

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ARIADNE KÖCHE

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE PEROVSKITA SrTaO_2N COMO
FOTOCATALISADOR PARA GERAÇÃO DE H_2

PORTO ALEGRE

2018

ARIADNE KÖCHE

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE PEROVSKITA SrTaO_2N COMO
FOTOCATALISADOR PARA GERAÇÃO DE H_2

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso — QUI” do Curso de Química como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharela em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira
Co-orientador: Prof. Dr. Sherdil Khan

PORTO ALEGRE

2018

“Nada na vida é para ser temido, apenas compreendido.
Agora é hora de compreender mais para temer menos.”

Marie Skłodowska Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a meus pais pela dedicação e apoio que me proporcionaram ao longo da vida. Ao meu pai, João Carlos, em especial, dedico este trabalho por ter me visto entrar na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, mas não poder me ver sair. À minha mãe, Maria Gorete, pelo esforço redobrado para suprir todo o apoio necessário.

Agradeço também ao Vinicius, meu namorado, por ser o companheiro insubstituível que foi ao longo desses anos, e a meus amigos, tanto os que conheci na universidade ou durante ela quanto os mais antigos.

Agradeço aos companheiros de laboratório Maurício Vaz, André Fraga, Hemerson Pablo, Tiago Cassol e Cláudia Telles pelo auxílio experimental e, muitas vezes, psicológico na realização deste trabalho. Ao meu orientador Sérgio Teixeira e ao professor Sherdil Khan, pela orientação e paciência. Ao seu Otelô, pelas análises de DRX com ínfimas quantidades de amostra. Por fim, ao Wellington e ao Gustavo Chacon e outros colegas que me auxiliaram nos experimentos no LAMOCA.

Ao Frank Holbach por gentilmente revisar este trabalho.

RESUMO

A elevada demanda atual por energia, que tende a continuar aumentando, gera preocupação para o futuro, o que estimula a busca por fontes alternativas de energia, especialmente as disponíveis em abundância e sustentáveis. Dentre essas, destaca-se, neste trabalho, a energia solar. A obtenção de combustíveis verdes, dentre os quais a produção de H₂ é um exemplo, é um tópico de grande interesse neste cenário, principalmente utilizando a disponibilidade da energia solar para o processo de *water splitting* utilizando esta energia para a quebra da molécula de água, catalisadas por um semicondutor óxido metálico. Perovskitas de oxinitreto de metal de transição são, por sua vez, materiais emergentes com propriedades eletrônicas e óticas que se destacam para aplicações como fotocatalisadores, entre outras. Neste trabalho, dá-se o destaque para a perovskita SrTaO₂N, que pode ser sintetizada a partir de SrCO₃ e Ta₃N₅. O objetivo deste trabalho foi a síntese da perovskita SrTaO₂N a partir de NTs de Ta₃N₅, obtidos por nitretação de NTs de Ta₂O₅, e SrCO₃, para averiguar possíveis mudanças nas propriedades do produto obtido e no comportamento como fotocatalisador. Utilizou-se, além de uma reação de estado sólido, uma rota de pré-síntese hidrotermal, seguida de tratamento térmico. As amostras foram caracterizadas por DRX, reflectância difusa no UV-Vis e MEV. A partir das análises, foi possível mostrar a obtenção do composto de interesse e que ele apresentava a morfologia de NTs ainda existente, ainda que com maior número de defeitos. Os testes de geração de H₂ mostraram que o material sintetizado possui potencial para aplicação como fotocatalisador.

Palavras-chave: Quebra da molécula de água; Fotocatálise; Perovskitas; Semicondutores nanoestruturados.

ABSTRACT

The current high energy demand, which tends to continue growing, generates concern for the future, and that stimulates the search for alternative sources of energy, especially those available in abundance and sustainable. Among these, solar energy is highlighted for this paper. Obtaining green fuels, among which H₂ production is an example, is a topic of great interest in this scenario, mainly using the availability of solar energy to the process of water splitting, using the energy under the catalysis of a semiconductor. Perovskites of transition metal oxynitride are, however, emerging materials with electronic and optical properties that stand out for applications such as photocatalysts, among others. In this work, the perovskite SrTaO₂N is highlighted, which can be synthesized from SrCO₃ and Ta₃N₅. The objective of this work is the synthesis of SrTaO₂N perovskite from Ta₃N₅ NTs, obtained by nitriding NTs of Ta₂O₅, and SrCO₃, to investigate possible changes in the properties of the obtained product and the behavior as a photocatalyst. In addition to a solid state reaction, a hydrothermal pre-synthesis route was used, followed by heat treatment. The samples were characterized by XRD, diffuse reflectance in UV-Vis and SEM. Based on analyzes, it is possible to affirm that the compound of interest was obtained. It had the morphology of NTs still existing, although with a greater number of defects. The H₂ generation tests showed that the synthesized material has potential for application as a photocatalyst.

Keywords: Water splitting; Photocatalysis; Perovskites; Nanostructured semiconductors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquemática do fenômeno onde ocorre a fotogeração do par elétron-buraco	5
Figura 2. Exemplos de células possíveis para compostos do tipo perovskita	7
Figura 3. Posição das bandas de valência e condução da perovskita SrTaO ₂ N.....	9
Figura 4. Representação da estrutura tetragonal da perovskita SrTaO ₂ N.....	9
Figura 5. Curva de anodização característica obtida no processo de síntese dos nanotubos de Ta ₂ O ₅ ..	11
Figura 6. Esquemática do fenômeno de geração de H ₂ utilizando SrTaO ₂ N e etanol	14
Figura 7. Espectros de reflectância difusa no UV-Vis do Ta ₂ O ₅ e Ta ₃ N ₅ obtidos.....	17
Figura 8. Gráficos utilizando método de Kubelka-Munk das amostras de Ta ₂ O ₅ e Ta ₃ N ₅	18
Figura 9. Difrátogramas obtidos para as amostras de NTs de Ta ₂ O ₅ após TT	18
Figura 10. Difrátogramas obtidos para as amostras de NTs de Ta ₃ N ₅	19
Figura 11. Imagens de MEV obtidas para as amostras de Ta ₂ O ₅	20
Figura 12. Imagens de MEV obtidas para as amostras de Ta ₃ N ₅	20
Figura 13. Difrátogramas obtidos para as amostras sintetizadas.....	21
Figura 14. Gráfico da evolução de N ₂ e CO ₂ e difratograma do produto obtido.....	22
Figura 15. Difrátograma do material obtido a partir da reação de SrCO ₃ e Ta ₃ N ₅ comercial.....	23
Figura 16. Difrátograma do material obtido após pré-síntese hidrotermal	24
Figura 17. Difrátogramas dos materiais obtidos após pré-síntese hidrotermal seguida de TT	24
Figura 18. Espectros de UV-Vis dos materiais obtidos com rota hidrotermal e TT e KM aplicado	25
Figura 19. Imagens de MEV dos produtos das sínteses 1, 2, 3, 4, e amostras TN_850C e TN_950C ..	27
Figura 20. Gráficos da produção de H ₂ para as amostras TN_850C e TN_950C	28

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

NTs	nanotubos
WS	water splitting (quebra da molécula de água)
BC	banda de condução do semiconductor
BV	banda de valência do semiconductor
TT	Tratamento Térmico
ETG	Etileno Glicol
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-Vis	Região do Espectro Eletromagnético do Ultravioleta e Visível
MS	Espectrômetro de Massas
KM	método de Kubelka-Munk

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO	2
1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	2
2.1 FONTES ENERGÉTICAS E SEU CONSUMO	2
2.2 WATER SPLITTING E A FOTOCATÁLISE	3
2.3 SEMICONDUTORES: Ta ₂ O ₅ E Ta ₃ N ₅	5
2.4 PEROVSKITAS E SUAS PROPRIEDADES	7
2.5 ROTAS SINTÉTICAS DO SrTaO ₂ N	9
3 METODOLOGIA	10
3.1 SÍNTESE Ta ₂ O ₅	10
3.2 SÍNTESE Ta ₃ N ₅	12
3.3 SÍNTESE SrTaO ₂ N	12
3.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS DE WS	14
3.5 CARACTERIZAÇÃO	15
3.5.1 DRX	15
3.5.2 MEV	15
3.5.3 ESPECSTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis	16
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS Ta ₂ O ₅ E Ta ₃ N ₅	17
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO SrTaO ₂ N	21
4.3 TESTES DE GERAÇÃO DE H ₂	28
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	29
5.1 PERSPECTIVAS DO TRABALHO	29
REFERÊNCIAS	31
APÊNDICE – A	34

1 INTRODUÇÃO

A elevada demanda atual por energia, e que tende a continuar aumentando, gera preocupação para o futuro do ser humano e das indústrias. O consumo final total de energia mundial mais do que duplicou nas últimas décadas. Fontes combustíveis fósseis permanecem como o componente majoritário na distribuição de energia, ainda que sua relação com aumentos da emissão de CO₂ (e outras substâncias poluentes) seja amplamente reconhecida. Alguns dos problemas referentes a essa situação resultam do fato de que essas fontes, além de poluentes, podem ter sua disponibilidade drasticamente reduzida, podendo não mais atender à demanda energética. Este cenário promove a busca por fontes alternativas de energia, destacando-se a energia solar, foco deste trabalho. A energia proveniente do Sol apresenta-se significativamente útil como fonte, principalmente ao observar-se o consumo total de energia mundial. O Brasil recebe em toda sua extensão, em energia aproveitável do sol, cerca de 50 mil vezes o consumo de eletricidade anual do país no período de um ano. O mesmo possui, portanto, grande potencial na utilização de energia solar.

A obtenção de combustíveis verdes, sendo a produção de H₂ um exemplo, é um tópico de grande interesse neste contexto. Embora atualmente se utilizem meios poluentes — com geração de CO₂ — para este fim, como a reforma a vapor e a oxidação parcial de hidrocarbonetos, por exemplo, existem técnicas que unem a disponibilidade da energia solar ao processo de quebra da água e obtenção de H₂ utilizando essa energia sob catálise de um semicondutor, as quais, no contexto citado, são vistas como promissoras. Para isto, esse material deve ser capaz de absorver luz visível e/ou ultravioleta e ter um transporte de carga eficiente.

As características do semicondutor utilizado, como o *bandgap* e a posição das bandas de condução (BC) e de valência (BV), estão intimamente ligadas à sua eficiência fotocatalítica. Nas últimas cinco décadas, desde que Fujishima e Honda utilizaram TiO₂ para *water splitting*, em 1972, o foco de uma grande quantidade de estudos foi em fotocatalisadores de semicondutores para sua aplicação na conversão de energia solar. O Ta₃N₅ emergiu durante alguns anos como um semicondutor adequado para tais aplicações, principalmente com estrutura nanoparticulada, podendo ser obtido pela nitretação de Ta₂O₅. Entretanto, ele apresenta suas restrições quanto à utilização em meio aquoso. Perovskitas de oxinitreto de metal de transição, por sua vez, são materiais que, nos últimos anos, receberam maior enfoque, apresentando propriedades eletrônicas e óticas que se destacam para aplicações como fotocatalisadores.

Neste trabalho, dá-se destaque para a perovskita SrTaO_2N , que pode ser sintetizada a partir de SrCO_3 e Ta_3N_5 . Este último pode ser utilizado na forma de nanotubos, que podem vir a proporcionar propriedades distintas para o produto obtido, bem como seu comportamento como fotocatalisador.

1.1 OBJETIVO

Síntese da perovskita SrTaO_2N a partir de SrCO_3 e NTs de Ta_3N_5 , obtidos, por sua vez, por nitretação de NTs de Ta_2O_5 , para averiguar possíveis mudanças nas propriedades do produto obtido e no comportamento como fotocatalisador, bem como conduzir testes de geração de H_2 .

1.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar NTs de Ta_2O_5 e Ta_3N_5 , bem como a perovskita SrTaO_2N a partir dos NTs de Ta_3N_5 e SrCO_3 ;
- Obter informações sobre as propriedades fotofísicas da perovskita;
- Avaliar o potencial da perovskita sintetizada em testes como fotocatalisador em sistema de geração de H_2 .

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FONTES ENERGÉTICAS E SEU CONSUMO

O consumo final total de energia mundial mais do que duplicou entre o ano de 1971 e 2015.¹ Fontes combustíveis fósseis permanecem como componente majoritário na distribuição de energia, ainda que sua relação com aumentos da emissão de CO_2 (e outras substâncias poluentes) seja amplamente reconhecida.²

Alguns dos problemas referentes a esta situação residem no fato de que essas fontes, além de poluentes, podem eventualmente diminuir drasticamente em disponibilidade, podendo não mais atender a demanda energética. Isso porque há perspectiva de que o consumo mundial de energia primária cresça cerca de 30% até 2040.³

Este cenário promove a busca por fontes alternativas de energia, especialmente aquelas disponíveis em abundância e sustentáveis, destacando-se, neste trabalho, a energia solar. Segundo dados da Organização Mundial de Meteorologia, a energia proveniente do Sol apresenta um valor médio de 1367 W m^{-2} para a radiação extraterrestre.⁴ Considerando a área e a disponibilidade de luz solar que chega ao longo de um dia, a insolação média incidente disponível é de aproximadamente 700 W m^{-2} .⁵ Ao longo de um ano, estão disponíveis $1,5 \times 10^{18}$ kWh de energia provenientes do Sol. Com isso, é possível afirmar que o potencial energético que chega à superfície da Terra proveniente da luz solar excede em muito a necessidade mundial.^{6,7}

O Brasil recebe cerca de 1000 MWh por ano em sua extensão (50 mil vezes o consumo de eletricidade anual do país),⁸ sendo sua radiação solar diária entre 4,5 a 5,7 kWh m^{-2} .⁹ O país possui, portanto, grande potencial na utilização de energia solar.

