

Aplicação de nanotubos de TiO_2 dopados com Vanádio para geração de Hidrogênio através de processo de fotoeletrolise sob luz solar

Bolsista: Kevin Gabriel Ramisch Pergher
Orientador: Prof. Dr. Sherdil Khan

Introdução

Mais de 85% do consumo global de energia é atualmente baseado em combustíveis fósseis. O aumento da demanda de energia e a diminuição das energias baseados nos fontes fósseis são as principais motivações para buscar fontes alternativas de energia que sejam de baixo carbono, abundantes, livres e sustentáveis. Nesse contexto, a ideia mais interessante seria converter a energia solar em outras formas úteis de energia. A energia baseada em hidrogênio (H_2) é uma estratégia promissora para evitar a contaminação do meio ambiente, porque o hidrogênio produz água como um subproduto quando queima com o oxigênio. O processo, denominado fotoeletrolise, é ocasionado pelo surgimento de pares elétrons-lacunas por absorção da luz na interface semicondutor - líquido [1]. O empecilho prático desta tecnologia utilizando-se nanotubos de TiO_2 reside no valor de *bandgap* de 3.2 eV [1,2]. O que implicava maior absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV), logo, uma parcela pouco expressiva da luz solar incidente na superfície terrestre equivalendo a apenas 4% do total incidido [2]. Pesquisas utilizando TiO_2 dopado com o vanádio, realizados por Zhou et al [3] e Avansi Jr. et al [2], demonstraram que o *bandgap* do TiO_2 pode ser reduzido mediante a adição de átomos de vanádio em meio à estrutura cristalina do TiO_2 através de métodos sol-gel, o que acarretaria maior absorção na região visível da luz e melhor eficiência fotoelétrica. A dopagem de TiO_2 por V através de anodização nunca foi investigado. O foco deste trabalho fixou-se em produzir tais estruturas de TiO_2 dopadas em diferentes concentrações de soluções de NH_4VO_3 durante o processo de anodização. Estudou-se a morfologia destes filmes através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), sua estrutura cristalina através de difração de raios-x (DRX) e suas propriedades ópticas através de refletância difusa na região de UV-VIS (200-800 nm), obtendo-se resultados preliminares relevantes em contrapartida aos filmes já conhecidos (TiO_2). Por fim, serão realizados testes em reator de quartzo para geração de H_2 onde o material será exposto sob luz semelhante a solar para averiguação de sua eficiência de produção de gás através de fotoeletrolise.

Metodologia

Para anodização foram utilizadas as placas metálicas de Ti (99%), que foram lixadas, polidas e lavadas em equipamento de ultrassom. A solução inicial constituía-se de 200 mL de etileno-glicol (ETG) + 10% H_2O + 0,5% NH_4F (m/m) no qual foram inicialmente anodizados filmes de óxido de TiO_2 , posteriormente foram adicionadas soluções de 0,01 M e 0,001 M de (NH_4VO_3) dissolvido em 10 mL de água. As amostras eram acopladas em reatores de teflon, mantendo-se a vedação de toda a amostra à exceção da face na qual o óxido seria formado. Após tal, os reatores eram mergulhados em béquer na solução a ser utilizada permanecendo com uma distância fixa entre si e conectados a uma fonte controlável de corrente contínua de modo a formar um ânodo (Ti) e um cátodo (Cu). Utilizou-se uma rampa de tensão de 1 V/s durante 30 segundos e após manteve-se tensão constante de 30 V durante o período de 1 h, todo o conjunto estava submetido à ultrassom.

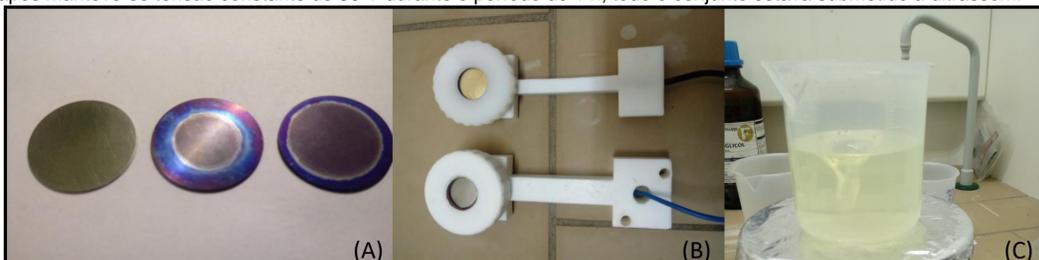


Figura 1: (A) Substrato de Ti (esquerda), TiO_2 após anodização (centro) e óxido de Titânio dopado com V após anodização (direita); (B) Reatores montados com Cu (cima) e Ti metálico (abaixo); (C) Preparação de solução de ETG + 0,1M NH_4VO_3 .

