

Síntese e avaliação das modificações nas energias de *bandgap* da série de óxidos $\text{BiTa}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_4$

Cristiane Gomes Almeida (IC)¹, Iuri Pepe (PQ)², Artur José Santos Mascarenhas (PQ)¹, Luciana Almeida da Silva (PQ)¹. las@ufba.br.

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, CEP 40170-290, Salvador-BA.

²Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, CEP 40170-290, Salvador-BA.

Palavras Chave: niobato, tantalato, energia de *bandgap*, espectroscopia fotoacústica.

Introdução

Os niobatos e tantalatos de bismuto têm despertado grande interesse na última década devido às excelentes propriedades ferroelétricas, optoeletrônicas e eficiente luminescência, e ainda por apresentarem propriedades catalíticas e fotocatalíticas. BiTaO_4 e BiNbO_4 são isoestruturais, membros da família de óxidos do tipo $\text{A}^3\text{B}^5\text{O}_4$. Ambos podem cristalizar de duas formas: triclinica, conhecida como a estrutura tipo β , de alta temperatura, e ortorrômbica, denominada tipo α , de baixa temperatura.

É previsto que a atividade fotocatalítica de $\text{BiTa}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_4$ deve ser fortemente dependente da razão Nb/Bi, uma vez que a dopagem com Nb^{5+} no sítio B^{5+} causa modificações estruturais, resultando em mudanças nas propriedades fotofísicas e fotocatalíticas. As modificações na estrutura têm efeito significativo na concentração e mobilidade de carga que afeta diretamente essas propriedades em um semiconductor. O presente trabalho tem como objetivo avaliar as modificações nas energias de *bandgap* da série de óxidos $\text{BiTa}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_4$ com a variação da razão Nb/Bi para posterior avaliação dos efeitos na atividade fotocatalítica desses materiais na reação de fotólise da água para produção de hidrogênio.

Resultados e Discussão

BiTaO_4 e BiNbO_4 foram preparados a partir de quantidades estequiométricas de citrato de bismuto e TaCl_5 ou complexo amoniacal hidratado de nióbio (CAHNb), respectivamente. A série de óxidos mistos nanoestruturados do tipo $\text{BiTa}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($0,2 \leq x \leq 0,8$) foi preparada a partir de quantidades estequiométricas, combinando-se citrato de bismuto, TaCl_5 e CAHNb. O procedimento para todas as sínteses consistiu na dispersão dos precursores em uma mistura de ácido cítrico ($m = 3,516 \text{ g}$) e etilenoglicol ($V = 5 \text{ mL}$), cuja relação molar do metal, ácido cítrico e etilenoglicol é 1: 4: 16, respectivamente. Essa mistura foi aquecida a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ para facilitar a dispersão e, em seguida, a temperatura foi elevada até $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida sob agitação constante até a formação do gel citrato que foi polimerizado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. O polímero precursor foi então calcinado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A Figura 1 mostra os espectros fotoacústicos obtidos na região UV-vis.

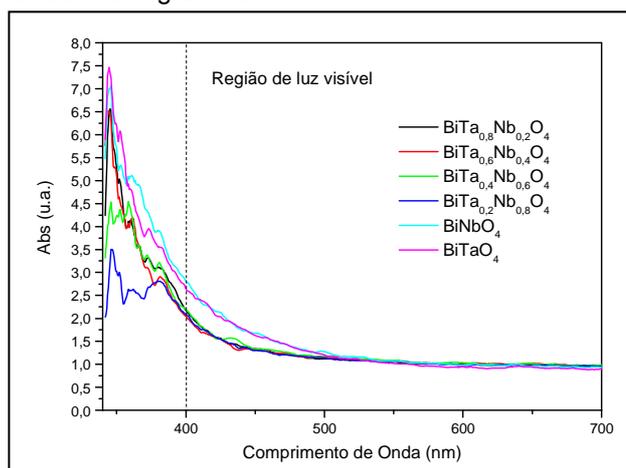


Figura 1. Espectros fotoacústicos da série de óxidos mistos $\text{BiTa}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_4$

A partir dos espectros foi possível determinar as energias limiares para o início da absorção (energia de *bandgap*, E_g) empregando o método da derivada, cujo os resultados estão descritos na tabela abaixo.

Tabela 1. Energias de *bandgap* da série de óxidos mistos do tipo $\text{BiTa}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

Composto	Energia de <i>bandgap</i> / eV
BiTaO_4	$2,098 \pm 0,057$
$\text{BiTa}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_4$	$2,516 \pm 0,068$
$\text{BiTa}_{0,6}\text{Nb}_{0,4}\text{O}_4$	$2,527 \pm 0,067$
$\text{BiTa}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{O}_4$	$2,483 \pm 0,067$
$\text{BiTa}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_4$	$2,516 \pm 0,068$
BiNbO_4	$2,219 \pm 0,060$

É possível observar que a dopagem de BiTaO_4 com nióbio em qualquer proporção contribui para aumentar o valor de E_g . O alargamento da energia de *bandgap* pode trazer benefícios na reação de fotólise de água, uma vez que torna a banda de condução mais redutora, conduzindo mais facilmente a reação de redução de água na produção de H_2 , cujo potencial é de $-0,41\text{V}$.

Conclusões

A dopagem de BiTaO_4 com Nb em qualquer proporção contribui para aumentar o valor de E_g .

Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.