021)

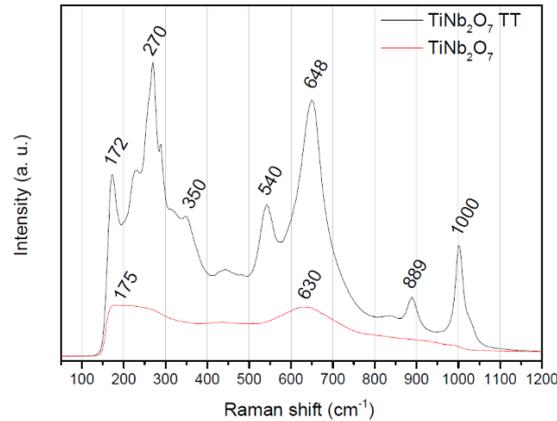


**Figura 1-** DRX das amostras TNO e TNO-TT sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

#### 3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN (RAMAN)

A Figura 2 mostra os espectros Raman das amostras TNO e TNO-TT. Ambas as amostras mostraram semelhança, sendo possível identificar 7 modos vibracionais, de acordo com outros trabalhos relacionados ao TNO (FALK, 2020; AGHAMOHAMMADI, 2022). O modo vibratório de  $175\text{ cm}^{-1}$  e  $540\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados às bandas  $E_g(1)$  e  $E_g(2)$  da fase Anatase. Somado a isso, as bandas com picos em  $648\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao à fase amorfa do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e à presença de grupos superficiais envolvendo o nióbio com o oxigênio. (FALK,

2020) Os modos vibratórios  $889\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos também aos octaedros da estrutura de  $\text{NbO}_6$  compartilhados nas bordas e cantos, respectivamente. Além disso, os octaedros compartilhados nas bordas da estrutura de  $\text{TiO}_6$ , se mostram presentes nos picos em  $540\text{ cm}^{-1}$  e  $648\text{ cm}^{-1}$ . Uma última observação se faz necessária de ser apresentada quanto à flexão da ligação dos constituintes com o oxigênio, O-Ti-O e O-Nb-O, que se mostra aparente no pico em  $270\text{ cm}^{-1}$ . (AGHAMOHAMMADI, 2022)

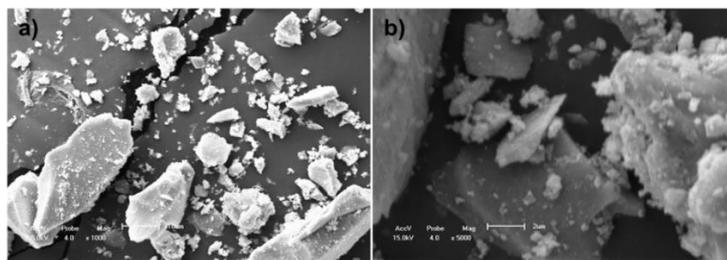


**Figura 2** - Espectros Raman das amostras TNO e TNO-TT sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

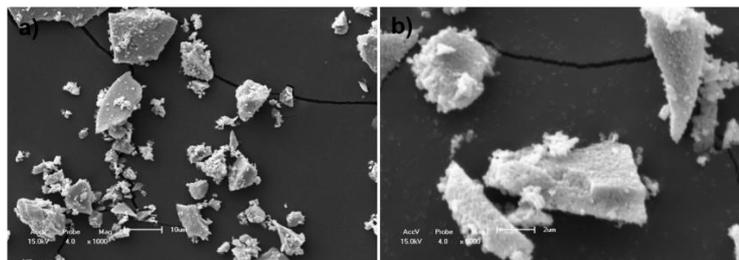
### 3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 3 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura do TNO em diferentes resoluções. Figura 3.a mostra uma distribuição não homogênea das partículas com a presença de aglomerados, como presente na figura 3.b, em que é possível verificar a presença de partículas de variados tamanhos aglomerados.

Na Figura 4 tem-se a microscopia eletrônica da amostra de TNO após o tratamento térmico aplicado. Na Figura 4.a é possível observar que o material apresentou uma distribuição de tamanho de partículas mais uniforme com a presença de um material mais poroso sem forma definida, como mostrado na Figura 4.b.



**Figura 3** - Imagens MEV do TNO a) Resolução x1000 e b) Resolução x5000.



**Figura 4** - Imagens MEV do TNO-TT a) Resolução x1000 e b) Resolução x5000.

## 4. CONCLUSÕES

Concluimos que, a partir de uma metodologia simples foi possível a obtenção do material proposto ( $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ) com excelente cristalinidade e padrões microestruturais já citados na literatura, o que nos possibilita seguir com o estudo deste material visando aplicação fotocatalítica.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

OLIVEIRA, V. S. G. *et al.* Ultrafast reaction-sintering of grain size-controlled titanium niobate from  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . **Ceramic Engineering & Science**, v. 3, n. 6, p. 272-278, Nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ces2.10105>. Acesso em: 04 Ago. 2022.

ISE, K. *et al.* Large lithium storage in highly crystalline  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as anodes for lithium-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 320, p. 7-15, Jul. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.027>. Acesso em: 04 Ago. 2022.

AGHAMOHAMMADI, H., ESLAMI-FARSANI, R. Effects of calcination parameters on the purity, morphology, and electrochemical properties of the synthesized  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  by the solvothermal method as anode materials for Li-ion batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 917, p. 1-6, Jul. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116394>. Acesso em: 04 Ago. 2022.

FALK, G. S. *et al.* Fast-fired titanium niobate ( $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ) with enhanced dielectric properties. **Materials Science & Engineering B**, v.261, p. 1-6, Nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114650>. Acesso em: 04 Ago. 2022.

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. Tese (Doutorado) – Curso de Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/180557>. Acesso em: 04 Ago. 2022.

DIEBOLD, U., Structure and properties of  $\text{TiO}_2$  surfaces: a brief review. **Applied Physics A**, v.76, p. 681-687, Fev. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-002-2004-5>. Acesso em: 04 Ago. 2022.

FALK, G. S. *et al.* Photocatalytic activity of nanocrystalline  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  obtained by a colloidal sol-gel route. **Ceramics International**, v.44, n.6, p. 7122-7127, Abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.153>. Acesso em: 04 Ago. 2022.

FALK, G. S. *et al.* Fast microwave-assisted hydrothermal synthesis of  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  nanoparticles. **Ceramic Engineering & Science**, v.1, n. 4, p. 235-240, Out. 2019. DOI: 10.1002/ces2.10029. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ces2.10029>. Acesso em: 04 Ago. 2022.

PINATTI, Iva Mateus. Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do  $\text{CaTiO}_3$  puro e dopado com Samário e sua caracterização óptica e morfológica. 2014. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6579>. Acesso em: 04 Ago. 2022.