Após o processo eletroquímico, as mesmas foram encaminhadas ao forno para formação de estrutura cristalina mediante tratamento térmico com rampa de 5°C/s mantendo-se constante por 3 horas em 450°C. Então, foram levadas ao centro de microscopia eletrônica da UFRGS (CME) e submetidas a análise de MEV e EDS no equipamento Auriga.

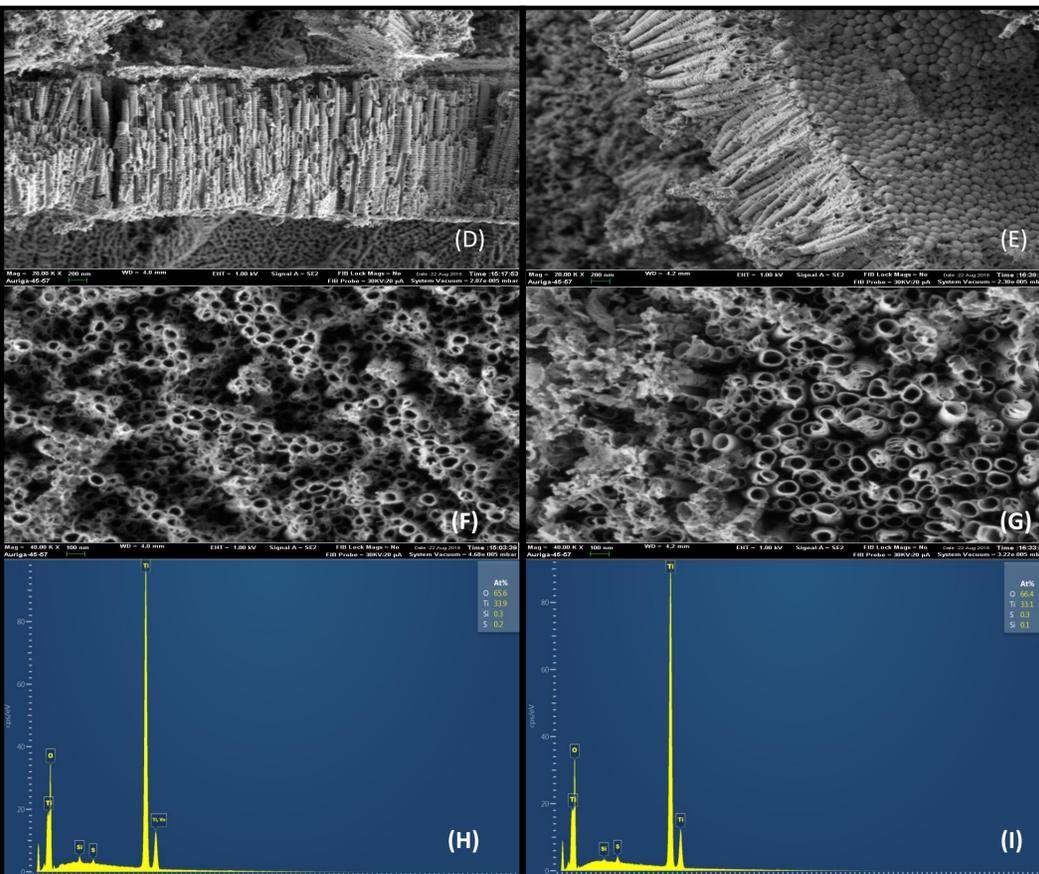


Figura 2: Vistas laterais dos nanotubos formados por anodização em solução de ETG (D) e em solução de ETG + 0,1M NH_4VO_3 (E), é possível visualizar o comprimento destes; Vistas das cavidades superiores dos nanotubos formados por anodização em solução de ETG (F) e em solução de ETG + 0,1M NH_4VO_3 (G), é possível visualizar o diâmetro destes. Análise de EDS das amostras sintetizadas em ETG (H) e ETG + 0,1M NH_4VO_3 (I).