2.2 WATER SPLITTING E A FOTOCATÁLISE

A quebra da molécula da água foi pioneiramente realizada segundo um processo de eletrólise feito pelo químico William Nicholson e o médico Antony Carlisle por volta do ano de 1800.¹⁰ Foram desenvolvidas, desde então, diversas formas de se obter hidrogênio a partir da quebra da molécula de água: *water splitting* fotoeletroquímico, fotocatalítico e fotobiológico; radiólise; decomposição térmica da água; e obtenção via reação química, entre outros. Um dos grandes focos tem sido a utilização de fotocatalisadores de semicondutores para WS, que veio à tona após a descoberta de Fujishima e Honda utilizando TiO_2 em 1972.⁷

A molécula de H_2 atrai bastante atenção pelo seu potencial como combustível. A quantidade de energia libertada durante sua reação com oxigênio é cerca de 2,5 vezes o poder de combustão de um hidrocarboneto; é necessária, portanto, uma menor massa de combustível para obter o mesmo rendimento energético, e, para iguais massas, o hidrogênio tem explosões mais rápidas e intensas. Embora ele seja o combustível ideal para a maioria das pilhas de célula de combustível, atualmente há um número limitado de produção do H_2 para uso comercial. Os processos mais utilizados para a geração de H_2 atualmente são: reforma a vapor, oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados, gaseificação de carvão, biomassa, resíduos ou combustíveis renováveis e eletrólise da água.¹¹ Grande parte desses processos são considerados meios poluentes, com geração de CO_2 .

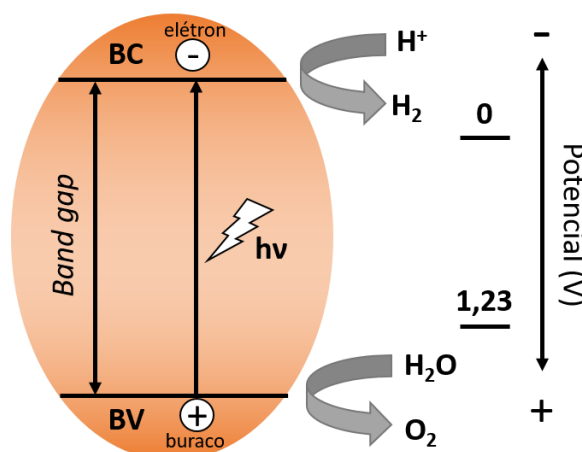
Existem, todavia, técnicas que unem a disponibilidade da energia solar ao processo de quebra da água e obtenção de H_2 utilizando essa energia sob catálise de um semicondutor, que, no contexto citado, são vistas como promissoras. Para isso, este material deve ser capaz de absorver luz visível e/ou ultravioleta e ter um transporte de carga eficiente, sendo, então, utilizado como fotoeletrodo em água onde a luz solar será irradiada. Dentre os tipos de radiação que chegam à estratosfera, aproximadamente 5% corresponde a energias na faixa do ultravioleta; 43%, na faixa do visível; e 52%, na faixa do infravermelho próximo.¹²

A produção de hidrogênio pela fotocatalise trouxe a busca pelo semicondutor ideal para WS. A variação da energia livre de Gibbs padrão da reação de quebra da molécula de água tem valor positivo, o que faz dela não espontânea nas condições padrão de temperatura e pressão. Há uma necessidade de ser fornecido 1,23 V por elétron transferido para que a reação ocorra,⁷ o que pode ser proporcionado por um semicondutor que absorva fótons de energia superior a 1,23 eV — tendo, portanto, um *bandgap* de, no mínimo, 1,23.

Os semicondutores podem apresentar *bandgap* direto ou indireto. No primeiro caso, após gerar o par elétron-buraco ao absorver energia, o fóton emitido na recombinação desse par tem a mesma energia da diferença entre BC e BV (ou o próprio *bandgap*). Nesse tipo de situação, elétrons e buracos nas bandas de valência e condução possuem o mesmo valor do vetor de onda, e o mínimo e máximo das bandas estão "alinhados". Já em casos com *bandgap* indireto, há participação de fônons para que o elétron excitado possa se recombinar a fim de conservar momentum. O máximo e o mínimo das funções de onda da BV e BC, respectivamente, estão "desalinhados", ou seja, apresentam valores do vetor de onda distintos.

Na reação de fotólise da água, o semicondutor age como ânodo e cátodo, e a geração de H_2 e de O_2 ocorre na superfície do fotocatalisador.¹² A reação ocorre com a absorção de um fóton, gerando um par elétron-buraco, e, em seguida, essas duas espécies fotogeradas migram até a superfície do semicondutor, onde o elétron pode reduzir a água para formar H_2 . Para fazer isso de forma efetiva, a BC do semicondutor deve estar posicionada em um potencial mais negativo do que o potencial de redução do par H^+/H_2 e a BV deve estar em um potencial mais positivo do que o do par H_2O/O_2 . Esse fenômeno pode ser observado na Figura 1, a seguir. Em geral, se utiliza um agente de sacrifício a fim de diminuir a taxa de recombinação do par fotogerado, visto que a geração de H_2 em água pura não apresenta uma boa eficiência para muitos sistemas fotocatalíticos.¹²

Figura 1. Esquemática do fenômeno onde ocorre a fotogeração do par elétron-buraco, o qual pode ser utilizado como catalisador para WS.



Desde 1972, mais de 130 materiais inorgânicos foram estudados por exibirem atividade fotocatalítica para WS,⁷ e a tendência é de que essa área de pesquisa continue em expansão nos próximos anos, uma vez que a promessa de que o H₂ será o combustível do futuro ainda é veiculada — tanto pela mídia quanto pelo meio acadêmico.

2.3 SEMICONDUTORES: Ta₂O₅ E Ta₃N₅

Nos últimos anos, o pentóxido de tântalo surgiu como um candidato promissor para a produção de hidrogênio fotocatalítica, tendo sido amplamente estudado em diferentes morfologias, principalmente na forma de nanotubos.^{13,14}

O grande diferencial desse tipo de morfologia está na condução do fluxo de elétrons ao longo da nanoestrutura,^{13,15,16} pois permite o transporte de cargas fotogeradas, providenciando uma mobilidade efetiva das cargas diferenciadas, bem como uma área superficial específica maior, devido a se tratar de um material nanoestruturado. O rendimento quântico de nanotubos, em especial, é bem maior do que o de nanoesferas.¹⁵ A síntese desse material pode ser feita pelo processo de anodização,^{17,18} que consiste no processo eletroquímico de produção de uma camada de óxido sobre a superfície de um metal, geralmente conduzida em solução eletrolítica aquosa ácida (por exemplo, utilizando solução de ácido sulfúrico e ácido fluorídrico¹⁷).

A anodização é feita utilizando como ânodo o metal em que se deseja criar a camada de óxido e, como cátodo, Pt ou Cu, com aplicação de uma voltagem entre esses dois eletrodos. A morfologia e o tamanho do óxido formado podem ser controlados manipulando-se as variáveis da reação, que pode, por sua vez, ser monitorada pela análise da densidade de corrente em função do tempo decorrido — uma vez que, quando formada a camada de óxido, a resistividade aumenta. A síntese pelo processo de anodização utilizando um eletrólito contendo íons fluoreto leva à ocorrência de três fenômenos:¹³ formação do óxido metálico; dissolução dos íons do metal no eletrólito; e *etching* químico do metal e do óxido formado pelos íons F⁻. Há, portanto, uma competição entre o crescimento do óxido e sua dissolução, o que leva a um filme poroso que cresce estruturado como nanotubos.

O Ta₂O₅ possui ampla aplicabilidade, como nas áreas de eletrônica (produção de capacitores de tântalo), revestimentos ópticos (lentes fotográficas), fotocatalise, entre outras.¹⁸ Entretanto, apesar de apresentar elevada constante dielétrica (que induz uma boa separação de carga), ele tem uma energia de *bandgap* de 4,0 eV,^{18,19,20} o que faz dele um material que absorve fótons da região do espectro do UV. Isto ocorre devido aos orbitais que compõem a BV serem os orbitais 2p do oxigênio e a BC ser composta pelos orbitais 5d do Ta.¹⁹

Nos materiais em que ocorre substituição dos sítios de oxigênio por átomos de nitrogênio, há uma diminuição da sua energia de *bandgap* para regiões do espectro do visível. Isso se deve ao fato de ocorrer hibridização dos orbitais 2p do oxigênio com os 2p do nitrogênio.¹⁷ O Ta₂O₅ pode ser convertido em nitreto de tântalo, Ta₃N₅, utilizando-se tratamento térmico sob fluxo de NH₃.¹³ A reação que ocorre é a seguinte:



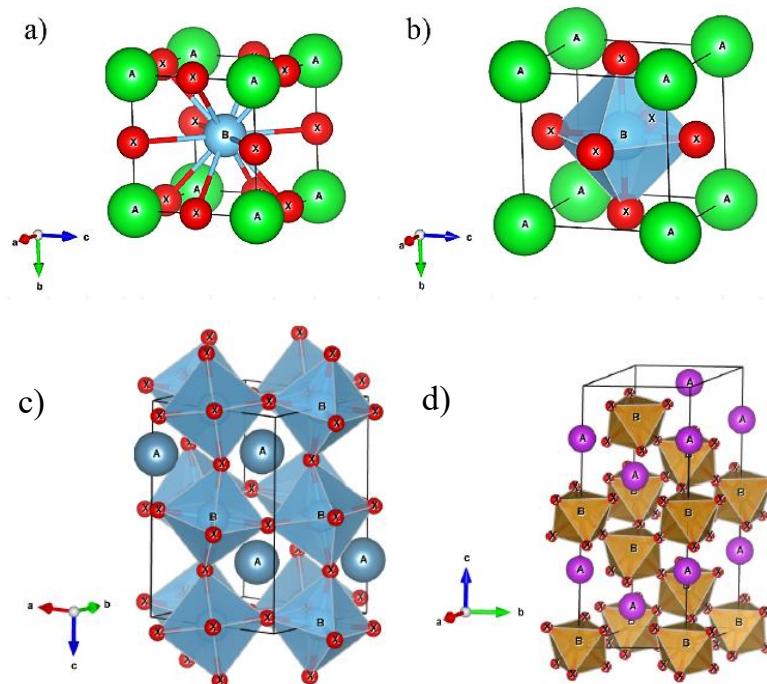
O comprimento de onda de máxima absorção do Ta₂O₅ é de 260 nm, enquanto o Ta₃N₅ tem um máximo em torno de 600 nm.¹³ O Ta₃N₅ é composto de ligações fortemente covalentes e apresenta *bandgap* direto e indireto — com valores teóricos de 1,4 eV e 1,1 eV, respectivamente. A existência de impurezas de oxigênio no material faz com que o *bandgap* experimental encontrado seja, em geral, de 2,1 eV.^{13,17,21} Desta forma, ele é um fotocatalisador que tem maior potencial de aproveitamento da luz solar, visto que absorve na região do visível (mais do que 50% do espectro solar). Esse semiconductor já foi amplamente explorado para fotocatalise desde 2003, com diversas modificações estruturais propostas a fim de otimizar sua atividade fotocatalítica. Em 2010, Feng et al. realizaram a síntese de NTs de Ta₃N₅ a partir de NTs de Ta₂O₅.

Entretanto, estudos apontam que esse material apresenta uma estabilidade menor do que a esperada em água, formando uma camada de óxido sob sua superfície,²² o que dificulta sua utilização em processos fotocatalíticos, já que o semicondutor na forma de pó é disperso em água.

2.4 PEROVSKITAS E SUAS PROPRIEDADES

As estruturas denominadas perovskitas podem ser representadas por compostos com composição ABX_3 , onde A é um cátion relativamente grande com baixa carga — em geral, elementos das famílias 1A e 2A da tabela periódica —, B é um cátion pequeno de um metal de transição, em geral, e X é um ânion.^{23,24} Exemplos de representações das células unitárias desses compostos estão apresentados na Figura 2. Podem ser utilizados como condutores superiônicos, apresentando condutividade iônica e eletrônica e como supercondutores a altas temperaturas. A determinadas temperaturas podem apresentar comportamento ferroelétrico, antiferroelétrico, piezoelétrico, piroelétrico, paraelétrico, ferromagnético ou paramagnético. Dentre algumas das aplicações estão termistores, dispositivos de laser e de energia termoelétrica a altas temperaturas.²⁵

Figura 2. Exemplos de células possíveis para compostos do tipo perovskita, sendo a) cúbica do tipo A, b) cúbica do tipo B, c) ortorrômbica e d) hexagonal.



