



Caracterização fotoacústica de óxidos catalisadores após tratamento térmico assistido por pressão

Photoacoustic Characterization of Catalyst Oxides after Pressure-Assisted Thermal Treatment

Pietra Bianca Pires¹, Andressa Oliveira Rodrigues², Maria Eduarda Kounaris Fuziki³,
Giane Gonçalves Lenzi⁴, Simone do Rocio Ferraz Sabino⁵, Daniele Toniolo Dias⁶

RESUMO

Neste estudo, investigamos os efeitos do tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) em óxidos de Ti:Nb:Ru sintetizados pelo método sol-gel. Realizamos análises fotoacústicas e determinações do band gap para compreender as mudanças nas propriedades desses materiais. Aumentos na temperatura de calcinação resultaram em deslocamentos nas bandas de absorção, sugerindo alterações na estrutura cristalina dos óxidos. Notavelmente, o TTAP teve impactos significativos nos valores de band gap, principalmente nas amostras modificadas com *Rutênio*. Observamos uma diminuição notável na energia de gap para algumas amostras após o TTAP, o que é relevante para aplicações em catalisadores, células solares e fotocatalisadores. Além disso, identificamos a presença de um segundo gap (Eg2) nas amostras dopadas com *Rutênio*, cujas tendências variaram com a temperatura de calcinação e a composição. Confirmamos essas mudanças estruturais por meio de difratometria de raios-X e espectroscopia Raman. Essas descobertas contribuem para o avanço científico e tecnológico na síntese de óxidos modificados, oferecendo potenciais aplicações em diversas áreas, incluindo energias renováveis e catálise.

PALAVRAS-CHAVE: Óxidos, TTAP, Band gap, fotoacústica.

ABSTRACT

In this study, we investigated the effects of Pressure-Assisted Thermal Treatment (TTAP) on Ti:Nb:Ru oxides synthesized using the sol-gel method. We conducted photoacoustic analyses and determined the band gap to understand the changes in the properties of these materials. Increases in the calcination temperature resulted in shifts in absorption bands, suggesting alterations in the crystalline structure of the oxides. Remarkably, TTAP had significant impacts on the band gap values, especially in the samples modified with ruthenium. We observed a notable decrease in the energy gap for some samples after TTAP, which is relevant for applications in catalysts, solar cells, and photocatalysts. Additionally, we identified the presence of a second gap (Eg2) in ruthenium-doped samples, whose trends varied with calcination temperature and composition. We confirmed these structural changes through X-ray diffraction and Raman spectroscopy. These findings contribute to scientific and technological advancements in the synthesis of modified oxides, offering potential applications in various fields, including renewable energy and catalysis.

KEYWORDS: oxides, TTAP, Band gap, Photoacoustic.

¹ Bolsista da FUNTEF. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil. E-mail: pietrabianca@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4525607883483030.

² Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil. E-mail: androd@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 5187494515461419.

³ Doutoranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. E-mail: mariafuziki@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 1216201337200705.

⁴ Docente no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil. E-mail: gianeg@utfpr.edu.br. ID Lattes: 6021910491013265.

⁵ Doutoranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, Brasil. E-mail: mone.sab@hotmail.com. ID Lattes: 1428171771155660.

⁶ Docente no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil. E-mail: danieletdias@utfpr.edu.br. ID Lattes: 0742184086991243.



Introdução

Alguns semicondutores com baixo valor de energia de band *gap* estão sendo utilizados na montagem de heteroestruturas por possibilitarem, por exemplo, o uso de luz solar na fotoativação de diferentes processos, o que os tornam mais interessantes do ponto de vista econômico e ambiental (BUENO *et al.*, 2019).

O TTAP é uma técnica promissora capaz de realizar a modificação das propriedades dos materiais utilizando do controle da pressão e da temperatura. Além disso, trabalhos realizados com óxidos semicondutores mostraram que esse tipo de técnica modificou a resposta do Trióxido de Tungstênio (WO_3) quanto as suas propriedades fotoluminescentes e elétricas (PIMENTA, 2015).

Este estudo investiga as propriedades morfológicas e termo-ópticas de materiais após tratamento térmico assistido por pressão, buscando avanços no desenvolvimento de óxidos modificados e aplicações inovadoras. O foco é entender as influências do TTAP em óxidos de Ti:Nb:Ru sintetizados via sol-gel, ampliando o conhecimento sobre suas características e implicações práticas para contribuir com avanços científicos e tecnológicos nessa área.