As mesmas foram encaminhadas para as análises de difração de raios-X (DRX), para visualização das estruturas cristalinas formadas, e para a realização da refletância difusa entre 200 e 800 nm onde obteve-se a porcentagem de refletância das amostras em relação ao comprimento de onda incidido. Os dados da refletância foram utilizados, através da função de Kubelka-Munk [4], para estimar a absorbância em termos do comprimento de onda.

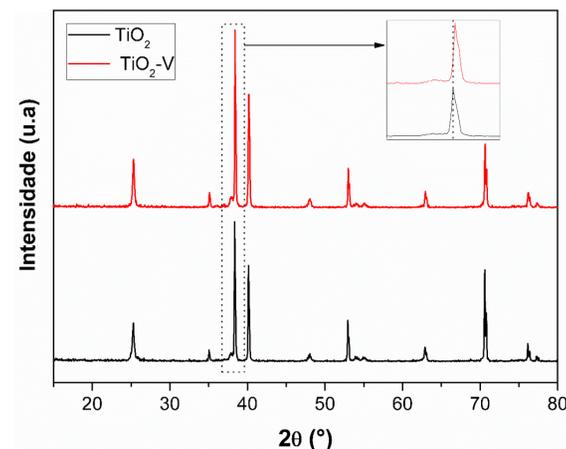


Figura 3: Sobreposição dos resultados de DRX evidenciando-se o deslocamento de pico principal entre a amostra sintetizada em ETG (curva preta) e em ETG + 0,1M NH_4VO_3 (curva vermelha).

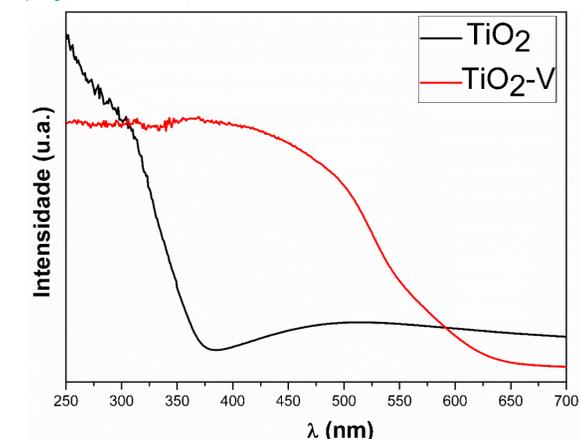


Figura 4: Sobreposição das curvas resultantes da aplicação da função de Kubelka-Munk nos resultados de refletância difusa na amostra sintetizada em ETG (curva preta) e em ETG + 0,1M NH_4VO_3 (curva vermelha). Evidencia-se maior absorção da segunda na região visível.

Conclusão

Os resultados obtidos nas análises de DRX e EDS demonstram uma inserção de átomos de vanádio em meio à estrutura cristalina do TiO_2 , apesar de pequena a quantidade foi suficiente para deslocar o pico principal de TiO_2 . Tal deslocamento é suficiente para que haja diferenças na absorção do material perante a luz visível e ultra-violeta. As imagens do MEV mostram que os átomos de V não influenciaram significativamente na morfologia do material, mantendo-se os nanotubos, que são vitais em termos catalíticos ao processo de fotoeletrolise, perfeitamente definidos. Os resultados preliminares de UV-Vis mostraram um aumento na absorção da região do visível. O próximo passo para a consolidação deste trabalho consistirá nos testes em solução eletrolítica em reator de quartzo para medidas experimentais de aquisição de gás Hidrogênio.

Referências bibliográficas

- [1] Lemes, T. C. L. de. "Síntese de nanotubos de TiO_2 pelo processo de anodização e caracterização para aplicações fotoeletroquímicas". Dissertação de mestrado PPG em engenharia de Minas, Materiais e Metalúrgica (UFRGS).2017.
- [2] Avansi Jr., W., Arenal, R., de Mendonça, V.R., Ribeiro, C., Longo, E., "Vanadium-doped TiO_2 anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties". Royal society of chemistry. CrystEngComm, 2014,16, 5021-5027.
- [3] Zhou, W., Liu, Q., Zhu, Z., Zhang, J., "Preparation and properties of vanadium-doped TiO_2 photocatalysts". Journal of physics D: Applied physics. 2010, 43, 035301.
- [4] Khan, S., Zapata, M. J. M., Baptista, D. L., Gonçalves, R.V., Jesum A. Fernandes, Dupont, J., Sntos, M. J. L., Teixeira, S. R., "Effect of Oxygen Content on the Photoelectrochemical Activity of Crystallographically Preferred Oriented Porous Ta3N5 Nanotubes".