Fonte: Rendón-Angeles et al. (2016).

Dentre os tipos de perovskitas, os oxinitretos são candidatos promissores para WS devido às suas estruturas de banda,²⁶ apresentando interessantes propriedades ópticas, fotocatalíticas, supercondutoras, dielétricas, entre outras.²⁷ Estes materiais são caracterizados tanto como dielétricos quanto como pigmentos inorgânicos não tóxicos.^{28,29,30} Perovskitas de oxinitretos podem se apresentar em diversas simetrias, que dependem de variações em: célula unitária, ordenamento entre cátions e ânions, tensões nas estruturas pelo empacotamento não ideal, entre outros.²³ A estrutura eletrônica desse grupo de perovskitas é influenciada pelos orbitais 2p do nitrogênio que constituem majoritariamente a BV do material, o que permite que tenham uma energia de *bandgap* menor do que os respectivos óxidos.^{22,25}

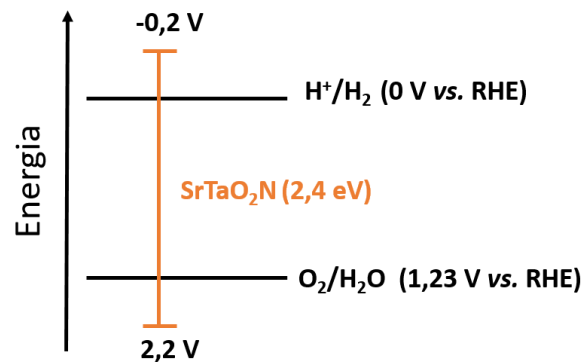
Perovskitas nanoestruturadas possuem grande potencial em conversão de energia solar¹⁶ e tornaram-se um tópico de grande interesse nos últimos anos devido aos efeitos de superfície, de tamanho e de tunelamento quântico observados, principalmente em nanotubos e nanobastões — entre outros — com superior atividade catalítica.³¹

Destaca-se, neste trabalho, o grupo de perovskitas de oxinitreto de tântalo, caracterizadas por estruturas do tipo ATaO₂N (A sendo Ca, Sr ou Ba). Esses materiais apresentam valores de energia de *bandgap* entre 1,5 e 2,5 eV e são estáveis em soluções aquosas. Devido à presença de Ta na estrutura, são fotocatalisadores promissores com uma elevada eficiência — visto que os materiais de maior eficiência fotocatalítica geralmente apresentam Ta (por exemplo K₃Ta₃B₂O₁₂, NaTaO₃, Ta₂O₅, Sr₂Ta₂O₇ e Ba₅Ta₄O).³²

Em especial, SrTaO₂N teve suas propriedades dielétricas superiores bastante discutidas. A célula unitária apresenta uma ordenação de átomos O e N envolvendo uma configuração *cis* no arranjo octaédrico do sítio de TaO₄N₂ — dois nitretos para cada sítio,³³ sendo a relação O:N de 1:1 em sítios axiais tetraédricos e 3:1 em sítios equatoriais octaédricos.²⁹ O material possui uma energia de *bandgap* de 2,4 eV, com posições das bandas apropriadas para a fotocatalise, como pode ser observado na Figura 3. Perovskitas apresentam, em geral, comportamentos que sugerem *bandgap* direto e indireto, entretanto o direto é mais aceito na literatura para SrTaO₂N.^{25,29}

No trabalho de Yamasita et al (2004), a taxa de produção de H₂ foi descrita como de 20 μmol H₂ h⁻¹, o que equivale, considerando a massa de fotocatalisador utilizada, a 0,001 mmol H₂ h⁻¹ g⁻¹ fotocatalisador.

Figura 3. Posição das bandas de valência e condução da perovskita SrTaO₂N, com valor de *bandgap* da mesma.³⁰

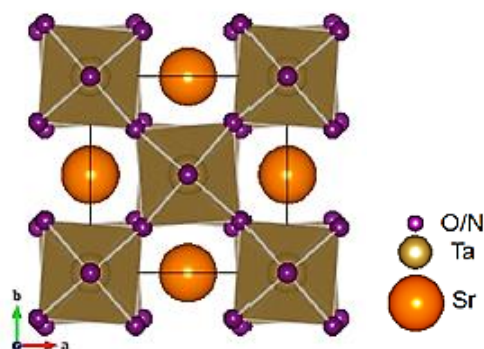


2.5 ROTAS SINTÉTICAS DE SrTaO₂N

A perovskita SrTaO₂N emergiu nos últimos anos devido às suas propriedades apreciáveis, principalmente no enfoque da fotocatalise. Ela foi sintetizada por diversos autores, seguindo rotas e utilizando precursores distintos.

A célula unitária do SrTaO₂N é apresentada na Figura 4, a seguir. Essa é descrita na literatura como uma estrutura tetragonal. As perovskitas que possuem essa estrutura de célula unitária, como BaTiO₃ e KNbO₃, apresentam comportamento ferroelétrico.²⁴ O material tem um máximo de absorção, segundo a literatura, entre 500–600 nm^{34,35} e, quando em fase pura, é um sólido de laranja.

Figura 4. Representação da estrutura tetragonal da perovskita SrTaO₂N.



Fonte: Balaz et al. (2013).

A maneira mais usual é a síntese partindo do óxido correspondente, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, fazendo seu TT a elevadas temperaturas — entre 1000 e 1400 °C — por prolongados períodos — entre 10 e 80 horas — sob fluxo de NH_3 .^{35,36} O material também já foi sintetizado via método de complexo polimerizado, a partir de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, TaCl_5 e ácido cítrico em etanol anidro, com posterior nitreção sob as condições anteriormente descritas.³⁷

Outras rotas reportadas foram conduzidas utilizando: método de reação de estado sólido,³⁸ método de coprecipitação (partindo de SrCl_2 e TaCl_5 em metanol)³² seguida de nitreção; rotas com ureia — que, sob a temperatura de 550 °C, se decompõe e fornece a NH_3 necessária para o processo de nitreção do óxido,³⁸ nitreção de redução carbotermal,³⁹ entre outras. Algumas rotas sintéticas utilizaram atmosfera de N_2 partindo do óxido ou carbonato de estrôncio juntamente com TaON e Ta_3N_5 .²⁸ Também é possível encontrar a fabricação de filmes de SrTaO_2N utilizando deposição a pulso de laser com plasma de nitrogênio partindo do óxido correspondente.^{29,30}

O precursor $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, por sua vez, já foi sintetizado por reação de estado sólido (a partir de Ta_2O_5 e SrCO_3), métodos de complexo polimerizado, sol-gel, hidrotermal e de fluxo.³⁴ Esse último método também já foi utilizado para a síntese de SrTaO_2N utilizando Ta_2O_5 , SrCO_3 e SrCl_2 com posterior nitreção com NH_3 em temperaturas mais brandas, de 800 a 950 °C, por um período de 10 horas.³⁴

A rota proposta por Sun et al. (2014) traz consigo uma abordagem bastante interessante — e, dependendo do ponto de vista, com certa elegância — ao reagir produtos gerados *in situ* para obtenção do oxinitreto em questão. Também são utilizadas menores temperaturas do que em outras sínteses — por exemplo, que fazem uso do método do estado sólido — já estabelecidas para o composto. Essa síntese foi escolhida como base para este trabalho, no qual se buscou reproduzir a síntese a partir de um dos precursores nanoestruturados.

3 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE Ta_2O_5

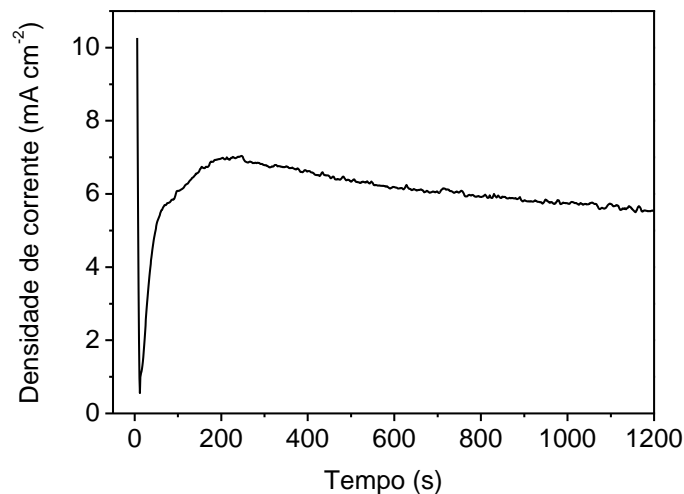
Para a obtenção dos nanotubos de Ta_2O_5 , utilizou-se o processo de anodização do Ta metálico. Uma folha de Ta (Alfa Aesar, purity 99,95%) com dimensões de 200 mm × 200 mm × 0,25 mm foi cortada em círculos de 30 mm de diâmetro para ser utilizada como eletrodo de trabalho. Uma peça semelhante de Cu foi cortada para o contraeletrodo, sendo este metal utilizado principalmente pelo preço mais acessível que Pt, por exemplo.

Foram preparadas soluções 0,5% (g/g) de HF, utilizando 150 mL de H₂SO₄ (95–98%, Neon), 5 mL de água deionizada e 1,8 mL de HF (40%, Química moderna), que foram mantidas em agitação por 40–60 minutos em temperatura ambiente previamente ao procedimento. Para o processo de anodização, foi colocado um béquer plástico com a solução em um equipamento de ultrassom, com banho a uma temperatura de 40 °C. Foram imersos na solução dois reatores de Teflon confeccionados para esse fim, um com a amostra de Ta e o outro com a de Cu, mantendo fixa a distância de 8 mm de um reator ao outro. Os eletrodos foram conectados junto a uma fonte geradora de tensão.

A configuração da célula eletroquímica foi de acordo com o método convencional de dois eletrodos, portanto o polo positivo da fonte foi conectado ao reator contendo o Ta e o polo negativo, ao reator contendo o Cu. A anodização foi realizada por meio do uso de uma rampa de 10 V/s até 50 V, sendo mantida nessa voltagem até o fim do processo. As amostras foram obtidas com tempos de anodização de 20 minutos.

As curvas de anodização foram monitoradas por um software (Ideal, Dalton Vidor) incorporado à fonte. Na Figura 5, é apresentada uma curva de anodização característica. O perfil desta curva é dado pela diminuição brusca de densidade de corrente pela formação da barreira de óxido na superfície do metal.

Figura 5. Curva de anodização característica obtida no processo de síntese dos nanotubos de Ta₂O₅.



Após o processo, os nanotubos de Ta₂O₅ foram retirados da superfície do Ta com água deionizada e lavados também com água deionizada. O pó obtido, sendo insolúvel em água, foi decantado na solução de lavagem, que, após, foi retirada, e o processo foi feito repetidamente.

O Ta₂O₅ obtido foi, por fim, lavado com acetona, que evapora à temperatura ambiente. Obteve-se um pó branco como produto final. Após uma sequência de anodizações, o disco de Ta utilizado foi limpo em HF (40%) por 30 segundos, seguido de enxágue em água deionizada e ultrassom antes de ser guardado. Isso é necessário para a retirada de camadas de óxido que possam readeridas à superfície metálica.

3.2 SÍNTESE Ta₃N₅

Para o processo de nitretação, as amostras foram colocadas em um cadinho de quartzo, o qual foi inserido em um tubo de quartzo posicionado no meio de um forno por onde passou um fluxo de NH₃:Ar (1:9) (v/v) com vazão de 100 mL min⁻¹. A rampa de aquecimento do forno foi de 10 °C min⁻¹, sendo mantido a 850°C por seis horas para cada nitretação. A pressão do gás do cilindro foi mantida a 2 bar (200 kPa). O gás amoníaco que saía do tubo de quartzo seguia para ser borbulhado em solução aquosa de HCl, com intuito de de neutralizar a amônia antes da saída de gás do sistema.

3.3 SÍNTESE SrTaO₂N

Em um primeiro momento, fez-se a tentativa de síntese de SrTaO₂N a partir do método proposto por Sun et al. (2014), com a síntese direta do composto a partir de SrCO₃ e Ta₃N₅. Todavia, não foram utilizadas temperaturas elevadas, como descrito pelos autores, em que se obtém a fase pura do material a 1100 °C. Os nanotubos podem colapsar em temperaturas muito elevadas, superiores a 950 °C, portanto tentou-se minimizar, sempre que possível, a temperatura de síntese ou mante-la por menor período de tempo. Entretanto, temperaturas inferiores a 800°C não são convenientes para o processo, visto que o SrCO₃ tem, nesta faixa de temperaturas, a sua decomposição em SrO e CO₂. Como a reação ocorre entre SrO e TaON gerados *in situ*, é necessário trabalhar no mínimo com a temperatura de 800°C. Nesta reação, o SrCO₃ age como fonte de estrôncio e como agente oxidante.