Materiais e métodos

As amostras na forma em pó de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e dióxido de titânio, foram sintetizadas pelo método sol-gel e calcinadas a 800 °C. Foram desenvolvidos fotocatalisadores com diferentes proporções molares Ti:Nb (100:0; 50:50; 0:100) e posteriormente foi realizada a dopagem das amostras com Rutênio. Após as caracterizações, os doze catalisadores sintetizados (bases e modificados) foram submetidos ao tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) (DRABESKI *et al.*, 2020) realizado sob pressão de ar de 2,1 MPa a 110 °C por 36 h.

Elas foram caracterizadas usando espectroscopia fotoacústica (PAS) As análises espectroscópicas foram feitas nas regiões do ultravioleta visível (UV-Vis) com o comprimento de onda variando de 225 a 700 nm; do infravermelho próximo (IVP) de 800 a 1600 nm; e do infravermelho médio (IVM) de 1600 a 2200 nm.

Para a determinação da energia de *gap* (E_g) utilizou-se dois métodos: método Linear e método da derivada (MEIRA, 2013, p. 24). Para o método linear os valores de comprimento de onda (λ) devem ser transformados em energia e determina-se o *band gap* a partir da Eq. (1):

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

em que: α = coeficiente de absorção; h = constante de Planck; ν = frequência de radiação; A = constante; $m = \frac{1}{2}$ para estimativas de transição direta.

Para o método da derivada, os valores de λ também são transformados em energia e os pontos experimentais que compõe o espectro são derivados em primeira ordem. O ponto mediano dos picos de interesse corresponde à energia de *gap*.

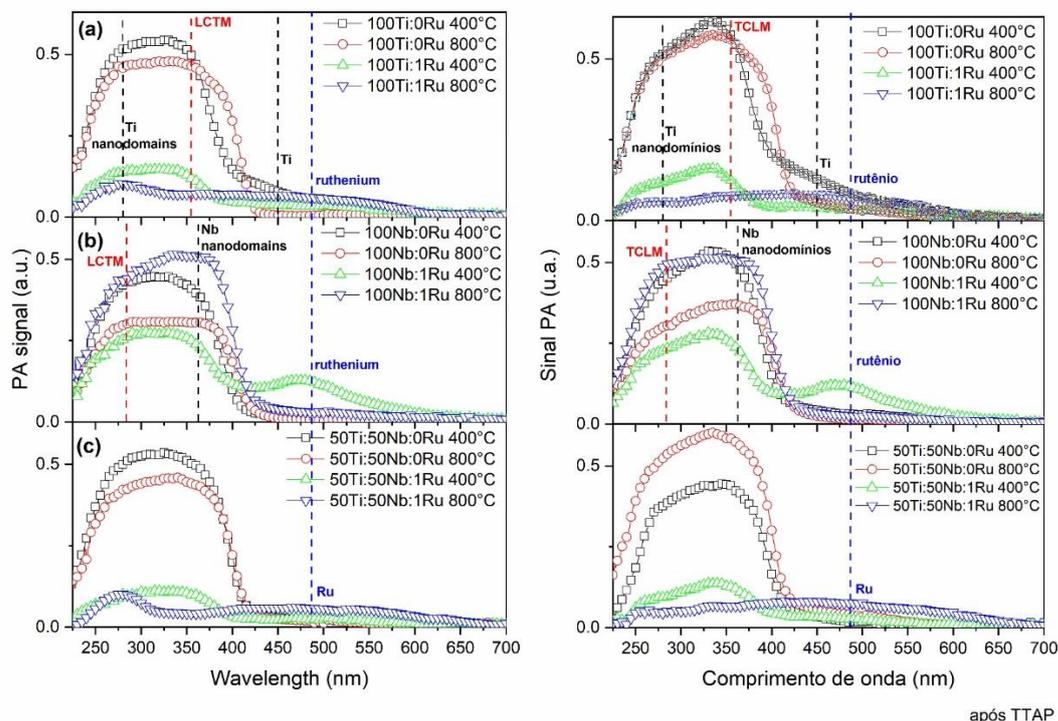
Resultados e discussões

Bandas de Absorção



A Figura 1 apresenta, primeiramente, os espectros (UV-Vis) das amostras calcinadas à 400 °C e 800°C, sem tratamento térmico assistido por pressão, conforme Figuras 2a, 2b e 2c e após o TTAP, conforme Figuras ao lado direito, e seguindo a seguinte proporção: TiO₂, Nb₂O₅ e 50Nb:50Ti para todas as amostras:

