

Síntese do compósito $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ pelo método Pechini seguido de troca iônica

Tuany N. S. Trindade (PG)^{1*}, Artur J. S. Mascarenhas (PQ)^{1,2}, Luciana A. Silva (PQ)^{1,2}

¹Instituto de Química e ²INCT-Energia & Ambiente, Universidade Federal da Bahia, CEP 40170-290, Salvador-BA.

Palavras Chave: Método Pechini, troca iônica, semiconductor, luz visível

*tuany.trindade@yahoo.com.br

Abstract

In order to improve the utilization scope of SnO_2 as a photocatalyst, we prepared the composite $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ to extend the photoresponse of SnO_2 into a visible light region.

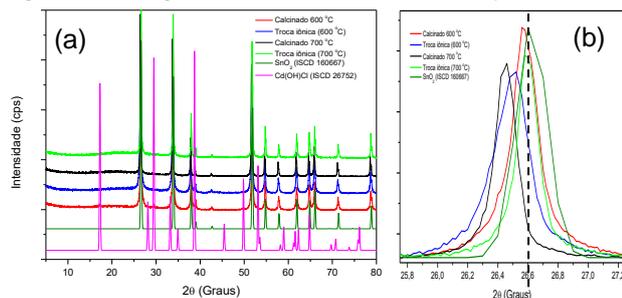
Introdução

Com o avanço da fotocatalise aplicada à produção de combustíveis solares, é cada vez mais necessário o desenvolvimento de semicondutores sensíveis à luz visível¹. O dióxido de estanho é um fotocatalisador ativo em diversas reações, porém, é sensível somente à luz UV ($E_g = 3,8$ eV), o que limita seu uso. Porém, a combinação com outros semicondutores de menor energia de *band gap*, a exemplo do CdS ($E_g = 2,4$ eV), pode torná-lo sensível à luz visível, mantendo suas propriedades fotocatalíticas. Diante disso, este trabalho visa à preparação e caracterização do compósito $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ para posterior aplicação na geração fotocatalítica de hidrogênio.

Resultados e Discussão

O óxido misto foi preparado pelo método Pechini, empregando CdCl_2 e SnCl_2 em quantidades estequiométricas, com relação molar metal, ácido cítrico e etilenoglicol de 1:4:16, respectivamente. O gel citrato foi obtido a 120°C e polimerizado a 300 °C. O sólido polimerizado foi triturado e calcinado a 600°C e 700°C. Cada amostra obtida foi suspensa em solução de Na_2S 0,5 mol L⁻¹ e mantida sob agitação por 24h, em seguida, centrifugada, e os sólidos lavados com água deionizada e secos por 24h a 70°C. As amostras obtidas antes e depois da troca iônica foram submetidas à análise de difração de raios X e os difratogramas comparados com padrões ICSD (Figura 1a). Os difratogramas das amostras apresentaram muita semelhança entre si, tendo SnO_2 como fase cristalina majoritária.

Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras e padrões



Nenhuma fase associada a compostos de cádmio foi identificada, à exceção da amostra calcinada a

600 °C antes da troca iônica que apresentou picos de baixa intensidade associados à fase $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$, devido à combustão incompleta em temperatura mais baixa. A Figura 1b mostra em detalhe a faixa de 25,8 – 27,2° (2θ). É possível observar deslocamentos de picos para baixo ângulo nas amostras sem troca iônica, confirmando a substituição isomórfica de Sn(IV) por Cd(II) na rede de SnO_2 , o que resulta em vacâncias de oxigênio (□), sugerindo a formação do óxido misto $\text{CdSnO}_{(2+\square)}$. Após troca iônica, o DRX da amostra calcinada a 600 °C mostra deslocamento de picos ainda maior para baixo ângulo, sugerindo a troca iônica de íons menores como O^{2-} , OH^- , Cl^- , além das vacâncias (□), por S^{2-} , mantendo a rede de SnO_2 . Já o difratograma da amostra calcinada a 700 °C após troca iônica apresenta deslocamento de picos para alto ângulo e maior semelhança aos do SnO_2 puro, sugerindo que os íons S^{2-} promovem a remoção de parte de Cd(II) da rede do óxido misto, formando pequenos clusters superficiais de CdS. No entanto, em nenhuma das amostras foi identificada a fase CdS nos difratogramas. Os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras antes e depois da troca iônica são mostrados na Figura 2. As amostras sem troca iônica apresentam perfis semelhantes, com evidente *blue shift* da amostra calcinada a 600 °C, provavelmente, devido à diminuição do tamanho de partícula. Nos dois casos as energias de *band gap*, determinadas pelo método geométrico, revelam valores inferiores ao do SnO_2 puro, de 3,72 eV e 3,42 eV para as amostras calcinadas a 600 °C e 700 °C, respectivamente. Já as amostras após troca iônica apresentaram banda de absorção associada à presença de CdS, mais evidente na amostra calcinada a 600 °C, cujo processo de troca iônica foi mais eficiente devido a presença de íons Cl^- e OH^- . As energias de *band gap* dessas amostras apresentaram redução significativa devido a presença do CdS, com valores de 2,34 eV e 2,41 eV para as amostras calcinadas a 600 °C e 700 °C, respectivamente. Os resultados sugerem a formação do compósito $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$.

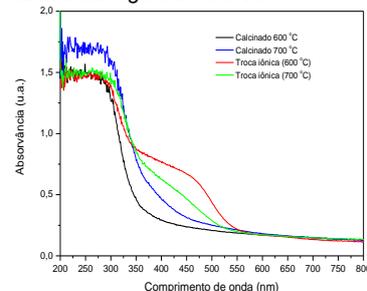


Figura 2. Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis

¹Liu, J., Zhang, G. Applied Surface Science 319, pg. 291–297. 2014