Foram utilizadas as amostras de NTs de Ta₃N₅ sintetizadas previamente. Foram realizadas sínteses com razão molar de 1:1 de Sr:Ta com temperaturas de 850 °C, 900 °C e 950 °C, e os tempos de reação variaram entre 3 e 10 horas. A rampa de aquecimento foi de 5 °C min⁻¹ e o fluxo foi o mesmo utilizado na nitretação dos NTs descrita no item anterior.

Em função dos resultados obtidos com a síntese em atmosfera de N_2 , modificou-se a síntese utilizando atmosfera de NH_3 . Além disso, foi feita a tentativa de sintetizar o composto partindo dos NTs de Ta_2O_5 pelo mesmo método.

Tabela 1. Descrição dos diferentes parâmetros utilizados para síntese baseada em método proposto por Sun et al. (2014).

#	Atmosfera utilizada	T ($^{\circ}C$)	t (horas)
1	N_2	850	10
2	N_2	900	10
3	N_2	950	10
4	NH_3	850	10

A partir dos resultados obtidos, tentou-se otimizar a síntese — em especial a difusão dos materiais — utilizando uma rota de duas etapas. Primeiramente foi realizada uma, aqui denominada, pré-síntese hidrotermal, em que os precursores $SrCO_3$ e Ta_3N_5 foram dispersos em solução aquosa de etilenoglicol (ETG) (P.A., Fmaia) e NH_4OH (24-26%, P.A., Vetec) nas proporções de 6:1:1, em volume, de água: NH_4OH :ETG. Um volume total de 15 mL dessa solução foi colocado em um copo de vidro, que foi colocado em um reator de inox hermeticamente fechado, onde foi conduzida a pré-síntese sob temperatura de $200\ ^{\circ}C$ por 15 horas. Decorrido esse tempo, os solventes foram evaporados, e o pó obtido recebeu TT nas temperaturas de $850^{\circ}C$ ou $950^{\circ}C$ sob fluxo de NH_3 pelo período de 10 horas.

Uma técnica utilizada para monitorar a evolução de gases CO_2 e N_2 descrita por Sun et al. (2014) foi a de conduzir a reação em microrreator termocontrolado (CATLAB) acoplado a um espectrômetro de massas (MS). A rampa de aquecimento foi a mesma utilizada nas demais sínteses descritas aqui, mas a reação foi conduzida em hélio, usado como gás de arraste que levou os gases do microrreator ao MS. A temperatura máxima que o reator atingiu foi de $900^{\circ}C$, permanecendo por 2 horas.

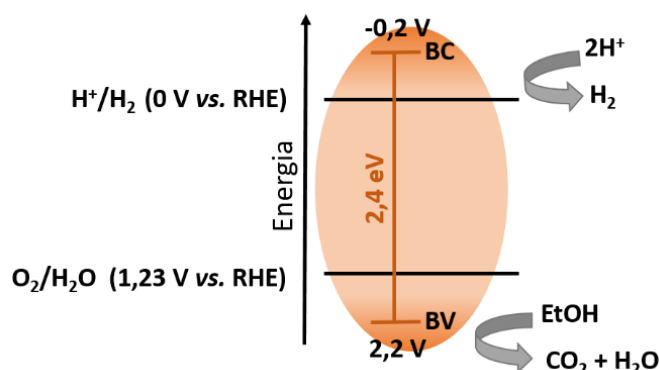
Uma amostra de Ta_2O_5 comercial foi nitretada, obtendo-se Ta_3N_5 , denominado “comercial”, a fim de realizar uma comparação entre a síntese com esse material e os NTs sintetizados. A síntese foi realizada de acordo com a metodologia de uma etapa primeiramente utilizada (reação de estado sólido).

3.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS DE WS

Os testes de geração de H_2 utilizando os materiais sintetizados como fotocatalisadores para WS foram realizados utilizando lâmpada de Xe, com potência de 240 W, da marca Exalitas. Uma quantidade de 10 mg de cada uma das amostras de $SrTaO_2N$ sintetizadas de acordo com as rotas consideradas ótimas foi dispersa em um reator com janela de quartzo em solução contendo 7,5 mL de água e 2,5 mL de etanol.

O etanol foi utilizado como reagente de sacrifício a fim de diminuir a taxa de recombinação do par elétron-buraco fotogerado. O etanol age como doador de elétrons e é oxidado pelos “buracos” fotogerados na BV, como demonstrado na Figura 6. Dessa forma, trabalhou-se com 1 mg de fotocatalisador por mL de solução. A solução foi deixada em ultrassom por 30 min para a melhor dispersão do pó e foi borbulhada com argônio para retirada de oxigênio dissolvido. Foi feita purga com argônio e vácuo até que a solução apresentasse teor de oxigênio suficientemente baixo.

Figura 6. Esquemática do fenômeno de geração de H_2 utilizando $SrTaO_2N$ como fotocatalisador e etanol (EtOH) como agente de sacrifício.



A geração de H_2 foi monitorada pelo período de 1,25 hora, mantendo a temperatura constante durante o processo em $25\text{ }^\circ\text{C}$. A análise dos gases gerados foi feita em cromatógrafo a gás da marca Agilent com coluna Porapak e com argônio como gás de arraste. Os detectores utilizados foram de ionização por chama (FID) com metanador acoplado para análise de gases CO , CO_2 , onde há a conversão destes gases em metano e, assim, é possível sua identificação por FID, e outros compostos orgânicos (pois têm melhor sensibilidade e apresentam-se minoritariamente) e de condutividade térmica (TCD) para os gases H_2 e O_2 , principalmente porque eles apresentam condutividade elevada o suficiente para serem detectados por TCD. Os testes foram conduzidos no Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA).

3.5 CARACTERIZAÇÃO

Os materiais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis.

3.5.1 DRX

Trata-se de uma técnica analítica não destrutiva que permite obter informações sobre a estrutura cristalina de sólidos.¹² A difração de raios X se baseia no fenômeno de difração de um feixe de raios X em um plano de átomos em um sistema cristalino. As interações, construtivas ou destrutivas, entre os feixes difratados de diferentes planos distanciados por d produzem um padrão de difração, que se deve à diferença de fase adquirida pelo feixe pela distância percorrida. A Lei de Bragg explica a condição necessária para a interferência construtiva, na qual duas ondas têm de estar em fase após terem sido refletidas.⁴⁰

$$n\lambda = 2d \sin\Theta \quad (2)$$

onde n é um número inteiro; λ , o comprimento de onda; d , a distância interplanar dos átomos no cristal; e Θ , o ângulo de reflexão.

Para análise de DRX, foi utilizado Difratorômetro Rigaku, Ultima IV com fonte Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com intensidades registradas por quatro segundos em cada passo, do Centro de Nanotecnologia, CNano da UFRGS, varrendo 2Θ entre 15 e 70 °C. Os dados obtidos foram analisados pelo programa Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems Ltd) em conjunto com o banco de dados ICSD- PDF2 – International Centre for Diffraction Data.

3.5.2 MEV

A microscopia eletrônica é uma ferramenta útil para obter resoluções apropriadas ao analisar materiais em escala nanométrica. O princípio da técnica se baseia em irradiar uma amostra com um feixe de elétrons acelerados, focalizado por bobinas magnéticas, e obter informações sobre a forma como esse feixe interagiu com a amostra a partir da densidade de elétrons que chega ao detector. Os elétrons são gerados por uma diferença de potencial aplicada a um filamento.

A microscopia eletrônica de varredura se baseia na detecção de elétrons secundários ou retroespalhados. Os secundários são aqueles que interagem com uma camada não muito espessa da superfície da amostra, variando a intensidade de sinal que chega ao detector durante a varredura da amostra devido às diferenças na sua topografia — como ângulos, por exemplo.

A resolução máxima característica de MEV é de 10 nm, e as voltagens utilizadas são de 10 a 40 keV.²⁴ Para a análise de MEV das amostras de Ta₂O₅, Ta₃N₅, SrCO₃ e SrTaO₂N, foi utilizado o equipamento JEOL JSM 6060, do Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS (CMM – UFRGS). As amostras foram dispersas (~ 3 mg) sob uma fita de carbono fixada no porta-amostra, metalizadas com Au previamente à análise, e as imagens foram obtidas utilizando uma energia de 15 keV.

3.5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis

A espectroscopia é uma técnica que mede a intensidade do feixe de luz que passa por uma amostra, comparando-a com a intensidade incidente nela,⁴¹ utilizando o conceito de transmitância. Os processos que podem ocorrer após a incidência de luz na amostra são absorção, reflexão ou penetração na amostra antes de ser espalhada.³⁸ Apenas a parte do feixe espalhada dentro de uma amostra e retornada à superfície é considerada como reflexão difusa.

Com esta técnica, é possível avaliar o *bandgap* de materiais, utilizando, por exemplo, a teoria de Kubelka-Munk.^{12,42} Para isso, são utilizados valores de absorbância, e a energia de *bandgap* pode ser determinada pelo gráfico obtido. Utilizando gráficos de Tauc (Tauc Plot), esta informação é obtida ao analisar a intersecção obtida com o eixo x por extrapolação.⁴³

Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Vis utilizando uma esfera integradora para o modo reflectância difusa no laboratório de Óptica e Laser do IF-UFRGS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS Ta₂O₅ E Ta₃N₅

Os espectros de reflectância na região do UV-Vis utilizando modo de reflectância difusa obtidos estão apresentados na Figura 7, estando coerentes o aquilo apresentado na literatura. Pode ser visto um deslocamento das bandas — com um desvio para o vermelho, ou *redshift* — no Ta₃N₅ devido à diminuição do *bandgap*.

A presença de Ta₂O₅ remanescente no material nitretado foi considerada devido à presença de uma pequena banda na mesma região de absorção do óxido. Os valores encontrados de *bandgap*, utilizando método de Kubelka-Munk (KM) e analisando a intersecção da reta traçada no gráfico, estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, sendo o *bandgap* direto de 3,94 eV para Ta₂O₅ e o *bandgap* indireto de 2,03 eV para Ta₃N₅. Eles podem ser vistos na Figura 8, na qual foi traçada uma reta (tracejada) para avaliar o valor em que ocorre a intersecção com o eixo das abcissas em cada um dos gráficos.

Figura 7. Espectros de UV-Vis do Ta₂O₅ (em azul) e Ta₃N₅ (em laranja) obtidos.

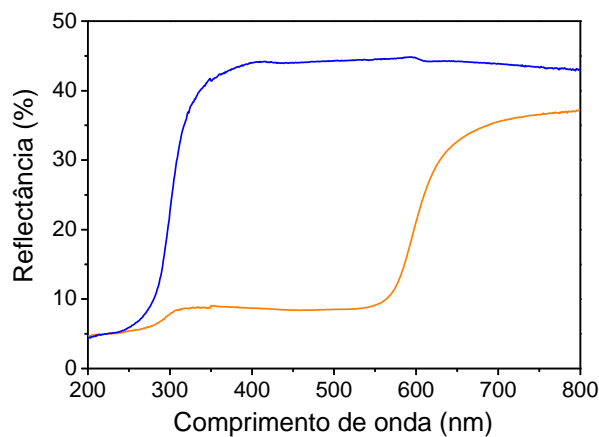
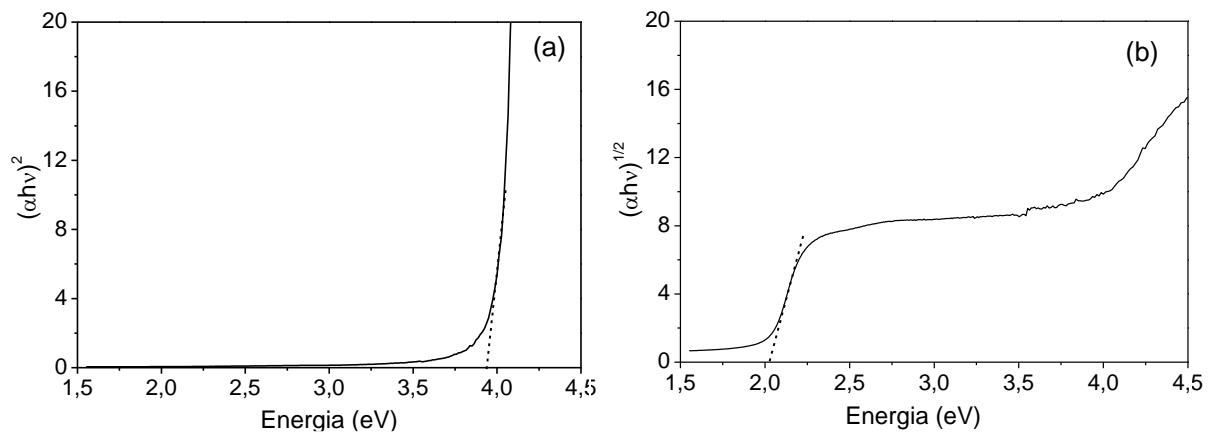


Figura 8. Gráficos utilizando KM, onde a intersecção da reta traçada mostra os valores de *bandgap* das amostras de (a) Ta₂O₅ e (b) Ta₃N₅.