Figura 1 - Espectros PA UV-Vis das amostras calcinadas à 400 °C e 800°C de Nb₂O₅, TiO₂ e 50Nb:50Ti: (a) (b) (c) sem TTA; e à direita após TTAP, das amostras bases e modificadas com 1% Ru, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Na Figura 1, observa-se uma banda de absorção na região UV-Vis entre 250 e 400 nm, atribuída à transferência de carga do ligante para o metal (TCLM). Para Nb₂O₅ e TiO₂, as absorções ocorrem em torno de 285 nm e 360 nm, respectivamente, com sobreposições em 365 nm para Nióbio e 280 nm para Titânio em seus óxidos individuais. Essas sobreposições contribuem para a banda larga nos óxidos mistos (1c). O alargamento dos picos nas amostras está relacionado à desordem estrutural devido à incorporação de cátions na rede cristalina.

Os espectros de 100Nb:1Ru, 100Ti:1Ru e 50Nb:50Ti:1Ru mostram que 100Nb:1Ru tem maior sinal fotoacústico e uma segunda absorção em 480 nm, possivelmente devido ao Rutênio. 100Ti:1Ru e 50Nb:50Ti:1Ru têm menor sinal e estreitamento das absorções, indicando um deslocamento para o azul, associado à inserção de Rutênio.

Após o tratamento térmico e de pressão (TTAP), os espectros para os óxidos base não mostram deslocamento nos centros de absorção, sugerindo que o band gap não foi alterado. Nas amostras com Rutênio, ocorre um leve deslocamento para o vermelho em 50Ti:50Nb:1Ru e para o azul em 100Ti:1Ru, indicando possíveis mudanças no band gap.



A amostra 100Nb:1Ru não apresenta deslocamento. Os espectros UV-Vis das amostras calcinadas a 800 °C são mostrados na Figura 1 para os catalisadores sem TTAP e após o TTAP. As proporções de Nb₂O₅, TiO₂ e 50Nb:50Ti foram mantidas para as bases e 100Nb:1Ru, 100Ti:1Ru e 50Nb:50Ti:1Ru para as amostras modificadas.

Comparando os espectros das amostras calcinadas a 800°C com as medidas espectroscópicas das amostras sem TTAP calcinadas a 400°C, observou-se um leve deslocamento para o vermelho (*redshift*) nas amostras de Nb₂O₅ e TiO₂, indicando uma possível diminuição na energia de gap com o aumento da temperatura. Além disso, o pico de absorção em torno de 450 nm para o Titânio não foi tão proeminente nas amostras calcinadas a 800°C.

A amostra 50Ti:50Nb apresentou um sutil estreitamento e diminuição do sinal fotoacústico, sem *redshift*, sugerindo que o aumento na temperatura de calcinação pode ter afetado a estrutura cristalina de ambos os metais de transição deste óxido.

Nos espectros fotoacústicos das amostras modificadas com Rutênio na Figura 1c, foi observada uma significativa redução na intensidade do sinal fotoacústico para as amostras contendo TiO₂, ou seja, 100Ti:1Ru e 50Nb50Ti:1Ru. Além disso, esses materiais apresentaram um estreitamento da banda larga de absorção em torno de 300 nm, seguido por um alargamento até aproximadamente 600 e 700 nm, respectivamente. A inserção de Rutênio provavelmente provocou essa mudança espectral devido a deslocamentos nos nanodomínios de Titânio (e Titânio e Nióbio para o óxido misto) e mudanças nos estados de oxidação. Como resultado, esses óxidos provavelmente têm uma energia de gap menor em comparação com os materiais modificados e calcinados a 400°C (Figura 2c anterior). Em contrapartida, a amostra 100Nb1Ru apresentou uma intensificação da banda em torno de 350 nm. Todas as amostras da Figura 1c mostraram uma banda de absorção relacionada à presença de Rutênio (entre 400-550 nm), embora menos pronunciada do que no espectro da amostra 100Nb1Ru calcinada a 400°C (Figura 2c). Aparentemente, essa banda de absorção apresentou um deslocamento para o azul (*blueshift*) para o óxido modificado 100Nb1Ru e um deslocamento para o vermelho (*redshift*) para os óxidos modificados 100Ti1Ru e o misto 50Nb50Ti1Ru.