Os NTs de Ta₂O₅ obtidos apresentaram-se amorfos após o processo de anodização, portanto não apresentaram padrão de difração que possa ser analisado por DRX (a análise de amostra obtida após anodização sem TT encontra-se no Apêndice, Figura A-1).

Para que seja possível realizar a análise, é necessário que o material esteja cristalino, e, para isso, foi feito TT sem atmosfera controlada na amostra Ta₂O₅ antes da análise. Os difratogramas obtidos estão apresentados nas Figuras 9 e 10, mostrando que os produtos Ta₂O₅ e Ta₃N₅ foram obtidos com sucesso, visto que o padrão de difração encontrado corresponde aos encontrados na literatura. O óxido apresenta-se na forma ortorrômbica. O Ta₃N₅ tem sua estrutura discutida na literatura, visto que as formas ortorrômbica e monoclinica são bastante difíceis de serem distinguidas pelo padrão de difração. Foi observado que o padrão que mais se aproximava dos dados obtidos era relacionado com uma estrutura ortorrômbica.

Figura 9. Difratogramas obtidos para as amostras de NTs de Ta₂O₅ (após TT para obter produto cristalino).

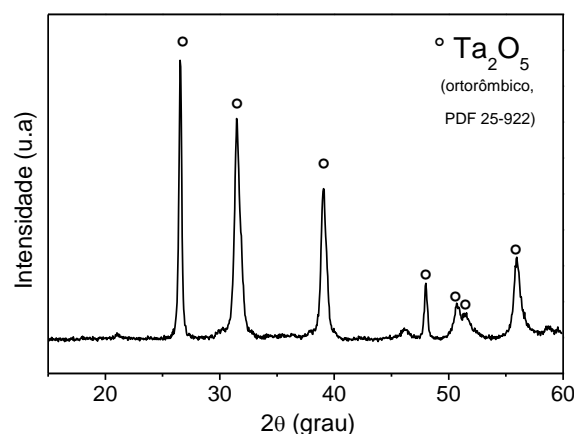
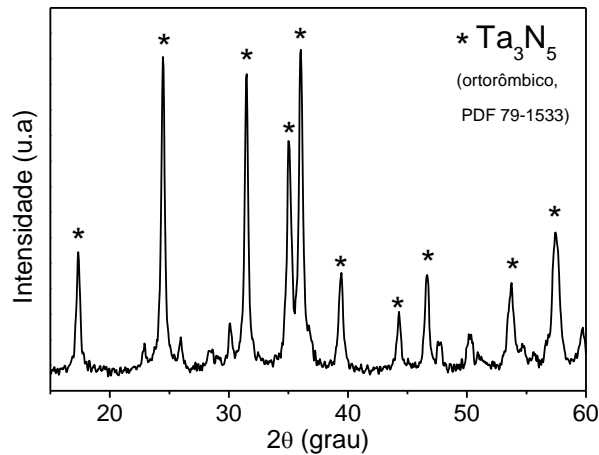


Figura 10. Difratogramas obtidos para as amostras de NTs de Ta₃N₅.



De acordo com as imagens obtidas de MEV para Ta₂O₅, que podem ser vistas na Figura 11, é possível afirmar que o material se apresenta na morfologia de nanotubos. As dimensões médias dos tubos são de: $16,3 \pm 2,45$ μm de comprimento, $116,2 \pm 3,63$ nm de diâmetro externo e $34,9 \pm 3,70$ nm de largura de parede. Da mesma forma, pode ser visto nas imagens de MEV para Ta₃N₅, apresentadas na Figura 12, que o material se encontra na forma de nanotubos. O tamanho deles se manteve aproximadamente constante em comparação com as amostras de óxido precursoras. Os nanotubos apresentaram, além das impurezas já mencionadas do óxido de tântalo, outros defeitos estruturais como “traps” ao longo do tubo, o que pode ser afirmado baseado no trabalho de Khan et al (2016). Alguns tubos aparentaram estar quebrados, mas, de uma forma geral, a estrutura se manteve. Os defeitos anteriormente citados, bem como a dimensão das paredes do tubo, entre outras, seriam mais bem vistos utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão, que não estava disponível durante a realização deste trabalho.

A análise de MEV do SrCO₃ (cujas imagens podem ser encontradas no Apêndice, Figura A-2) se mostrou útil para comparar o tamanho médio de partícula dos dois precursores utilizados na síntese. Foi visto que o material se encontra amorfo em partículas de tamanho médio de 4 μm. Apesar de o comprimento dos tubos ser da mesma ordem de grandeza, acreditou-se que o SrCO₃, por apresentar partículas bem maiores do que o diâmetro dos tubos, não conseguiu difundir de forma eficiente durante a reação.

Figura 11. Imagens de MEV obtidas para as amostras de Ta₂O₅.

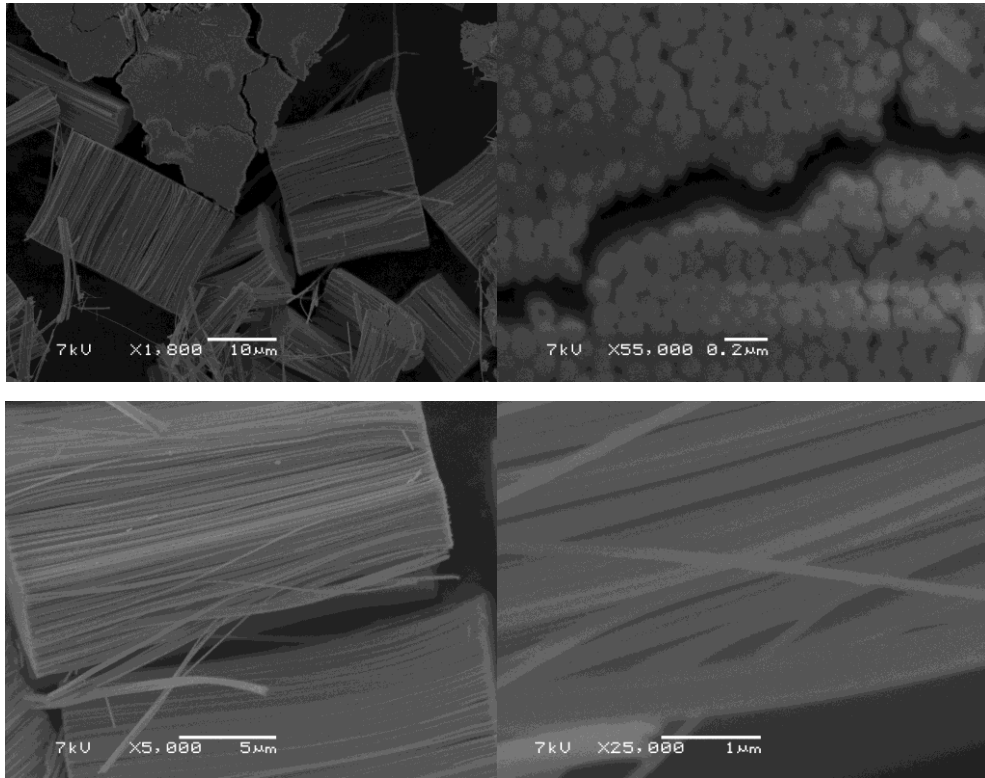
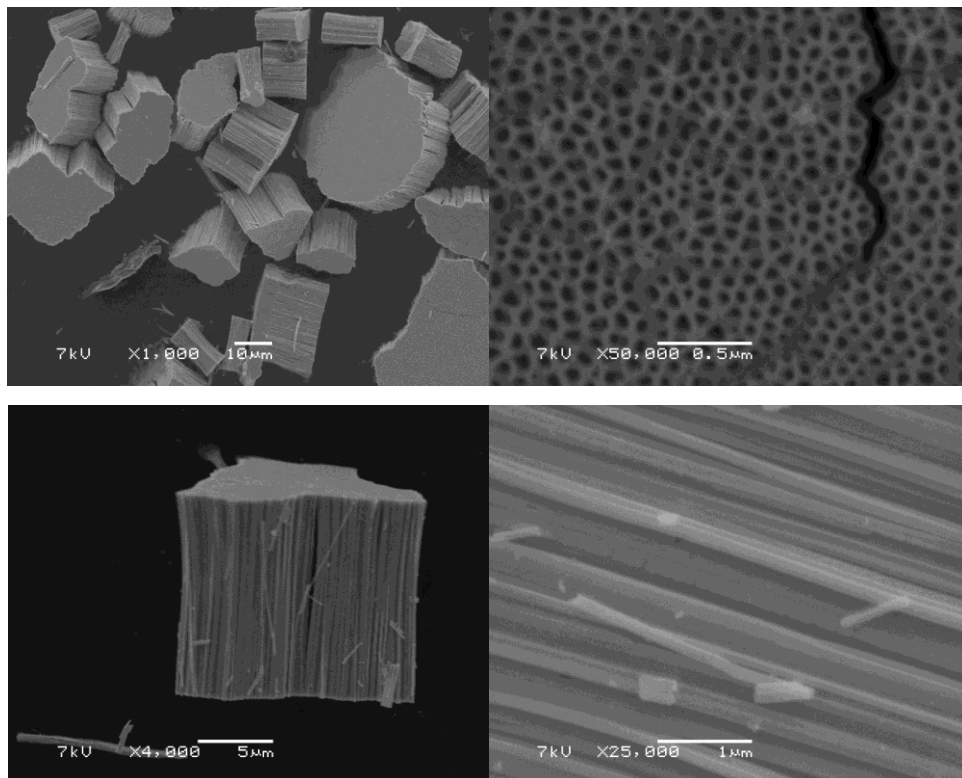


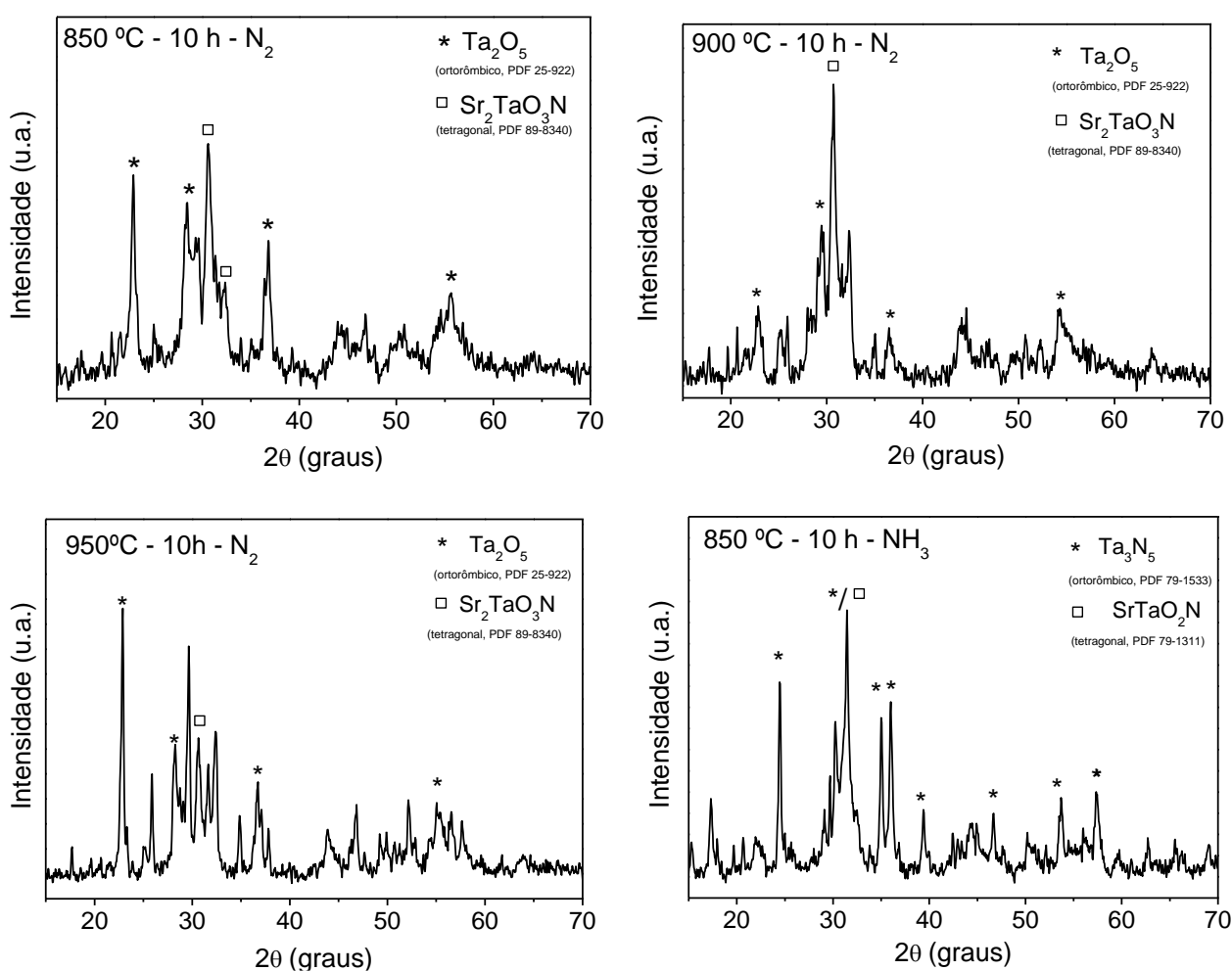
Figura 12. Imagens de MEV obtidas para as amostras de Ta₃N₅.