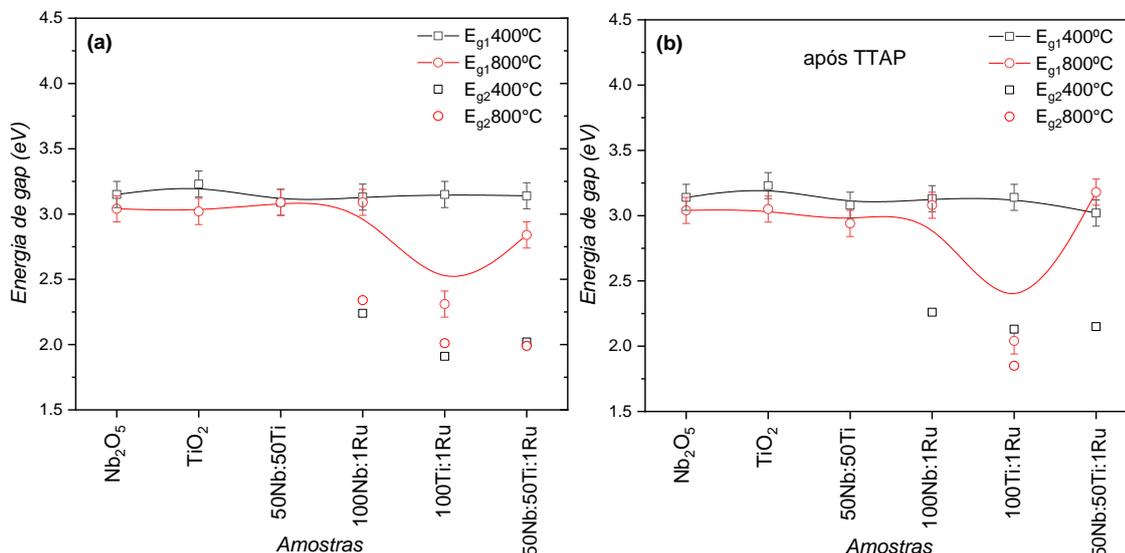
De forma geral, a caracterização fotoacústica na região UV-Vis indica que o aumento da temperatura de calcinação pode ter causado mudanças nas estruturas químicas, e quando combinado com o tratamento térmico assistido por pressão, pode induzir a diminuição da energia de gap, tanto para os materiais semicondutores base quanto para os modificados com Rutênio.

Band Gap

A Figura 2 apresenta a tendência do valor médio do primeiro gap, Eg1, para todas as amostras determinado pelos métodos linear e da derivada para as amostras calcinadas à 400 °C e 800 °C sem TTAP (Figura 2a) e após o TTAP (Figura 2b). Portanto, as linhas curvas suaves e contínuas que aparecem nos gráficos da Figura 2, toca o primeiro e o último pontos e é “puxada” por pontos intermediários apenas de Eg1.



Figura 2 - Tendência da energia de gap para as amostras calcinadas a 400°C e 800°C: (a) sem TTAP; e (b) após o TTAP.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

De acordo com Greenwood e Earnshaw, a energia de gap para o Nb_2O_5 varia de 3,1 a 4,0 eV dependendo da alta simetria de coordenação. Ao analisar os valores em relação ao aumento da temperatura de calcinação para amostras sem TTAP (Figura 1), observou-se uma diminuição do band gap de 3,15 para 3,04 eV, concordando com teorias de espaçamento interatômico (ABREU *et al*, 2021). O Nb_2O_5 tende a ser amorfo ou com baixa cristalinidade em baixas temperaturas, enquanto temperaturas mais elevadas favorecem fases cristalinas. Da mesma forma, o dióxido de Titânio também aumenta sua cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação. A literatura descreve valores de gap direto de 3,0 e 3,2 eV para rutilo- TiO_2 e anatase- TiO_2 , respectivamente (KUDO *et al*, 2003). O aumento de temperatura provavelmente levou à predominância da fase rutilo nas amostras TiO_2 , resultando em uma diminuição do gap de 3,23 para 3,02 eV (Figura 1). Por outro lado, a temperatura não parece afetar significativamente o gap de energia da amostra 50Ti:50Nb, mantendo-se em torno de 3,09 eV, com um limiar de absorção próximo de 400 nm.