4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO SrTaO_2N

As sínteses realizadas segundo a rota proposta por Sun et al. (2014) obtiveram resultados considerados não satisfatórios. Isso se deve ao fato de que, além de a coloração da amostra não se mostrar característica do material — segundo a literatura, SrTaO_2N em fase pura apresenta coloração laranja —, os difratogramas mostram uma mistura de fases, com presença de composto de oxinitreto não estequiométrico ($\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$). Os difratogramas podem ser vistos na Figura 13, com a descrição de cada síntese no difratograma indicado. Podem ser vistas imagens das amostras no Apêndice (Figura A-3) que ilustram a coloração diferente do esperado.

Figura 13. Difratogramas obtidos para as amostras sintetizadas, com descrição dos parâmetros utilizados.



Na Figura 14 é apresentado o gráfico elaborado a partir do sinal analítico do MS referente à evolução de N₂ e CO₂ monitorada, bem como o difratograma do produto obtido. Como era esperado, um aumento no sinal de CO₂ ocorre após os 800 °C, decorrente da decomposição do SrCO₃. Esse aumento resulta no aumento de N₂, que, segundo Sun et al. (2014), seria liberado na reação de formação da outra espécie reativa, o oxinitreto de tântalo:

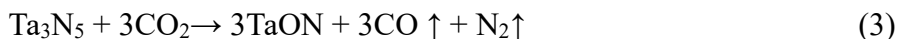
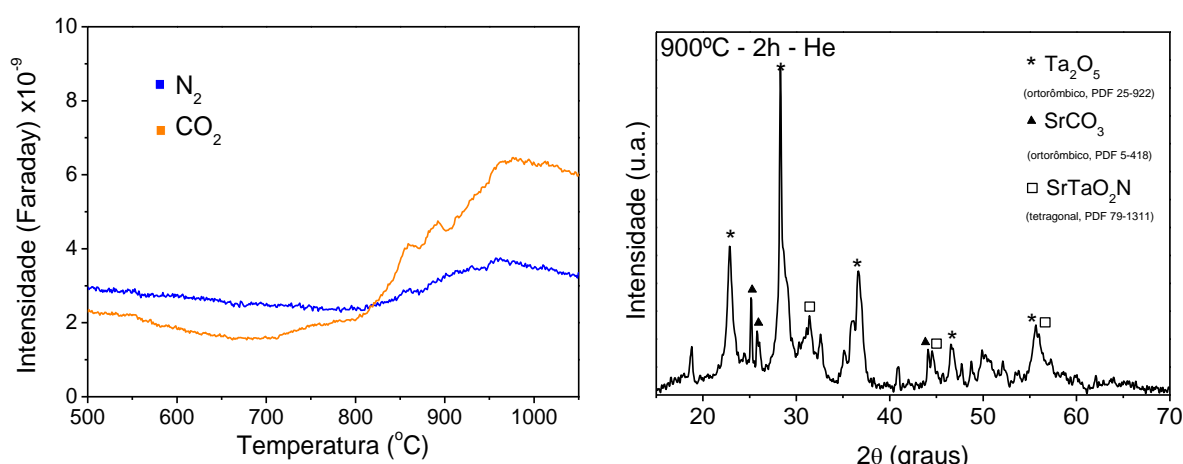


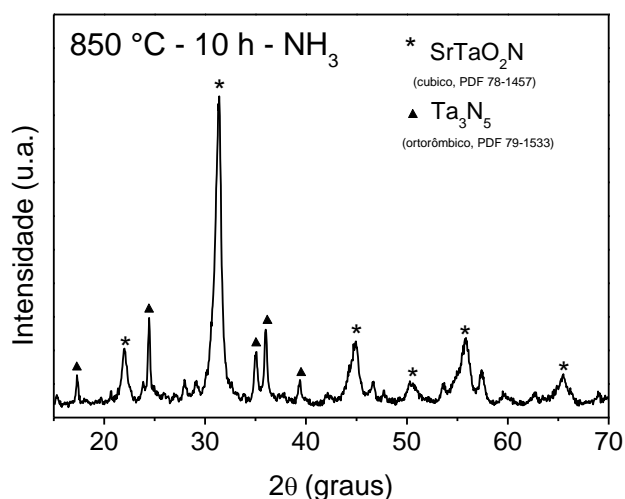
Figura 14. Gráfico que descreve a evolução de N₂ e CO₂ detectada pelo MS acoplado ao microrreator termocontrolado (à esquerda) e difratograma do produto obtido (à direita).



Apesar de os dados apresentados na Figura 14 sugerirem a ocorrência de reação e formação de SrTaO₂N, ela ocorre com uma taxa muito baixa e sempre leva à formação de espécies oxidadas de Ta₂O₅ como subproduto. Como já mencionado, acreditou-se que a formação não significativa do produto de interesse se devia a um problema de difusão entre os precursores. Também foi levada em consideração a possibilidade de contaminantes de Ta₂O₅ presentes no precursor Ta₃N₅ atrapalharem a formação da fase desejada.

Outro teste realizado a fim de averiguar a influência da morfologia nanoestruturada do material na reação foi feito utilizando Ta₃N₅ denominado “comercial”. A reação entre ele e SrCO₃ gerou a perovskita de interesse, SrTaO₂N, como pode ser visto na Figura 15, onde também foi encontrado Ta₃N₅ residual. A amostra final foi denominada TN_S_950C. A partir disso, foi considerado que a nanoestrutura tem um papel importante na facilidade de difusão e, portanto, na reatividade para formar SrTaO₂N segundo esse mecanismo.

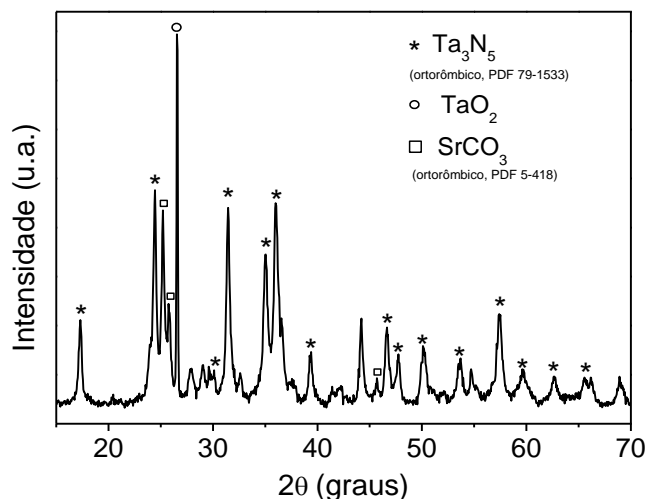
Figura 15. Difratoograma do material obtido a partir da reação de SrCO_3 e Ta_3N_5 comercial sob condições similares às amostras anteriores e descritas na figura.



Uma vez que o íon de Sr^{2+} apresenta raio elevado em comparação com o de Ta^{5+} , o processo de difusão deve ocorrer através de vacâncias. Esse tipo de mecanismo, de uma forma geral, ocorre de forma mais lenta do que através de interstícios. A taxa de difusão depende do número de vacâncias (que aumenta conforme o aumento da temperatura para esse tipo de material) e da energia de ativação para troca de posição. Essa forma de difusão é a que possui maior energia de ativação. Ainda que apresente como fator que favorece o processo de aumento do número de vacâncias ou defeitos ocasionados pela nitretação, os raios atômicos elevados e os contornos de grão dificultam a difusão.

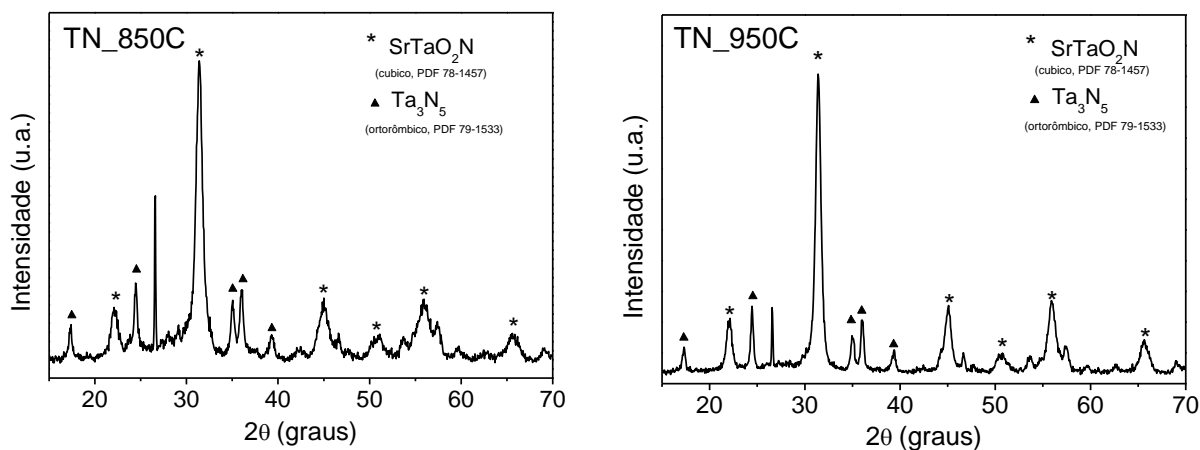
A fim de diminuir a barreira energética para o processo de difusão, uma alternativa é facilitar o processo de homogeneização das amostras, fazendo um dos precursores se dispersar ao redor da partícula do outro precursor. Partiu-se, portanto, para uma rota hidrotérmica que providenciasse melhor difusão entre os compostos, utilizando um agente complexante como ETG e ainda uma fonte de amônia, NH_4OH , para evitar a formação do óxido. Após o processo de pré-síntese hidrotérmica, a análise de DRX mostrou que os precursores Ta_3N_5 e SrCO_3 ainda não haviam reagido para formar a perovskita de interesse, o que pode ser visto na Figura 16. Foi observada a presença de um subproduto de óxido de Ta de estequiometria diferente do usual, o que pode ser objeto para estudos posteriores sobre.

Figura 16. Difratoograma do material obtido após pré-síntese hidrotermal.



Foi realizado, então, tratamento térmico nas temperaturas de 850 °C e 950 °C na amostra que passou pela pré-síntese. As amostras sintetizadas foram denominadas TN_850C e TN_950C, respectivamente. Como pode ser visto nos difratogramas apresentados na Figura 17, após pré-síntese hidrotermal e TT, a perovskita SrTaO₂N foi obtida com sucesso. Também foi constatado Ta₃N₅ residual, o que indica que talvez seja necessário um pequeno excesso do SrCO₃ para obter somente o composto de interesse. Por esse motivo, não foi feito cálculo de rendimento das sínteses, pois o produto não era unicamente SrTaO₂N e as técnicas analíticas utilizadas não são capazes de distinguir quantitativamente os compostos presentes nas amostras.

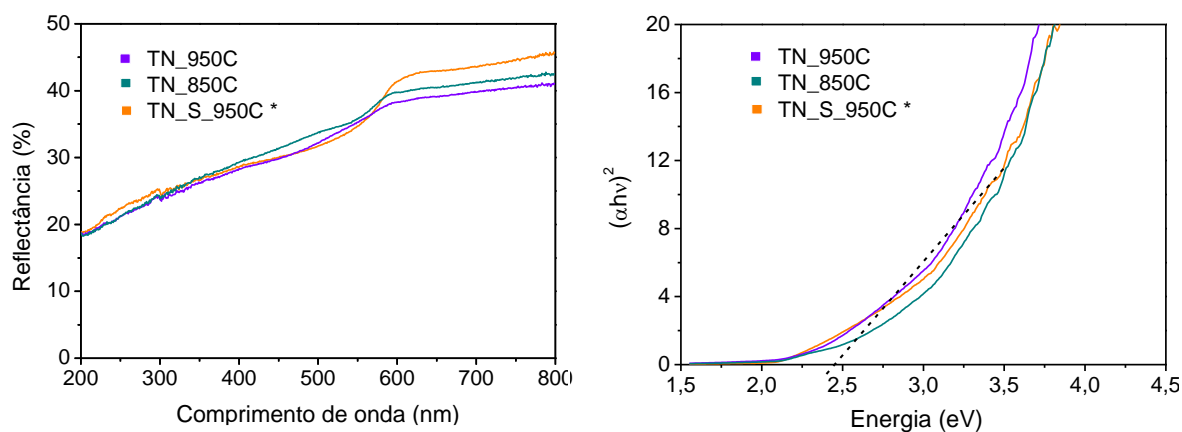
Figura 17. Difratoogramas dos materiais obtidos após pré-síntese hidrotermal seguida de TT. As amostras TN_850C e TN_950C foram tratadas a 850 °C e a 950 °C, respectivamente.