Quando aplicado o TTAP nas amostras bases, a energia de gap mais afetada foi a do óxido misto calcinado a 800°C, que apresentou um valor médio de 2,94 eV. Os gráficos da Figura 2 também revelam pontos sem tendência correspondentes a um segundo gap, E_{g2} , para as amostras dopadas com Rutênio, provavelmente relacionado às transições desse metal (MIHAL *et al*, 2019). Esse segundo gap, menor que E_{g1} , situa-se entre a banda de valência e a banda de condução. Conforme a Figura 2a, as amostras sem TTAP apresentaram valores de E_{g2} entre 1,99 e 2,34 eV a 800°C e entre 1,91 e 2,24 eV a 400°C. O aumento da temperatura de calcinação parece não afetar esse segundo gap.

Por outro lado, E_{g1} diminuiu cerca de 30% e 10% para os óxidos modificados com Titânio, ou seja, amostras 100Ti:1Ru e 50Ti:50Nb:1Ru, respectivamente, mas teve um comportamento oposto após o TTAP, onde E_{g2} foi o mais afetado para as amostras calcinadas a 800°C, não apresentando valores para amostras com Nióbio. Além disso, a



amostra 100Ti:1Ru (800°C) apresentou uma diminuição de aproximadamente 10% para Eg2 e 12% para Eg1, enquanto a amostra 50Ti:50:Nb:1Ru teve um aumento de 12% para Eg1.

Em termos gerais, no contexto de materiais de óxido acessíveis para reações químicas ativadas por radiação solar, o óxido 100%Ti:1%Ru, obtido pelo método sol-gel, calcinado a 800°C e submetido ao tratamento térmico assistido por pressão (TTAP), destaca-se pela significativa redução no band gap, melhorando potencialmente suas propriedades de fotoexcitação, com uma ativação de 2,04 eV e absorção visível em torno de 610 nm. Alternativamente, para economizar na preparação de materiais catalisadores, óxidos modificados calcinados a 400°C, como 100%Nb:1%Ru, 100%Ti:1%Ru e 50%Ti:50%Nb:1%Ru, oferecem band gaps menores e absorção de UV consistente (em torno de 395 nm) para Eg1.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FUNTEF UTFPR-PG pelo apoio financeiro e ao Labmult C2MMa pelas análises realizadas.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BUENO, Romero T. *et al.* **Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes.** *Quimica Nova*, v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019.

PIMENTA, Juliana Oliveira. **Influência do tratamento térmico assistido por pressão nas propriedades óptica e elétrica do Trióxido de Tungstênio.** 2015. Universidade Estadual Paulista, 2015.

FUZIKI, M. E. K. *et al.* Effects of synthesis parameters on the properties and photocatalytic activity of the magnetic catalyst TiO₂/CoFe₂O₄ applied to selenium photoreduction. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 102163, 2021.

DRABESKI *et al.* Raman and photoacoustic spectroscopies of SnO₂ thin films deposited by spin coating technique. **Vibrational Spectroscopy**, v. 109, p.103094, 2020

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of Materials.** ed. ButterworthHeinemann: Oxford, 1.

ABREU, E. *et al.* Degradation of emerging contaminants: Effect of thermal treatment on nb₂o₅ as photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 419, p. 113484, 2021.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 253–278, 2009.

XIII Seminário de Extensão e Inovação
XXVIII Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR

Ciência e Tecnologia na era da Inteligência Artificial: Desdobramentos no Ensino Pesquisa e Extensão
20 a 23 de novembro de 2023 - *Campus Ponta Grossa, PR*



SEI-SICITE
2023



MIHAI S. *et al.* Rutile $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ nanobelts to enhance visible light photocatalytic activity.
Scientific Reports, v. 9, p. 18798, 2019.