Na Figura 18, estão apresentados os espectros de reflectância difusa obtidos dos materiais sintetizados e os gráficos utilizando KM das amostras. Apesar do elevado ruído de fundo, decorrente da baixa quantidade de amostra disponível para análise, é possível constatar que as amostras apresentam um valor próximo de máximo de absorção, condizente com os valores da literatura, entre 500–600 nm.

Os dados da Figura 18 mostram que o produto obtido pela síntese em duas etapas (pré-síntese hidrotermal e posterior TT) apresenta o valor esperado de *bandgap* do SrTaO₂N, de 2,45 eV. A curva em laranja (TN_S_950C), em ambos os gráficos, representa a amostra cuja síntese foi realizada segundo o método anterior, com apenas uma etapa, e partindo do precursor Ta₃N₅ comercial. Isso, em conjunto com as análises de DRX, confirma o fato de que a síntese com o material comercial obteve o mesmo material da síntese em duas etapas partindo de NTs.

Figura 18. Espectros de UV-Vis dos materiais sintetizados obtidos com rota hidrotermal e posterior TT (à esquerda) e gráficos utilizando KM, onde a intersecção da reta traçada mostra os valores de *bandgap* destes (à direita).

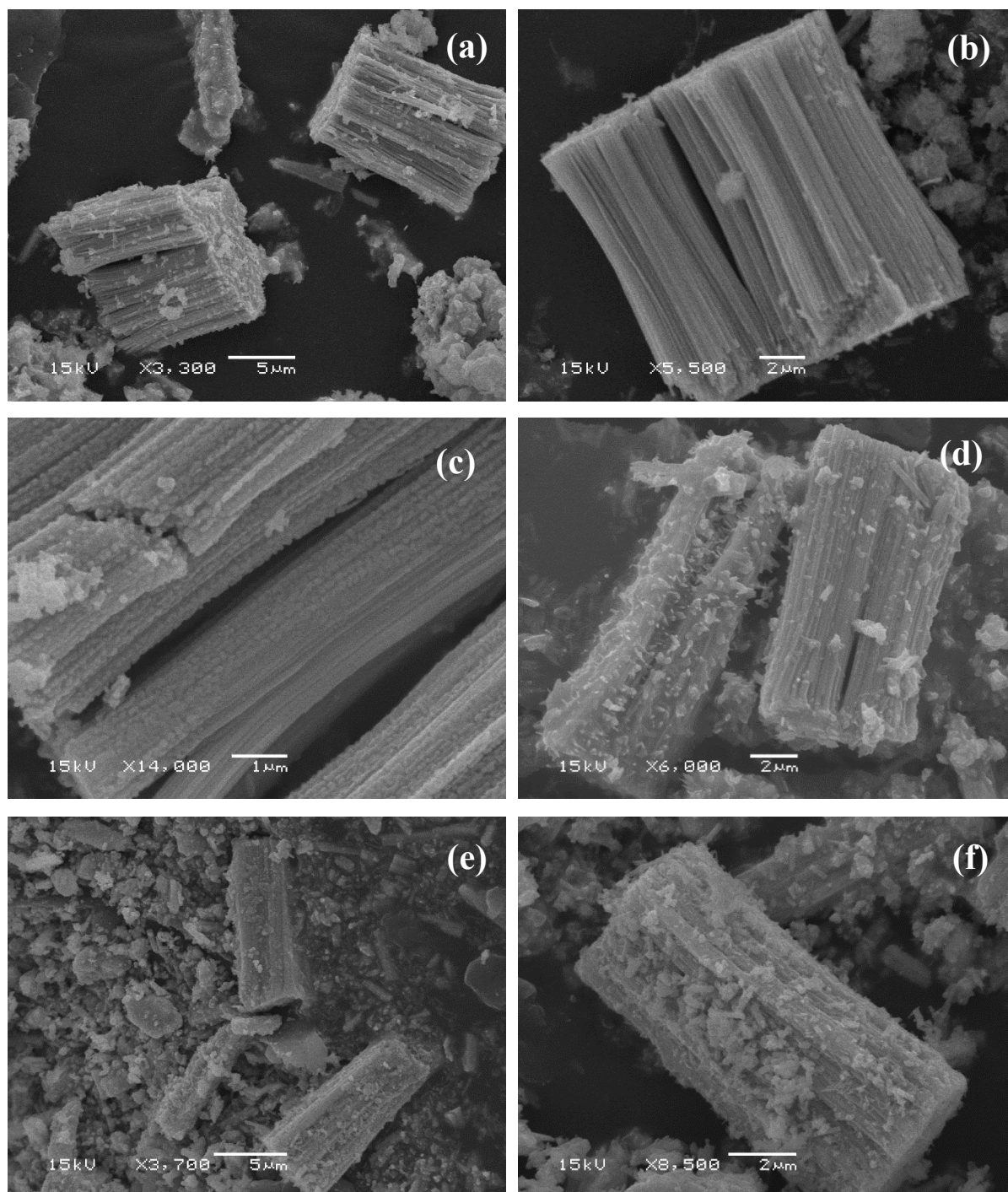


A partir dessas informações, foi possível afirmar que a temperatura teve influência no aumento da taxa de conversão do produto de interesse e fez com que ele se apresentasse mais cristalino. Entretanto, com o tempo prolongado de síntese em temperatura elevada de 950 °C, havia grande probabilidade de a estrutura dos nanotubos estar comprometida. Para avaliar a morfologia após a síntese, foi feita análise de MEV, que pode ser vista na Figura 19. A partir das imagens, pode-se constatar que a morfologia dos NTs permanece, ainda que apresente alguns defeitos estruturais. Uma vez que nas sínteses 1, 2, 3 e 4 houve pouca conversão e foi identificado Ta₃N₅ residual, é cabível considerar que os NTs se apresentem mais íntegros.

Podem ser vistas nas imagens dessas amostras partículas ao redor dos tubos. Para fins de melhor verificação dos defeitos nos tubos, seria recomendável realizar uma análise de MET, e, para avaliar a distribuição de Sr e Ta ao longo deles, seria ideal uma análise de EDS, por exemplo. Na imagem da síntese 3, de maior temperatura (950 °C), é possível ver claramente a parede danificada dos tubos, fato que corrobora o que já havia sido mencionado anteriormente.

Para as sínteses de duas etapas, há regiões que se encontram com NTs, enquanto outras apresentam morfologias indefinidas. De uma forma geral, os tubos se apresentam menos distinguíveis entre si lado a lado, como se houvesse um processo de sinterização deles na formação do composto SrTaO_2N .

Figura 19. Imagens de MEV obtidas referentes às sínteses (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) hidrotermal com TT 850 °C e (f) hidrotermal com TT 950 °C.

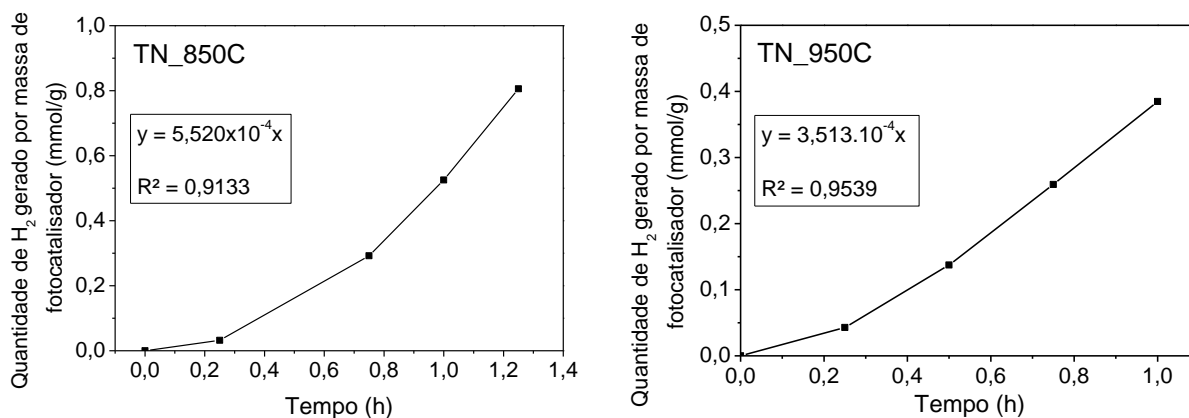


4.3 TESTES DE GERAÇÃO DE H₂

Foram conduzidos dois testes de geração de H₂ utilizando as amostras TN_850C e TN_950C, segundo procedimento descrito na metodologia. Pela análise dos produtos obtidos por meio de cromatografia gasosa, foi possível confirmar que é possível produzir H₂ utilizando os materiais sintetizados como fotocatalisadores.

A Figura 20 apresenta os gráficos da produção de H₂ para as amostras. A amostra com menor temperatura de TT, TN_850C, apresentou maior atividade para uma mesma massa utilizada, produzindo 0,552 mmol H₂ h⁻¹ g⁻¹ fotocatalisador. A amostra TN_950C, por sua vez, produziu 0,351 mmol H₂ h⁻¹ g⁻¹ fotocatalisador. Isso pode ser uma consequência do fato de a morfologia nanotubular se manter melhor conservada na amostra com menor temperatura de TT em comparação com a amostra de TT de 950 °C, na qual a estrutura dos tubos está mais comprometida. Ainda sim, ambas amostras apresentaram resultados consideravelmente maiores que da literatura.

Figura 20. Gráficos da produção de H₂ conforme o decorrer da reação para as amostras TN_850C e TN_950C.



Pelo FID, foi possível observar a evolução de gases CO, CO₂ e CH₄, sendo este último proveniente da reação entre o dióxido de carbono e o H₂ gerados. O CO₂, por sua vez, é proveniente da oxidação do etanol. Ainda assim, ambos se apresentam minoritários em comparação com a evolução do hidrogênio. Mais análises poderiam ser feitas, futuramente, para quantificar estes gases.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que os NTs de Ta_2O_5 e Ta_3N_5 foram sintetizados com sucesso pelo processo de anodização seguido de nitretação. O tamanho dos nanotubos se manteve constante após o processo.

Utilizando a metodologia de reação de estado sólido, a síntese da perovskita $SrTaO_2N$ não apresentou resultados satisfatórios, com formação de produtos — em pequena proporção — de estequiometria diferente do esperado, bem como a presença de Ta_3N_5 não reagido.

Ao utilizar a metodologia de duas etapas, sendo a primeira uma pré-síntese hidrotermal seguida da etapa de tratamento térmico, obteve-se $SrTaO_2N$ com fase em estequiometria desejada. Também houve presença de Ta_3N_5 não reagido, sugerindo que seja necessário utilizar um pequeno excesso do $SrCO_3$. Os materiais sintetizados pela primeira rota mantiveram a nanoestrutura de tubos, mas com aumento da quantidade de defeitos, sendo que aqueles que foram submetidos a longos períodos na temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$ estavam bastante comprometidos. Para as sínteses de duas etapas, há regiões que se encontram com NTs, enquanto outras apresentam morfologias indefinidas. De uma forma geral, os tubos se apresentam menos distinguíveis entre si lado a lado, como se houvesse um processo de sinterização deles na formação do composto $SrTaO_2N$.

Houve resposta positiva quanto à geração de H_2 utilizando os materiais sintetizados como fotocatalisadores no sistema descrito. A amostra que passou por tratamento térmico de menor temperatura, $850\text{ }^\circ\text{C}$, apresentou melhor produção. Isso pode ser uma consequência do fato de a morfologia nanotubular se manter melhor conservada nesta amostra em comparação à amostra de tratamento térmico à $950\text{ }^\circ\text{C}$, na qual a estrutura dos tubos está mais comprometida.

5.1 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Como perspectivas deste trabalho, tem-se a caracterização dos materiais sintetizados com outras técnicas analíticas, como EDS ou mapeamento químico ao longo dos nanotubos, análises eletroquímicas e de adsorção por método BET (ou Teoria de Adsorção Multimolecular). Essa última é uma ferramenta útil para determinar a área superficial específica. Também pretende-se otimizar a síntese da perovskita pelo processo de duas etapas, utilizando relações de Sr/Ta em diferentes proporções, bem como testar rotas partindo de nanotubos de Ta_2O_5 como precursores.

A caracterização eletrônica e cristalográfica do material também encontra-se entre futuros objetivos, determinando posição das bandas de valência e condução e realizando refinamento Rietfield.

Quanto ao processo de fotocatalise, deseja-se otimizar a quantidade de catalisador utilizada para geração de H_2 , bem como a montagem de um protótipo de célula para aplicação em campo. Também almeja-se realizar testes de aplicação em fotoeletrocatalise ou dispositivos semicondutores (como, por exemplo, células solares).

REFERÊNCIAS

1. INTERNATIONAL AGENCY ENERGY. **World Energy Balances 2017**. [s. L]: Organization for Economic Co-operation & Development, 2017.
2. GLOBAL, Bp. **BP Statistical Review of World Energy 2017**. Londres: Bp Statistical Review of World Energy, 2017.
3. WORLD ENERGY OUTLOOK 2017: Executive Summary. [s. L]: IEA Publications, 2017.
4. MEDEIROS, N. **Sistema de Observação e Análise para Parques Fotovoltaicos**. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.
5. ITACA (Org.). **The Sun As A Source Of Energy: Part 2: Solar Energy Reaching The Earth's Surface**. Disponível em: <<http://www.itacanet.org/the-sun-as-a-source-of-energy/part-2-solar-energy-reaching-the-earths-surface/>>. Acesso em: 15 nov. 2017.
6. LABSOL - UFRGS (Rio Grande do Sul). **Energia Solar Térmica**. Belém: 2º Seminário Estudantil Sobre Energias Renováveis e Eficiência Energética, 2011.
7. OSTERLOH, F. E., Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 5-54, 2008.
8. RODRIGUES, D.; MATAJS, R. **A sun bath for Brazil: What solar heaters can do for the environment and society**. São Lourenço da Serra: Vitae Civilis Institute, 2005.
9. TIBA, C. *et al.* **Atlas Solarimétrico do Brasil: banco de dados solarimétricos**. Recife, Ed. Universitária da UFPE, 2000.
10. ABRIL (Ed.). **Os Cientistas**. [s. L]: Editora Abril, Vol. 1, [1970].
11. SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. O COMBUSTÍVEL "HIDROGÊNIO". **Millenium - Revista do ISPV**, [s. L], v. 31, p. 252-253, Maio, 2005.
12. GONÇALVES, R. V. **Síntese E Aplicação De Nanotubos De Óxido De Tântalo Fabricados Por Anodização: Um Promissor Fotocatalisador Para Fotogeração De Hidrogênio**. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
13. KHAN, S. **Syntheses and characterizations of Ta₃N₅ thin films and nanotubes for photoelectrochemical applications under visible light irradiation**. 124 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
14. EL-SAYED, H. A.; Birss, V. I. Controlled growth and monitoring of tantalum oxide nanostructures. **Nanoscale**, v. 2, p. 793-798, 2010.
15. CASTRO, H. P. S. **Síntese, caracterização e aplicações de nanoestruturas em fotônica**. 2016. 95 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
16. ABDELRAOUF, O. A.; ALLAM, N. K. Towards nanostructured perovskite solar cells with enhanced efficiency: Coupled optical and electrical modeling. **Solar Energy**, [s.l.], v. 137, p.364-370, 2016.

17. FENG, X. J.; LATEMPA, T. J.; BASHAM, J. I.; MOR, G. K.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. Ta₃N₅ Nanotube Arrays for Visible Light Water Photoelectrolysis. **Nano Letters**, v. 10 (3), p. 948-952, 2010.
18. GONÇALVES, R. V. *et al.* Ta₂O₅ Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116 (26), p 14022–14030, 2012.
19. LEE, J.; LU, W.; KIOUPAKIS, E. Electronic properties of tantalum pentoxide polymorphs from first-principles calculations. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 105, n. 202108, p.1-5, 2014.
20. GONCALVES, R. V.; MIGOWSKI, P.; WENDER, H.; FEIL, A. F.; ZAPATA, M. J. M.; KHAN, S.; BERNARDI, F.; AZEVEDO, G. M.; TEIXEIRA, S. R., On the crystallization of Ta₂O₅ nanotubes: structural and local atomic properties investigated by EXAFS and XRD. **CrystEngComm**, v. 16 (5), 797-804, 2014.
21. ADHIKARI, S. P. *et al.* Visible light assisted photocatalytic hydrogen generation by Ta₂O₅/Bi₂O₃, TaON/Bi₂O₃, and Ta₃N₅/Bi₂O₃ composites. **RSC Advances**, [S.l.], v. 5, n. 68, p.54998-55005, 2015.
22. HE, Y. *et al.* What Limits the Performance of Ta₃N₅ for Solar Water Splitting? **Chem**, [S.l.], v. 1, n. 4, p.640-655, 2016.
23. AGUIAR, R. **Synthesis, properties and applications of AB(O,N)₃ oxynitride perovskites**. 2008. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Matemática e Ciências Naturais, Universidade de Ausburgo, Ausburgo, 2008.
24. DULIAN, P. Solid-State Mechanochemical Syntheses of Perovskites. *In*: PAN, L.; ZHU, G. **Perovskite Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications**. [s. L]: Intech, 2016. p. 3.
25. RENDÓN-ANGELES, J. C. *et al.* Synthesis of Perovskite Oxides by Hydrothermal Processing – From Thermodynamic Modelling to Practical Processing Approaches. *In*: PAN, L.; ZHU, G. **Perovskite Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications**. [s. L]: Intech, 2016. p. 27-33.
26. SEO, J. *et al.* Photoelectrochemical Water Splitting on Particulate ANbO₂N (A = Ba, Sr) Photoanodes Prepared from Perovskite-Type ANbO₃. **Chemistry of Materials**. Tóquio, p. 6869-6876, Setembro, 2016.
27. SUN, S. *et al.* Additive Sintering, Postannealing, and Dielectric Properties of SrTaO₂N. **Journal of The American Ceramic Society**, [s.l.], Wiley-Blackwell, v. 97, n. 4, p. 1023-1027, 2014.
28. EBBINGHAUS, S. G. *et al.* Perovskite-related oxynitrides – Recent developments in synthesis, characterization and investigations of physical properties. **Progress in Solid State Chemistry**, [s.l.], Elsevier BV, v. 37, n. 2-3, p.173-205, 2009.
29. SUN, S. *et al.* Direct synthesis of SrTaO₂N from SrCO₃/Ta₃N₅ involving CO evolution. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 16, p. 4451-4455, 2014.

30. ZIANI, A. *et al.* Photophysical Properties of SrTaO₂N Thin Films and Influence of Anion Ordering: A Joint Theoretical and Experimental Investigation. **Chemistry of Materials**, American Chemical Society (ACS). [s.l.], v. 29, n. 9, p.3989-3998, 2017.
31. SUN, Y.; LIU, J.; LI, Z. Design of highly ordered Ag–SrTiO₃ nanotube arrays for photocatalytic degradation of methyl orange. **Journal of Solid State Chemistry**, [s.l.], Elsevier BV, v. 184, n. 8, p. 1924-1930, 2011.
32. BALAZ, S. *et al.* Electronic Structure of Tantalum Oxynitride Perovskite Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, [s.l.], American Chemical Society (ACS), v. 25, n. 16, p. 3337-3343, 2013.
33. OKA, D. *et al.* Possible ferroelectricity in perovskite oxynitride SrTaO₂N epitaxial thin films. **Scientific Reports**, [s.l.], Springer Nature, v. 4, n. 4987, p. 1-6, 2014.
34. ZHONG, Y. *et al.* Enhanced Water-Splitting Performance of Perovskite SrTaO₂N Photoanode Film through Ameliorating Interparticle Charge Transport. **Advanced Functional Materials**, [s.l.], Wiley-Blackwell, v. 26, n. 39, p. 7156-7163, 2016.
35. YAMASITA, D. Recent progress of visible-light-driven heterogeneous photocatalysts for overall water splitting. **Solid State Ionics**, Elsevier BV, [s.l.], v. 172, n. 1-4, p. 591-595, 2004.
36. KIM, Y. *et al.* Characterization of the Structural, Optical, and Dielectric Properties of Oxynitride Perovskites AMO₂N (A = Ba, Sr, Ca; M = Ta, Nb). **Chemistry of Materials**, [s.l.], American Chemical Society (ACS), v. 16, n. 7, p.1267-1276, 2004.
37. WU, F. *et al.* Actualizing efficient photocatalytic water oxidation over SrTaO₂N by Na modification. **Catalysis Science & Technology**, [s.l.], Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 20, p. 4640-4647, 2017.
38. MASUBUCHI, Y.; SUN, S.; KIKKAWA, S. Processing of dielectric oxynitride perovskites for powders, ceramics, compacts and thin films. **Dalton Transactions**, [s.l.], Royal Society of Chemistry (RSC), v. 44, n. 23, p.10570-10581, 2015.
39. MASUBUCHI, Y.; TADAKI, M.; KIKKAWA, S. Synthesis of the Perovskite SrTaO₂N Using C₃N₄ for Both Reduction and Nitridation. **Chemistry Letters**, [s.l.], The Chemical Society of Japan, v. 47, n. 1, p.31-33, 2018.
40. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª Edição. John Wiley & Sons, Inc., 1999.
41. BRUNE, D. *et al.* **Surface Characterization: A User's Sourcebook**. New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Scandinavian Science Publisher, Weinheim, 1997.
42. SANDOVAL, C. **Generalized Kubelka-Munk Theory -A Derivation and Extension from Radiative Transfer**. 2016. 64 f. Tese (Doutorado) - Curso de Philosophy in Applied Mathematics, University of California, Merced, 2016.
43. FENG, Y. *et al.* Can Tauc plot extrapolation be used for direct-band-gap semiconductor nanocrystals? **Journal of Applied Physics**, [s.l.], AIP Publishing, v. 117, n. 125701, p.1-7, 2015.
44. Khan, S. *et al.* Pristine Ta₃N₅ Nanotubes: Trap-Driven High External Biasing Perspective in Semiconductor/Electrolyte Interfaces. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 51, p. 18501-18511, 2016.

APÊNDICE – A

Figura A-1. Difratoograma obtido para amostra de NTs de Ta_2O_5 como anodizado, sem TT.

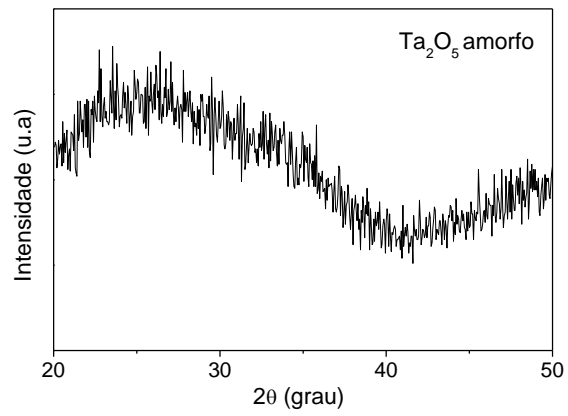


Figura A-2. Imagens de MEV obtidas para as amostras de SrCO_3 .

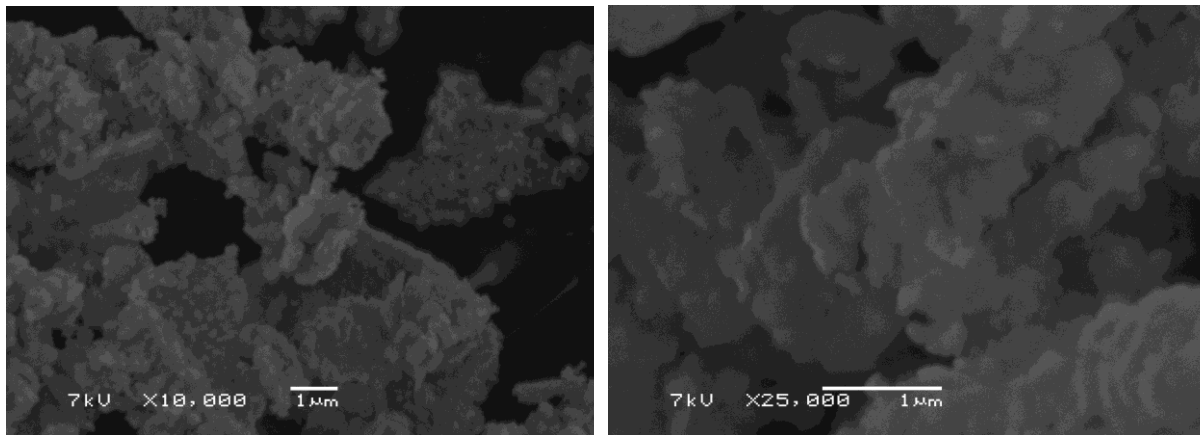


Figura A-3. Fotografias digitais das amostras.

Ta₂O₅



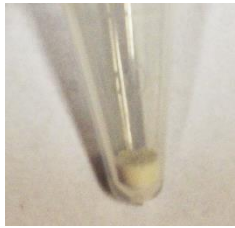
Ta₃N₅



850 °C – 10 h – N₂



900 °C – 10 h – N₂



950 °C – 10 h – N₂



850 °C – 10 h – NH₃



Fonte: autoria própria, 2017.